





***Organisch-geochemischer Vergleich  
ausgewählter Gesteine der  
Frasnium/Famennium Grenze (Oberdevon)  
im Bergischen Land und der Eifel***

*Marina Kloppisch*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3987**  
ISSN 0944-2952  
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre  
Institut 4: Erdöl und Organische Geochemie Jül-3987

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der organisch-geochemischen Charakterisierung des oberdevonischen Phytoplankton-Blackout und des Frasnium/Famennium-Events. Als Probenmaterial dienten biostratigraphisch eingestufte, thermisch wenig belastete Sedimente des Bergischen Landes und der Eifel (Rheinisches Schiefergebirge).

Erste Voruntersuchungen wurden am Bohrprofil Knoppenbissen mit 19 Proben durchgeführt. Da dieses Bohrprofil jedoch stark tektonisch überprägt und somit für weitere Analysen weniger geeignet ist, wurden diese Proben bei der Untersuchung der molekularen Zusammensetzung des organischen Materials nicht berücksichtigt.

Für detaillierte Untersuchungen standen 31 Proben aus dem Bohrprofil Büdesheimer Bach und 53 Proben aus dem Bohrprofil Paffrather Mulde zur Verfügung.

Das organische Material in allen Proben kann generell als unreif eingestuft werden. Die gemessenen Werte bei maximaler Pyrolyseausbeute von  $430^{\circ}\text{C}$  variieren nur minimal. Der gemessene Wert entspricht einem Inkohlungsstadium von ca.  $0,5\%R_r$ .

Die Gegenüberstellung der Proben aus den Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde liefern jedoch geringe Unterschiede, die sich bei den späteren Untersuchungen der molekularen Zusammensetzung des organischen Materials bestätigten. Anhand der  $n$ -Alkan-Verteilungsmuster der einzelnen Chromatogramme ist die Bohrung Büdesheimer Bach als relativ unreif, die Bohrung Paffrather Mulde hingegen als geringfügig stärker thermisch belastet einzustufen.

An allen Proben wurden messbare Mengen an organischem Kohlenstoff von mindestens  $0,12\%$  ermittelt. Die Kellwasserhorizonte und die benachbarten Sedimentlagen ragen mit besonders hohen Werten bis zu  $7,53\%$  TOC heraus. Die erhöhten Gehalte des organischen Kohlenstoffs deuten auf die verstärkte Einlagerung von organischem Material in das Sediment während des „Phytoplankton-Blackouts“.

Die Untersuchung der molekularen Zusammensetzung des organischen Materi-

als erfolgte an jeweils 15 Proben der Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde. Die starke Dominanz im Verteilungsmuster der  $n$ -Alkane im Bereich von hauptsächlich  $C_{15}$  bis  $C_{17}$  belegt, dass es sich bei dem im Sediment eingelagerten organischen Material hauptsächlich um Algen und Bakterien handelt. Anhand dieser geochemischen Untersuchungsmethode konnte somit kein Beleg für das Phytoplankton-Aussterbeereignis gefunden werden.

Beweise für den Kellwasserhorizont konnten in den hohen TOC-Gehalten gefunden werden. Ein weiteres charakteristisches Merkmal für das Massensterben liegt in den reduzierenden Ablagerungsbedingungen zur Zeit der Kellwasserhorizonte. Diese wurden anhand der hohen Pyrolyseausbeute und damit verbundenem hohen Wasserstoff-Index mit gleichzeitig einhergehenden niedrigen Pr-Ph-Verhältnissen belegt werden.

# Abstract

The present work deals with the organic-geochemical characterization of the so-called „Phytoplankton-Blackout” at the Frasnium-Famennium boundary (F-F). For this purpose, samples of preferentially low thermal maturity from sequences of alternating shales and limestones were taken from boreholes brought down in the Rheinische Schiefergebirge (Rhenish Slate Mountains).

Preliminary investigations were carried out from the well Knoppenbissen, which proved to be unsuitable for further studies on molecular composition of organic matter due to intense tectonic overprint in this area. For detailed analyses, 31 samples from the well Büdesheimer Bach and 53 samples from the well Paffrather Mulde were available.

In general, all samples derived from the two latest mentioned localities can be assigned to as immature. Temperatures measured at times of maximal pyrolysis yield show little variation (425...430°C) and correspond to a vitrinite reflectance of approximately 0.5% $R_r$ .

Comparison between the sections Büdesheimer Bach and Paffrather Mulde exhibits slight differences in the molecular composition of organic substances. Based on the distribution pattern of *n*-alkanes documented in the chromatograms, the material from the well Büdesheimer Bach proved to be less mature as compared to the well Paffrather Mulde.

The total organic carbon content ranges from 0.12% in relatively pure carbonates to exceptionally high values of up to 7.53% in one of the Kellwasser-horizons. The higher amounts of organic carbon recorded in the Kellwasser-horizons points to a consolidated deposition of organic material in the course of the „Phytoplankton-Blackout”-Event.

Analyses on the molecular composition of organic matter were carried out on 15 samples from well Büdesheimer Bach and Paffrather Mulde, each. The predominance of  $C_{15}$  to  $C_{17}$  in the distribution pattern of *n*-alkanes gives evidence that algae and bacteria contribute to a significant portion of organic matter in the rocks

investigated. It was not possible, through, to trace a mass extinction of phytoplankton.

Evidences for an extinction was mirrored by high total organic carbon contents. Another hint results from reducing conditions at times of deposition, that could be detected by means of the pristene/phytene-ratio (Pr/Ph) as well as by the amount of hydrocabons released during pyrolytic degradation of organic matter (Hydrogen-Index, HI).

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                             |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Kurzfassung</b>                                                                          | <b>iii</b> |
| <b>Abstract</b>                                                                             | <b>v</b>   |
| <b>1 Einleitung</b>                                                                         | <b>1</b>   |
| 1.1 Aufgabenstellung . . . . .                                                              | 1          |
| 1.2 Zum Kenntnisstand bezüglich der Kellwasserhorizonte . . . . .                           | 2          |
| 1.3 Geologie der Untersuchungsgebiete . . . . .                                             | 5          |
| 1.3.1 Paläogeographie . . . . .                                                             | 5          |
| 1.3.2 Stratigraphie . . . . .                                                               | 6          |
| 1.3.3 Evolution von Flora und Fauna . . . . .                                               | 6          |
| 1.3.4 Untersuchungsgebiete . . . . .                                                        | 7          |
| <b>2 Proben und Methoden</b>                                                                | <b>13</b>  |
| 2.1 Probenlokation, Bohrungen, Schichtenfolge . . . . .                                     | 13         |
| 2.2 Probenaufbereitung . . . . .                                                            | 14         |
| 2.3 Bestimmung von Gesamtkohlenstoff (TC) und organischem Kohlenstoffgehalt (TOC) . . . . . | 15         |
| 2.4 Elementaranalyse mittels Rock-Eval Pyrolyse . . . . .                                   | 16         |
| 2.5 „Flow-Blending“-Extraktion . . . . .                                                    | 17         |
| 2.6 Stoffgruppentrennung durch MPLC (Mitteldruck - Flüssigkeitschromatographie) . . . . .   | 18         |
| 2.7 Gaschromatographie der $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe . . . . .              | 19         |
| <b>3 Ergebnisse</b>                                                                         | <b>23</b>  |
| 3.1 Menge und Qualität des organischen Materials . . . . .                                  | 23         |
| 3.1.1 Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                                    | 23         |
| 3.1.2 Bohrung Knoppenbissen . . . . .                                                       | 24         |
| 3.1.3 Forschungsbohrung Paffrather Mulde . . . . .                                          | 24         |

|          |                                                                                                                               |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2      | Menge und relative Zusammensetzung der Stoffgruppen des löslichen organischen Materials . . . . .                             | 26        |
| 3.2.1    | Extraktmenge . . . . .                                                                                                        | 26        |
| 3.2.2    | Stoffgruppenverteilung bezüglich Menge an TOC . . . . .                                                                       | 29        |
| 3.3      | Menge und Zusammensetzung der $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe . . . . .                                             | 30        |
| 3.3.1    | Extraktmenge . . . . .                                                                                                        | 30        |
| 3.3.2    | Pristan-Phytan-Verhältnis . . . . .                                                                                           | 32        |
| 3.3.3    | „Carbon Preference Index“ (CPI) . . . . .                                                                                     | 34        |
| <b>4</b> | <b>Diskussion</b>                                                                                                             | <b>37</b> |
| 4.1      | Vergleich der Bohrungen hinsichtlich Menge und Qualität des organischen Materials . . . . .                                   | 37        |
| 4.1.1    | Organischer Kohlenstoff . . . . .                                                                                             | 37        |
| 4.1.2    | Volatile Kohlenwasserstoffe und Pyrolyseausbeute . . . . .                                                                    | 38        |
| 4.1.3    | Reife des organischen Materials . . . . .                                                                                     | 40        |
| 4.1.4    | Organischer Kohlenstoff und pyrolysierbarer Anteil (S2) . . . . .                                                             | 42        |
| 4.1.5    | Typisierung des organischen Materials . . . . .                                                                               | 47        |
| 4.2      | Geochemische Charakterisierung der extrahierbaren organischen Anteile . . . . .                                               | 50        |
| 4.2.1    | Extraktmenge . . . . .                                                                                                        | 50        |
| 4.2.2    | Stoffgruppenverteilung . . . . .                                                                                              | 51        |
| 4.2.3    | $n$ -Alkanverteilung . . . . .                                                                                                | 54        |
| 4.2.4    | Ausgewählte Verteilungsmuster der $n$ -Alkane im Vergleich zu organischem Kohlenstoff und der Pyrolyseausbeute (S2) . . . . . | 57        |
| 4.2.5    | Pristan-Phytan-Verhältnis . . . . .                                                                                           | 63        |
| 4.2.6    | „Carbon Preference Index“ und LHCPI . . . . .                                                                                 | 67        |
| 4.3      | Vergleich eigener Ergebnisse mit publizierten Daten der Frasnium-Famennium-Grenze . . . . .                                   | 70        |
| <b>A</b> | <b>Geochemische Voruntersuchungen</b>                                                                                         | <b>73</b> |
| <b>B</b> | <b>Stoffgruppenverteilung</b>                                                                                                 | <b>79</b> |
| <b>C</b> | <b>CPI- und ISO-Werte</b>                                                                                                     | <b>83</b> |
| <b>D</b> | <b>Chromatogramme B. Bach</b>                                                                                                 | <b>87</b> |

---

|                                          |            |
|------------------------------------------|------------|
| <b>E Chromatogramme P. Mulde</b>         | <b>97</b>  |
| <b>F Normiert B. Bach</b>                | <b>105</b> |
| <b>G Normiert P. Mulde</b>               | <b>115</b> |
| <b>H <math>\delta^{13}C</math>-Daten</b> | <b>123</b> |
| <b>Abkürzungen</b>                       | <b>125</b> |
| <b>Danksagung</b>                        | <b>127</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>             | <b>128</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>               | <b>130</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>              | <b>131</b> |



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Aufgabenstellung

Das Frasnium-Famennium-Event, auch als Kellwasserkrise bezeichnet, ist eines der sieben markanten Ereignisse des Massenaussterbens im Phanerozoikum. Dieses Bioevent, das in Bezug auf die Invertebratenfauna ausserordentlich gut untersucht ist, betraf hauptsächlich verschiedene Faunengruppen der tropischen Meere (Schindler, 1990) (Buggisch, 1991) (Walliser, 1996).

Im Gegensatz zur Invertebratenfauna, sind die Veränderungen des Phytoplanktons nur sehr lückenhaft beschrieben. Sicher ist, dass das Phytoplankton durch das Event einen extremen Einschnitt hinsichtlich seiner Biodiversität erfuhr („*Phytoplankton-Blackout*“).

Von der Krise begann sich diese Art des organischen Lebens erst wieder mit dem Erscheinen der Dinoflagellaten in der Oberen Trias zu erholen und frühestens im Jura erreichte das Phytoplankton wieder eine vergleichbare Artenvielfalt wie im Ordovizium und Silur (Tappan, 1968).

Die bisherigen Arbeiten haben nahezu ausschliesslich eine mikropaläontologisch-palynologische Charakterisierung des Aussterbeereignisses geliefert. In dieser Arbeit soll das Massensterben des Phytoplanktons an der Frasnium-Famennium-Grenze jedoch von organisch-geochemischer Seite dokumentiert werden. Dies ist bisher erst einmalig an Probenmaterial aus dem Heiligkreuzgebirge in Polen versucht worden (Joachimski *et al.*, 2001).

Die vorliegende Arbeit beruht auf Untersuchungsmaterial aus dem Rheinischen Schiefergebirge, speziell aus der Eifel und dem Bergischen Land (Kapitel 1.3.4) und soll zeigen, inwieweit organisch-geochemische Ergebnisse wertvolle Hinweise zur Interpretation des Phytoplankton-Blackouts an der Frasnium-Famennium-Grenze

liefern.

Die in dieser Arbeit als organisch-geochemische Voruntersuchungen durchgeführten Analysen dienen in der Überprüfung der Verwendungsmöglichkeit des organischen Materials hinsichtlich späterer detaillierter Analysen. Darüber hinaus soll die Eignung hinsichtlich einer nicht zu hohen thermischen Überprägung nachgewiesen werden, die eine Interpretation beeinflussen würde.

Im Vordergrund der Arbeit stehen Bestimmungen zur Menge und Qualität des enthaltenen organischen Materials. An ausgewählten Beispielen wird im Anschluss die Menge an löslichem organischen Material, die relative Stoffgruppenzusammensetzung und die molekulare Variation in der Zusammensetzung der gesättigten Kohlenwasserstoffe exemplarisch dargestellt.

Unter *Qualität* wird in dieser Arbeit die Gliederung des organischen Materials in die grossen geochemischen Einheiten lösliches und unlösliches makromolekulares organisches Material verstanden.

Der Begriff *Zusammensetzung* bezieht sich auf die detaillierte Analyse der Stoffgruppen des löslichen organischen Materials mittels Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) und berücksichtigt die Fraktionen der Aliphaten, Aromaten und NSO-Komponenten.

Die Forschungsarbeiten an diesem Projekt werden in Kooperation mit palynologischen Untersuchungen des Geologischen Dienstes Nordrhein-Westfalen (Krefeld, Herr Hartkopf-Fröder) durchgeführt.

Als Forschungsbeitrag „Organisch-geochemische und palynofazielle Charakterisierung des oberdevonischen Phytoplankton-Blackouts und des Frasnium-Famennium-Events“ (Ra 915/1-1) ist es eingebunden in das Schwerpunktprojekt<sup>1</sup> der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie“.

## **1.2 Zum Kenntnisstand bezüglich der Kellwasserhorizonte**

Das bedeutendste Ereignis im Devon ist ein Massenaussterben mariner Organismen an der oberdevonischen Frasnium-Famennium-Grenze (Walliser, 1996). Das als „Phytoplankton-Blackout“ bezeichnete Ereignis, stellt einen der sieben markanten Bio-Events der Erdgeschichte dar. Innerhalb des Phytoplanktons waren die Acritarchen die Gruppe mit dem schärfsten Rückgang (Tappan and Loeblich, 1973)

---

<sup>1</sup>SPP 1054

bezogen auf die Anzahl der Gattungen und Arten (Strother, 1996). Im Gegensatz dazu überstanden die Leiosphären und Tasmanaceen, Vertreter der zu den einzelligen Grünalgen gehörenden Prasinophyten, dieses Ereignis völlig unbeschadet und bildeten sogar Massenvorkommen in Schwarzschiefern (Riegel, 1993) (Paris *et al.*, 1996).

Die Chitinozoen, eine marine Gruppe mit organischer Wandung und ungeklärter biologischer Zugehörigkeit<sup>2</sup>, sollen ebenfalls in ihrer Diversität reduziert worden sein (Paris *et al.*, 1996). Funde von Chitinozoen aus dem Famennium sind ausgesprochen selten. Eine Ausnahme ist das Massenvorkommen von Chitinozoen in Frasnium-Famennium-Sedimenten von La Serre (Paris *et al.*, 1996). Die terrestrischen Gefäßpflanzen zeigen keine bzw. keine gravierenden Einschnitte in der Diversität im Bereich der Frasnium-Famennium-Grenze (Gray, 1993) (McGhee, 1996).

In Europa und Nordafrika ist dieses Ereignis durch die sogenannten *Kellwasser-Kalke* (unter anderem: (Buggisch, 1972)) fixiert. Diese Horizonte bestehen aus bituminösen, dunkelgrauen bis schwarzen Kalksteinen und Schiefern. Die zyklische Variation von grünen und grauen Mergeln sowie Schwarzschiefern verdeutlicht den Wechsel von sauerstoffarmen und stärker Sauerstoff-aufweisenden Ablagerungsbedingungen. Innerhalb der Kellwasserhorizonte ist ein starker Rückgang in der Diversität der Organismen erkennbar. Die Auswirkungen dieses Aussterbeereignisses auf die verschiedenen Organismengruppen waren unterschiedlich gross. Die bedeutendsten Einschnitte betrafen die flachen tropischen Ökosysteme. Für mächtigere Rifffkomplexe, tiefmarine Organismen und die terrestrische Pflanzen- und Tierwelt waren die Auswirkungen weniger gravierend (Schindler, 1990)(Joachimski and Buggisch, 1993).

Namensgebend für die Horizonte ist das Kellwasser-Tal im Harz. In Asien und den USA finden sich ähnliche Vorkommen, deren Sedimentausbildung allerdings nicht exakt der Typuslokalität entspricht und die daher als *Kellwasser-Äquivalente* bezeichnet werden. In Profilen mit Beckensedimenten, Riff- und Plattformkalcken fehlen die Kellwasser-Kalke zum Teil völlig. Trotz der stark schwankenden Mächtigkeit dieser Horizonte von wenigen Zentimetern bis zu zwei Metern (Buggisch, 1991) bieten sie hervorragende Korrelationsmöglichkeiten. Die biofazielle Zusammensetzung der Kellwasserhorizonte ist charakterisiert durch die Ansammlung von planktischen, pseudoplanktischen und nektischen Organismen. Benthische Formen sowie Bioturbationen fehlen weitestgehend (Buggisch, 1991).

Unterschieden wird in einen Unteren und einen Oberen Kellwasserhorizont,

---

<sup>2</sup>möglicherweise Rhizopoda

wobei die mittels Conodonten datierte Frasnium-Famennium-Grenze unmittelbar am Top des Oberen Kellwasserhorizontes verläuft (Buggisch, 1991). Die Horizonte zeichnen sich durch hohe Gehalte an Pyrit und TOC sowie durch deutlich positive Spitzenwerte der  $\delta^{13}C$ -Kurven (Joachimski, 1997) (Joachimski *et al.*, 2001) aus. Ein positiver Trend in der  $\delta^{13}C$ -Kurve deutet auf verstärkte Ablagerung organischen Materials hin. Wohingegen ein negativer Ausschlag für Aufarbeitung und Oxidation des abgelagerten organischen Materials steht.

Als Ursache für den Frasnium-Famennium-Event werden verschiedene Theorien erörtert. Dazu gehören a) der Einschlag eines extraterrestrischen Körpers, b) starke Schwankungen des Meeresspiegels, c) Klimaänderungen, die mit Bildung von Gletschern und Änderungen in der Salinität einhergehen können und d) ein anoxisches Ereignis. Darüber hinaus wird zunehmender Vulkanismus oder kosmische Strahlungen als Auslöser für dieses Ereignis diskutiert (Zusammenstellung bei (Schindler, 1990)(Buggisch, 1991) (Joachimski *et al.*, 2001)).

Für den Impakt eines extraterrestrischen Körpers gibt es nur sehr wenige Anhaltspunkte. Gehalte an REE (rare earth elements), die für einen Impakt sprechen könnten, sind nicht signifikant erhöht. Iridium-Messungen an Profilen in Australien (Playford *et al.*, 1984) und Südchina (Zheng *et al.*, 1993) (Wang *et al.*, 1994) zeigen zwar erhöhte Werte, werden aber auf 1,5-2 Millionen Jahre jünger als die Frasnium-Famennium-Grenze datiert (Nicoll and Playford, 2001). Gleiches gilt für Profile in Belgien, die angereichert sind mit Mikrotektiten und auf einen möglichen Einschlag eines extraterrestrischen Körpers hinweisen (Claeys and Casier, 1994).

Das von (Buggisch, 1991) aufgestellte Modell zur Erklärung des Frasnium-Famennium-Events beruht auf Klimaschwankungen und setzt an deren Beginn eine transgressive Phase voraus: Durch eine erhöhte Bioproduktivität werden grosse Mengen an organischem Kohlenstoff in den Ozeanen gebunden. Die daraus resultierende Abnahme des  $CO_2$ -Gehaltes in der Atmosphäre sorgt für eine Abkühlung des Klimas und die Bildung von Gletschern. Dieser Vorgang wird als „icehouse“-Effekt bezeichnet. Aufgrund des Meeresspiegelmrückganges unterliegen die TOC-reichen Sedimente der Erosion. Durch Oxidation des organischen Kohlenstoffes steigt der Gehalt an  $CO_2$  in der Atmosphäre wieder an. Der „greenhouse“-Effekt setzt ein und sorgt für den Rückgang der Gletscher und den Anstieg des Meeresspiegels. Durch die nachfolgende Transgression beginnt der Zyklus von Neuem.

Jüngste Untersuchungen an den Kellwasserhorizonten erfolgten im polnischen Heilig-Kreuzgebirge (Joachimski *et al.*, 2001). Erneut sind hier zwei Maxima im TOC-Gehalt zeitäquivalent zu den Kellwasserhorizonten feststellbar. Dies

deutet auf eine erhöhte photoautotrophe Produktivität hin, die die Autoren auf einen möglicherweise verstärkten Nährstoffeintrag aus dem Festlandsbereich zurückführen.

## 1.3 Geologie der Untersuchungsgebiete

### 1.3.1 Paläogeographie

Durch die kaledonische Orogenese, deren Ursache in der Kollision von Baltika und Laurentia im späten Silur liegt, entstand auf der nördlichen Halbkugel der Old Red Kontinent (Stanley, 1994) (Walliser, 1996). Die mögliche Distanz des Old Red Kontinents vom Südkontinent Gondwana ist gegenwärtig noch nicht exakt geklärt (Stanley, 1994). Das Verteilungsmuster von Flora und Fauna ähnelt sich in Europa und Nordamerika sowie im zu Gondwana gehörigen Nordafrika stark. Dies deutet auf eine geringe Distanz zwischen den alten Kontinenten hin, die sich bis zum späten Oberdevon weiter reduzierte. Möglicherweise gab es für eine kurze Zeit eine Verbindung zwischen den beiden grossen Landmassen (Stanley, 1994).

Die paläogeographische Karte zur Zeit des Devons zeigt Abbildung 1.1.

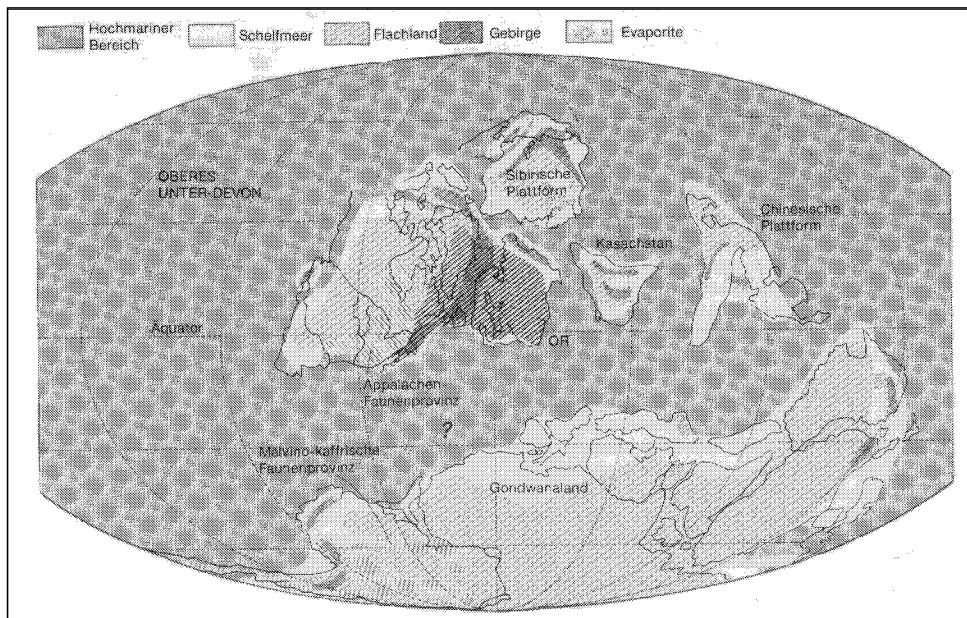


Abbildung 1.1: Paläogeographische Gegebenheiten zur Zeit des Devons (Stanley, 1994)

Paläomagnetische und biogeographische Untersuchungen haben ergeben, dass im mittleren Devon der Äquator durch den Norden Nordamerikas verlief und der magnetische Südpol in Südafrika lag. Im weiteren Verlauf des Devons drifteten die

Kontinente nach Norden. Der Äquator wurde nach Südeuropa und in das südliche Nordamerika verschoben. Der Südpol befand sich in der Antarktis (Stanley, 1994).

Das zahlreiche Auftreten von biogenen Riffen, Karbonatplattformen und Evaporiten auf der nördlichen Halbkugel zur Zeit des Devons deutet auf relativ warmes und zum Teil trockenes Klima hin.

### 1.3.2 Stratigraphie

In Abbildung 1.2 ist die lokale Gliederung des Devons für das Rheinische Schiefergebirge im Detail dargestellt.

### 1.3.3 Evolution von Flora und Fauna

Erste Anzeichen auf Landpflanzen gibt es seit dem Mittelordovizium. Aber erst an der Wende Silur/Devon kam es zur weitreichenden Eroberung des Festlandes durch die Landpflanzen (Frey and Lösch, 1998). Aufgrund des nach heutiger Sicht geringen Sauerstoffgehaltes in der Uratmosphäre begann die Besiedelung mit einfach gebauten Gefäßpflanzen in den semiaquatischen Sumpfgebieten im Grenzbereich zwischen Wasser und Land. Erst durch die Anpassung an das Landleben, beispielsweise durch die Ausbildung eines Wurzel-, Blätter und Leitbündelsystems, war eine flächenhafte Besiedelung des Festlandes möglich (Schmidt and Walter, 1990). Des weiteren lässt sich mit der Landbesiedelung im Devon eine Ausbreitung erster Samenpflanzen registrieren. Die sprunghafte Entwicklung dieser, ist auf die austrocknungsresistenten Samen zurückzuführen, die eine Fortpflanzung auch in trockenen Biotopen ermöglichen. Samenpflanzen besitzen somit einen phylogenetischen Vorteil gegenüber den Sporenpflanzen

|             |         |                 |
|-------------|---------|-----------------|
| 360<br>M.J. | Famenne | Wocklum VI      |
|             |         | Dasberg V       |
|             |         | Hemberg III, IV |
|             |         | Nehden II       |
|             | Frasne  | Adorf I         |
| Mitteldevon | Givet   |                 |
|             | Eifel   |                 |
| Unterdevon  | Ems     | Daleje          |
|             |         | Zlichov         |
|             | Siegen  | Prag            |
| 408<br>M.J. | Gedinne | Lochkov         |

Abbildung 1.2: Lokale Geologische Gliederung des Devons nach (Schmidt and Walter, 1990)

und konnten sich über die Küstensäume, Seen und feuchten Niederungen hinaus entwickeln.

Infolge der Festlandsbesiedelung wandelte sich das Landschaftsbild völlig. Es kam zu veränderten Prozessen in der Geo-, Hydro- und Atmosphäre. Die Pflanzen waren mit ihren Wurzeln in der Lage den Boden festzuhalten und ihn dadurch ausreichend vor der Erosion zu schützen. Auswirkungen hatte dieser Aspekt hauptsächlich auf terrigene Sedimentationsräume. Mit der Möglichkeit des Fremdeintrags von organischem Material durch Landpflanzen fand auch eine Beeinflussung der marinen Ablagerungsgebiete statt. Des weiteren erfolgten durch die Speicherung von Wasser in den Pflanzen und im Boden starke Veränderungen in den Evaporationsbedingungen des Festlands.

Diese neuentstandenen Umweltbedingungen änderten die Zusammensetzung der Atmosphäre und den  $O_2 - CO_2$ -Kreislauf und beeinflussten somit das Klima nachhaltig (Walliser, 1996).

### 1.3.4 Untersuchungsgebiete

#### Das Rheinische Schiefergebirge

Das Rheinische Schiefergebirge befindet sich im westlichen Teil Nordrhein-Westfalens, nahe der belgischen und holländischen Grenze (Abbildung 1.3).

Bei Abbildung 1.3 handelt es sich um eine vereinfachte Geologische Karte des Rheinischen Schiefergebirges. Zusätzlich ist die Deutschlandkarte mit der geographischen Lage des Schiefergebirges eingefügt. Gekennzeichnet sind die Prümer Mulde in der Eifel und die Paffrather Mulde im Bergischen Land, da in diesen Bereichen die detailliert untersuchten Bohrungen abgeteuft wurden.

Das variszisch angelegte Rheinische Schiefergebirge wird durch das Rheintal in einen rechts- und einen linksrheinischen Bereich unterteilt. Diese lassen sich wiederum in mehrere geologisch-geographische Areale gliedern. Zum linksrheinischen Schiefergebirge gehören Eifel, Moselgebiet und Hunsrück. Das Bergische Land, Sauerland und Siebengebirge sowie Westerwald und Taunus werden zum rechtsrheinischen Schiefergebirge gezählt.

Die Umgrenzung des Gebietes ist auf Erosion sowie Störungen und Verwerfungen zurückzuführen und bezieht sich weniger auf ehemalige Küstenlinien der variszischen Senke. Im Westen reicht das Rheinische Schiefergebirge bis an die Grenze zu Belgien, wobei die dortige Fortsetzung als Ardennen bezeichnet wird. Im Norden ist das Gebiet durch das Ruhrkarbon überlagert. Die östliche Grenze,

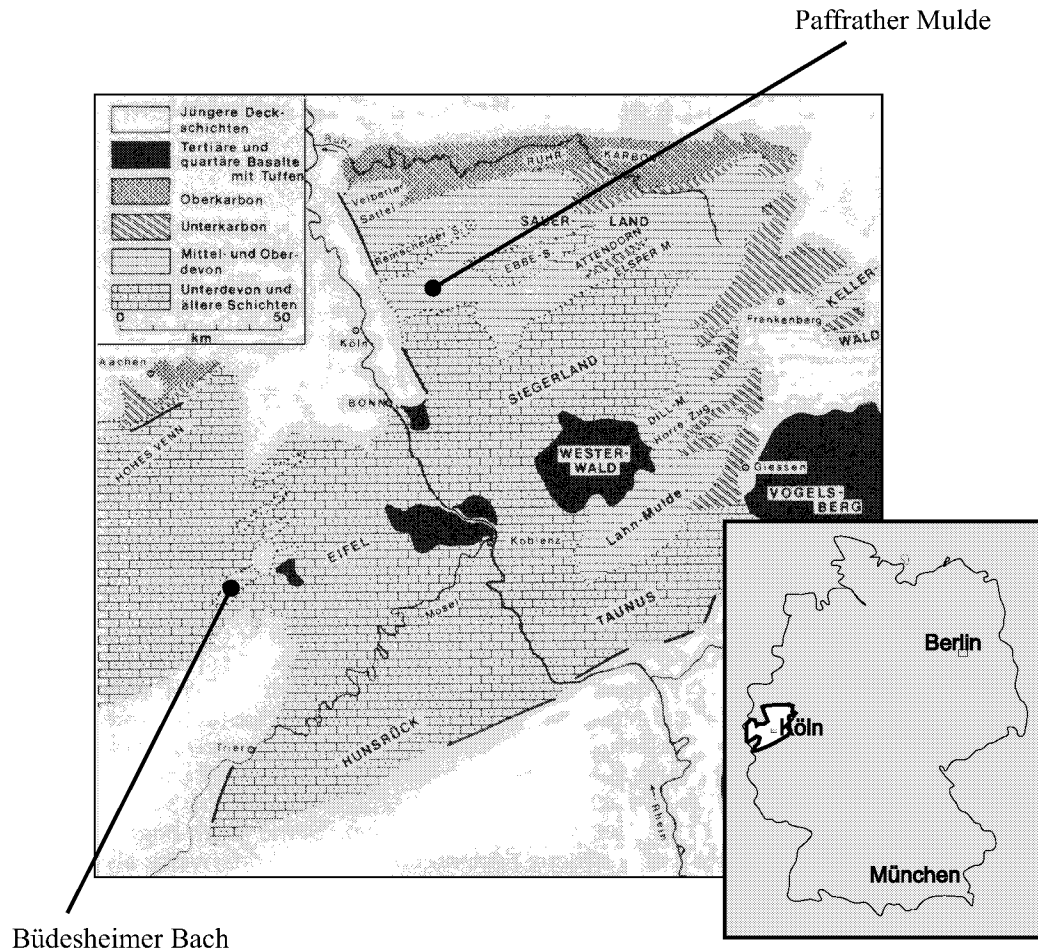


Abbildung 1.3: Geologische Übersichtskarte des Rheinischen Schiefergebirges

an der das Rheinische Schiefergebirge unter das permisch-mesozoische Deckgebirge der Hessischen Senke taucht, ist als Erosions- und Störungskontakt ausgebildet. Die südliche Abgrenzung wird ebenfalls durch Störungen gebildet und trennt das Rheinische Schiefergebirge vom Jungpaläozoikum des Saar-Nahe-Beckens, vom Tertiär und Quartär des Mainzer Beckens, vom Oberrheingraben und von der Wetterau (Henningsen and Katzung, 1992).

Die ältesten Schichten des Rheinischen Schiefergebirges sind im Kern des linksrheinischen Venn-Sattels, der von den Ardennen herüberreicht, aufgeschlossen und werden durch kambrische Phyllite, Quarzite und Arkosen gebildet. Pelitische Gesteine des Ordovizium, in die am Ostrand des Rheinischen Schiefergebirges Flachwasserquarzite eingeschuppt sind, überlagern diese. Das Silur ist durch Ostracodenkalke und Graptolithenschiefer vertreten.

Im Devon wurde die variszische Senkungszone mit zum Teil mächtigen marinen Sedimenten der „Rheinischen“ Sand-Ton-Fazies gefüllt. Die Schüttung der klastischen Sedimente erfolgte vom Norden, vom Old Red Kontinent her. Die grösste Verbreitung haben unterdevonische Schiefer und Sandsteine. Im Mittel- bis Oberdevon entstanden durch das Vorgreifen des Meeres nach Süden Massenkalkkomplexe (Riffkalke), die von pelagischen Schiefern umgeben sind. Anhand der petrologischen Ausbildung der Sedimente lässt sich eine Differenzierung des Ablagerungsraumes in Schelfbereich, flache Schwellen und tiefere Zonen des Beckens vornehmen.

Im oberen Frasnium entwickelt sich nach dem Absterben der Riffe ein Faziesausgleich mit dunklen Tönen, in die im Famennium gelegentlich turbiditische Sandsteine eingeschaltet sind (Walter, 1992). Im Devon setzte ein kräftiger Vulkanismus mit Diabasen, Spiliten und Tuffen ein.

In Mitteleuropa verstärkten sich ab dem Unterkarbon die orogenen Bewegungen. Das variszische Faltungsgebiet der Mitteldeutschen Kristallinschwelle breitete sich nach Norden aus. Im östlichen und nördlichen Rheinischen Schiefergebiet wurden, in dem sich zunehmend verengenden Sedimentationsraum, Sedimente der Kulmfazies abgelagert, zu Beginn Kiesel- und Alaunschiefer und anschliessend Tonschiefer und Grauwacken. Besonders im nördlichen Gebiet des Rheinischen Schiefergebirges sind zyklisch gegliederte kohleführende Ablagerungen ausgebildet. Dies deutet auf einen Wechsel von fluviatiler Sedimentation, Ausbreitung grosser Waldmoore und kurzfristigen Meereseinbrüche hin.

Im Perm blieb die Sedimentation auf wenige Senkungsgebiete beschränkt. Das Rotliegende besteht aus Konglomeraten und roten Sandsteinen, die in Schluffsedimente übergehen. Im rechtsrheinischen Schiefergebirge ist Zechstein nur am Ostrand ausgebildet. Da es sich bei diesem Gebiet weitgehend um ein Erosionsgebiet handelte, fehlen Trias und Jura primär (Walter, 1992).

Im linksrheinischen Schiefergebirge treten die terrestrischen Abfolgen von Buntsandstein und Keuper im Senkungsgebiet der Eifeler Nord-Süd-Zone auf. Muschelkalk und Unterer Jura sind marin ausgebildet. Ab Ende des mittleren Juras bildete das Rheinische Schiefergebirge ein breites Kontinentalgebiet. Erst ab der höheren Unterkreide setzte eine Transgression von Norden her ein. Die Ablagerung oberkretazischer Sedimente erfolgte im linksrheinischen Gebiet bis in den Süden. Im rechtsrheinischen Bereich war nur der Nordrand von der Transgression des Cenoman und Turon betroffen.

Im Tertiär drang das Meer vom Norden her ein. Dabei erfolgte die Sedimentation von Tönen und fluviatilen Quarzschottern, später auch von marinen Tönen und

Mergeln. Im Jungtertiär verstärkten sich in Mitteleuropa die Schollenbewegungen. Es kam zum Einbruch von Grabenzonen und zur Heraushebung von Hochschollen, wozu auch das Rheinische Schiefergebirge zu zählen ist. Tiefreichende Brüche begünstigten Vulkanismus: Mit Hocheifel, Siebengebirge und Westerwald lassen sich drei Vulkanfelder abgrenzen. In der Ost- und Westeifel entstanden im Pleistozän die jüngsten Vulkanlandschaften Europas.

Die endgültige Heraushebung des Rheinischen Schiefergebirges als Mittelgebirge wird auf Ende Miözän datiert.

## Eifel

Da in diesem Bereich eine der detailliert untersuchten Bohrungen (Büdesheimer Bach) abgeteuft ist, soll das Gebiet der Eifel näher betrachtet werden. Physiogeographisch wird die zum rechtsrheinischen Schiefergebirge gehörende Eifel in Nordwesteifel, Eifeler Nord-Süd-Zone, West- und Osteifel unterteilt.

Aufgeschlossen sind Kambrium bis mittleres Ordovizium, Devon und Karbon. Das gefaltete Grundgebirge taucht in nördlicher Richtung unter die Deckschichten aus Oberkreide, Tertiär und Quartär ab. Die östliche Abgrenzung bilden die Randstörungen der Niederrheinischen Bucht und die Buntsandsteinablagerungen des Mechernicher Trias-Dreiecks.

Südöstlich an den Stavelot-Venn-Sattel, der sich südlich von Aachen erstreckt, schliesst sich das Eifel-Synklinorium und die Zone der Eifelkalkmulden an. In dieser sind grösstenteils mitteldevonische Karbonatgesteine mit mächtigen Kalk- und Dolomitplatten verbreitet.

Die Prümer Mulde (Abbildung 1.3) stellt die breiteste und am tiefsten gefaltete Eifelkalkmulde dar. In ihrem Kern sind in zwei Bereichen mächtige Oberdevon-Ablagerungen vertreten, die durch die Bohrung Büdesheimer Bach erfasst werden.

Der devonische Sockel der Eifeler Nord-Süd-Zone wird im Norden durch die Schichten des Buntsandsteins des Mechernicher Trias-Dreiecks überlagert. Weitere Buntsandstein-Vorkommen finden sich im Gebiet der Eifeler Kalkmulden. In der Prümer Mulde liegt die Basis am tiefsten, dadurch stehen noch Reste von Unterem Muschelkalk an.

Die Osteifel wird hauptsächlich aus unterdevonischen Gesteinen aufgebaut, die besonders in den tief eingeschnittenen Flüssen der Region, wie Rhein, Mosel und Ahr, aufgeschlossen sind.

Im Tertiär setzte in der Ost- und Westeifel ein basischer Vulkanismus ein, der sich in der Folgezeit nach Süden und Osten in angrenzende Gebiete ausbreitete.

### **Bergisches Land**

Im Bergischen Land, das nahezu den gesamten nördlichen Teil des rechtsrheinischen Schiefergebirges umfasst, wurden die Bohrungen Paffrather Mulde und Knoppenbissen vom Geologischen Landesamt in Auftrag gegeben und abgeteuft.

In diesem Gebiet treten in den tief eingeschnittenen Tälern Schichten des Devons und Karbons zutage. Teilweise befinden sich in den Kernbereichen einiger Sattelstrukturen (Remscheid-Altenaer-Sattel, Ebbe-Sattel) mit Resten von Ordovizium und obersten Silur vordevonische Schiefer.

Der im nördlichen Teil des Bergischen Landes gelegene Remscheid-Altenaer-Sattel taucht, mehrmals unterbrochen durch Querstörungen, unter das flözleere Oberkarbon des Sauerlandes. Mit mehreren 100m mächtigen Unter- und Mitteldevon-Schichten ist dieser Sattel relativ einfach aufgebaut. Die Eneppe-Verwerfung stellt die nördliche Abgrenzung dar. Es handelt sich hierbei um das grösste Störungssystem des nördlichen Schiefergebirgsrandes.

Die sich dem Remscheid-Altenaer-Sattel südlich anschliessende Lüdenscheider Mulde ist hauptsächlich aus mitteldevonischen siltig-tonigen und sandigen Sedimenten aufgebaut.

Im Ebbe-Sattel ist Unterdevon weitreichend verbreitet. Als älteste Schichten sind graptolithenführendes Ordovizium und Silur mit Schalenfosillien aufgeschlossen.

Die südwestliche Fortsetzung des Ebbe-Sattels stellt die Paffrather Mulde (Abbildung 1.3) dar. In ihrem Kern sind neben mitteldevonischen Massenkalken auch oberdevonische Schichten anstehend. Diese wurden durch die Kernbohrungen erfasst.

Analog zur Eifel ist auch im rechtsrheinischen Schiefergebirge nordwestvergenter Faltenbau mit, abhängig von Lithologie und Tiefenlage, gut ausgebildeten Transversalschieferungen vorherrschend (Walter, 1992)).



## Kapitel 2

# Proben und Methoden

### 2.1 Probenlokation, Bohrungen, Schichtenfolge

Das verschiedenen Bohrungen entnommene Kernmaterial ist in einem frischen und unverwitterten Zustand. Materialentnahmen erfolgten an den Kernen Büdesheimer Bach (Eifel) mit 31 Proben, Knoppenbissen mit 19 Proben und Paffrather Mulde mit 53 Proben (beide Bergisches Land). Die Niederbringung der Bohrung Büdesheimer Bach fand bereits 1963 im Auftrag des Rheinland-Pfälzischen Landesamtes für Bodenforschung, Mainz statt. Die Endteufe lag bei 165,0m. Die Bearbeitung und erste Untersuchungen am Kern nahm das Forschungsinstitut Senckenberg (Frankfurt/Main) vor. 1987 erfolgte eine erneute Bearbeitung des Bohrkerns. Ursache dafür war, dass das Material aufgrund der ungünstigen Aufschlussverhältnisse in der Prümer Mulde als einmalig und von besonderer Bedeutung anzusehen ist. Das Bohrprofil ist gekennzeichnet durch eine Wechselfolge von Kalksteinen und Tonschiefern. Nach Untersuchungen von (Piecha and Braun, 1994) handelt es um Schelfsedimente, die in einem riffnahen und teilweise abgeschnürten Meeresbecken abgelagert wurden. Stratigraphisch entspricht das Material einer Abfolge von Mittlerer Adorf-Stufe bis (?) Unterer Nehden-Stufe. Die Probenahme erfolgte über eine Gesamtmächtigkeit von etwa 160m in einem relativ gleichmässigen Abstand von 3...5m. Lediglich im Bereich 120...140m ist die Probendichte höher, da die Entnahme im Abstand von 1...1,5m stattfand.

Die Abteufung der Bohrung Knoppenbissen fand in der Zeit vom 12.04. - 20.04.1999 durch die Fa. Thiele GmbH statt. Als Endteufe wurden 73,0m u.R.S. erreicht. Anzutreffen waren dabei hauptsächlich devonische Tone und Tonsteine, die grösstenteils sehr stark tektonisch beansprucht vorliegen. Bei einer Probendichte von 2...5m erfolgte die Entnahme von 19 Proben

Mit einer Teufe von 526,0m u. R.S. wurde vom Geologischen Dienst Nordrhein-Westfalen die Bohrung Paffrather Mulde in Auftrag gegeben und beprobt. Auch hierbei handelt es sich um eine Wechselfolge von Ton- und Kalksteinen. Das dem unteren Oberdevon entsprechende Profil hat eine Mächtigkeit von etwa 250m. In diesem Bereich wurden in relativ regelmässigen Abständen von circa 5m 53 Proben entnommen. Anhand der vorläufigen Aufnahme des Materials durch Herrn Hartkopf-Fröder und Herrn Piecha (Geologischer Dienst NRW) wurden im Bereich von etwa 236 und 284m zwei Störungen kartiert. Hier sind die liegenden Schichten des (?) Oberen Adorf von den Refrath-Schichten überlagert. Im Hangenden schliessen sich die Oberen Knoppenbissen-Schichten der oberdevonischen Dasberg-Abfolge an. Das zur Untersuchung bereitgestellte Material entspricht ausschliesslich dem Adorf (Frasnium) im liegenden Teil der Bohrung, unterhalb der beiden Störungen. Die obere der untersuchten Proben befindet sich bei einer Teufe von 288,62m.

Durch erste geochemische Voruntersuchungen hinsichtlich der Gehalte an Gesamtkohlenstoff sowie organischem Kohlenstoff erfolgte die Auswahl der Kerne. Als weitere Untersuchungsmerkmale fanden die mittels Rock-Eval Pyrolyse ermittelten Daten zu Qualität und Reife des organischen Materials Beachtung.

Anhand der geochemischen Voruntersuchungs-Parameter (vgl. Kapitel 3.1) aller drei Bohrprofile ist erkennbar, dass die thermische Reife, charakterisiert durch die  $T_{max}$ -Werte (Tissot and Welte, 1984) (Teichmüller and Durand, 1983), bei allen drei Bohrprofilen annähernd gleich gering ist und keine qualitative Unterscheidung der Bohrungen ermöglicht. Erhebliche Unterschiede lassen sich aber bei den TOC-Gehalten feststellen. Aufgrund der vergleichsweise hohen TOC-Werte der Gesteine der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde wurden diese für die weiteren geochemischen Untersuchungen ausgewählt. Ein weiteres Kriterium für diese Auswahl war, dass das Bohrprofil Knoppenbissen stark tektonisch überprägt ist.

Aus den zwei oben genannten Bohrungen wurden jeweils 15, über den gesamten Kern verteilte Proben ausgewählt und extrahiert. Anschliessend erfolgte die Trennung in die einzelnen Fraktionen und die Analyse der  $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe mittels Kapillar-Gaschromatographie. Die Arbeitsschritte sind nachstehender Übersicht (Abbildung 2.1) zu entnehmen.

## 2.2 Probenaufbereitung

Von den Proben wurde auf mechanischem Weg ein repräsentatives Teilstück abgeschlagen, grob zerkleinert, und mittels Scheibenschwingmühle analysenfein aufge-

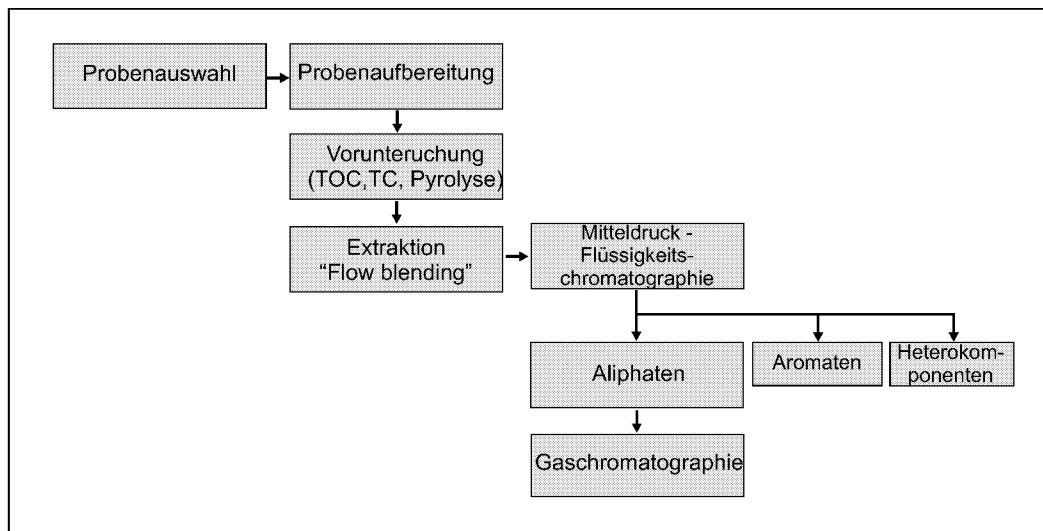


Abbildung 2.1: Ablaufschema des Analysenganges

mahlen.

## 2.3 Bestimmung von Gesamtkohlenstoff (TC) und organischem Kohlenstoffgehalt (TOC)

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC) erfolgt mittels LECO-Kohlenstoffanalysator 225. Die Analysenprozedur sieht vor, von jeder Probe ca. 100mg des Gesteinspulver in Keramiktiegel einzuwiegen und diese mittels Sandbad auf ca.  $225^{\circ}\text{C}$  zu erwärmen. Um das Probenmaterial besser zu homogenisieren, wird das Pulver mit Ethanol benetzt. Nach Zugabe eines Wolfram-Eisengemisches als Accelerator stehen die Proben zur Analyse bereit. Die Vorbereitungen für die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) erfolgt in ähnlicher Weise. Allerdings wird das Material unter Zugabe 25%-iger Salzsäure zunächst zusätzlich entkarbonatisiert. Die HCl-Behandlung erfolgt zweifach in der Reihenfolge Säurezugabe - Eindampfen - Klarwaschen mit destilliertem Wasser. Die Probentiegel verbleiben 24 Stunden im Sandbad und sind nach Zugabe des Wolfram-Eisengemisches analysierbar. Der Test auf vollständige Karbonatentfernung erfolgt mittels Referenzprobe bekannter TOC-Gehalte. Vor und während der Analyse muss das LECO-Gerät kalibriert werden. Dazu werden Eichringe (je 1,000g) mit genau definierter Menge an Kohlenstoff (0,818 Gew.-%) in Keramiktiegel eingewogen und analysiert. Weicht der gemessene Gehalt an Kohlenstoff um mehr als den zulässigen Fehler von +0,005 Gew.-% vom Eichwert ab, erfolgt eine erneute Kalibrierung.

Aus Repräsentanzgründen sind Doppelmessungen notwendig. Zur Auswertung werden die arithmetischen Mittelwerte aus beiden Messungen herangezogen. Anhand der Werte für TOC und TC ist auf den Gehalt an Calciumcarbonat zu schließen. Dies erfolgt mittels Gleichung:

$$CaCO_3 = 8,33(TC - TOC) \quad (2.1)$$

Diese Beziehung ist aber nur unter der Annahme korrekt, dass der hauptsächliche Karbonatanteil als Calcit vorliegt. Bei stark dolomitisierten Proben wäre der über diese Formel berechnete  $CaCO_3$ -Anteil zu hoch, bei stark eisführenden Proben zu niedrig.

Das prozessorgesteuerte Messgerät besteht aus einem regelbaren Hochfrequenz-Induktionsofen, verschiedenen Filtern und Katalysatoren sowie Infrarot-Halbleitermesszellen zur Detektion des Kohlendioxid.

Der im Keramiktiegel befindlichen Probe wird bereits erwähnter Accelerator (Wolfram-Eisengemisch) zugesetzt, um den Verbrennungsvorgang im Ofen zu erzeugen. Als Trägergas findet Sauerstoff Anwendung. Der Verbrennungsvorgang beginnt durch Induktion des hochfrequenten Stromes im Wolfram-Eisengemisch. Das Probenmaterial verbrennt im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von  $2000^\circ C$ . Dabei entstehen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Wasser. In der Infrarotmesszelle für Kohlenstoff wird der im Trägergas enthaltene Anteil an Kohlendioxid gemessen. Unter Berücksichtigung des zuvor eingegebenen Probengewichtes und des Kalibrierfaktors werden die Gehalte an Kohlenstoff in Gewichtsprozent im Display angezeigt.

## 2.4 Elementaranalyse mittels Rock-Eval Pyrolyse

Die zur Bestimmung der Reife und Qualität des organischen Materials verwendete Rock-Eval-Pyrolysemethode nach (Espitalié *et al.*, 1977) wird seit den 70er Jahren weltweit als Standardverfahren eingesetzt. Im konkreten Fall erfolgte die Untersuchung mittels Rock-Eval Pyrolysator des Typs II der Firma DELSI INSTRUMENTS. Proben mit hinreichendem Anteil an TOC ( $TOC \geq 0,2\%$ ) werden zu ca. 100mg in kleine Metalltiegel eingewogen und mittels Probenwechsler dem Gerät zugeführt. In der inerten Helium-Atmosphäre erfolgt die Erhitzung für 3...4 Minuten auf  $300^\circ C$ . Zu Beginn der Aufheizphase, bei  $200...250^\circ C$ , kommt es zur Freisetzung der mobilisierbaren Kohlenwasserstoffe, die bereits in freiem oder adsorbiertem Zustand im Gestein vorhanden sind. Mittels Flammenionisationsdetektor

(FID) erfolgt die Messung dieses Teils der Kohlenwasserstoffe (S1-Peak). Weiteres Aufheizen um  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  auf  $550^{\circ}\text{C}$  schafft die Voraussetzung für die Pyrolyse nicht verdampfbarer Komponenten, wie dem Kerogen. An diesem Punkt kommt es im Laufe von Crackungsprozessen zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, kohlenwasserstoffähnlichen Bestandteilen, Kohlendioxid und Wasser. Anschliessend erfolgt die Fraktionierung der Pyrolyseprodukte in zwei Gasströme, wobei ein Teilstrom den FID passiert, der die organischen Bestandteile registriert und die Menge als S2-Peak darstellt. Die in dem zweiten Teilstrom enthaltene Gasfraktion wird in einer  $\text{CO}_2$ -Falle festgehalten und in der Abkühlungsphase in einen thermischen Konduktivitätsdetektor (TCD) überführt.

Der gemessene Kohlendioxidgehalt wird als S3-Peak dargestellt. Um andere  $\text{CO}_2$ -Quellen beispielsweise Karbonate ausschliessen zu können, ist die Detektion des Kohlendioxides während der Aufheizrate auf ein definiertes Intervall (bis zu einer Temperatur von  $390^{\circ}\text{C}$ ) bezogen. Während des gesamten Pyrolysevorgangs wird der Temperaturverlauf aufgezeichnet. Jene Temperatur, bei der die maximale Menge an S2-Kohlenwasserstoffen freigesetzt wird, entspricht dem Parameter  $T_{\text{max}}$ .

Mit Hilfe spezieller Computerprogramme werden die gemessenen Peakflächen integriert und anteilig in Menge KW/Gesteinsmasse umgerechnet. Mit Hilfe dieser Daten sind weitere Indizies ermittelbar, die zur Charakterisierung des organischen Materials dienen. Dazu gehören:

**Der Wasserstoffindex, HI** gibt die Menge der pyrolysierten organischen Bestandteile des S2-Peaks in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt an  $[\text{mg HC/g TOC}]$ .

**Der Sauerstoffindex, OI** berechnet sich aus dem Kohlendioxid-Gehalt des S3-Peaks in Relation zum Gehalt an organischem Kohlenstoff  $[\text{mgCO}_2/\text{g TOC}]$ .

## 2.5 „Flow-Blending“-Extraktion

Das Verfahren der Extraktion dient zur Bestimmung des Gehaltes an löslichem organischen Material in Sedimentgesteinen und Kohlen. Das für diese Arbeit verwendete „Flow-Blending“ Prinzip beruht auf der Konzeption von (Radke and Sittardt, 1978). Es handelt sich um eine Flüssig-Fest-Extraktion, bei der die Probe durch einen hochoberflächigen Extraktionsstab intensiv mit dem Lösungsmittel verquirlt wird. Die weitgehend zerscherten Partikel erhalten somit eine grössere Angriffsfläche für das Lösungsmittel. Dies ist Voraussetzung für deutlich verkürzte

Extraktionszeiten im Vergleich zur Soxhlet-Extraktion. Nach Einwaage des Materials wird das Gefäss bis zum Halsansatz mit dem Lösungsmittel Dichlormethan gefüllt. Vor Beginn des Extraktionsverfahrens erfolgt die Zugabe eines Standards für die Aliphaten. Dadurch ist bei der späteren Auswertung nicht nur eine qualitative sondern auch quantitative Aussage zur Konzentration der Aliphaten möglich. Die Dosis des institutsinternen Standards wurde anhand des TOC-Gehaltes und der Einwaage ermittelt. Dabei galt die auf Erfahrungswerten beruhende Regel 300g  $5\alpha$  – *Androstan* mit einer Konzentration von  $2,938\mu\text{g}/\mu\text{l}$  (Institutslösung Nr. 56) pro g TOC.

Die Filtrierung des im Lösungsmittel als Suspension vorliegenden Probenmaterials erfolgt über ein Turbovap-Gefäss mit entsprechender Filtrationseinheit und eingesetzter Extraktionshülse hinreichender Grösse. Die Trennung des löslichen organischen Materials vom überschüssigen Lösungsmittel ist mittels Verdampfersystem Turbovap erreichbar. Das Lösungsmittel-Probengemisch wird bei  $38^\circ\text{C}$  auf 1ml aufkonzentriert und mittels Pasteur-Pipette in ein gewogenes 10ml-Gläschen überführt. Das restliche Lösungsmittel kann anschliessend unter Alufolien-Abdeckung bei Zimmertemperatur verdampfen. Zurückwiegen des Gläschens gibt Auskunft über den Anteil an löslichem organischen Material. Nach Zugabe von  $1000\mu\text{l}$  *n*-Hexan und dem Verschliessen mit Schraubdeckel und Septum steht die Probe für die Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) zur Verfügung.

## 2.6 Stoffgruppentrennung durch MPLC (Mitteldruck - Flüssigkeitschromatographie)

Bei dem von (Radke *et al.*, 1980) eingeführten MPLC-Verfahren (Medium Pressure Liquid Chromatography) wird das Extrakt der Probe in die Fraktionen der  $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe (Aliphaten), der  $C_{10+}$ -aromatischen Kohlenwasserstoffe (Aromaten, einschliesslich Schwefelaromaten) und der N-, S- und O-haltigen Heterokomponenten (NSO-Komponenten) getrennt.

Nach dem Injizieren der extrahierten Probenlösung erfolgt die Anreicherung der Heterokomponenten auf der mit Kieselgel gefüllten Vorsäule. Im späteren Verlauf der Analyse werden diese mit Dichlormethan zurückgespült. Zeitlich versetzt erfolgt auf der Hauptsäule die Trennung in Aliphaten und Aromaten. Als Lösungsmittel wurde *n*-Hexan eingesetzt. Das Aufkonzentrieren der Fraktionen wird wiederum mittels Verdampfersystem Turbovap erreicht. Die prozentualen Anteile der einzelnen Fraktionen ergeben sich nach dem vollständigem Eindampfen der Probenlösung

bei Zimmertemperatur und dem anschliessenden Zurückwiegen. Bis zur weiteren Analyse mittels Gaschromatographie werden die Probengläschen tiefgefroren.

## 2.7 Gaschromatographie der $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe

Aus im wesentlichen zeitlichen Gründen erfolgte die gaschromatographische Analyse lediglich von der Aliphatenfraktion. Die Detailanalysen der Aromaten und Heteroverbindungen hätte das Arbeitsprogramm im Rahmen der Diplomarbeit unzulänglich ausgeweitet.

Die analyserelevanten technischen Daten des Gerätes sind im folgenden aufgeführt:

- **Gaschromatograph:** Hewlett Packard 5890 Serie II
- **Injektor:** On-column-Injektor
- **Injektionsvolumen:**  $1\mu l$
- **Trärgas:**
  - Starttemperatur: Isotherm  $90^{\circ}C$  (2 Minuten)
  - Aufheizrate:  $3^{\circ}C/min$
  - Endtemperatur:  $310^{\circ}C$
- **Detektor:**
  - Flammenionisationsdetektor (FID) bei  $300^{\circ}C$
  - Brenngas: Wasserstoff

Um das Gerät von möglichen Verunreinigungen zu befreien, ist es erforderlich, die Anlage vor Beginn der Messung auszuheizen. Dies erfolgt durch das Injizieren von  $1\mu l$  *n*-Hexan und dem anschliessenden Ausheizen mit einer Rate von  $8^{\circ}C/min$  von  $90^{\circ}C$  bis zur Endtemperatur von  $310^{\circ}C$ .

Zur Analyse wird  $1\mu l$  der Probenlösung in den Gaschromatographen injiziert. Die Trennung erfolgt in Abhängigkeit vom Retentionsverhalten vorhandener Substanzen und Substanzgruppen. Benutzt wird eine 50m lange Trennsäule mit einem Innendurchmesser von 0,22mm. Die stationäre Phase besteht aus einer Polymerbeschichtung auf Polysiloxanbasis mit einer Filmdicke von  $0,33\mu m$ .

Die mobile Phase (Wasserstoff-Gas) wird gemeinsam mit den Brenngasen  $CH_2$  und synthetische Luft im FID verbrannt. Die bei der Verbrennung entstehenden Elektronen werden registriert und stellen das Mass für die Substanzkonzentration dar.

Die Aufzeichnung der Chromatogramme sowie ihre anschliessende Quantifizierung und Auswertung erfolgt mit dem Chromatographie-Datensystem „Multichrom“ der Fa. VG Laboratory Systems.

In der vorliegende Arbeit ist die exakte Interpretation einiger der durch die Gaschromatographie gewonnenen Ergebnisse nur mittels massenspektrometrischer Analysen realisierbar. Besonders der  $n-C_{28}H_{58}$ -Peak zeigt einen für eine Peaküberlagerung typischen Verlauf. Offenbar liegen hier weitere Substanzen mit Retentionszeit vor. Die Konzentration des  $n-C_{28}H_{58}$  ist somit niedriger als im Chromatogramm durch unkritische Peakintegration ausgewiesen. Abbildung 2.2 zeigt ein Beispiel für den  $n-C_{28}H_{58}$ -Peak. Deutlich wird, dass es sich um mehrere einander überlagernde Signale mit Ausbildung einer Schulter handelt. Der in der Abbildung grau markierte Bereich stellt die Überlappungszone beider Peaks dar. Die Identifikation des überlagernden Peaks ist lediglich durch die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) möglich, da auf die dem überlagernden Signal zugrunde liegende Konzentration und Grösse der Überlappungszone nicht hinreichend genau gefolgert werden kann.

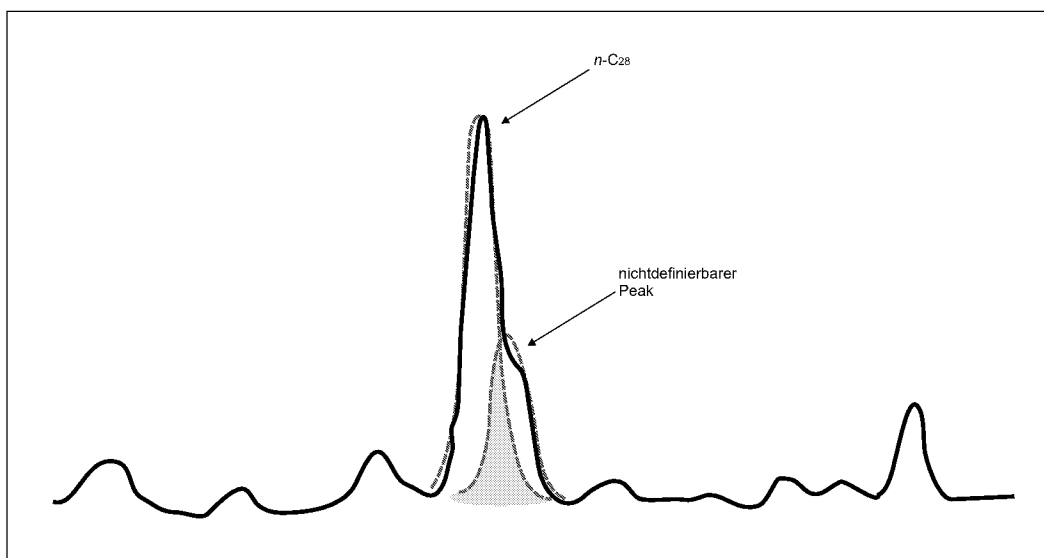


Abbildung 2.2: Darstellung des  $n-C_{28}H_{58}$ -Peak mit Signalüberlagerung durch benachbarte Komponenten

Die Massenspektrometrie beruht auf der Registrierung der relativen Intensität

der Ionen bestimmter Massen/Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) in Abhängigkeit von der Retentionszeit der Ausgangsmoleküle. Mit dieser Methode ist gegenüber der Gaschromatographie eine genauere und feinere Auflösung der Stoffzusammensetzung möglich. Im Rahmen vorliegender Diplomarbeit erscheint der mit dem Einsatz der Massenspektrometrie (MS) verbundene hohe Aufwand nicht gerechtfertigt. Darum wurde auf die MS-Analytik verzichtet und die Bestimmung des  $C_{28}$ -Peaks über den Kompromiss der Mittelwertbildung aus dem  $C_{27}$  und  $C_{29}$ -Signal realisiert.

Eine Absicherung der gaschromatographischen Daten durch spektroskopische Verfahren (insbesondere MS bzw. GC-MS) hat sich in der organischen Geochemie als besonders wichtige Vorgehensweise durchgesetzt.



mg HC/g Gestein). Die Pyrolyseausbeute (S2) ist zum Teil beträchtlich (0,15...27,95 mg HC/g Gestein). Als Mittelwert ergibt sich 6,18 mg HC/g Gestein.

**Reife des organischen Materials** Im Bohrprofil Büdesheimer Bach liegen die  $T_{max}$ -Werte zwischen 425...436°C. Der Mittelwert für alle gemessenen Proben ist 431°C.

Die probenspezifische Verteilung der Ergebnisse ist der Grafik in Abbildung 3.1 zu entnehmen. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht sämtlicher Ergebnisse.

### 3.1.2 Bohrung Knoppenbissen

**Gehalt an organischem Material** Bei einem Durchschnittswert von 1,46% liegen die TOC-Einzelwerte in einem Bereich von 1,14...1,86%.

**Qualität des organischen Materials** Der Gehalt an volatilen Kohlenwasserstoffen variiert zwischen 0,10...0,40 mg HC/g Gestein. Als Mittelwert ergibt sich 0,24 mg HC/g Gestein. Die Pyrolyseausbeute (S2) beträgt 2,19...7,55 mg HC/g Gestein. Das arithmetische Mittel liegt bei 4,41 mg HC/g Gestein.

**Reife des organischen Materials** Der Reifeparameter  $T_{max}$  beträgt im Mittel 434°C und variiert zwischen 427...437°C.

Die Verteilung der Analysenwerte über den untersuchten Kernbereich ist Abbildung 3.2 zu entnehmen. Ein Vergleich sämtlicher untersuchter Bohrungen gibt Tabelle 3.1.

### 3.1.3 Forschungsbohrung Paffrather Mulde

**Gehalt an organischem Material** Das arithmetische Mittel für die TOC-Gehalte liegt bei 1,34%. Für das Minimum ergibt sich ein Wert von 0,12% und für das Maximum von 7,53%.

**Qualität des organischen Materials** Der Wertebereich volatiler Kohlenwasserstoffe bewegt sich zwischen 0,04...2,22 mg HC/g Gestein mit einem Mittelwert von 0,43 mg HC/g Gestein. Die durchschnittliche Pyrolyseausbeute (S2) liegt bei 3,37 mg HC/g Gestein (0,06...33,22 mg HC/g Gestein).

**Reife des organischen Materials** Für die Bohrung Paffrather Mulde konnten  $T_{max}$ -Werte zwischen 421 und 439°C ermittelt werden. Im Mittel ergibt sich  $T_{max}$  gleich 435°C.

mg HC/g Gestein). Die Pyrolyseausbeute (S2) ist zum Teil beträchtlich (0,15...27,95 mg HC/g Gestein). Als Mittelwert ergibt sich 6,18 mg HC/g Gestein.

**Reife des organischen Materials** Im Bohrprofil Budesheimer Bach liegen die  $T_{max}$ -Werte zwischen 425...436°C. Der Mittelwert für alle gemessenen Proben ist 431°C.

Die probenspezifische Verteilung der Ergebnisse ist der Grafik in Abbildung 3.1 zu entnehmen. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht sämtlicher Ergebnisse.

### 3.1.2 Bohrung Knoppenbissen

**Gehalt an organischem Material** Bei einem Durchschnittswert von 1,46% liegen die TOC-Einzelwerte in einem Bereich von 1,14...1,86%.

**Qualität des organischen Materials** Der Gehalt an volatilen Kohlenwasserstoffen variiert zwischen 0,10...0,40 mg HC/g Gestein. Als Mittelwert ergibt sich 0,24 mg HC/g Gestein. Die Pyrolyseausbeute (S2) beträgt 2,19...7,55 mg HC/g Gestein. Das arithmetische Mittel liegt bei 4,41 mg HC/g Gestein.

**Reife des organischen Materials** Der Reifeparameter  $T_{max}$  beträgt im Mittel 434°C und variiert zwischen 427...437°C.

Die Verteilung der Analysenwerte über den untersuchten Kernbereich ist Abbildung 3.2 zu entnehmen. Ein Vergleich sämtlicher untersuchter Bohrungen gibt Tabelle 3.1.

### 3.1.3 Forschungsbohrung Paffrather Mulde

**Gehalt an organischem Material** Das arithmetische Mittel für die TOC-Gehalte liegt bei 1,34%. Für das Minimum ergibt sich ein Wert von 0,12% und für das Maximum von 7,53%.

**Qualität des organischen Materials** Der Wertebereich volatiler Kohlenwasserstoffe bewegt sich zwischen 0,04...2,22 mg HC/g Gestein mit einem Mittelwert von 0,43 mg HC/g Gestein. Die durchschnittliche Pyrolyseausbeute (S2) liegt bei 3,37 mg HC/g Gestein (0,06...33,22 mg HC/g Gestein).

**Reife des organischen Materials** Für die Bohrung Paffrather Mulde konnten  $T_{max}$ -Werte zwischen 421 und 439°C ermittelt werden. Im Mittel ergibt sich  $T_{max}$  gleich 435°C.

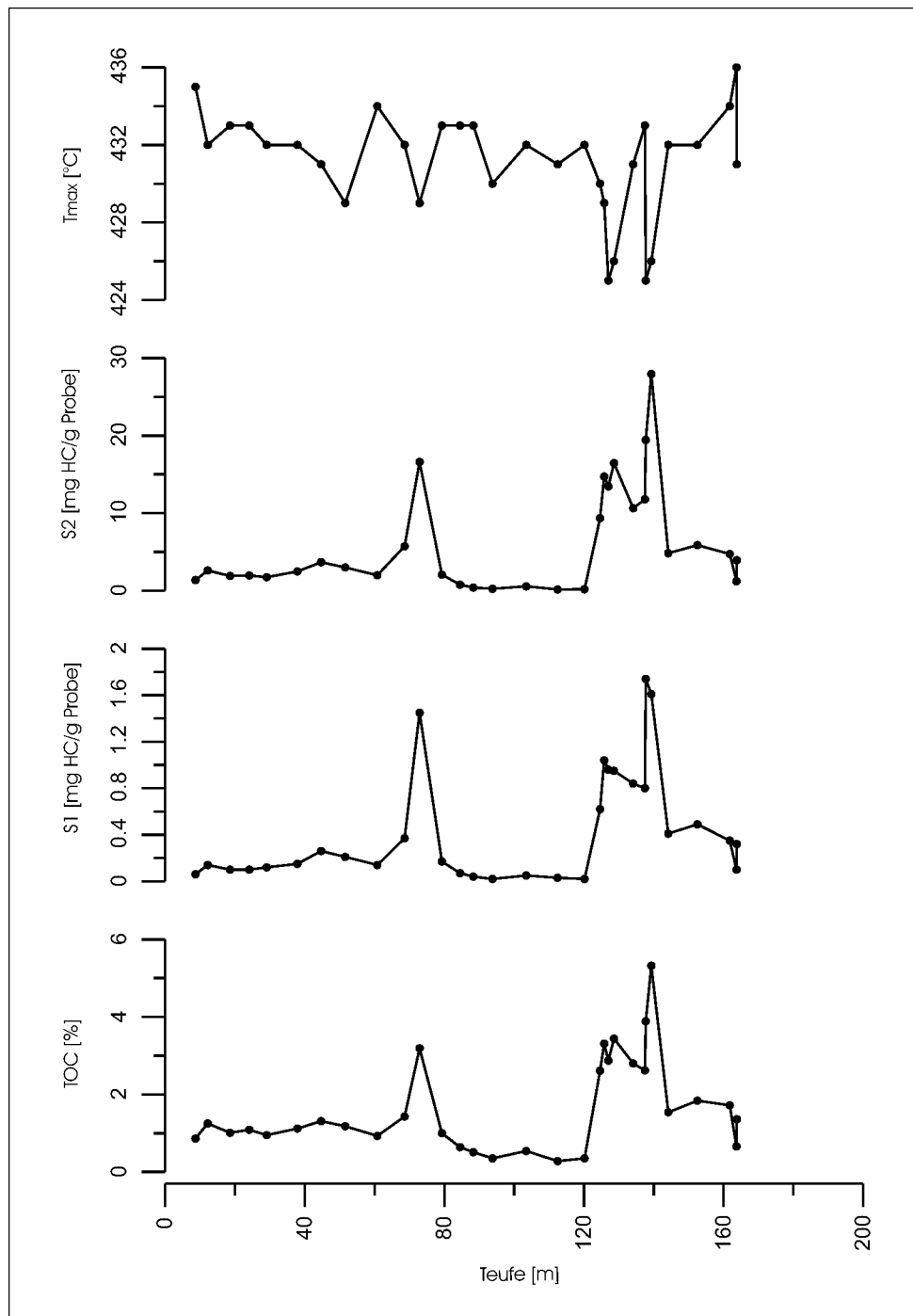


Abbildung 3.1: Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Budesheimer Bach

Die teufenmässige Zuordnung der Einzelergebnisse ist Abbildung 3.3 zu entnehmen. Eine Gesamtübersicht der statistischen Daten gibt Tabelle 3.1. Die Auflistung aller Proben liefert Anlage A mit den Tabellen A.1, A.2, A.3.

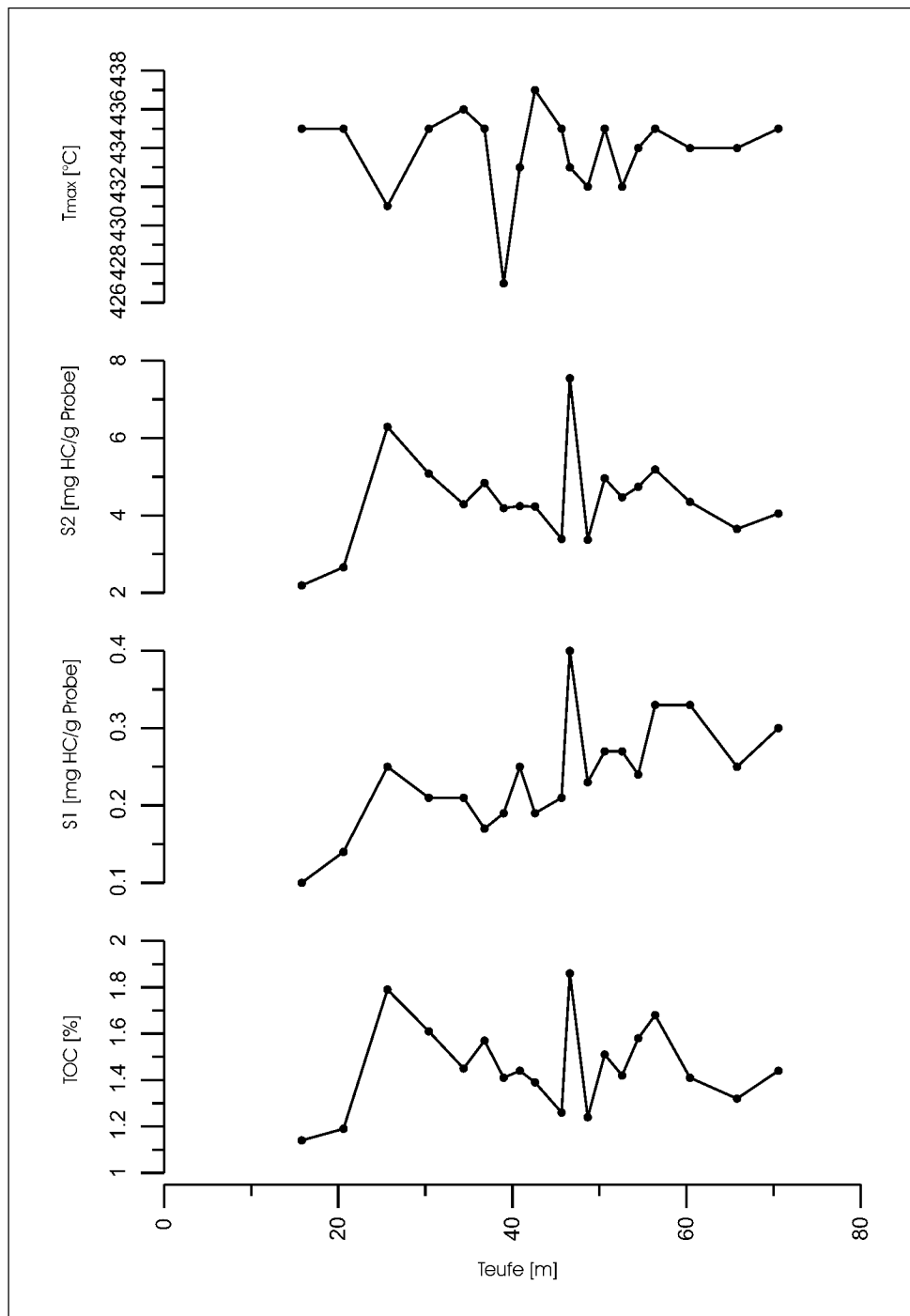


Abbildung 3.2: Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Knoppenbissen

## 3.2 Menge und relative Zusammensetzung der Stoffgruppen des löslichen organischen Materials

### 3.2.1 Extraktmenge

Die Menge extrahierbarer Komponenten ist zur besseren Veranschaulichung in zweifacher Weise dargestellt. Als Absolutmenge organisches Material (OM) pro Gramm

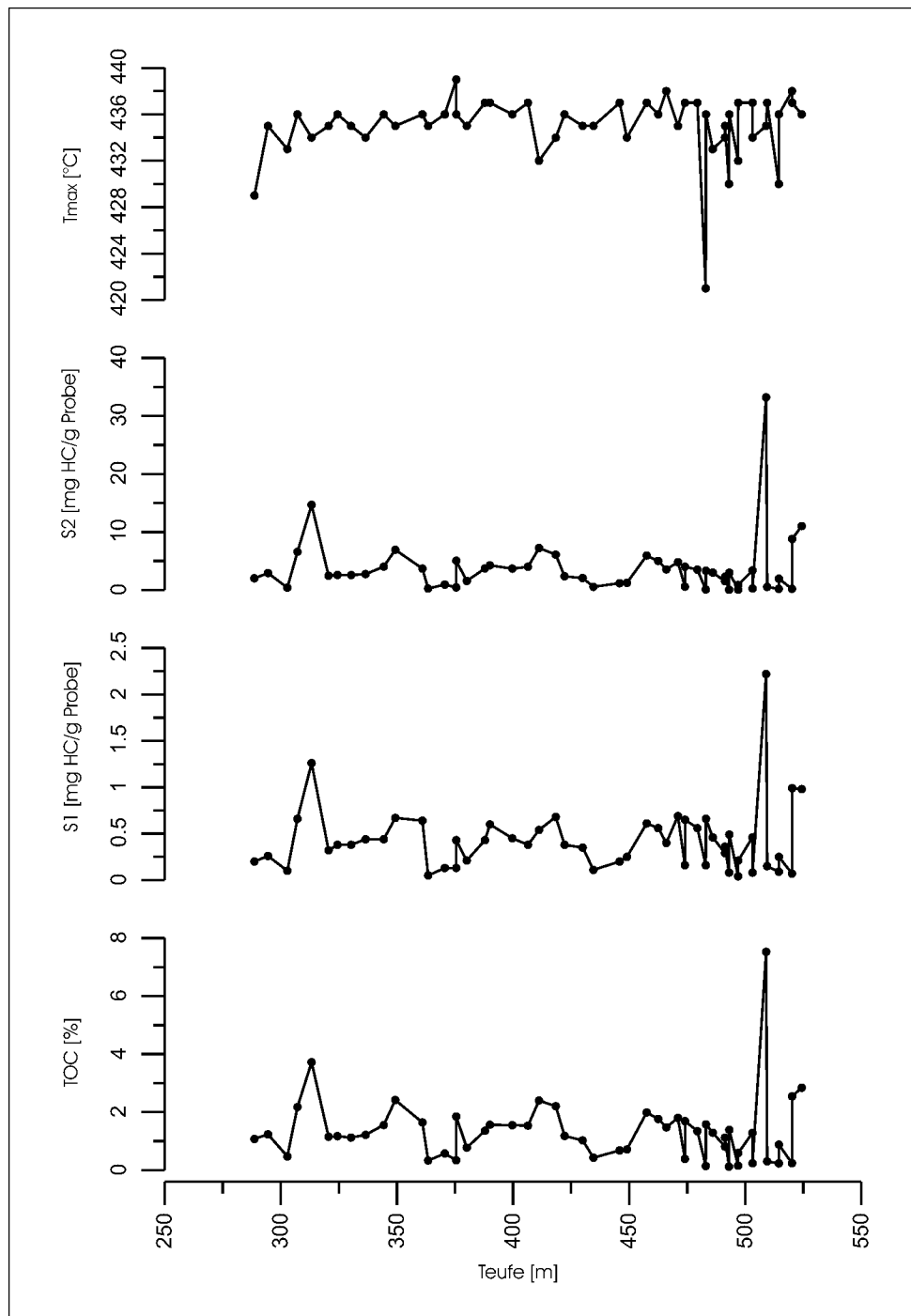


Abbildung 3.3: Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Paffrather Mulde

Probe sowie normiert auf die Menge an organischem Kohlenstoff des Sedimentgesteins.

Die Extraktgehalte sind in den untersuchten Probenreihen der Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde sehr ähnlich. Die Mittelwerte liegen bei

|                         |               | <b>TOC</b><br>[%] | <b>TC</b><br>[%] | <b>S1</b><br>[ $\frac{mgHC}{gProbe}$ ] | <b>S2</b><br>[ $\frac{mgHC}{gProbe}$ ] | <b>T<sub>max</sub></b><br>[°C] | <b>HI</b><br>[ $\frac{mgHC}{gTOC}$ ] |
|-------------------------|---------------|-------------------|------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Büdesheimer Bach</b> | Min           | 0,28              | 1,34             | 0,02                                   | 0,15                                   | 425                            | 51                                   |
|                         | Max           | 5,32              | 10,60            | 1,74                                   | 27,95                                  | 436                            | 526                                  |
|                         | arith. Mittel | 1,68              | 4,28             | 0,44                                   | 6,18                                   | 431                            | 272                                  |
| <b>Knoppenbissen</b>    | Min           | 1,14              | 2,32             | 0,10                                   | 2,19                                   | 427                            | 192                                  |
|                         | Max           | 1,86              | 4,07             | 0,40                                   | 7,55                                   | 437                            | 407                                  |
|                         | arith. Mittel | 1,46              | 2,87             | 0,24                                   | 4,41                                   | 434                            | 298                                  |
| <b>Paffrather Mulde</b> | Min           | 0,12              | 2,40             | 0,04                                   | 0,06                                   | 421                            | 50                                   |
|                         | Max           | 7,53              | 11,20            | 2,22                                   | 33,22                                  | 439                            | 442                                  |
|                         | arith. Mittel | 1,34              | 5,72             | 0,43                                   | 3,73                                   | 435                            | 216                                  |

Tabelle 3.1: Geochemische Voruntersuchungsparameter; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde

1,26 mg lösliches OM/g Probe (Bohrung Büdesheimer Bach) und 1,20 mg lösliches OM/g Probe (Bohrung Paffrather Mulde). Auch die Maxima sind nahezu identisch (3,43 mg lösliches OM/g Probe: Bohrung Büdesheimer Bach; 3,97 mg lösliches OM/g Probe: Bohrung Paffrather Mulde). Einzig die Minima (0,05 mg lösliches OM/g Probe: Bohrung Büdesheimer Bach; 0,38 mg lösliches OM/g Probe: Bohrung Paffrather Mulde) weichen um nahezu eine Zehnerpotenz voneinander ab.

Die auf den Anteil an TOC normierten Extraktgehalte liegen bei der Bohrung Büdesheimer Bach bei durchschnittlich 19,19 mg lösliches OM/g TOC. Die Werte variieren in einem Bereich von 4,91 bis 30,66 mg lösliches OM/g TOC.

Der Wertebereich der Extraktmengen der Bohrung Paffrather Mulde bewegt sich zwischen 11,72 bis 70,90 mg lösliches OM/g TOC. Das arithmetische Mittel ergibt 26,37 mg lösliches OM/g TOC.

Eine Übersicht der Ergebnisse ist nachstehender Tabelle 3.2 zu entnehmen. Die Daten für die Einzelproben sind Anlage B zu entnehmen. In Kapitel 4.2.1 erfolgt später die teufenabhängige Darstellung der Extraktgehalte.

Darin ist erkennbar, dass auch der Kurvenverlauf des Parameters Extraktgehalt

durch zwei signifikante Peaks im hangenden und liegenden Teufenbereich charakterisiert ist. Für beide Bohrungen, Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde, ist diese Aussage zutreffend.

|                         |               | <b>Extrakt</b><br>$\left[\frac{mg\ lösl.OM}{g\ Probe}\right]$ | <b>Extraktmenge</b><br>$\left[\frac{mg\ lösl.OM}{g\ TOC}\right]$ |
|-------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Büdesheimer Bach</b> | Min           | 0,05                                                          | 4,91                                                             |
|                         | Max           | 3,43                                                          | 30,66                                                            |
|                         | arith. Mittel | 1,26                                                          | 19,90                                                            |
| <b>Paffrather Mulde</b> | Min           | 0,38                                                          | 11,72                                                            |
|                         | Max           | 3,97                                                          | 70,90                                                            |
|                         | arith. Mittel | 1,20                                                          | 26,37                                                            |

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Flow-Blending-Extraktion

### 3.2.2 Stoffgruppenverteilung bezüglich Menge an TOC

Die organischen Stoffgruppen der Proben der Bohrung Büdesheimer Bach zeigen eine relativ gleichmässige Verteilung. Die Aliphatenfraktion liegt in einem Bereich von 17...33 Gew.-%, wobei die Werte um ein arithmetisches Mittel von 26 Gew.-% streuen. Mit 14...29 Gew.-% sind die Aromaten am Aufbau der Extrakte beteiligt. Der Mittelwert aller Proben beträgt 20 Gew.-%. Die NSO-Komponenten bewegen sich in einem Bereich von 48...61 Gew.-%. Das arithmetische Mittel liegt bei 54 Gew.-%.

Für das Bohrprofil Paffrather Mulde ergibt sich für die Aliphaten ein Bereich von 10...38 Gew.-%. Der Mittelwert liegt bei 28 Gew.-%. Die Aromaten-Fraktion ist – etwas höher als in der Bohrung Büdesheimer Bach – mit durchschnittlich 25 Gew.-% vertreten. Die Werte streuen nur gering in einem Bereich von 17...30 Gew.-%. Bei einem Mittelwert von 47 Gew.-% bewegen sich die Einzelwerte der NSO-Komponenten zwischen 39...73 Gew.-%. Eine Gesamtübersicht hierzu zeigt die Tabelle 3.3. Die Einzeldaten befinden sich in Anlage B.

|                         |               | <b>Aliphaten</b><br>[Gew.-%] | <b>Aromaten</b><br>[Gew.-%] | <b>NSO</b><br>[Gew.-%] |
|-------------------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <b>Büdesheimer Bach</b> | Min           | 17                           | 14                          | 48                     |
|                         | Max           | 33                           | 29                          | 61                     |
|                         | arith. Mittel | 26                           | 20                          | 54                     |
| <b>Paffrather Mulde</b> | Min           | 10                           | 17                          | 39                     |
|                         | Max           | 38                           | 30                          | 73                     |
|                         | arith. Mittel | 28                           | 25                          | 47                     |

Tabelle 3.3: Stoffgruppenverteilung; Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde

### 3.3 Menge und Zusammensetzung der $C_{15+}$ -gesättigten Kohlenwasserstoffe

#### 3.3.1 Extraktmenge

Anhand der  $n$ -Alkan-Verteilungsmuster der normierten Chromatogramme lassen sich die Proben einzelnen Gruppen zuordnen. Diese zeigen eine Dominanz bestimmter  $n$ -Alkane und ähneln sich im Erscheinungsbild. Nachfolgend sind die Proben nach Besonderheiten und Gemeinsamkeiten zusammenfassend dargestellt. Die Darstellung der Chromatogramme liefern die Anlagen D und E sowie F und G.

#### Bohrung Büdesheimer Bach

- *Gruppe I*: Maximum bei  $n$ - $C_{15}$

Die Proben E49379, -381 und -383 zeigen eine eindeutige Dominanz des  $n$ - $C_{15}H_{32}$ -Peaks. Bis zu diesem Punkt ist ein Anstieg der Kurve und somit eine Zunahme der Konzentration erkennbar. Nach dem  $n - C_{15}$ -Alkan fällt die Konzentration ab. Dabei zeigt sich eine leichte Dominanz der ungeradzahlgigen  $n$ -Alkane bei  $C_{17}$  und  $C_{19}$ . Im längerkettigen Bereich ist der  $n$ - $C_{33}$ -Peaks gegenüber dem  $n$ - $C_{32}$ -Peak dominant.

- *Gruppe II*: Maximum bei  $n$ - $C_{15}$  und  $n$ - $C_{17}$

Die Proben E49384, -385, -387, -389, -392, -394, -396 und -402 zeigen eine

Dominanz der ungeradzahligen gegenüber den geradzahligen  $n$ -Alkanen im Bereich von  $C_{15}$  bis  $C_{19}$ . In Probe E49402 weist auch das  $n$ - $C_{21}$ -Alkan im Vergleich zum  $n$ - $C_{20}$ -Alkan eine leicht erhöhte Konzentration auf. Anschließend nimmt die Konzentration ab. Bei Probe E49387 ist zwischen dem  $n$ - $C_{20}$  und dem  $n$ - $C_{21}$ -Alkan ein erheblicher Konzentrationsprung nach unten zu verzeichnen. Erst mit  $n$ - $C_{33}$  kommt es, analog zu Gruppe I, erneut zu einem veränderten Verteilungsmuster. Dieser Peak ist gegenüber dem  $n$ - $C_{32}$  leicht erhöht. Zusätzlich ist bei einigen Proben (E49387, -392, -402) der  $n$ - $C_{31}$ -Peak gegenüber dem  $n$ - $C_{30}$ -Peak leicht erhöht. Ab dem  $n$ - $C_{34}$ -Alkan ist erneut ein Konzentrationsabfall zu verzeichnen.

- *Gruppe III*: Maximum bei  $n$ - $C_{17}$

Die Proben E49398 und -399 zeigen eine sehr deutliche Dominanz des  $n$ - $C_{17}$ -Peaks. Das  $C_{15}$   $n$ -Alkan ist nur leicht gegenüber dem  $n$ - $C_{14}$  erhöht. Im übrigen Verlauf der Kurve ist keine Bevorzugung einzelner  $n$ -Alkane registrierbar. Bei E49399 ist der  $n$ - $C_{31}$ -Peak aussergewöhnlich hoch. Dieses Erscheinungsbild tritt nur in dieser einen Probe auf. Die Erklärung dafür liegt möglicherweise in der Überlagerung des Peaks durch andere Kohlenwasserstoffe und weniger in tatsächlich erhöhten Werten.

- *Gruppe IV*: Maximum bei  $n$ - $C_{17}$  bis  $n$ - $C_{19}$

Die Proben E49391 und -400 zeichnen sich durch eine Erhöhung der Peaks bei  $n$ - $C_{17}$ ,  $n$ - $C_{18}$  und  $n$ - $C_{19}$  aus. Der Kurvenverlauf der Probe E49391 steigt bis zum  $n$ - $C_{17}$ -Alkan an und fällt danach ohne Unterbrechung ab. Bei der zweiten Probe dieser Gruppe steigen die Intensitäten bis zum  $n$ - $C_{17}$ -Alkan. Der  $n$ - $C_{18}$ -Peak ist etwas geringer ausgeprägt und wird vom  $n$ - $C_{19}$ -Peak überragt. Ab diesem Punkt nimmt die Konzentration zu den länger-kettigen  $n$ -Alkanen hin ab. Analog zu den bereits erläuterten Gruppen, ist das  $n$ - $C_{33}$ -Alkan erneut etwas stärker als das  $n$ - $C_{32}$ -Alkan nachweisbar.

### **Forschungsbohrung Paffrather Mulde**

In dem hier untersuchten Profil ist eine Unterteilung in zwei Gruppen möglich. Darüber hinaus weisen zwei Proben dieser Serie keine Gemeinsamkeiten mit den Proben der Gruppe I und II auf und werden separat erläutert.

- *Gruppe I*: Maximum bei  $n$ - $C_{15}$

Die Proben E49858, -863, -869, -876, -881, -884 und -905 sind durch die leichte Dominanz des  $n$ -C<sub>15</sub>-Alkans charakterisiert. Bei einigen Proben (E49858, -863, -876) tritt zwischen dem  $n$ -C<sub>15</sub> und  $n$ -C<sub>16</sub>-Alkan ein erheblicher Sprung in der Konzentration nach oben auf. In E49869 sowie -876 ist die Konzentration des  $n$ -C<sub>17</sub>-Alkan gegenüber dem  $n$ -C<sub>16</sub>-Alkan leicht erhöht. Daneben ist für die restlichen Proben dieser Gruppe ab dem  $n$ -C<sub>15</sub>-Alkan ein kontinuierliches Konzentrationsgefälle zu verzeichnen.

- *Gruppe II*: Maximum im Bereich unter  $n$ -C<sub>15</sub>

Zu dieser Gruppe gehören die Proben E49860, -866, -874, -899, -902 und -908. Der Konzentrationssprung zwischen  $n$ -C<sub>15</sub> und  $n$ -C<sub>16</sub> ist ähnlich jenem der ersten Gruppe (s. dort). Allgemein beginnt der Konzentrationsabfall der Alkane bereits im kurzkettigen Bereich. Die Verteilungsmuster zeigen insgesamt keine Dominanz geradzahlgiger oder ungeradzahlgiger  $n$ -Alkane.

Die bereits erwähnten nicht eingruppierbaren Proben E49871 und -889 zeichnen sich durch völlig davon verschiedene Verteilungsmuster aus. Auffallend bei Probe E49871 ist die Dominanz im mittleren  $n$ -Alkan-Bereich ( $n$ -C<sub>19</sub> bis  $n$ -C<sub>21</sub>). Bis zu diesem Punkt nehmen die Konzentrationen der Alkane stetig zu. Im weiteren Verlauf liegt keine Dominanz bestimmter  $n$ -Alkane vor. Ein erheblicher Konzentrationssprung nach unten tritt zwischen dem  $n$ -C<sub>18</sub> und  $n$ -C<sub>19</sub>-Alkan auf. Ähnliche Gehalte in der Konzentration sind ausschliesslich beim  $n$ -C<sub>17</sub> und  $n$ -C<sub>18</sub>-Peak erkennbar. Gleiches gilt für die Probe E49889, deren Alkandominanz genau in diesem Bereich liegt. Ein Konzentrationssprung ist zwischen dem  $n$ -C<sub>15</sub> und  $n$ -C<sub>17</sub>-Peak im Bereich des C<sub>16</sub>  $n$ -Alkans registrierbar. Ab dem  $n$ -C<sub>18</sub>-Alkan sind die Peaks mit geringerer Höhe und ohne Vorherrschaft einzelner  $n$ -Alkane ausgeprägt.

### 3.3.2 Pristan-Phytan-Verhältnis

Das Verhältnis von Pristan und Phytan wird durch die Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse (ISO) ausgedrückt. Bei der Auswertung stehen die Parameter ISO 1 bis ISO 3 zur Verfügung.

Das Isoprenoid-Verhältnis ISO 1 Pristan zum  $n$ -C<sub>17</sub>-Alkan ist bei der Bohrung Büdesheimer Bach mit Werten im Bereich 0,75...2,70 nahezu doppelt so hoch, wie jenes der Bohrung Paffrather Mulde (0,43...1,57). Das arithmetische Mittel liegt bei 1,87 (Büdesheimer Bach) bzw. 0,80 (Paffrather Mulde).

Gleiches gilt für das Verhältnis Phytan zum  $n$ -C<sub>18</sub>-Alkan. Die Bohrung Büdesheimer Bach weist Verhältnisse im Bereich 0,49...1,55; die Bohrung Paffrat-

her Mulde im Bereich 0,19...0,70 auf. Die Mittelwerte liegen bei 0,96 (Bohrung Budesheimer Bach) und 0,41 (Bohrung Paffrather Mulde).

Für das Verhältnis der Isoprenoide Pristan zu Phytan ergeben sich für beide Bohrprofile annähernd identische Daten. Die Werte variieren für Profil Budesheimer Bach zwischen 1,53 und 3,24 für Profil Paffrather Mulde zwischen 1,88 und 3,06. Ebenso liegen die Mittelwerte mit 2,46 (Bohrung Budesheimer Bach) und 2,24 (Bohrung Paffrather Mulde) nahe beieinander.

Eine Übersicht der Verhältnisse Pristan zu Phytan gibt Tabelle 3.4. Einzeldaten siehe Anlage C.

|                         |               | ISO 1 | ISO 2 | ISO 3 |
|-------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| <b>Budesheimer Bach</b> | Min           | 0,75  | 0,49  | 1,53  |
|                         | Max           | 2,70  | 1,55  | 3,24  |
|                         | arith. Mittel | 1,87  | 0,96  | 2,48  |
| <b>Paffrather Mulde</b> | Min           | 0,43  | 0,19  | 1,88  |
|                         | Max           | 1,57  | 0,70  | 3,06  |
|                         | arith. Mittel | 0,80  | 0,41  | 2,24  |

Tabelle 3.4: Isoprenoidverhältnisse; Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde

Die Tiefenvariabilität der Verhältnisparameter zeigen Abbildungen 3.4 und 3.5. Auffällig für die Bohrung Budesheimer Bach (Abbildung 3.4) sind die übereinstimmenden Trendverläufe der Parameter ISO 1 und ISO 2. Im hangenden Abschnitt weichen hingegen die Spitzenwerte des ISO 3 von eben beschriebenen Parametern ab. Erst im Liegenden, ab etwa 130m Tiefe laufen sämtliche Kurven konform.

Die Parameter ISO 1 und ISO 2 verlaufen in den Proben der Bohrung Paffrather Mulde analog zur Bohrung Budesheimer Bach weitgehend synchron. Besonders auffällig sind Spitzenwerte in den Tiefenbereichen 370m und 430m. Im Gegensatz zur bereits erläuterten Bohrung tritt in keinem Tiefenbereich eine Übereinstimmung der Parameter ISO1 und ISO 2 mit dem ISO-Wert 3 auf.

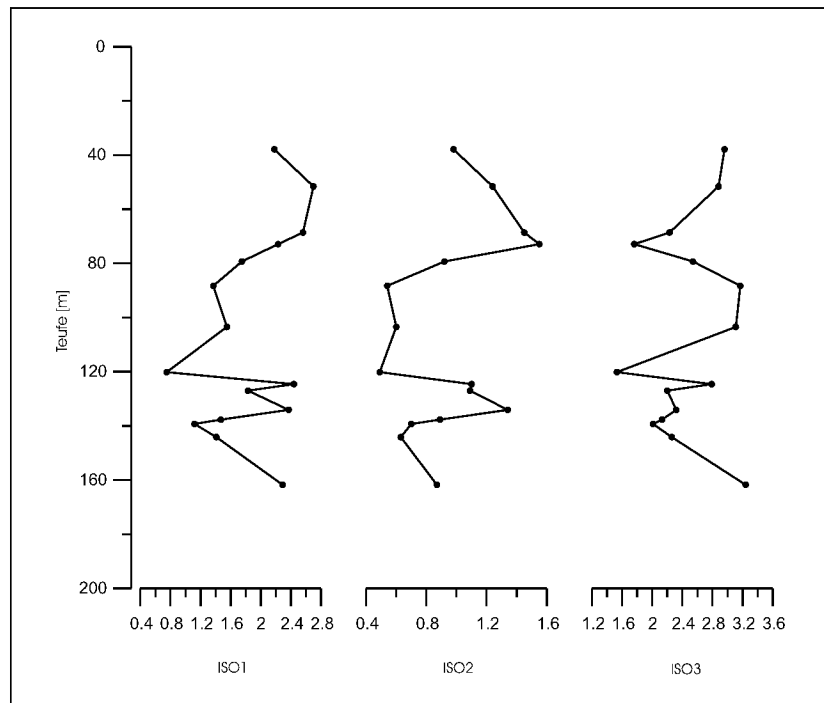


Abbildung 3.4: Isoprenoidverhältnisse; Bohrung Büdesheimer Bach

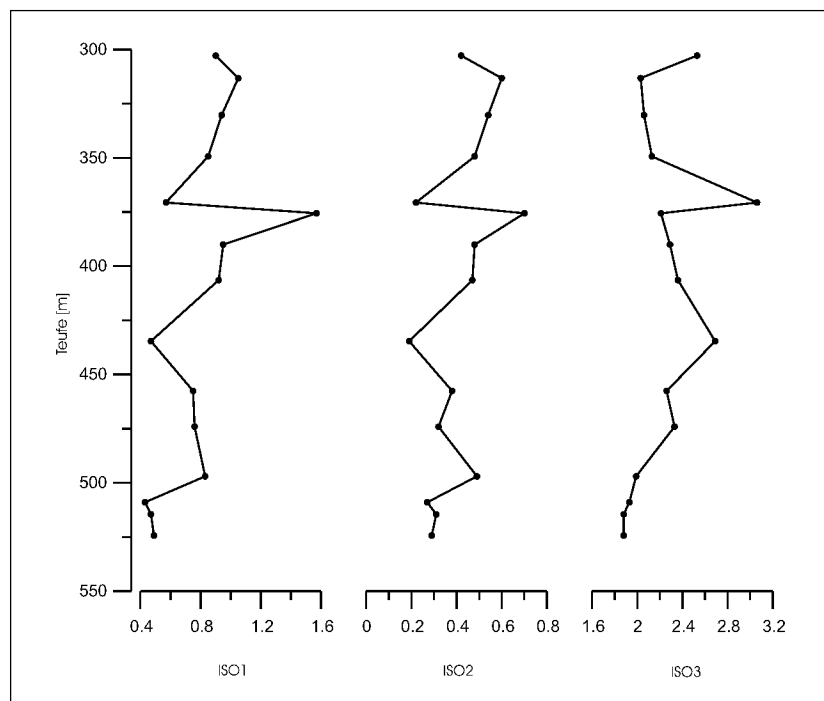


Abbildung 3.5: Isoprenoidverhältnisse; Bohrung Paffrather Mulde

### 3.3.3 „Carbon Preference Index” (CPI)

Die statistischen Daten der einzelnen CPIs sind für die Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde in Tabelle 3.5 aufgeführt.

Bei CPI 1 (verändert nach (Bray and E.D., 1961)) liegt das arithmetische Mittel für die Bohrung Büdesheimer Bach bei 2,28 (Wertebereich zwischen 2,01...3,10). In den Proben der Bohrung Paffrather Mulde wurden mit Ergebnissen zwischen 0,95...1,07 und einem Mittelwert von 1,02 deutlich kleinere Werte ermittelt.

Ähnliche Unterschiede finden sich beim CPI 2. Bohrung Büdesheimer Bach weist Werte zwischen 1,03...1,76 mit einem Mittelwert von 1,22 auf. Für die Bohrung Paffrather Mulde liegen die Ergebnisse mit 0,86...1,02 (Mittelwert 0,96) deutlich niedriger.

Für den LHCPI gelten Mittelwerte von 4,83 (Bohrung Büdesheimer Bach) sowie 4,60 (Bohrung Paffrather Mulde). Der Ergebnisbereich der Bohrung Büdesheimer Bach variiert mit Werten zwischen 1,97...11,77 deutlich stärker als jener der Bohrung Paffrather Mulde mit Werten zwischen 2,16...8,09.

|                         |               | CPI 1 | CPI 2 | LHCPI |
|-------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| <b>Büdesheimer Bach</b> | Min           | 2,01  | 1,03  | 1,97  |
|                         | Max           | 3,10  | 1,76  | 11,77 |
|                         | arith. Mittel | 2,28  | 1,22  | 4,83  |
| <b>Paffrather Mulde</b> | Min           | 0,95  | 0,86  | 2,16  |
|                         | Max           | 1,07  | 1,02  | 8,09  |
|                         | arith. Mittel | 1,02  | 0,96  | 4,60  |

Tabelle 3.5: Carbon Preference Indices; der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde

Die CPIs der Bohrung Büdesheimer Bach (Abbildung 3.6) variieren im Hangenden nur in geringem Mass. Erst bei etwa 110m Teufe sind verstärkt Spitzenwerte erkennbar. Der Kurvenverlauf des CPI ist insgesamt sehr stark variierend und weist keinen einheitlichen Trend auf. Beide Parameter sind nahezu konform zueinander. Auffällig ist ausserdem, dass der Kurvenverlauf des LHCPI in keiner Weise mit den CPIs parallelisierbar ist.

Mit geringen Unterschieden laufen CPI 1 und CPI 2 der Bohrung Paffrather Mulde (Abbildung 3.7) nahezu konform. Die Kurven variieren gleichbleibend über die gesamte Teufe. In Analogie zu Bohrung Büdesheimer Bach ist kein Zusammen-

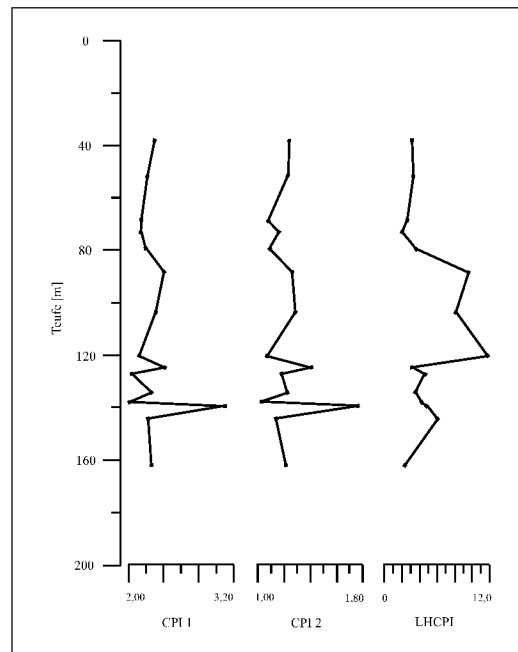


Abbildung 3.6: CPI 1, CPI 2 und LHCPI; Bohrung Budesheimer Bach

hang zwischen CPI und LHCPI erkennbar. Der Grund dafür ist, dass die CPI-Werte eher reifeabhängig sind und der LHCPI-Wert eher Änderungen in der Art des organischen Materials widerspiegelt.

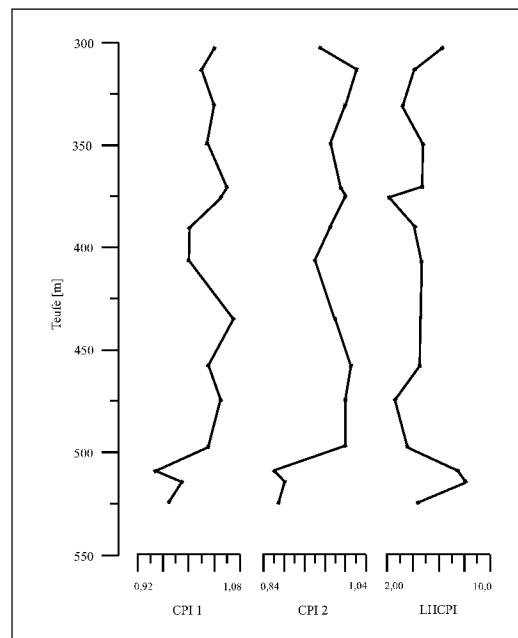


Abbildung 3.7: CPI 1, CPI 2 und LHCPI; Bohrung Paffrather Mulde

# Kapitel 4

## Diskussion

### 4.1 Vergleich der Bohrungen hinsichtlich Menge und Qualität des organischen Materials

In Abbildungen 4.1, 4.2, 4.3 und 4.4 werden die Bohrprofile Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde hinsichtlich TOC-Gehalt, S1 und S2 sowie  $T_{max}$  zum besseren Vergleich der Parameter gegenübergestellt. Die Darstellung ist nicht als Korrelation anzusehen, da Angaben zur Stratigraphie fehlen. Sie sollen vielmehr die Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Kurvenverlauf verdeutlichen. Die Korrelation der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde wird später in Kapitel 4.1.4 Abbildung 4.8 dargestellt.

Auf die Darstellung des HI-Parameters ist verzichtbar, da es sich um einen berechneten Wert aus TOC und S2 handelt. Dadurch sind konforme Trendverläufe in den Kurven zu erwarten.

#### 4.1.1 Organischer Kohlenstoff

Die Darstellung der TOC-Werte für die Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde zeigen grosse Übereinstimmung (Abbildung 4.1). Es existieren zwei Bereiche mit höheren TOC-Gehalten bis zu 6%. Diese liegen im Profil Büdesheimer Bach bei etwa 70m und 130m, bei der Forschungsbohrung Paffrather Mulde bei circa 320m und 510m. Neben den zwei absoluten Maxima für die Bohrung Paffrather Mulde in den oben aufgeführten Teufenbereichen, liegen noch mehrere kleinere lokal begrenzte Spitzenwerte vor. Daraus ist ersichtlich, dass die Gehalte nicht direkt bis zum Erreichen der absoluten Maximalwerte ansteigen und anschliessend wieder kontinuierlich abfallen, sondern dass mehrere Variabilitätsbereiche nachgewiesen

werden konnten. Das Profil Knoppenbissen weist ein völlig anderes Verteilungsmuster auf. Es sind keine Extrema in den TOC-Gehalten erkennbar. Leicht erhöhte TOC-Werte lassen sich lediglich bei etwa 25m und 45m Teufe feststellen.

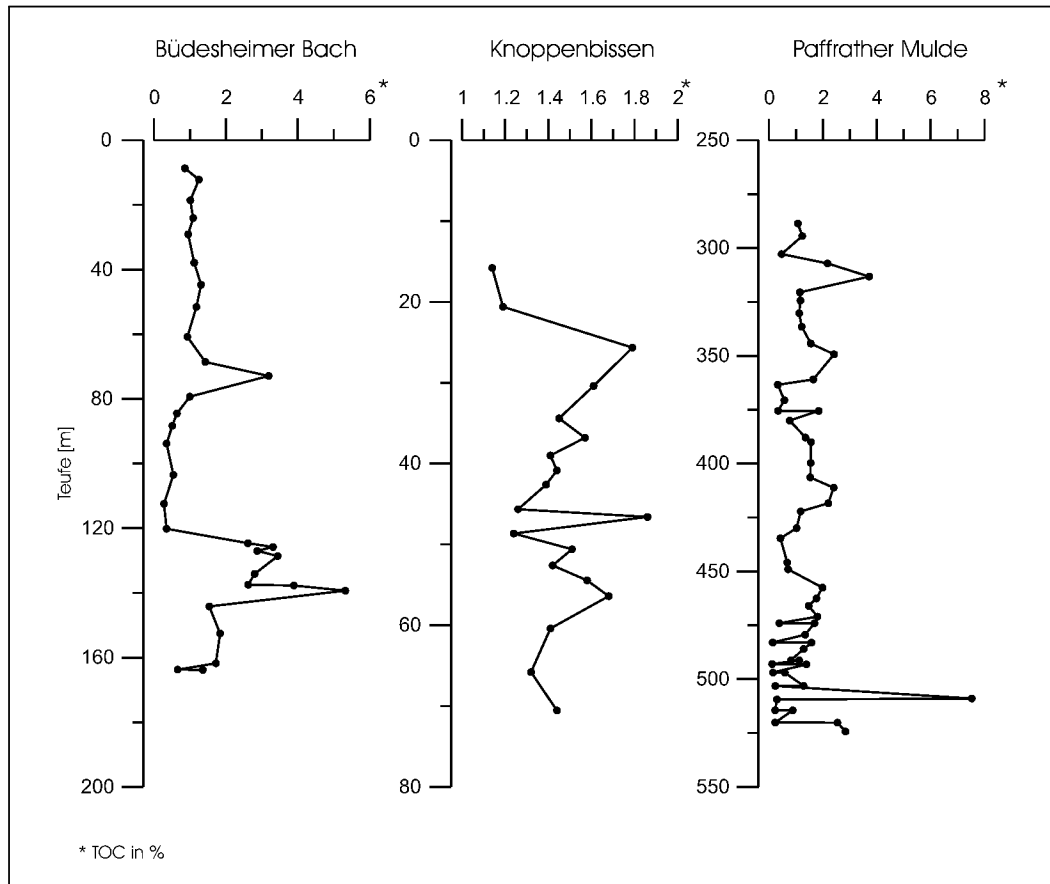


Abbildung 4.1: Gegenüberstellung TOC; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde

#### 4.1.2 Volatile Kohlenwasserstoffe und Pyrolyseausbeute

Die volatilen Kohlenwasserstoffe, die in freiem oder adsorbiertem Zustand im Gestein vorhanden sind, zeigen in allen Teufenplots (Abbildung 4.2) ein zu bereits erwähnten TOC-Gehalten ähnliches Verteilungsmuster. Die Maxima und Minima liegen in vergleichbaren Teufenbereichen. Es treten zwischen den einzelnen Profilen die gleichen Gemeinsamkeiten und Unterschiede auf, die bereits bei der Darstellung des organischen Kohlenstoffs erläutert wurden. Die Intensität der Peaks ist bei den Profilen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde in etwa gleich.

Die Konzentrationen der volatilen Kohlenwasserstoffe der Bohrung Knoppenbissen erreicht im Vergleich hierzu, nur etwa die Hälfte dieser Grössenordnung.

Das bereits bei den TOC-Gehalten beschriebene Maximum bei 45m Teufe ist in der Darstellung der S1-Peaks ebenfalls deutlich ausgeprägt. Im Gegensatz dazu ist das relative Maximum bei etwa 25m weniger intensiv. Der Grund für den übereinstimmenden Kurvenverlauf liegt darin, dass höhere TOC-Gehalte im Normalfall (ohne Beeinflussung von beispielsweise Imprägnationen) höhere S1-Signale hervorrufen.

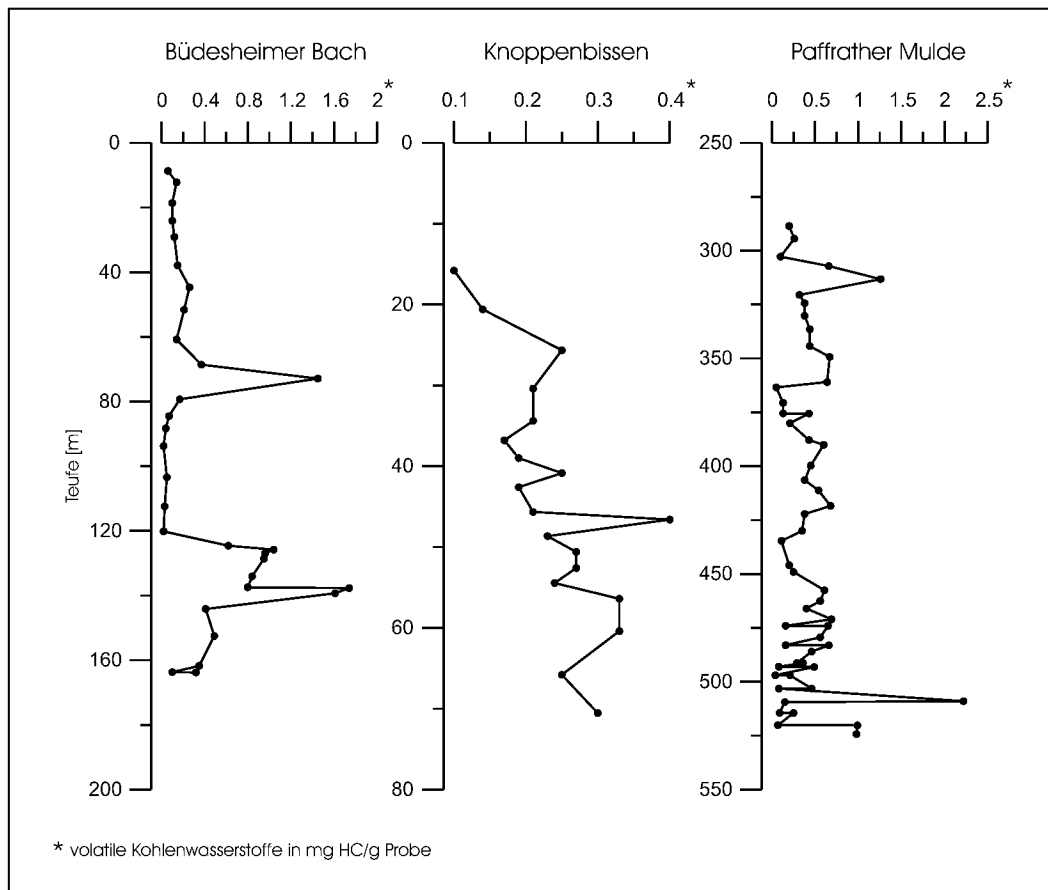


Abbildung 4.2: Gegenüberstellung volatile Kohlenwasserstoffe; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde

Die Pyrolyseausbeute, die während der Rock-Eval Pyrolyse durch thermische Degradation des organischen Materials freigesetzt werden, sind in der Abbildung 4.3 dargestellt. Auch hier sind die generellen Verteilungsmuster der drei Profile mit den Parametern organischer Kohlenstoff und volatile Kohlenwasserstoffe vergleichbar. Bei der Bohrung Büdesheimer Bach sind wieder Maxima bei 70 und 130m erkennbar. Zwischen diesen beiden Punkten liegt ein Bereich sehr geringer Konzentration (<5 mg HC/g Probe). Besonders der Bereich um 120 und 145m ist durch hohe Pyrolyseausbeuten gekennzeichnet.

Analog hierzu lassen sich bei 25 und 45m Teufe im Profil Knoppenbissen zwei Maxima feststellen. Auch in diesem Plot sind keine signifikanten Variabilitäten erkennbar. Das Verteilungsmuster des Profils Paffrather Mulde ist hauptsächlich durch das untere Maximum charakterisiert. Bei etwa 510m wird die ausserordentlich hohe Konzentration von 33,22 mg HC/g Probe erreicht. Bei einer Teufe von ca. 320m liegt hingegen nur etwa die Hälfte dieser Konzentration vor. Sämtliche anderen Werte streuen in einem Bereich von 0,06 bis etwa 6 mg HC/g Probe.

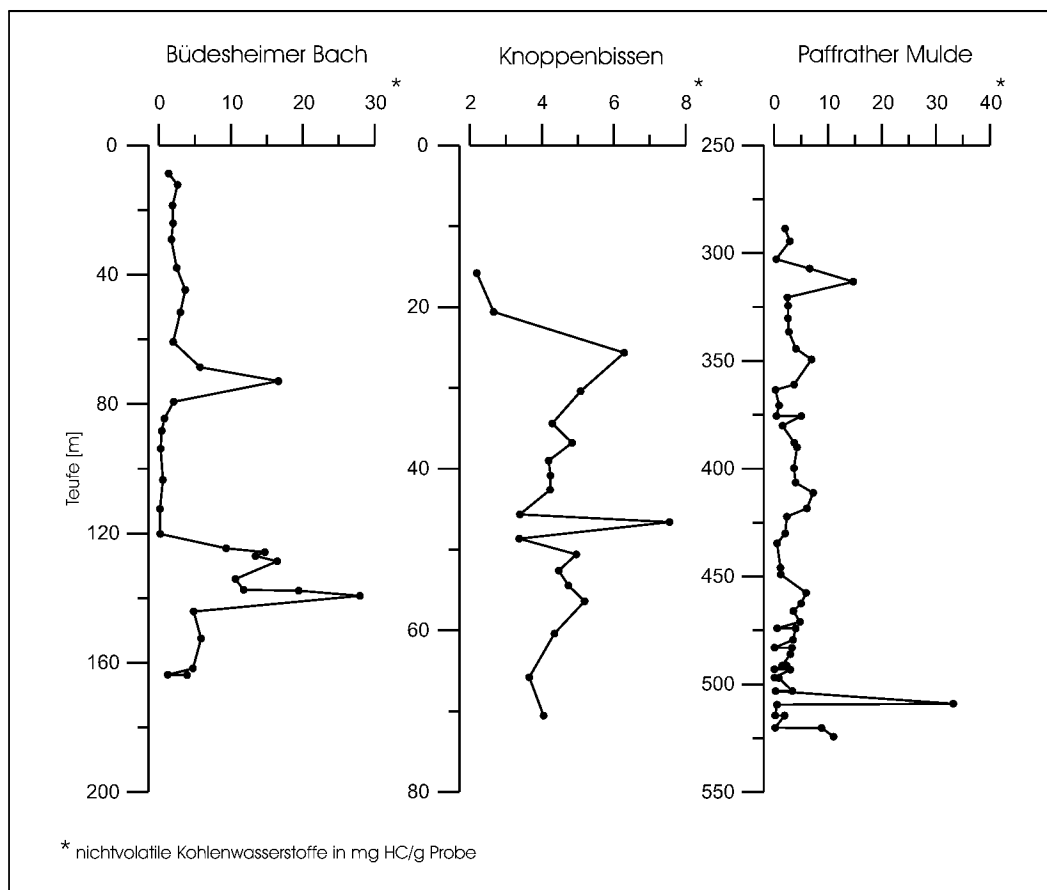


Abbildung 4.3: Gegenüberstellung der Pyrolyseausbeute; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde

#### 4.1.3 Reife des organischen Materials

Für die drei Profile wurden nahezu identische reifeäquivalente  $T_{max}$ -Werte ermittelt (Abbildung 4.4). Sie liegen im Bereich von 421...439°C. In allen drei Profilen gibt es wenige Proben, deren  $T_{max}$ -Werte relativ stark vom Mittelwert abweichen. Für die Bohrung Büdesheimer Bach liegen diese in einem Teufenbereich von 125 bis 140m. Bei der Bohrung Knoppenbissen weicht lediglich eine Probe (ca. 40m)

vom Durchschnittswert ab. Ein deutlicher Ausreisser ist in 520m Teufe beim Profil Paffrather Mulde nachgewiesen. Nur hier korreliert  $T_{max}$  mit dem verstärkten Auftreten der volatilen Kohlenwasserstoffe bzw. der Pyrolyseausbeute. Für die Variationen in den  $T_{max}$ -Daten lassen sich keine Übereinstimmungen mit den bereits erläuterten Parametern feststellen.

Geringe Unterschiede in den  $T_{max}$ -Werten zwischen den einzelnen Bohrprofilen sind dennoch nachweisbar. So liegt der Mittelwert der Bohrung Büdesheimer Bach bei  $431^{\circ}\text{C}$  und der Bohrungen Knoppenbissen und Paffrather Mulde bei  $434$  bzw.  $435^{\circ}\text{C}$ . Das als am wenigsten reif charakterisierbare Material ist somit in der Bohrung Büdesheimer Bach anzutreffen.

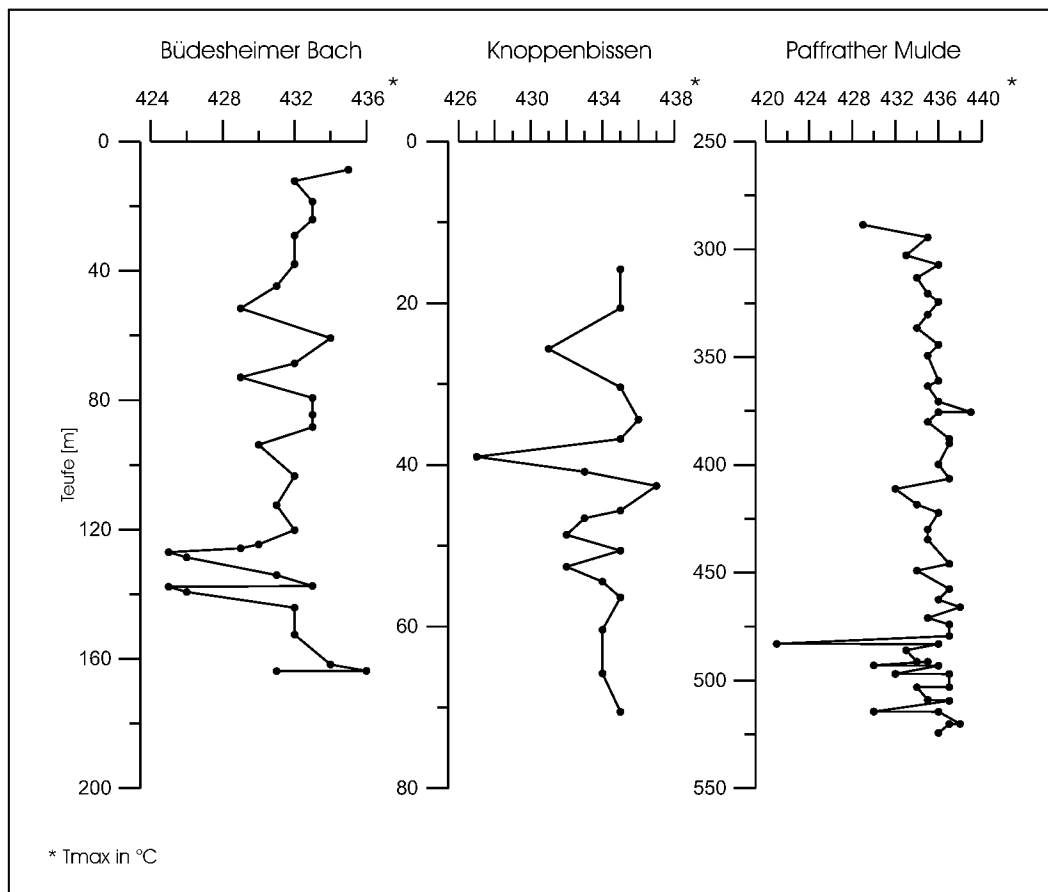


Abbildung 4.4: Gegenüberstellung  $T_{max}$ ; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde

Mit Hilfe der Werte der Pyrolyseausbeute (S2) sowie jenen des organischen Kohlenstoffs lässt sich ein weiterer Parameter zur Charakterisierung des organischen Materials ermitteln. Es handelt sich dabei um den Wasserstoffindex HI, der sich wie folgt berechnen lässt:

$$HI = \frac{100 * S2}{TOC} \quad (4.1)$$

Ein Vergleich des Wasserstoffindex verschiedener Proben ist nur dann sinnvoll, wenn das Material, wie in diesen Probenserien des Rheinischen Schiefergebirges, sich durch eine ähnliche Reife auszeichnet (vgl. Abbildung 4.4).

Aus den Teufenplots der HI-Werte für das **Profil Büdesheimer Bach** sind zwei Maxima ersichtlich. Diese liegen bei etwa 70 sowie 130m. Die Einzelwerte bewegen sich zwischen 51...526 mg HC/g Probe. Der Mittelwert liegt bei 272 mg HC/g Probe.

Das **Profil Knoppenbissen** ist durch relativ gleichmässige HI-Werte charakterisiert. Es zeichnen sich keine deutlichen Extrema ab. Ausschliesslich bei etwa 25m Teufe lässt sich ein leichter Anstieg des HI feststellen. Die ermittelten Werte variieren in geringem Masse um das arithmetische Mittel von 298 mg HC/g Probe, wobei der Minimalwert des Wasserstoffindex bei 192 mg HC/g Probe und der Maximalwert bei 407 mg HC/g Probe liegt.

Die **Forschungsbohrung Paffrather Mulde** ist ähnlich wie das Profil Büdesheimer Bach durch zwei Maxima gekennzeichnet. Diese liegen bei etwa 320 und 510 Metern und erreichen bis zu 441 mg HC/g Probe. Das Minimum liegt bei 50 mg HC/g Probe. Im Mittel steht ein HI-Wert von 216 mg HC/g Probe. Darüber hinaus weisen beide Plots der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde keine einheitlich gerichteten Tendenzen der Parameterentwicklung auf, sondern zeigen verschiedene Variabilitätsbereiche.

#### 4.1.4 Organischer Kohlenstoff und pyrolysierbarer Anteil (S2)

In Abbildung 4.5, 4.6, 4.7 sind zur besseren Veranschaulichung von Gemeinsamkeiten und Unterschieden einzelne Parameter in Teufenplots dargestellt. Besonders aussagekräftig erscheinen dafür die TOC-Daten und der S2-Wert aus der Rock-Eval-Analyse.

**Profil Büdesheimer Bach** Die in Abbildung 4.5 dargestellten Plots ermöglichen den Vergleich von TOC-Gehalt, S2 und  $\delta^{13}C$ -Daten<sup>1</sup>.

Die Kurven für TOC, S2 und  $\delta^{13}C$  zeigen ein sehr ähnliches Verteilungsmuster. Maxima und Minima sind bei allen drei Kurven in den gleichen Teufenbereichen anzutreffen. Zwischen der TOC- und S2-Kurve gibt es

---

<sup>1</sup>Analytik ausgeführt durch Joachimski, Universität Erlangen; 2000

nur geringe Differenzen. So reagiert die TOC-Kurve minimal empfindlicher auf Veränderungen, was im oberen und mittleren Bereich bei 0...50 sowie 80...120m erkennbar ist.

Bei der Darstellung der Pyrolyseausbeute sind in diesen Teufenbereichen geringe Ausschläge im Kurvenverlauf erkennbar, während für den organischen Kohlenstoff stärkere Schwankungen zu verzeichnen sind. Die graphische Darstellung der  $\delta^{13}C$ -Werte zeigt ein ähnliches Verteilungsmuster. Deutlich sind die positiven und negativen Spitzenwerte der  $\delta^{13}C$ -Werte mit den Maxima und Minima der TOC- und S2-Daten korrelierbar. Dabei ist zu beachten, dass die Probendichte bei den von Joachimski (Erlangen) gemessenen Daten wesentlich höher ist, als bei den Proben, die zur Bestimmung von TOC und HI herangezogen wurden. Dadurch ist eine hochauflösendere und differenziertere Darstellung möglich, was wiederum die zahlreichen kleinen Schwankungen im Bereich von 0,5...1‰V-PDB<sup>2</sup> erklärt.

Der Kurventrend ist mit den anderen Werten korrelierbar. Kleine Unterschiede lassen sich im mittleren Teufenbereich feststellen. Im Bereich von ca. 80m ist der Spitzenwert in der  $\delta^{13}C$ -Kurve deutlich intensiver als TOC und S2 ausgeprägt. Die Einzeldaten der von Joachimski gemessenen Isotope befinden sich in Anlage H.

**Profil Knoppenbissen** Die Verteilungsmuster der TOC- und S2-Kurven sind in allen Teufenbereichen gleich und verlaufen nahezu synchron zueinander.

Die Kurven erscheinen grobzackig, was auf die geringe Auflösung infolge ebenfalls geringer Probendichte zurückzuführen ist. Deutliche Maxima befinden sich bei ca. 25 und 45m Teufe (Abbildung 4.6).

Für dieses Profil erfolgte keine Untersuchung hinsichtlich der  $\delta^{13}C$ -Isotope. Des weiteren liegt für die Bohrung Knoppenbissen keine exakte stratigraphische Einstufung vor. Die Gründe dafür wurden bereits diskutiert (vgl. Kapitel 2.1).

**Forschungsbohrung Paffrather Mulde** Auch bei der Forschungsbohrung Paffrather Mulde, dem dritten untersuchten Profil, laufen die Kurven der TOC-Gehalte und die S2-Daten konform. Aufgrund der hohen hier verfügbaren Probendichte sind zahlreiche kleinere Peaks erkennbar. Der Trendverlauf ist

---

<sup>2</sup>Analytik durchgeführt von Joachimski, Universität Erlangen; 2000

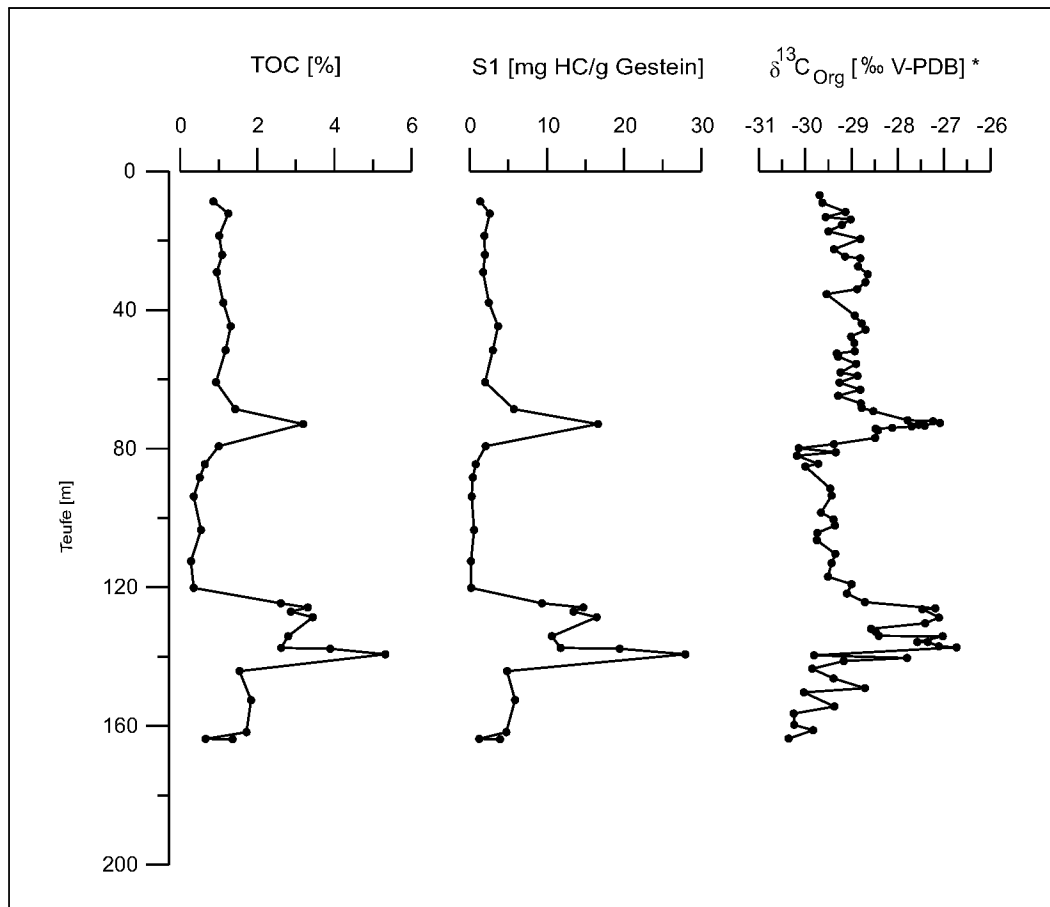


Abbildung 4.5: Menge und Qualität des organischen Materials sowie Darstellung der  $\delta^{13}\text{C}$  Daten; Bohrungen Budesheimer Bach

in allen Teufenbereichen auffallend gleich (Abbildung 4.7). Untersuchungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope liegen nicht vor.

### Korrelation der Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde

Für die beiden Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde wurde zudem noch der Versuch unternommen, die beiden Profile stratigraphisch zu korrelieren.

Eine Korrelation der untersuchten Bohrungen ist nur zwischen diesen beiden Profilen möglich, da zum einen für das Profil Knoppenbissen keine ausreichenden stratigraphischen Daten vorliegen und darüber hinaus bedingt durch starke tektonische Überprägung keine exakte Einstufung in das Oberdevon möglich ist.

Das Bohrprofil Budesheimer Bach schneidet die oberen Adorfschichten (Frasnium) und die Nehdenschichten (unteres Famennium) an und liegt somit ex-

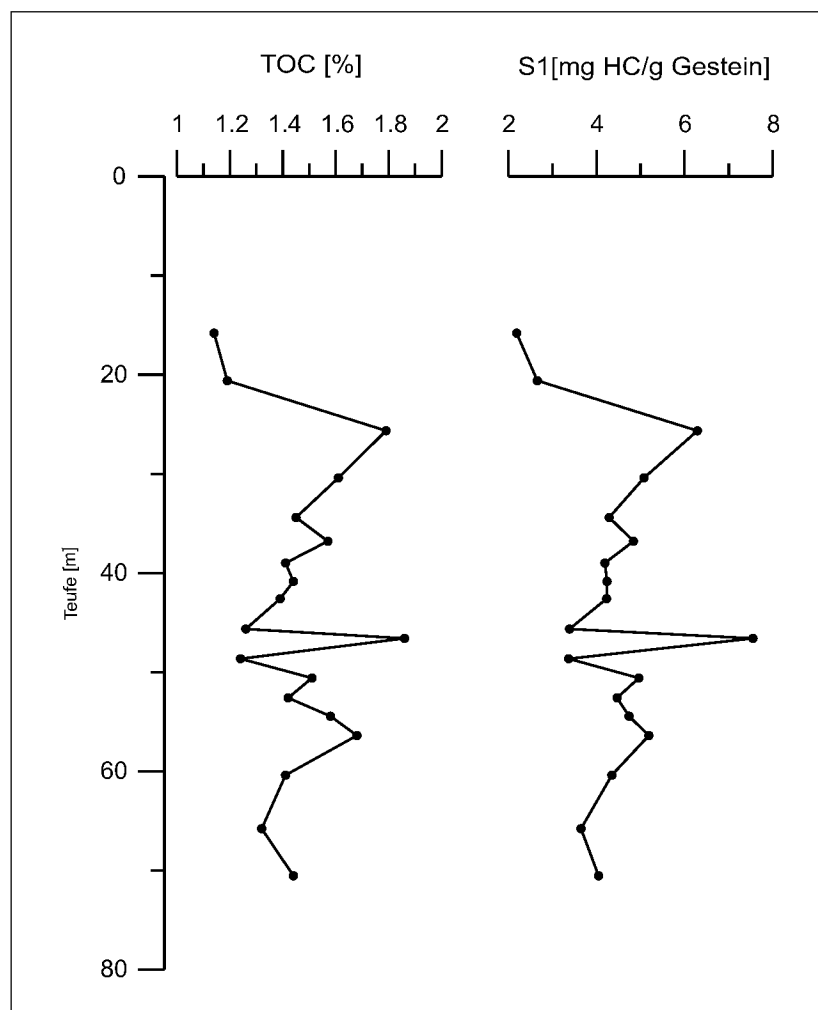


Abbildung 4.6: Menge und Qualität des organischen Materials; Bohrung Knoppenbissen

akt im Bereich der beiden Kellwasserhorizonte. Die lithofazielle Einordnung in Frasnium, Famennium sowie die detaillierten Formationsgliederungen erfolgten auf Basis palynologischer Untersuchungen des Geologischen Dienstes Nordrhein-Westfalen mit Sitz in Krefeld.

Das Bohrprofil Paffrather Mulde beinhaltet die Adorf-Stufe und entspricht somit dem Frasnium.

Eine Aussage über das gesamte Oberdevon ist nicht möglich, da die Schichten des Obersten Oberdevon (Hemberg, Dasberg und Wocklum) fehlen.

In Abbildung 4.8 sind Teufenplots der Parameter TOC und S2 für die Profile Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde in einheitlichem Masstab und bei Betrachtung der stratigraphischen Korrelation dargestellt<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Für das Profil Paffrather Mulde ist die Korrelation leider noch nicht so exakt bekannt, wie für

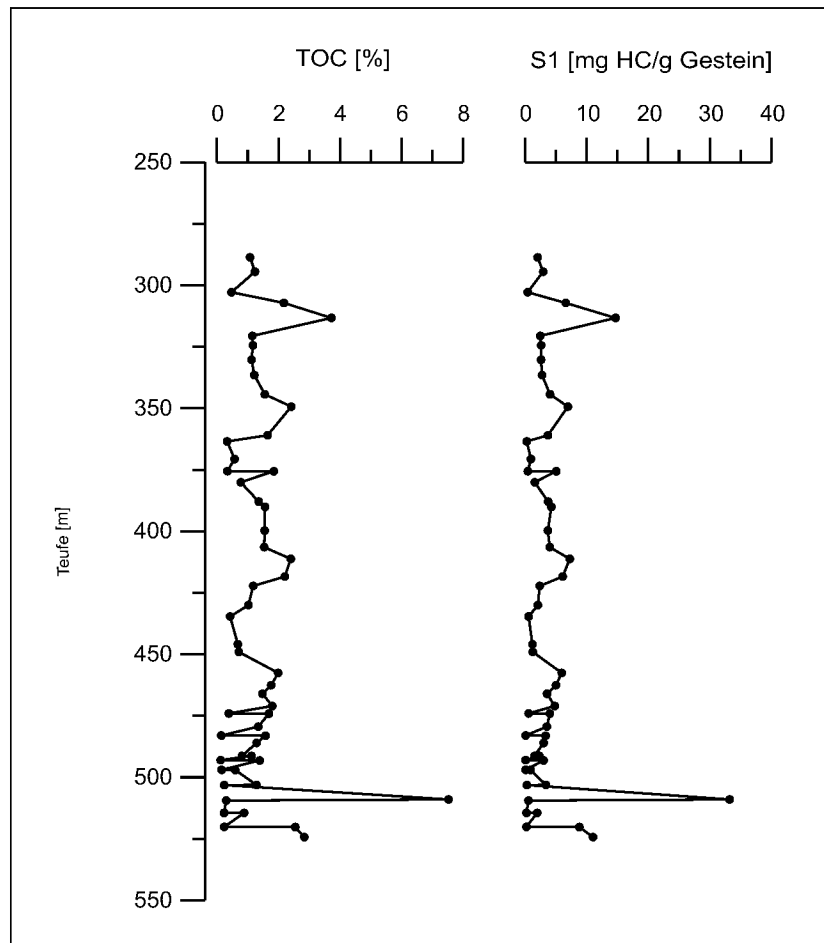


Abbildung 4.7: Menge und Qualität des organischen Materials; Bohrung Paffrather Mulde

Sichtbar wird, dass die Adorf-Stufe (Frasnium) beim Profil Paffrather Mulde mächtiger ausgebildet ist. Erklärbar ist dies durch unterschiedliche Sedimentationsbedingungen. Offensichtlich lag das Gebiet der heutigen Paffrather Mulde im Vergleich zur Prümer Mulde in einem tiefer marinen Bereich, was die erhöhte Sedimentationsrate erklären würde.

Auch nach dem Devon müssen in den beiden Untersuchungsgebieten differenzierte Bedingungen hinsichtlich Sedimentation und/oder Tektonik geherrscht haben. Dies zeigt die sehr unterschiedliche Mächtigkeit der auflagernden Schichten. Der obere Kellwasserhorizont ist in der Prümer Mulde bei einer Teufe von etwa 80m, in der Paffrather Mulde bei etwa 300m nachgewiesen.

Die deutlich sichtbaren Peaks des Profils Paffrather Mulde befinden sich

---

das Profil Büdesheimer Bach und bedarf weiterer detaillierter Untersuchungen

ähnlich wie beim Profil Büdesheimer Bach einmal weit im oberen Abschnitt des Frasnium und einmal im unteren Abschnitt.

Stratigraphische und palynologische Untersuchungen belegen, dass es sich dabei im untersuchten Profil Büdesheimer Bach eindeutig um die beiden Kellwasserhorizonte handelt.

Da sich die beiden Profile in dieser Hinsicht sehr ähneln und jeweils zwei deutlich positive Spitzenwerte in den TOC- und S<sub>2</sub>-Werten ermittelt wurden, lässt sich vermuten, dass auch im Profil Paffrather Mulde beide Kellwasserhorizonte vorliegen und eine Einstufung in das Oberdevon gerechtfertigt ist.

Damit sind die Kellwasserhorizonte in der Bohrung Paffrather Mulde in den Teufenbereichen um 313m u.R.S. (oberer Kellwasserhorizont) und um 508m u.R.S. zu erwarten. Die Grenze zwischen Frasnium und Famennium befindet sich in diesem Gebiet in einer Teufe von etwa 310m. Weiterführende Untersuchungen zur exakten palynologischen Grenze sind mittels Conodontenstratigraphie in Arbeit<sup>4</sup>.

#### 4.1.5 Typisierung des organischen Materials

Die Charakterisierung der Qualität des organischen Materials erfolgte durch die Eintragung der Ergebnisse in das von (Espitalié *et al.*, 1977) entwickelte Diagramm (Abbildung 4.9). Dabei wird der Wasserstoff-Index als Funktion der Reife ( $T_{max}$ ) aufgezeichnet. Es ist somit möglich, das organische Material der Gesteinsproben der Kerogentypeneinteilung zuzuordnen und Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der primär vorhandenen Biomasse sowie die Reife des organischen Materials zu ziehen.

Beim Kerogen handelt es sich um makromolekulares Material fossilen Ursprungs, das in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (Durand and Oudin, 1980). Es besteht hauptsächlich aus Resten von Bakterien, Phyto- oder Zooplankton sowie höheren Pflanzen. Aufgrund der verschiedenartigen Zusammensetzung und Erhaltung sowie der differenzierten Ablagerungsräume wurden unterschiedliche Kerogentypen gebildet.

Die einzelnen Kerogentypen werden wie folgt charakterisiert:

**Kerogentyp I** zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Lipidstoffen aus.

Chemisch-strukturell dominieren langkettige Aliphaten. Diese stammen ent-

---

<sup>4</sup>Hartkopf-Fröder, Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen; mündliche Mitteilung

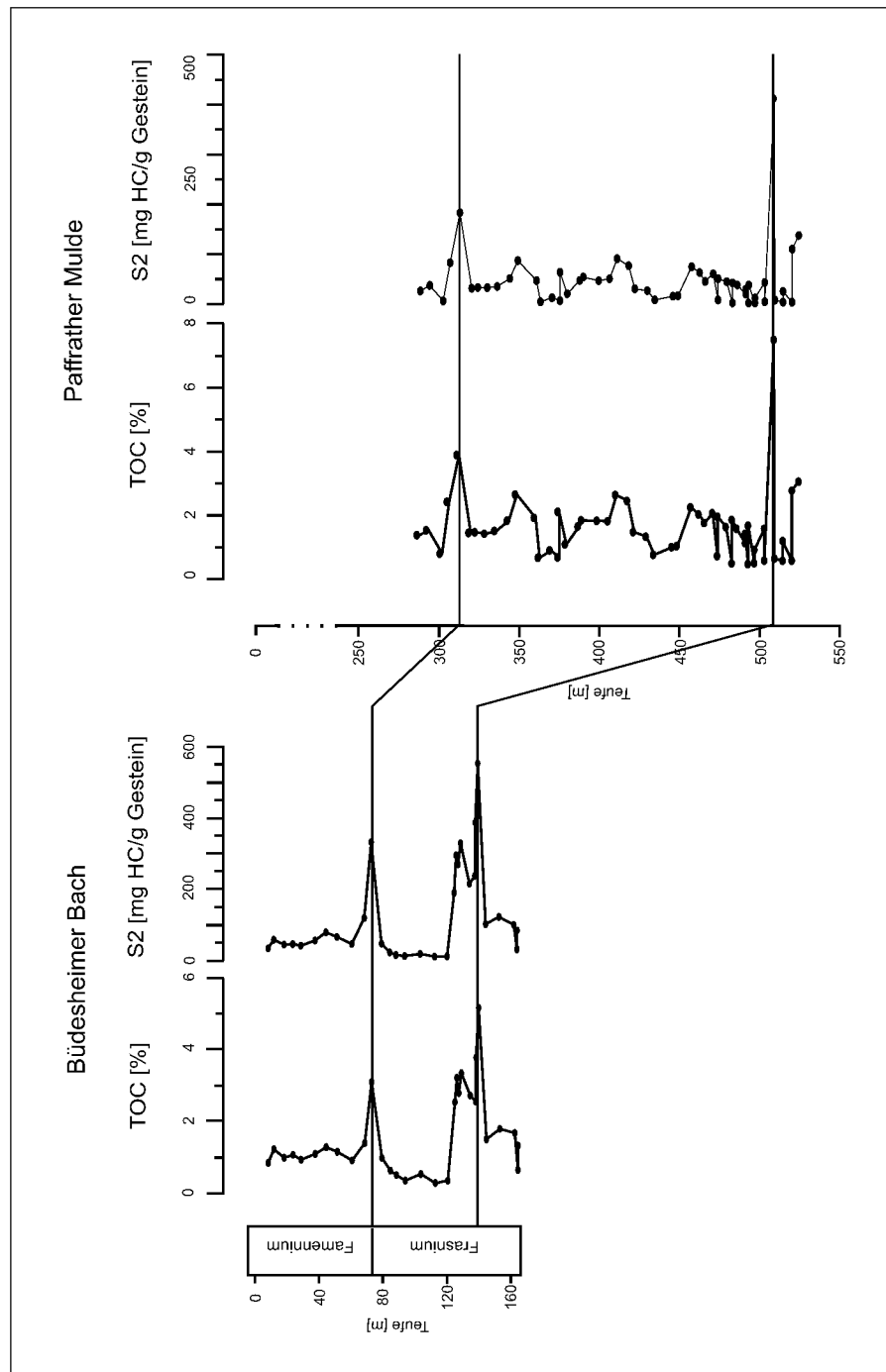


Abbildung 4.8: Korrelation der Profile Paffrather Mulde und Büdesheimer Bach bezüglich TOC und S2

weder von angereichertem, zum Teil bereits bakteriell abgebautem Algenmaterial, oder von Bakterienresten, die im Sediment bei der Wiederaufbereitung des organischen Materials gebildet werden. Der Wasserstoffanteil ist im

Verhältnis zum Kohlenstoffanteil hoch.

**Kerogentyp II** ist hauptsächlich in Sedimenten mit marinem autochthonem organischen Material anzutreffen. Es handelt sich dabei um Phyto- und Zooplankton sowie Mikroorganismen wie Bakterien, die in einer reduzierenden Umgebung mit relativ hohen Schwefelgehalten abgelagert worden sind. Das Verhältnis von Wasserstoff- zu Kohlenstoffanteil liegt zwischen Kerogentyp I und III.

**Kerogentyp III** setzt sich aus dem Material terrestrischer Pflanzen zusammen. Dieses ist entweder direkt im Sediment eingelagert, oder gelangte durch die Huminsäuren des Bodens in die Sedimente. Das Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff ist relativ niedrig.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit zur Einordnung des organischen Materials in Öl- und gasrelevante Maturationsbereiche (unreife Zone). Für die Probenreihen des Rheinischen Schiefergebirges ergab sich durch die Darstellung im  $H_I-T_{max}$ -Diagramm die Einstufung des organischen Materials in Typ II und III. Die Proben der Profile Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde sind vorrangig zum Typ II zu zählen. Nur einige wenige Proben gehören dem Typ III an. Das Material des Profils Knoppenbissen ist ausschliesslich dem Typ II zuzuordnen. Anhand der Definition der Kerogentypen durch (Durand and Oudin, 1980) (Tissot and Welte, 1984) ist darauf zu schliessen, dass grösstenteils organisches Material von Bakterien sowie Phyto- und Zooplankton (Typ II) und untergeordnet zu höheren Pflanzen zu zählendes terrestrisches Material (Typ III) in die untersuchten Oberdevonischen-Sedimente des Rheinischen Schiefergebirges eingetragen wurde (Abbildung 4.9).

Wie Abbildung 4.9 zeigt, liegen sämtliche Proben der Bohrungen in einem nahezu identischen Reifestadium. Dokumentiert ist dies durch sehr gleichmässige  $T_{max}$ -Werte (um  $430^{\circ}C$ ; vgl. Kapitel 3.1 bzw. 4.1.3).

Die Reifezonen obigen Diagramms, sind durch die Isolinien der Vitrinitreflexion bei 0,5% und 1,3% in unreife Zone, Öl-Zone und Gas-Zone unterteilt. Die Proben aus allen drei Profilen befinden sich in unmittelbarer Umgebung der Isolinie der 0,5%-Vitrinitreflexion und liegen somit im Grenzbereich zwischen unreifer Zone und Ölzone.

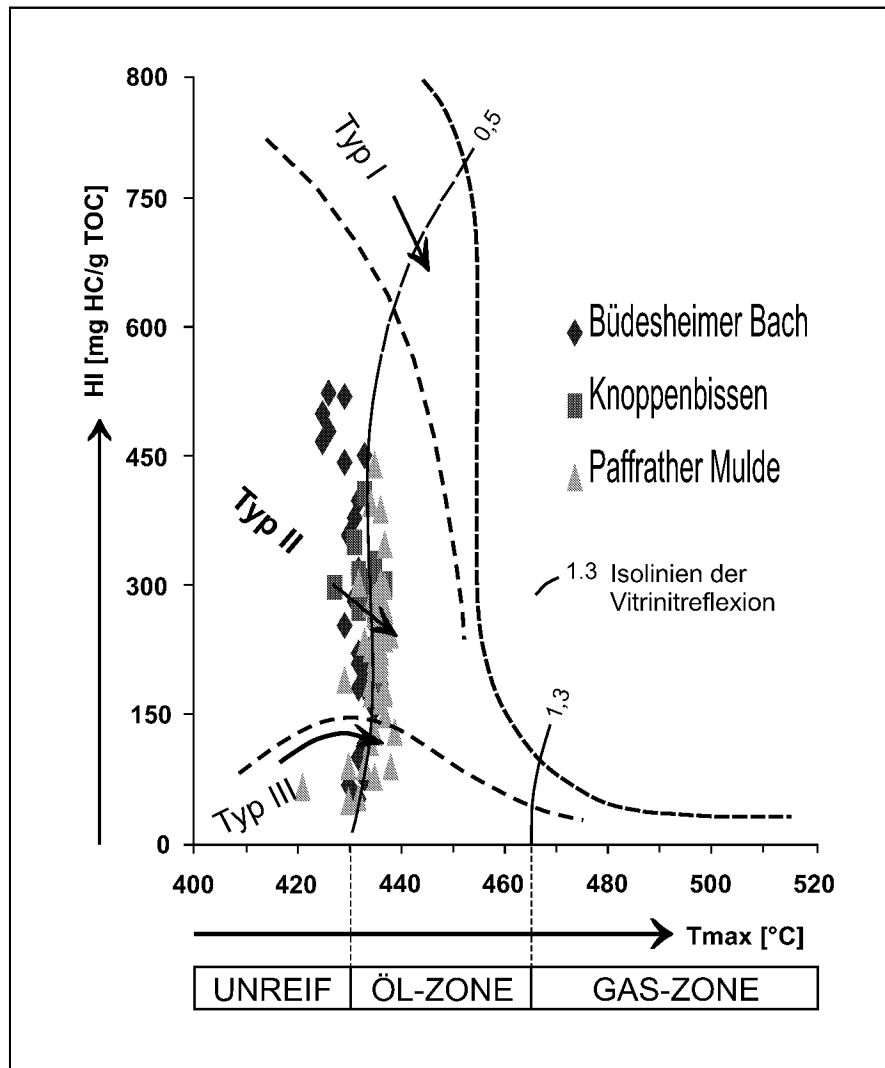


Abbildung 4.9: HI/ $T_{max}$ -Diagramm nach (Espitalié and Marquis, 1985)

## 4.2 Geochemische Charakterisierung der extrahierbaren organischen Anteile; Bohrungen Budesheimer Bach und Paffrather Mulde

### 4.2.1 Extraktmenge

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 sind die Extraktmengen pro Gramm Probe und die TOC-Werte in Teufenplots dargestellt. Ziel ist es, einen Zusammenhang zwischen diesen Parametern herauszuarbeiten. Für beide Bohrprofile sind die Aussagen identisch. Die Spitzenwerte beider Messwerte sind nahezu parallelisierbar. Ist in einer Probe viel organisches Material enthalten, sind die Extraktausbeuten ebenfalls

hoch, was erfahrungsgemäss zu erwarten ist. Deutlich sichtbar sind die Peaks bei 70 und 130m in der Bohrung Büdesheimer Bach und bei 310 und 510m in der Bohrung Paffrather Mulde. Diese Bereiche repräsentieren die Kellwasserhorizonte.

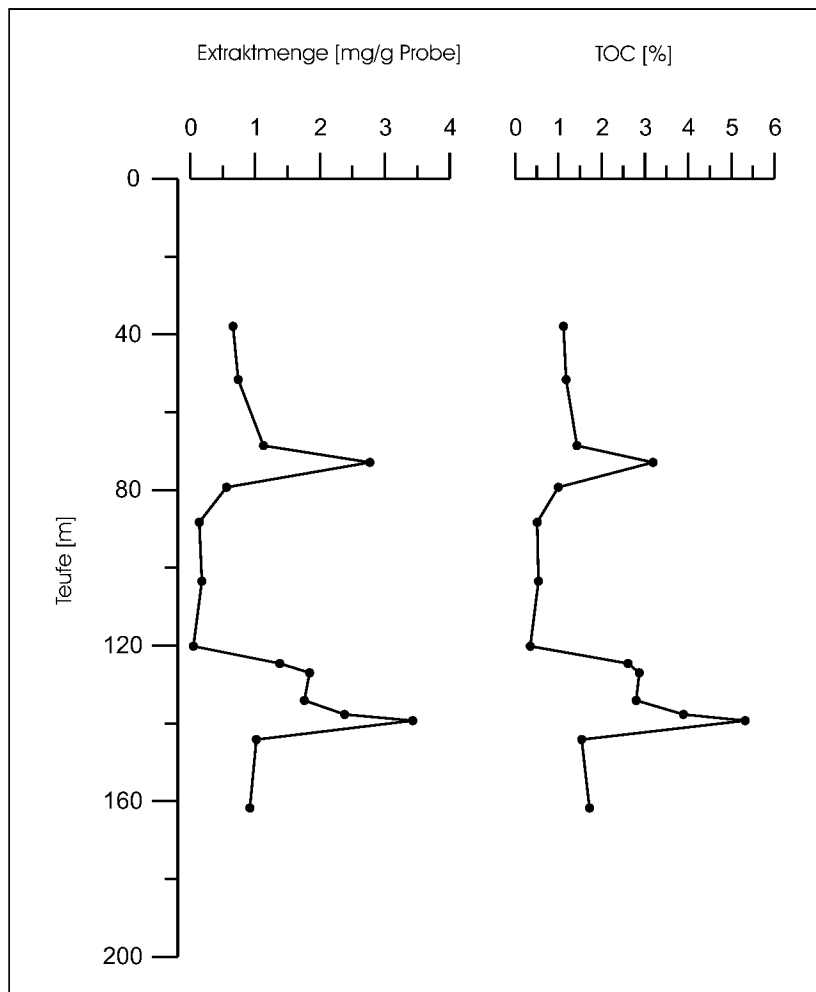


Abbildung 4.10: Verteilung Extraktmenge und TOC; Bohrung Büdesheimer Bach

#### 4.2.2 Stoffgruppenverteilung

In der Diskussion der Stoffgruppenverteilung soll das Verhältnis der einzelnen Fraktionen des löslichen organischen Materials erläutert werden. Der Anteil der Probe, der nicht trennbar ist (Asphaltenfraktion), ist durch die Wahl des Lösungsmittels bei der Extraktion beeinflussbar. In der vorliegenden Arbeit fand Dichlormethan Anwendung. Die folgenden Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen die relativen Gehalte der einzelnen Fraktionen des löslichen organischen Materials (nichttrennbarer Anteil, s. Anlage C).

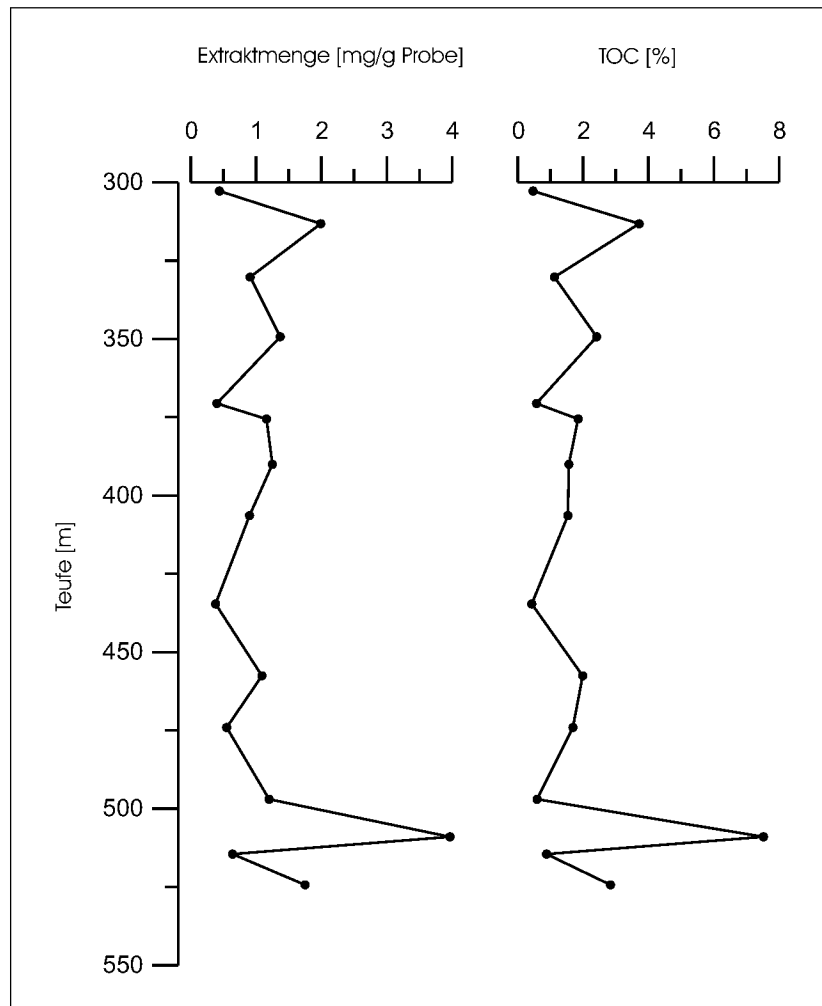


Abbildung 4.11: Verteilung Extraktmenge und TOC; Bohrung Paffrather Mulde

### Bohrung Budesheimer Bach

- *Gruppe I*: NSO > Aliphaten > Aromaten

Zu dieser Gruppe gehören die meisten der untersuchten Proben. Die Unterschiede in den Gehalten zwischen den einzelnen Stoffgruppen differieren stark. Der Anteil der NSO-Komponenten ist nahezu doppelt so gross, wie jener der Aliphaten und Aromaten. Auffällig ist deren geringer Unterschied in ihren Relativgehalten.

- *Gruppe II*: NSO > Aromaten > Aliphaten

Dieser Gruppe gehört nur eine Probe an (E49399). Der Anteil der NSO-Komponenten ist ca. zweimal so gross, wie jener der Aromaten. Diese sind gegenüber den Aromaten mit einer um etwa 10 Gew.-% höheren Konzentra-

tion vertreten. Der nicht chromatographierbare Anteil (Asphaltene) liegt im Bereich von 2 bis 52% der extrahierbaren Menge. Probe E49391 war nicht auswertbar und wird nicht mit in die Auswertung einbezogen.

Abbildung 4.12 zeigt die Stoffgruppenverteilung für die Proben der Bohrung Büdesheimer Bach.

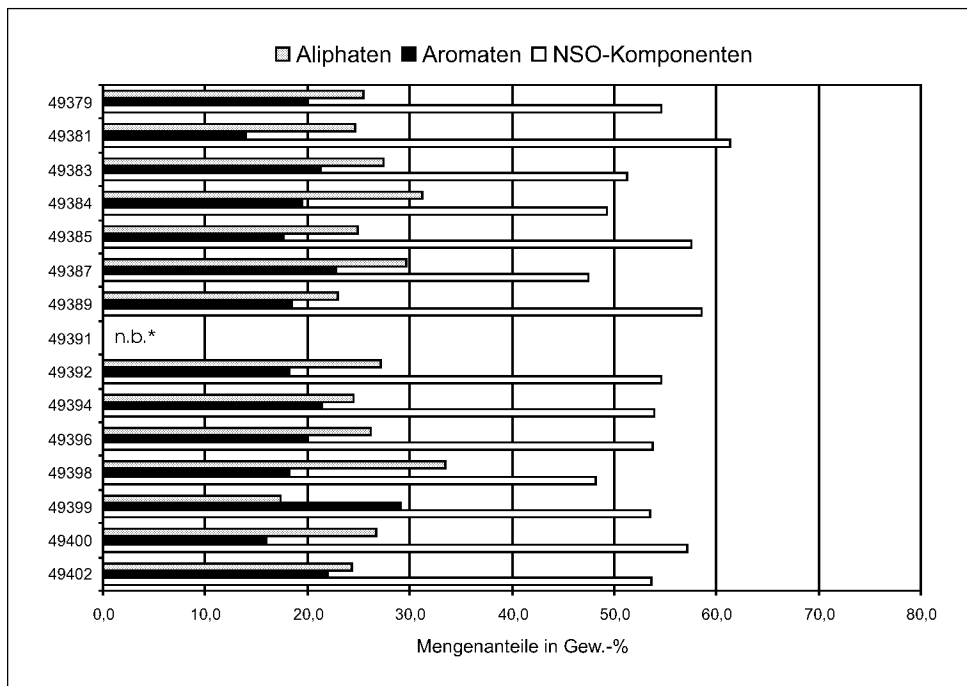


Abbildung 4.12: Zusammensetzung des löslichen organischen Materials; Bohrung Büdesheimer Bach

### Paffrather Mulde

Anhand Tabelle 3.3 ist erkennbar, dass die Ergebnisse im Vergleich zur Bohrung Büdesheimer Bach näher beieinander liegen. Den Teufenplot zeigt Abbildung 4.13.

- *Gruppe I:* NSO > Aliphaten > Aromaten

Zu dieser Gruppe gehören die Proben E49858, -863, -869, -871, -874, -876, -881, -884, -889. Die Unterschiede in den Gehalten an NSO-Komponenten, Aliphaten und Aromaten sind nicht stark ausgeprägt.

- *Gruppe II:* NSO > Aliphaten = Aromaten

Bei den Proben E49860, -866, -899, -908 sind gleiche Gehalte an Aliphaten sowie Aromaten vertreten. Die Fraktion der NSO-Komponenten überwiegt erneut.

- *Gruppe III*: NSO > Aromaten > Aliphaten

Die Probe E49902 zeichnet sich durch höhere Aromatengehalte aus. Am stärksten vertreten sind wieder die NSO-Komponenten (>50 Gew.-%). Auffällig ist, dass die Aliphatenfraktion mit nur sehr geringen Gehalten (10 bzw. 12 Gew.-%) vertreten ist. Der Gehalt der Asphaltfraktion bewegt sich zwischen 8...36%.

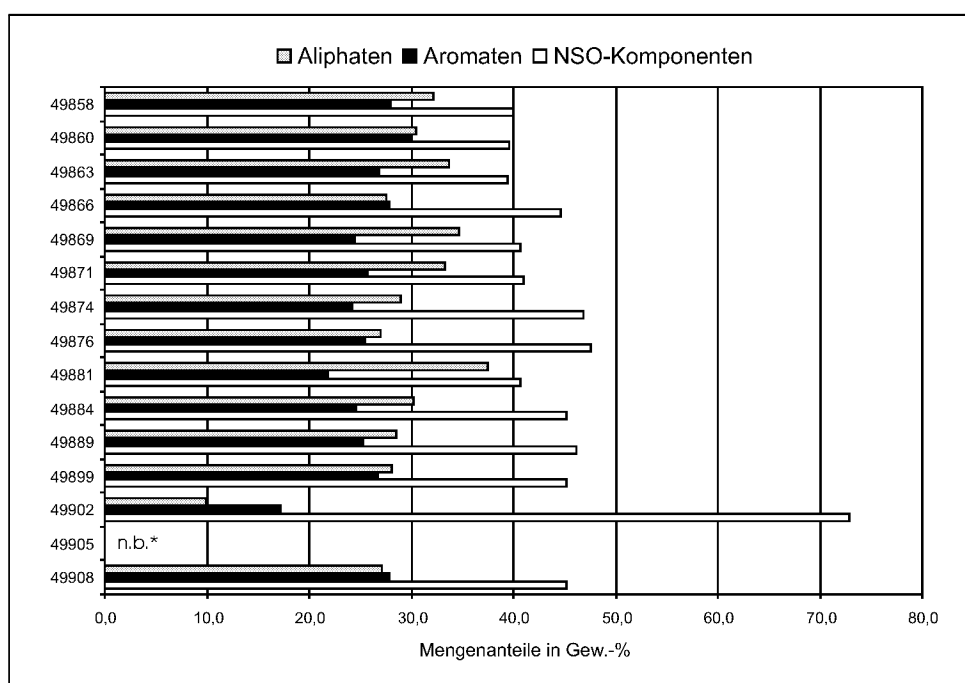


Abbildung 4.13: Zusammensetzung des löslichen organischen Materials; Bohrung Paffrather Mulde

Zusammenfassend für beide Bohrungen ist feststellbar, dass kein Zusammenhang in der Verteilung der einzelnen Fraktionen erkennbar ist. Des weiteren treten keine stark vom Mittel abweichende Gehalte in den Bereichen der Kellwasserhorizonte auf (vgl. Proben E49860 sowie E49902: TOC-, HI- sowie S1 und S2 Werte in Kapitel 3.1), da die Zusammensetzung des organischen Materials nicht von dessen Menge abhängig ist.

#### 4.2.3 *n*-Alkanverteilung

Die Aliphatenfraktion wurde im Anschluss an die MPLC einer gaschromatographischen Analyse unterzogen. Beachtung fanden dabei die *n*-Alkane in einem Bereich von  $C_{15}$  bis  $C_{35}$ . Die Peaks unterhalb von  $n-C_{15}$  werden nicht betrachtet, da es in

diesem Bereich verstärkt zu Verdampfungsverlusten kommt. Zur Charakterisierung der Chromatogramme sind die Verteilungsmuster der einzelnen gesättigten Fraktionen D und D, sowie die auf den Gehalt an TOC normierten Absolutkonzentrationen heranziehbar (F und G). Um Daten der Chromatographie auszuwerten, finden im Folgenden das Verhältnis von Pristan zu Phytan, die Gegenüberstellung der Anzahl lang- und kurzkettiger *n*-Alkane (LHCPI) sowie ein Vergleich ausgewählter Kohlenwasserstoffmoleküle (CPI) Anwendung.

Anhand der Darstellung der Chromatogramme ist es möglich, das organische Material, abhängig vom Verteilungsmuster sowie dominierenden *n*-Alkanen bestimmten Gruppen zuzuordnen.

Die Verteilung der *n*-Alkane gibt Auskunft über Art und Reife des eingelagerten organischen Materials. In unreifem Material dominieren meist die ungeradzahligen *n*-Alkane gegenüber den geradzahligen Kohlenwasserstoffen. Bei extrem reduzierenden, oft hypersalinaren Ablagerungsbedingungen der Karbonat- und Evaporitfazies überwiegen die geradzahligen *n*-Alkane den ungeradzahligen Homologen (Tissot and Welte, 1984).

Das ursprüngliche Verteilungsmuster kann mit fortschreitender Reife im Laufe der Diagenese bzw. Katagenese "verwischt" werden, da die dabei neugebildeten Kohlenwasserstoffe keine Bevorzugung in bestimmten *n*-Alkanbereichen aufweisen.

So ist besonders für das vorliegende unreife Probenmaterial (vgl. Kapitel 4.1.3) die *n*-Alkanverteilung zur Identifizierung des organischen Materials geeignet.

Durch die Dominanz bestimmter Bereiche oder die Bevorzugung einzelner *n*-Alkane sind Herkunft, Zusammensetzung und Reife des organischen Materials näher spezifizierbar.

Bei Dominanz ungeradzahliger *n*-Alkane im Bereich von  $C_{23}$  bis  $C_{35}$  mit Maxima bei  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  und  $C_{31}$ , ist auf einen verstärkten Eintrag terrestrischen Materials zu schließen. Als Quelle für die langkettigen Kohlenwasserstoffe gelten die Wachse höherer Landpflanzen (Eglinton and Hamilton, 1963), sowie Reste der lakustrinen Grünalge *Botryococcus braunii* (Gelpi and Schneider, 1970). Marine Grün- und Blaugrünalgen werden als Quelle kurzkettiger *n*-Alkane im Bereich von  $C_{12}$  bis  $C_{21}$  mit Maxima bei  $n-C_{15}$  und  $n-C_{17}$  angesehen (Blumer and R.L., 1971). Die Bevorzugung kurzkettiger und ungeradzahliger *n*-Alkane im Bereich von  $C_{15}$  bis  $C_{21}$  ist nach (Gelpi and Schneider, 1970) auf marine Pflanzen zurückzuführen. Eine Dominanz des  $C_{17}$  *n*-Alkans deutet auf einen verstärkten Anteil von marinen Algen bzw. Bakterien hin (Hunt, 1996).

Nach (Hollerbach, 1995) können sulfatreduzierende Bakterien für die Dominanz

der geradzahligen  $n$ -Alkane  $C_{26}$  sowie  $C_{28}$  verantwortlich sein. Des weiteren ist eine Vorherrschaft der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe  $n$ - $C_{19}$  und  $n$ - $C_{21}$  mit gleichzeitigem Maximum bei  $n$ - $C_{22}$  als Indiz für einen signifikanten Anteil von Dinoflagellaten, Zooplankton oder Süßwasserpflanzen.

Zur endgültigen Klärung hinsichtlich Zusammensetzung und Reife ist in weiterführenden Arbeiten die Untersuchung von Biomarkern erforderlich.

Beim **Bohrprofil Budesheimer Bach** dominieren in erster Linie die  $n$ -Alkane  $C_{15}$  und  $C_{17}$ . Bei den meisten Proben ist zusätzlich das  $n$ -Alkan  $C_{19}$  leicht gegenüber den Nachbaralkanen erhöht. Das eingelagerte organische Material liegt bezüglich der  $n$ -Alkane in wenig veränderter Form vor und wurde nur geringfügig durch diagenetische Veränderungen beeinflusst. Wie eben erwähnt, lässt die Dominanz dieser speziellen  $n$ -Alkane auf die Einlagerung von marinen Pflanzen sowie Algen und Bakterien (marine Grün- und Blaugrünalgen) schliessen.

An den Proben E49384 und E49399, die die Kellwasserhorizonte repräsentieren, sind keine Besonderheiten feststellbar. Die Dominanz der  $n$ -Alkane in erstgenannter Probe liegt nahezu gleichberechtigt bei  $C_{15}$  und  $C_{17}$  sowie untergeordnet bei  $C_{19}$ .

Zusammenfassend für die Chromatogramme des **Profils Paffrather Mulde** ist sichtbar, dass in zahlreichen Proben dieser Serie eine Dominanz ungeradzahliger oder geradzahliger Kohlenwasserstoffe nicht vorliegt. Das ursprüngliche Verteilungsmuster ist durch Neu- und Umbildungen einzelner  $n$ -Alkane verwischt. Nach (Tissot and Welte, 1984) ist dies Indikator für die Existenz reifen organischen Materials. Diese Aussage wird – wie bereits vermutet (Kapitel 4.1.3) – durch die Bandbreite der  $T_{max}$ -Daten bestätigt.

Deutlich wird diese Erscheinung vor allem mit zunehmender Teufe. Im hangenden Abschnitt des Bohrprofils dominieren  $C_{15}$   $n$ -Alkane, untergeordnet auch  $C_{17}$ . Analog zur Bohrung Budesheimer Bach steht dies als Beweis für die Einlagerung mariner Algen und Bakterien.

Auffällig ist, dass in den Bereichen, in denen die Kellwasserhorizonte vermutet werden (Kapitel 4.1.4), keine signifikante Veränderung erkennbar sind.

Bei Probe E49860 ist das ungeradzahlige  $n$ -Alkan  $C_{15}$  dominant, Probe E49902 kennzeichnet sich durch ein ausgeglichenes Verteilungsmuster aus.

Für beide Bohrungen ist der Eintrag terrestrischer Pflanzensubstanzen in die Sedimente nicht nachweisbar.

#### 4.2.4 Ausgewählte Verteilungsmuster der *n*-Alkane im Vergleich zu organischem Kohlenstoff und der Pyrolyseausbeute (S2)

Besonders aussagekräftig für diese Aufgabenstellung erschienen jene Proben, die Maxima und Minima in den TOC- und S2-Teufenplots darstellten. Aus diesem Grund erfolgt, für beide Profile getrennt, die Auswahl von jeweils zwei Proben mit den geringsten und den höchsten TOC und S2-Werten.

**Bohrung Büdesheimer Bach** Die geringsten TOC-Gehalte (0,35 bzw. 0,54%) liefern die Proben E49389 und E49391. Die Werte für die Pyrolyseausbeute betragen 0,18 bzw. 0,55 mg HC/g Probe.

Beim Vergleich der Chromatogramme (Abbildung 4.14, 4.16 sowie ref: wahlnormbbach und 4.17), erscheinen die Verteilungsmuster sehr unterschiedlich. Auffallend ist die *n*-Alkan-Dominanz bei  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  und  $C_{19}$  (Probe E49389) mit vergleichbar hohen Konzentrationen. In Probe E49391 charakterisiert die Dreiergruppe *n*- $C_{17}$  bis *n*- $C_{19}$  mit ähnlichen Signalintensitäten das Chromatogramm. Grosse Unterschiede zwischen den Proben zeigt das weitere Verhältnis Pristan zu Phytan von 3 (E49389) beziehungsweise 1,5 (E49391).

Beiden Proben gemeinsam ist die Dominanz des *n*- $C_{17}$ -Alkans. Ausserdem deutet der hohe LHCPI von 8 (E49389) bzw. nahe 12 (E49391) auf die Dominanz kurzkettiger *n*-Alkane hin.

Bei den Proben E49384 und E49399 sind die Maxima in der TOC-Kurve mit 3,19 und 5,32% sowie im S2 mit 16,61 und 27,95 mg HC/g Probe anzutreffen.

Ein Vergleich beider Chromatogramme (Abbildungen 4.14, 4.15) zeigt kaum Übereinstimmung. Die Probe E49384 weist vor allem im kurzkettigen Bereich eine Vorherrschaft ungeradzahlgiger *n*-Alkane ( $C_{15}$ ,  $C_{17}$  und  $C_{19}$ ) auf. In höheren Bereichen nimmt die Konzentration der einzelnen Kohlenwasserstoffe ab. Lediglich bei *n*- $C_{29}$  und *n*- $C_{34}$  sind höhere Gehalte feststellbar. Das Pr-Ph-Verhältnis liegt bei 1,8. Die Probe E49399 ist durch die Dominanz des *n*- $C_{17}$ -Alkans charakterisiert. Das  $C_{15}$  *n*-Alkan ist nur leicht erhöht. Im längerkettigen Bereich ist eine hohe Konzentration beim *n*- $C_{29}$  und *n*- $C_{31}$ -Alkan zu verzeichnen. Das Pr-Ph-Verhältnis liegt analog zur vorhergehenden Probe bei 2,0.

**Forschungsbohrung Paffrather Mulde** Analog zur Bohrung Büdesheimer Bach erfolgt die Probenauswahl nach Aussagewert der Peaks von TOC und

S2 (E49869, E49881 für die Minima und E49860, E49902 für die Maxima). Beachtenswert ist dabei aber, dass die zwei letztgenannten Proben zwar beide die höchsten lokalen Spitzenwerte in der Kurve darstellen, im TOC und S2-Gehalt aber sehr voneinander abweichen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde deshalb auf das absolute Maximum (E49902) verzichtet und statt dessen die Probe E49908 mit ähnlichen TOC- und S2-Werten wie Probe E49860 herangezogen.

Bei den Proben E49869 und E49881 liegen die TOC-Werte bei 0,57 bzw. 0,43%. Ebenfalls gering sind die Ergebnisse für S2 mit 0,94 und 0,56 mg HC/g Probe.

Die beiden Chromatogramme weisen eine Dominanz des  $n$ -C<sub>15</sub>-Alkans auf.  $n$ -C<sub>16</sub> und  $n$ -C<sub>17</sub> sind annähernd gleich stark ausgebildet (Abbildungen 4.16 und 4.17). Ab diesem Punkt ist ein Konzentrationsgefälle für die einzelnen Alkane erkennbar. Wie die Verteilungsmuster der Chromatogramme sind auch das Verhältnis Pristan zu Phytan mit 3 und 2,7 und der LHCPI mit 4,61 und 4,60 nahezu identisch. Demzufolge treten Gemeinsamkeiten bei der Darstellung des löslichen organischen Materials entsprechend ähnlichen TOC und S2-Gehalten auf.

Die Chromatogramme jener Proben, die Maxima in diesem Profil darstellen, zeigen die Dominanz des C<sub>15</sub>  $n$ -Alkans. Im längerkettigen Bereich fallen die Konzentrationen gleichförmig ab. Das Verhältnis von Pristan zu Phytan mit 2,0 bzw. 1,9 ist nahezu identisch. Abweichungen lassen sich im LHCPI mit 7,47 (E49902) und 4,41 (E49908) feststellen. In Probe E49902 sind demzufolge die kurzkettigen  $n$ -Alkane verstärkt vertreten.

Die Parameter TOC und S2 sind durch ähnliche Trends in den Teufenplots charakterisiert (Abbildungen 4.18, 4.19). Diese Übereinstimmung ist nicht auf die Daten der molekularen Zusammensetzung des löslichen organischen Materials übertragbar. Beim Vergleich der Chromatogramme sind Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede feststellbar.

Um die Aussagen zu verstärken und zu analysieren, ob ein Zusammenhang zwischen TOC bzw. S2 und dem Verhältnis Pristan zu Phytan (ISO 3) sowie dem LHCPI besteht, werden im Folgenden in einem Teufenplot die Parameter TOC, ISO 3 und LHCPI gegenübergestellt.

Da die Kurven der TOC- und S2-Daten einen nahezu identischen Verlauf aufweisen (vgl. Kapitel 3.1), wird in folgenden Abbildungen 4.18, 4.19 auf die Ein-

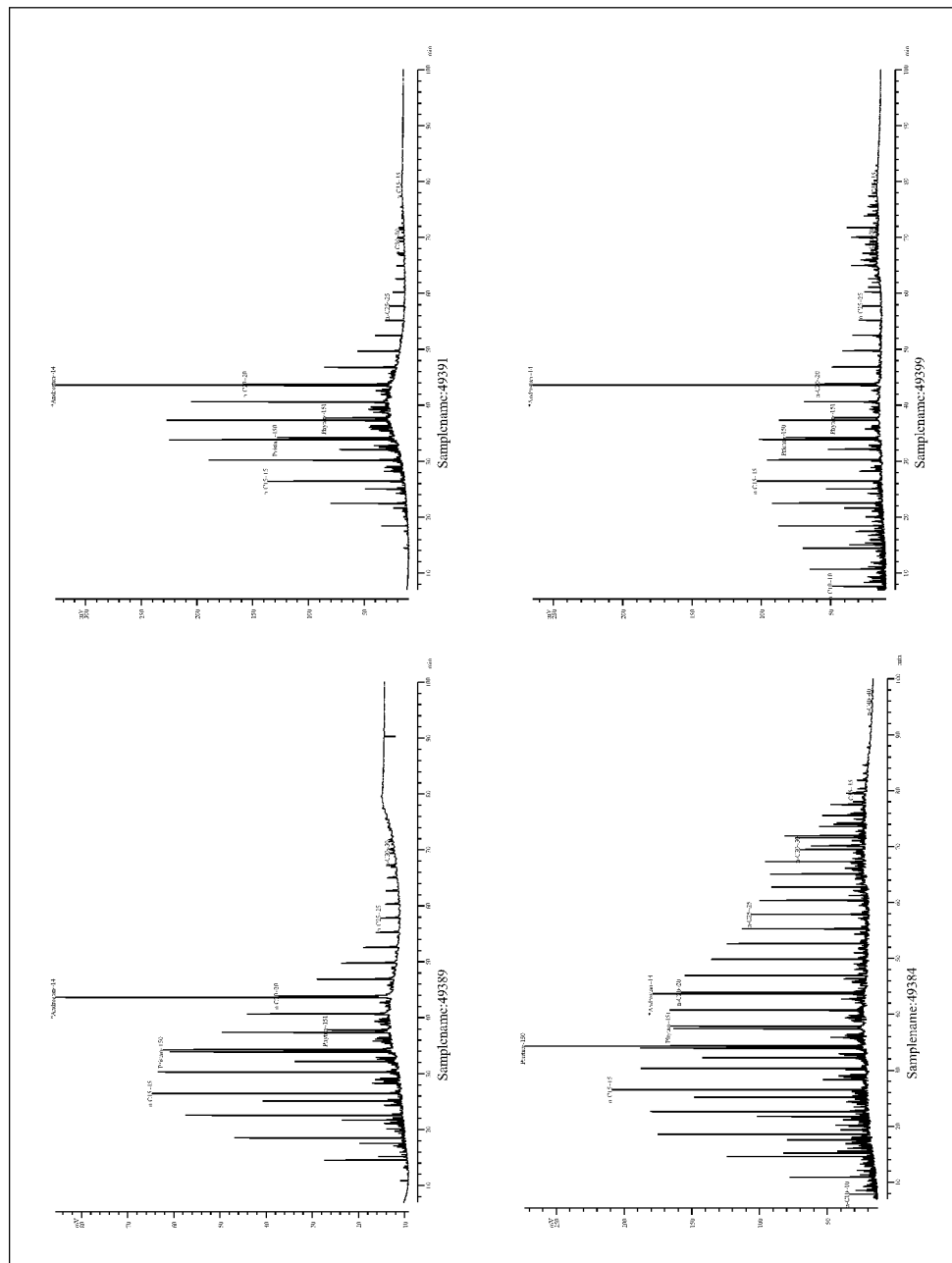


Abbildung 4.14: Alkanverteilung charakteristischer Proben; Bohrung Büdesheimer Bach

beziehung der Pyrolyseausbeute verzichtet und zum Vergleich ausschliesslich die TOC-Daten herangezogen.

Zu beachten ist dabei, dass in den Bohrungen eine unterschiedliche Probendichte vorliegt, und die Möglichkeit besteht, dass die Trends der ISO 3 und LHCPI-Kurven undeutlich auftreten. Beim Profil Büdesheimer Bach fallen besonders die Peaks bei 72,90m auf, die in allen drei Kurven deutlich sichtbar sind. Bei der TOC-

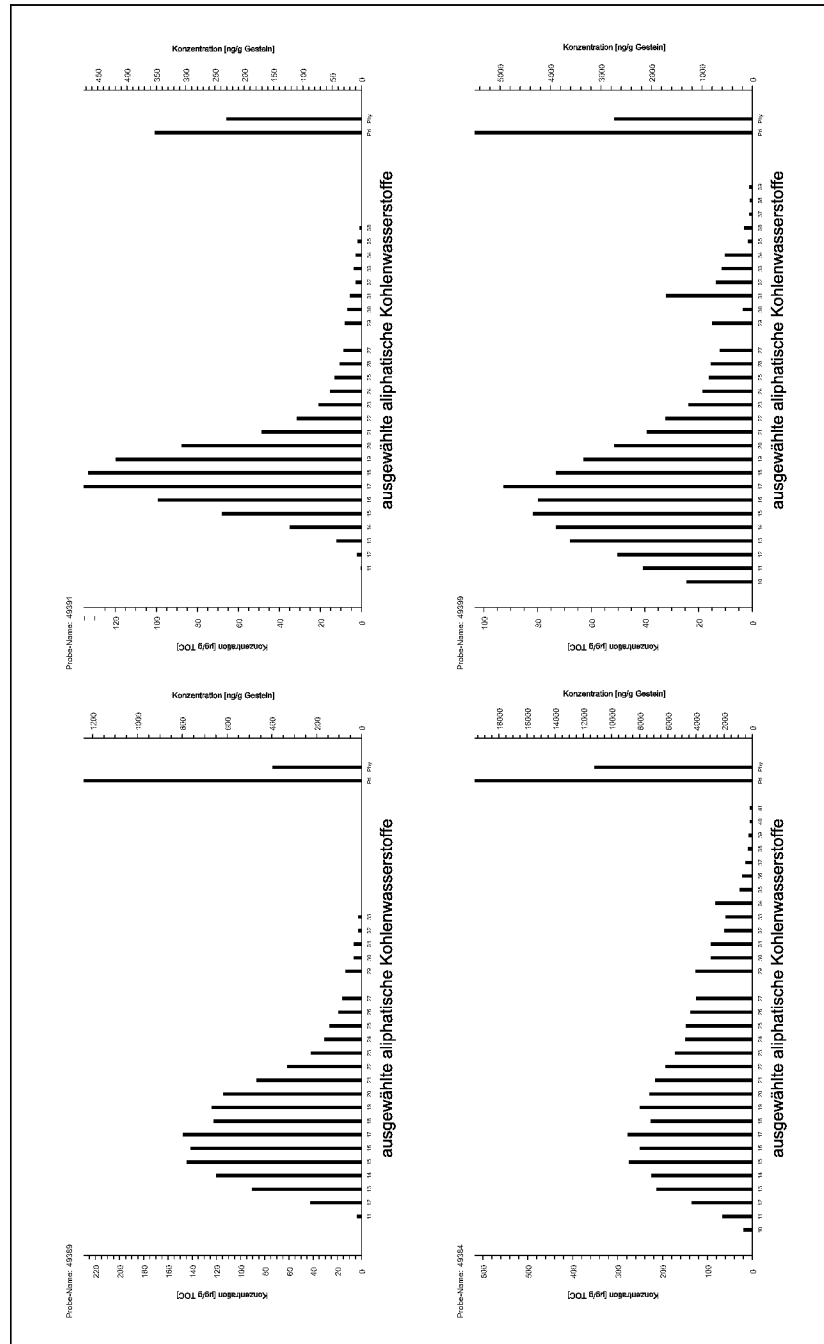


Abbildung 4.15: Normierte Chromatogramme charakteristischer Proben; Bohrung Budesheimer Bach

Kurve verläuft jener entgegengesetzt in positiver Richtung. In diesem Bereich ist das Verhältnis von Pristan zu Phytan gering, im gleichen Teufenabschnitt sind verstärkt langkettige *n*-Alkane, was der geringe LHCPI beweist, vertreten. Bis zu einer Teufe von etwa 100m ist die vom Pr-Ph-Verhältnis sowie dem LHCPI abwei-

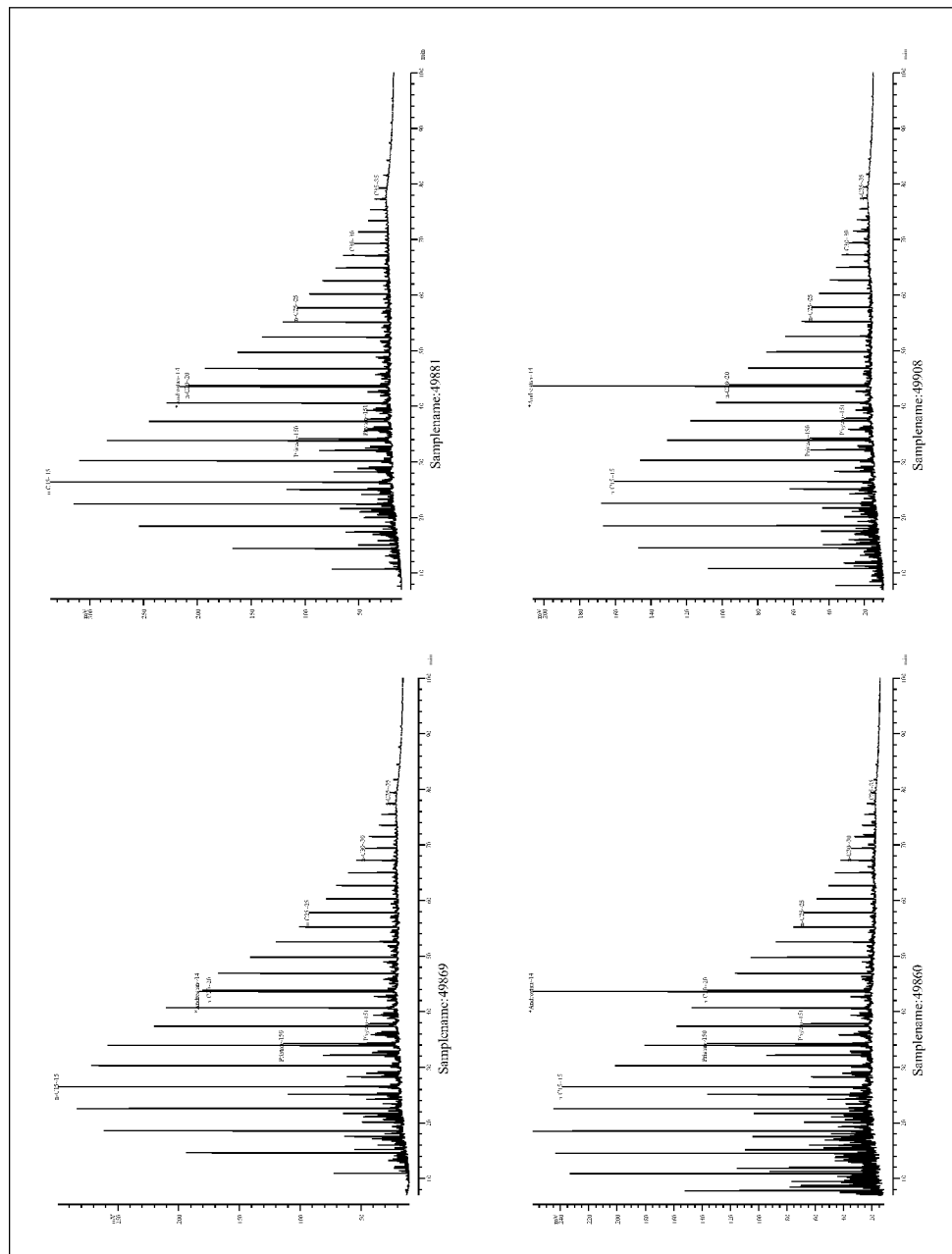


Abbildung 4.16: Alkanverteilung charakteristischer Proben; Bohrung Paffrather Mulde

chende Richtung der TOC-Kurve erkennbar. Anschliessend laufen auch die Trends bei letztgenanntem Parameter auseinander.

Die Peaks laufen weder generell synchron, noch diachron. Dies deutet darauf hin, dass die Dominanz bestimmter Alkanbereiche nicht mit Veränderungen des Pr-Ph-Verhältnisses sowie dem Gehalt an organischem Material konform gehen.

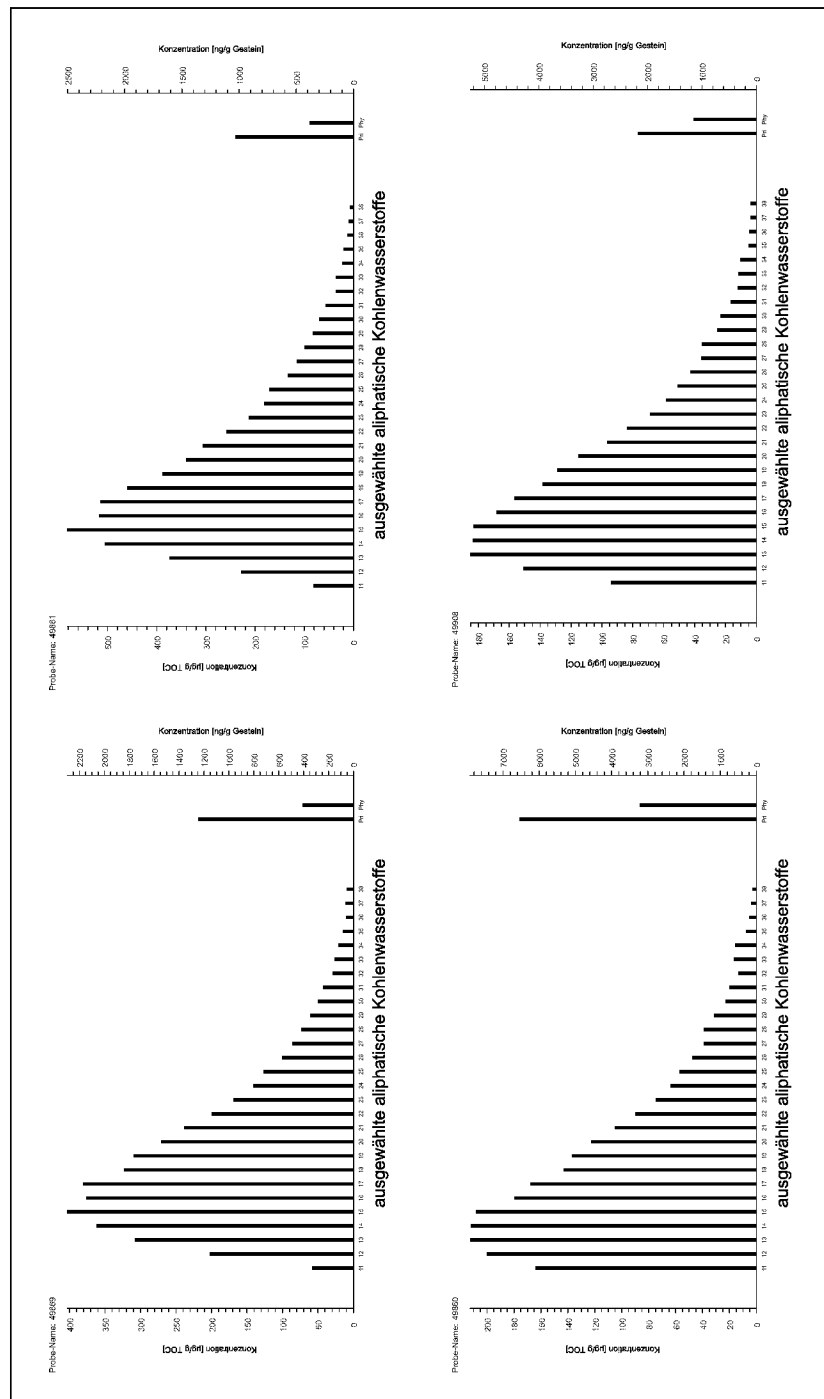


Abbildung 4.17: Normierte Chromatogramme charakteristischer Proben; Bohrung Paffrather Mulde

Die Bewertung der einzelnen Parameter des Profils Paffrather Mulde gestaltet sich etwas problematisch. Ursache ist, dass die TOC-Kurve weitaus stärker aufgelöst ist, als die Kurven des ISO 3 und LHCPI.

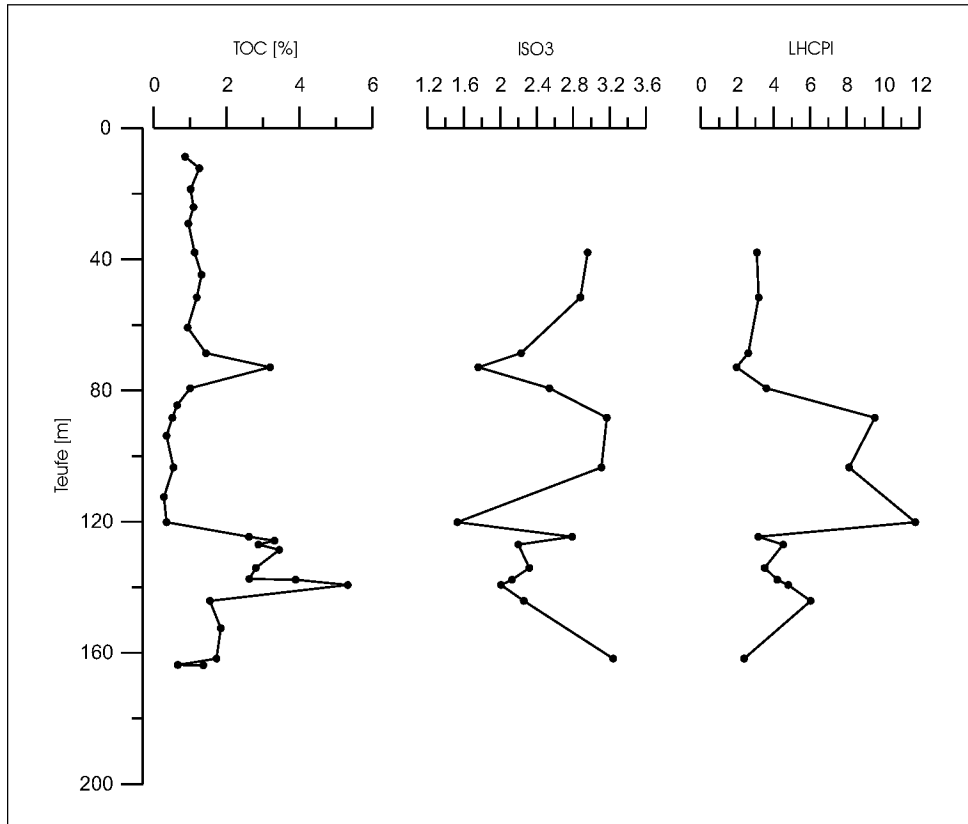


Abbildung 4.18: Parameter TOC, ISO 3 und LHCPI; Bohrung Budesheimer Bach

Es ist dadurch kompliziert den unruhigen Kurvenverlauf des TOC mit denen des Pr-Ph-Verhältnisses und des LHCPI zu vergleichen. Die wenigen Peaks dieser Kurven lassen sich nicht mit dem anderen Parameter in Einklang bringen. Im hangenden Teufenbereich bis etwa 300m laufen die Parameter ISO 3 und LHCPI konform.

Anschliessend sind keine vergleichbaren Trends bemerkbar. Bei diesem Profil ist weder ein Zusammenhang der einzelnen Parameter untereinander noch ein teufenabhängiger Zusammenhang erkennbar.

#### 4.2.5 Pristan-Phytan-Verhältnis

Für die Bildung von Sedimenten, die reich an organischem Material sind, waren reduzierende Bedingungen Voraussetzung. Während der Erdgeschichte kam es immer wieder zu Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und somit zu veränderten Redoxbedingungen. Anhand spezieller Biomarker lassen sich Aussagen über den Sauerstoffgehalt in den Ozeanen treffen.

Grosse Anwendung finden dabei die azyklischen Isoprenoide Pristan ( $C_{19}$ )

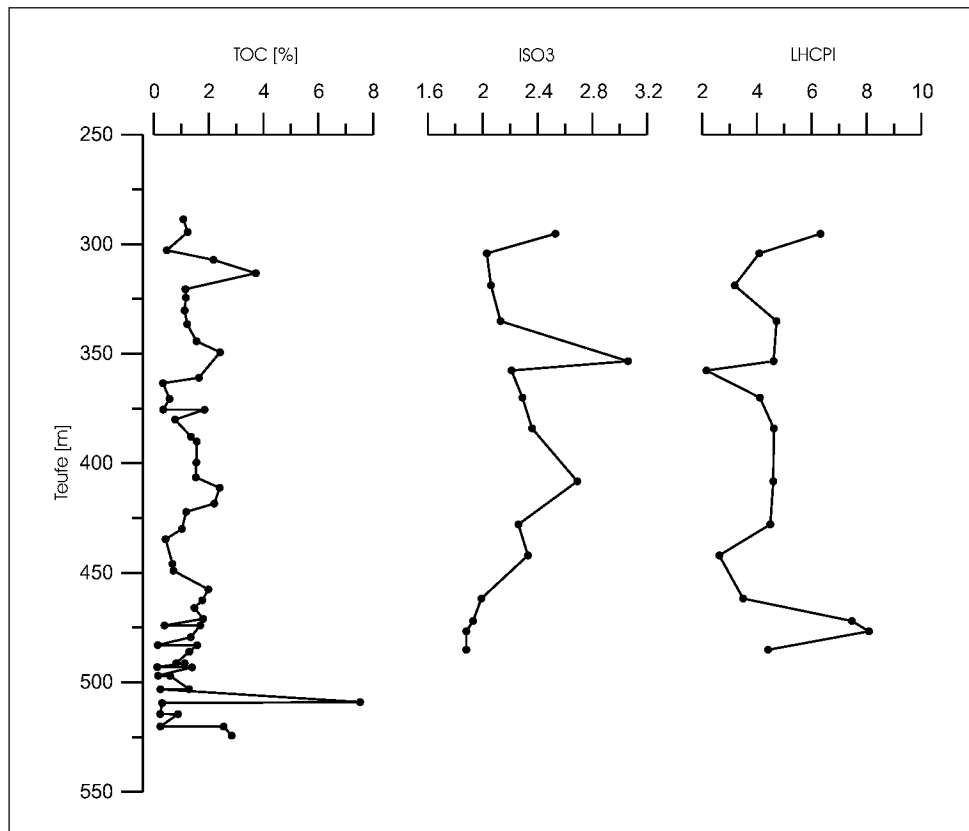


Abbildung 4.19: Parameter TOC, ISO 3 und LHCPI; Bohrung Paffrather Mulde

und Phytan ( $C_{20}$ ). Im Gegensatz zu den meisten Isoprenoid-Kohlenwasserstoffen kann die Konzentration dieser beiden Aliphaten direkt aus dem Kapillar-Gaschromatogramm abgeleitet werden, ohne aufwendige Verfahren der kombinierten Gaschromatographie-Massenspektrometrie anwenden zu müssen. Nach (Maxwell *et al.*, 1980) entstehen Pristan und Phytan während der Diagenese aus Phytol, einem wichtigen Teil des Phytoplankton-Chlorophylls. Dabei handelt es sich um eine  $C_{20}$ -Verbindung, die in einem frühen Stadium der Diagenese in die Wassersäule abgegeben wird. Bei unterschiedlichen Redoxbedingungen werden daraus voneinander verschiedene Reaktionsprodukte gebildet.

Sauerstoffreiche Bedingungen führen dazu, dass Phytol zu Phytensäure oxidiert. Danach erfolgt durch Decarboxylierung zu Pristen eine Umwandlung in eine  $C_{19}$ -Verbindung, die zu Pristan reduziert wird.

Bei Sauerstoffdefizit wird Phytol zu Phytanol reduziert. Anschliessend erfolgt durch eine Dehydrierung und erneute Reduzierung die Umformung zu Phytan. Während dieses Prozesses bleiben sämtliche 20 Kohlenstoffatome erhalten.

In Abbildung 4.20 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

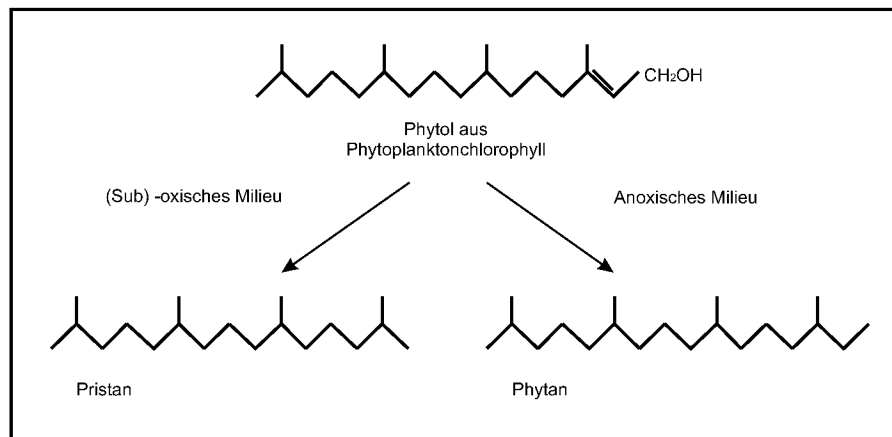


Abbildung 4.20: Entstehung von Pristan und Phytan (Peters and Moldowan, 1993))

Es ist demnach möglich, über das Pristan-Phytan-Verhältnis Rückschlüsse auf die Redoxbedingungen während der Diagenese zu ziehen. Bei einem Verhältnis von  $< 1$  werden generell reduzierende Bedingungen im Sediment und der Wassersäule angenommen. Werte von  $> 1$  deuten hingegen auf oxidierende Bedingungen (Killops and Killops, 1993).

Das Pristan-Phytan-Verhältnis gilt bei den meisten Untersuchungen als aussagefähiger Indikator. Zu beachten ist aber, dass die daraus ableitbaren Aussagen Einschränkungen unterliegen. Unterschiedliche Sedimentationsraten, Turbidite oder pelagische Abfolgen können ebenfalls das Pr-Ph-Verhältnis beeinflussen. Des weiteren sind andere biologische Quellen als das Phytoplankton-Chlorophyll für Pristan und Phytan nicht zwingend auszuschließen. Beispielweise sind in rezentem Zooplankton sowie in Fisch- und Walölen Pristan und Phytan nachweisbar (Eglinton, 1964). Auch ist es während der Katagenese möglich, dass aus dem Kerogen zusätzlich Pristan gebildet wird. Diese Aspekte können das Pristan-Phytan-Verhältnis beeinflussen, ohne mit den ursprünglichen Redoxbedingungen in Verbindung zu stehen. Aus diesem Grund wurde von (Peters and Moldowan, 1993) eine weiterreichende Interpretation des Pr-Ph-Verhältnisses vorgeschlagen. Sie gehen davon aus, dass hohe Pr-Ph-Verhältnisse mit  $> 3$  ein Indiz für terrestrisches organisches Material, das in oxidierendem Milieu abgelagert wurde, darstellen. Sehr niedrige Verhältniswerte von  $< 0,6$  deuten hingegen auf anoxisch-hypersalinare Ablagerungsbedingungen hin. Pr-Ph-Verhältnisse zwischen 0,8 und 2,5 sollten aufgrund bereits genannter Gründe der Beeinflussung nur unter Zuhilfenahme weiterer geochemischer Parameter zur Interpretation des Ablagerungsmilieus herangezogen werden.

Der Parameter Isoprenoid 1 (ISO 1)

$$ISO\ 1 = \frac{Pristan}{n - C_{17}} \quad (4.2)$$

stellt das Verhältnis Pristan zum  $n$ - $C_{17}$ -Alkan dar,  
der Parameter Isoprenoid 2 (ISO 2)

$$ISO\ 2 = \frac{Phytan}{n - C_{18}} \quad (4.3)$$

jenes vom Phytan zum  $n$ - $C_{18}$ -Alkan.

Beide können zur grundsätzlichen Reifebestimmung verwendet werden. Tendenziell gilt, dass Werte  $< 1$  reiferes Material repräsentieren, Werte  $> 1$  hingegen unreiferes Material. Der direkte Vergleich von Pristan zu Phytan wird durch den Isoprenoid 3 (ISO 3)

$$ISO\ 3 = \frac{Pristan}{Phytan} \quad (4.4)$$

typisiert.

Die Teufenplots des ISO 1 und ISO 2 (Abbildungen 3.4, 3.5) laufen in der Bohrung Büdesheimer Bach relativ synchron zueinander. Besonders deutlich ausgeprägte Peaks sind bei etwa 70m und im Bereich von 100...150m anzutreffen. Ein Vergleich dieser Angaben mit denen in Kapitel 3.1 erläuterten Spitzenwerte der TOC und S2-Kurve bringt deutliche Gemeinsamkeiten.

Der Teufenplot des Parameters ISO 3 zeigt im oberen Bereich einen zu den ISO 1 und ISO 2 Plots inversen Verlauf. Im unteren Bereich laufen die Höchstwerte konform.

Analog zur Bohrung Büdesheimer Bach ähneln sich im untersuchten Profil der Paffrather Mulde die Plots des ISO 1 und ISO 2 sehr stark (Abbildung 3.5). Die Peaks des Plots ISO 3 verlaufen fast exakt in entgegengesetzter Richtung. Besonders ausgeprägte Peaks sind im Teufenbereich von 370m und 430m sichtbar. Diese Maxima stimmen beim Vergleich mit den Peaks der TOC- und S2-Kurven des Kapitels 3.1 nicht überein. Zwar treten auch dort in exakt diesen Bereichen Maxima auf, es handelt sich dabei aber um lokal begrenzte Spitzenwerte. Die absoluten Maxima liegen bei etwa 310m und 510m.

In den untersuchten Proben des Rheinischen Schiefergebirges liegen die Werte für den ISO1 im Mittel bei 1,87 (Büdesheimer Bach) bzw. bei 0,80 (Paffrather Mulde).

Auf der Basis dieses Parameters ist das Probenmaterial der Bohrung Budesheimer Bach als geringfügig weniger thermisch beansprucht als das Material der Bohrung Paffrather Mulde einzuschätzen.

Diese Aussage stützt die bereits auf der Basis der  $T_{max}$ -Daten getroffenen Maturitätseinschätzung (vgl. Kapitel 4.1.3). Auch hier ist bedingt durch geringe Unterschiede in den  $T_{max}$ -Daten das Material des Profils Budesheimer Bach als weniger reif eingeordnet worden.

Die Daten des ISO 2 liefern für beide Profile Werte kleiner 1. Dies spricht für reiferes Material. Der Wert für die Bohrung Budesheimer Bach liegt mit 0,96 deutlich höher als jener der Bohrung Paffrather Mulde (0,41). Auch dieser Parameter verdeutlicht die minimalen Reifeunterschiede zwischen dem Material der beiden Bohrprofile.

Bei Anwendung der Pristan- und Phytandaten auf die in Absatz 1.4.2 aufgeführten grundsätzlichen Aussagen, sind Interpretationsansätze zu den Paläo-Ablagerungsbedingungen ableitbar.

Es existiert in beiden Profilen keine Probe, deren Wert für ISO 3 kleiner als 0,6 ist und somit reduzierende Ablagerungsbedingungen andeuten würden. Die meisten Werte liegen in jenem Bereich, der nach (Peters and Moldowan, 1993) als nicht sehr aussagekräftig anzusehen ist. Beim Profil Budesheimer Bach sind die Werte für den ISO 3 der Proben E49387, -389 und -402 grösser als 3 und deuten somit auf die Ablagerung terrestrischen Materials hin. Das Profil Paffrather Mulde hat ausschliesslich die Probe E49869 einen höheren Wert als 3.

Da die Werte bei allen Proben nur minimal um den Mittelwert von 2,5 bzw. 2,2 schwanken und in keinem Fall unter 1,0 sinken, ist in diesen Bereichen eher von oxidierenden Bedingungen auszugehen. Auffällig ist aber, dass in den Bereichen der Kellwasserhorizonte bei beiden Bohrungen relativ geringe Werte für den ISO 3 zu verzeichnen sind. Aus diesem Grund ist die Aussage der eher oxidierenden Bedingungen nicht für die gesamte Profiltiefe korrekt. Die Bildung der Kellwasserhorizonte ist vermutlich unter reduzierenden Bedingungen abgelaufen. Stärker beweiskräftige Aussagen als den ISO-Parameter könnten beispielsweise Biomarker-Untersuchungen liefern.

#### 4.2.6 „Carbon Preference Index“ und LHCPI

Der sogenannte Carbon Preference Index (CPI) wurde von (Bray and E.D., 1961) eingeführt und drückt die Bevorzugung der ungeradzahligen gegenüber den geradzahligen  $n$ -Alkanen aus. Veränderungen in der  $n$ -Alkanverteilung sind erfahrungs-

gemäss reifeabhängig. Während der Katagenese erfährt das Kerogen eine thermische Degradation. Durch Neubildung von  $n$ -Alkanen infolge von Crackprozessen ohne Dominanz erfolgt dadurch stufenweise die „Verdünnung“ des ursprünglichen Verteilungsmusters, z.B. mit Vorherrschaft ungeradzahlgiger  $n$ -Alkane terrestrischen biogenen Ursprungs. Diese Entwicklung spiegelt sich in der Veränderung der CPIs wider.

Einfluss auf den Carbon Preference Index hat neben dem Reifegrad und dem ursprünglichen Verteilungsmuster auch die Art des organischen Materials (Kerogentyp). Abhängig davon ist die Menge der während der Katagenese generierten  $n$ -Alkane (Tissot and Welte, 1984).

(Bray and E.D., 1961) sowie (Philippi, 1965) entwickelten verschiedene Berechnungsformeln bezüglich der CPIs. In Anlehnung daran wurden im hiesigen Institut auf Grund langjähriger Erfahrungen die CPIs teilweise verändert (mündl. Mitteilung: R.G. Schaefer [Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-4]).

Generell sind folgende Aussagen zu treffen:

**CPI 1** stellt das Verhältnis zwischen ungeradzahlgigen und geradzahlgigen  $n$ -Alkanen dar. Beachtung dabei findet der Bereich  $n$ - $C_{24} - C_{33}$ .

$$CPI1 = \frac{1}{2} \left( \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{30}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}} \right) \quad (4.5)$$

**CPI 2** zeigt die Vorherrschaft des Moleküls  $C_{29}$  im Bereich  $n$ - $C_{28} - C_{30}$ .

$$CPI2 = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}} \quad (4.6)$$

**LHCPI** gibt Auskunft über das Verhältnis der kurzkettigen zu den längerkettigen Molekülen (in Anlehnung an (Philippi, 1965)).

$$LHCPI = \frac{C_{17} + C_{18} + C_{19}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} \quad (4.7)$$

Die Dominanz ungeradzahlgiger  $n$ -Alkane gegenüber ihren geradzahlgigen Homologen liefert einen CPI von deutlich über 1,0. Bei Bevorzugung geradzahlgiger  $n$ -Alkane liegt der CPI unter 1,0. CPI-Werte deutlich über 1,0 bzw. unter 1,0 deuten auf unreifes oder wenig reifes organisches Material hin.

Proben mit CPI-Werten im Bereich von 1,0 sind nicht eindeutig einordbar. Sie repräsentieren entweder reifes organisches Material oder stehen für eine unreife

Probe ohne signifikanten Eintrag höherer Pflanzen. Allein durch den CPI-Wert können diese Proben nicht exakt eingestuft werden. Eine zweifelsfreie Beurteilung ist nur über die Untersuchung weiterer Parameter hinsichtlich Reife und Typ des organischen Materials möglich (Peters and Moldowan, 1993).

Der CPI-Wert ist somit ein weiterer Parameter zur Charakterisierung des organischen Materials, besonders im Bezug auf die Reife bzw. den Inkohlungsgrad.

Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen die Variationen der CPIs und des LHCPI der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde über die Teufe. Die statistischen Daten (Wertebereich und arithmetisches Mittel) zeigt Tabelle 3.5. Die Einzeldaten befinden sich in Anlage C.

Beim Vergleich beider Profile verdeutlichen sich hinsichtlich des LHCPI Gemeinsamkeiten. Die Daten liegen bei beiden Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde nahe beieinander. CPI 1 und CPI 2 sind jeweils in Bohrung Büdesheimer Bach mit grösseren Zahlenwerten vertreten.

Die in dieser Arbeit ermittelten ISO-Verhältnisse variieren zwischen  $< 1,0$ , exakt  $1,0$  und  $> 1,0$ .

Reifes organisches Material ist für beide Probenserien aufgrund der  $T_{max}$ -Daten (vgl. 4.1.3) und der daraus abgeleiteten Vitrinitreflexionsäquivalenten (vgl. Kapitel 4.1.5) auszuschliessen.

$T_{max}$ -Daten  $< 435^{\circ}\text{C}$ , wie sie in diese Arbeit überwiegend vorliegen, kennzeichnen unreifes organisches Material (Peters and Moldowan, 1993).

Die Werte der CPIs um  $1,0$  (Bohrung Paffrather Mulde) sind demzufolge lediglich auf unreifes Material ohne verstärkten Eintrag höherer Pflanzen zurückzuführen.

Dominanz ungeradzahlgiger  $n$ -Alkane ( $CPI > 1$ ) verdeutlichen die CPIs der Bohrung Büdesheimer Bach.

CPI-Werte  $< 1$  repräsentieren die Vorherrschaft geradzahlgiger  $n$ -Alkane. Lediglich einige Proben der Bohrung Paffrather Mulde weisen in ihren CPIs Werte unter  $1,0$  auf (vgl. Minima CPI 1:  $0,86$  und CPI 2:  $0,95$ ).

In den kurzen Zeitabschnitten, die die Bohrprofile repräsentieren, ist keine Abhängigkeit von der Teufe feststellbar (Abbildungen 3.6, 3.7). Ein Einfluss der Reife ist demzufolge nicht erkennbar. Auch der LHCPI, der das Verhältnis kurzkettiger zu langkettiger  $n$ -Alkane darstellt, nimmt mit der Teufe nicht zu. Lediglich im mittleren Teufenbereich sind bei Bohrung Büdesheimer Bach einige Proben mit höheren Werten vertreten. Grosse Zahlen stehen für einen verstärkten Anteil an kurzkettigen Molekülen. Diese sind hauptsächlich auf die Neubildung durch den

Kerogenabbau sowie untergeordnet auf die Umwandlung von langkettigen zu kurzkettigen  $n$ -Alkanen zurückzuführen.

Die eben aufgeführten Proben zeichnen sich nicht allein durch den hohen Zahlenwert des LHCPI aus. Eine Unterscheidung gegenüber den Proben mit geringerem LHCPI ist bereits anhand der normalisierten Verteilungsmuster der  $n$ -Alkane möglich (Anlagen F und G). Deutlich sichtbar ist die Dominanz der kurzkettigen  $n$ -Alkane gegenüber den längerkettigen (vgl. Abbildungen in Anlage C).

### 4.3 Vergleich eigener Ergebnisse mit publizierten Daten der Frasnium-Famennium-Grenze

Zu den jüngsten Publikationen, die ein zu vorliegender Arbeit äquivalentes Untersuchungs- und Ergebnisspektrum aufweisen, zählt die Arbeit von (Joachimski *et al.*, 2001) an Sedimenten des Heilig-Kreuzgebirges (Polen).

Die darin bearbeiteten oberdevonischen Schichtenfolgen lagen im Gegensatz zum Rheinischen Schiefergebirge einem mächtigen Karbonatschelf auf. Dieses Gebiet gehörte zu einem am Rand eines proterozoischen Kraton befindlichen Beckens, welches sich im Süden des Old Red Kontinentes erstreckte. Es handelt sich um dunkle Mergel mit eingeschlossenen, feinkörnigen, biodetritischen Kalksteinen, die von der flachmarinen Plattform im Norden als Turbidite eingelagert wurden. Im Gegensatz zum Rheinischen Schiefergebirge sind hier die Kellwasserhorizonte nicht als dunkle, kohlenstoffreiche Straten ausgebildet. Ihre Identifikation ist lediglich über Conodontenstratigraphie möglich.

Die Analysen von 49 Proben des Oberdevons im Heilig-Kreuzgebirge ergaben TOC-Werte zwischen 0,5...4,9%. Erkennbar sind zwei Maxima, die die Autoren aufgrund ihrer Conodontenführung als Kellwasserhorizonte einordneten. Anhand von  $T_{max}$ -Daten, die im Mittel bei  $427^{\circ}C$  liegen ( $418...432^{\circ}C$ ), lässt sich das Probenmaterial analog zum bearbeiteten Bereich des Rheinischen Schiefergebirges als unreif einstufen.

Beide Parameter, TOC sowie  $T_{max}$ , sind mit den in der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten für das Äquivalent im Rheinischen Schiefergebirge vergleichbar. Es gibt nur geringe Abweichungen. So ist beispielsweise das absolute Maxima in den TOC-Gehalten der Probenserie Paffrather Mulde doppelt so hoch, wie in denen durch (Joachimski *et al.*, 2001) untersuchten polnischen Proben. Hier ergibt sich für das gesamte Profil ein durchschnittlicher TOC-Wert von 2,3%. Dieses Ergebnis liegt um nahezu 1% TOC höher als jene für die Profile im Rheinischen Schiefergebirge

ermittelten.

Zudem ist das Material aus dem Rheinischen Schiefergebirge durch eine etwas höhere Reife charakterisiert. Die  $T_{max}$ -Daten liegen bei einem arithmetischen Mittel von  $433^{\circ}\text{C}$  (Vergleich Kowala-Profil: durchschnittliche  $T_{max}$ -Werte von  $427^{\circ}\text{C}$ ). Der Wasserstoffindex liegt für die Probenserie im Mittel bei 388 mg HC/g TOC (180...565 mg HC/g Gestein).

In Analogie zu den untersuchten Proben des Rheinischen Schiefergebirges handelt es sich um Material des Kerogentyps II (Espitalié and Marquis, 1985). In die Sedimente lagerte sich hauptsächlich organisches Material mariner Algen und Bakterien ein. Untergeordnet ist terrestrisches Pflanzenmaterial vertreten.

Leider ist ein Vergleich der  $n$ -Alkanverteilung nicht möglich, da von (Joachimski *et al.*, 2001) dazu keine Angaben vorliegen.

Anhand weiterer Analysenergebnisse (Mineralzusammensetzung, Schwefel- und Kohlenstoffisotope, Gaschromatographie-Massenspektrometrie) konnten für das Untersuchungsgebiet im Heilig-Kreuzgebirge an der Grenze Frasnium-Famennium anoxische Sedimentationsbedingungen rekonstruiert werden. Erhöhte TOC-Gehalte werden durch die Autoren auf eine verstärkte photoautotrophe Produktion zurückgeführt. Nicht geklärt ist dabei, inwieweit diese erhöhte Produktion durch einen gesteigerten Eintrag von Nährstoffen vom Festland bedingt ist. Zusammenfassend ist die Erkenntnis ableitbar, dass im Heilig-Kreuzgebirge zur Zeit des Oberdevons anoxische Ablagerungsbedingungen vorherrschten. Entsprechend konnte in vorliegender Arbeit das Ablagerungsmilieu an den Kellwasserhorizonten des Rheinischen Schiefergebirges eingestuft werden. Aussagekräftig dafür waren der hohe Gehalt an organischem Kohlenstoff, die hohen Pyrolyseanteile (und entsprechend der Wasserstoff-Index) sowie die relativ niedrigen Pristan-Phytan-Verhältnisse.



## Anhang A

# Geochemische Voruntersuchungen

| Probe  | Teufe<br>[m] | TOC<br>[%] | TC<br>[%] | CaCO <sub>3</sub><br>[%] | S1<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Probe}$ ] | S2<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Probe}$ ] | T <sub>max</sub><br>[°C] | PI<br>$\frac{S1}{(S1+S2)}$ | HI<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ TOC}$ ] |
|--------|--------------|------------|-----------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 49374  | 8,70         | 0,86       | 2,44      | 13,17                    | 0,06                                | 1,35                                | 435                      | 0,04                       | 157                               |
| 49375  | 12,20        | 1,25       | 2,54      | 10,75                    | 0,14                                | 2,60                                | 432                      | 0,05                       | 209                               |
| 49376  | 18,60        | 1,01       | 2,01      | 8,33                     | 0,10                                | 1,89                                | 433                      | 0,05                       | 188                               |
| 49377  | 24,10        | 1,09       | 2,83      | 14,50                    | 0,10                                | 1,96                                | 433                      | 0,05                       | 181                               |
| 49378  | 29,10        | 0,95       | 2,42      | 12,25                    | 0,12                                | 1,73                                | 432                      | 0,06                       | 182                               |
| 49379* | 37,90        | 1,12       | 2,19      | 8,92                     | 0,15                                | 2,47                                | 432                      | 0,06                       | 222                               |
| 49380  | 44,70        | 1,31       | 3,11      | 15,00                    | 0,26                                | 3,66                                | 431                      | 0,07                       | 281                               |
| 49381* | 51,60        | 1,18       | 2,18      | 8,33                     | 0,21                                | 2,99                                | 429                      | 0,07                       | 253                               |
| 49382  | 60,80        | 0,93       | 2,40      | 12,25                    | 0,14                                | 1,98                                | 434                      | 0,07                       | 213                               |
| 49383* | 68,60        | 1,43       | 3,75      | 19,33                    | 0,37                                | 5,71                                | 432                      | 0,06                       | 400                               |
| 49384* | 72,90        | 3,19       | 5,97      | 23,17                    | 1,45                                | 16,61                               | 429                      | 0,08                       | 522                               |
| 49385* | 79,30        | 1,00       | 2,76      | 14,67                    | 0,17                                | 2,05                                | 433                      | 0,08                       | 205                               |
| 49386  | 84,50        | 0,64       | 2,51      | 15,58                    | 0,07                                | 0,76                                | 433                      | 0,09                       | 119                               |
| 49387* | 88,30        | 0,51       | 2,05      | 12,83                    | 0,04                                | 0,39                                | 433                      | 0,09                       | 76                                |
| 49388  | 93,80        | 0,35       | 1,50      | 9,58                     | 0,02                                | 0,24                                | 430                      | 0,08                       | 67                                |
| 49389* | 103,45       | 0,54       | 1,82      | 10,67                    | 0,05                                | 0,55                                | 432                      | 0,08                       | 101                               |
| 49390  | 112,45       | 0,28       | 1,34      | 8,83                     | 0,03                                | 0,15                                | 431                      | 0,17                       | 55                                |
| 49391* | 120,15       | 0,35       | 1,43      | 9,00                     | 0,02                                | 0,18                                | 432                      | 0,12                       | 51                                |
| 49392* | 124,60       | 2,61       | 6,19      | 29,83                    | 0,62                                | 9,35                                | 430                      | 0,06                       | 358                               |
| 49393  | 125,80       | 3,31       | 7,61      | 35,83                    | 1,04                                | 14,72                               | 429                      | 0,07                       | 445                               |
| 49394* | 127,00       | 2,87       | 7,15      | 35,67                    | 0,96                                | 13,44                               | 425                      | 0,07                       | 469                               |
| 49395  | 128,60       | 3,44       | 8,60      | 43,00                    | 0,95                                | 16,45                               | 426                      | 0,05                       | 478                               |
| 49396* | 134,10       | 2,80       | 6,80      | 33,33                    | 0,84                                | 10,63                               | 431                      | 0,07                       | 380                               |
| 49397  | 137,45       | 2,62       | 5,04      | 20,17                    | 0,80                                | 11,77                               | 433                      | 0,06                       | 450                               |
| 49398* | 137,70       | 3,89       | 8,74      | 40,42                    | 1,74                                | 19,43                               | 425                      | 0,08                       | 500                               |
| 49399* | 139,30       | 5,32       | 10,60     | 44,00                    | 1,61                                | 27,95                               | 426                      | 0,05                       | 525                               |
| 49400* | 144,15       | 1,54       | 4,56      | 25,17                    | 0,41                                | 4,83                                | 432                      | 0,08                       | 314                               |
| 49401  | 152,50       | 1,84       | 5,06      | 26,83                    | 0,49                                | 5,87                                | 432                      | 0,08                       | 320                               |
| 49402* | 161,75       | 1,72       | 4,81      | 25,75                    | 0,35                                | 4,73                                | 434                      | 0,07                       | 275                               |
| 49403  | 163,70       | 0,66       | 5,14      | 37,33                    | 0,10                                | 1,22                                | 436                      | 0,08                       | 184                               |
| 49404  | 163,80       | 1,36       | 7,19      | 48,58                    | 0,32                                | 3,92                                | 431                      | 0,07                       | 288                               |

\* Diese Proben wurden für die späteren geochemischen Analysen ausgewählt

Tabelle A.1: Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Büdesheimer Bach

| Probe | Teufe<br>[m] | TOC<br>[%] | TC<br>[%] | CaCO <sub>3</sub><br>[%] | S1<br>$[\frac{mg\ HC}{g\ Probe}]$ | S2<br>$[\frac{mg\ HC}{g\ Probe}]$ | T <sub>max</sub><br>[°C] | PI<br>$\frac{S1}{S1+S2}$ | HI<br>$[\frac{mg\ HC}{g\ TOC}]$ |
|-------|--------------|------------|-----------|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| 49405 | 15,80        | 1,14       | 2,43      | 10,75                    | 0,10                              | 2,19                              | 435                      | 0,04                     | 192                             |
| 49406 | 20,60        | 1,19       | 2,44      | 10,42                    | 0,14                              | 2,66                              | 435                      | 0,05                     | 224                             |
| 49407 | 25,65        | 1,79       | 3,69      | 15,83                    | 0,25                              | 6,29                              | 431                      | 0,04                     | 351                             |
| 49408 | 30,40        | 1,61       | 3,25      | 13,67                    | 0,21                              | 5,08                              | 435                      | 0,04                     | 316                             |
| 49409 | 34,40        | 1,45       | 2,85      | 11,67                    | 0,21                              | 4,29                              | 436                      | 0,05                     | 297                             |
| 49410 | 36,80        | 1,57       | 2,79      | 10,17                    | 0,17                              | 4,84                              | 435                      | 0,03                     | 309                             |
| 49411 | 39,00        | 1,41       | 2,49      | 9,00                     | 0,19                              | 4,19                              | 427                      | 0,04                     | 297                             |
| 49412 | 40,85        | 1,44       | 2,53      | 9,08                     | 0,25                              | 4,24                              | 433                      | 0,06                     | 296                             |
| 49413 | 42,60        | 1,39       | 3,10      | 14,25                    | 0,19                              | 4,23                              | 437                      | 0,04                     | 304                             |
| 49414 | 45,65        | 1,26       | 2,45      | 9,92                     | 0,21                              | 3,39                              | 435                      | 0,06                     | 269                             |
| 49415 | 46,60        | 1,86       | 4,07      | 18,42                    | 0,40                              | 7,55                              | 433                      | 0,05                     | 407                             |
| 49416 | 48,65        | 1,24       | 2,34      | 9,17                     | 0,23                              | 3,37                              | 432                      | 0,06                     | 273                             |
| 49417 | 50,60        | 1,51       | 2,63      | 9,33                     | 0,27                              | 4,96                              | 435                      | 0,05                     | 328                             |
| 49418 | 52,60        | 1,42       | 3,16      | 14,50                    | 0,27                              | 4,47                              | 432                      | 0,06                     | 315                             |
| 49419 | 54,45        | 1,58       | 3,29      | 14,25                    | 0,24                              | 4,74                              | 434                      | 0,05                     | 300                             |
| 49420 | 56,40        | 1,68       | 3,54      | 15,50                    | 0,33                              | 5,19                              | 435                      | 0,06                     | 310                             |
| 49421 | 60,40        | 1,41       | 2,46      | 8,75                     | 0,33                              | 4,35                              | 434                      | 0,07                     | 308                             |
| 49422 | 65,80        | 1,32       | 2,55      | 10,25                    | 0,25                              | 3,65                              | 434                      | 0,06                     | 277                             |
| 49423 | 70,55        | 1,44       | 2,56      | 9,33                     | 0,30                              | 4,05                              | 435                      | 0,07                     | 282                             |

Tabelle A.2: Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Knoppenbissen

| Probe  | Teufe<br>[m] | TOC<br>[%] | TC<br>[%] | CaCO <sub>3</sub><br>[%] | S1<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Gestein}$ ] | S2<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Gestein}$ ] | T <sub>max</sub><br>[°C] | PI<br>$\frac{S1}{S1+S2}$ | HI<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ TOC}$ ] |
|--------|--------------|------------|-----------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 49856  | 288,62       | 1,08       | 3,37      | 19,08                    | 0,20                                  | 2,03                                  | 429                      | 0,09                     | 189                               |
| 49857  | 294,46       | 1,24       | 2,79      | 12,96                    | 0,26                                  | 2,93                                  | 435                      | 0,08                     | 237                               |
| 49858* | 302,80       | 0,47       | 3,37      | 24,16                    | 0,10                                  | 0,41                                  | 433                      | 0,20                     | 87                                |
| 49859  | 307,17       | 2,18       | 4,68      | 20,87                    | 0,66                                  | 6,59                                  | 436                      | 0,09                     | 303                               |
| 49860* | 313,23       | 3,72       | 6,56      | 23,67                    | 1,26                                  | 14,69                                 | 434                      | 0,08                     | 395                               |
| 49861  | 320,55       | 1,15       | 3,78      | 21,92                    | 0,32                                  | 2,46                                  | 435                      | 0,12                     | 214                               |
| 49862  | 324,39       | 1,17       | 3,17      | 16,62                    | 0,38                                  | 2,60                                  | 436                      | 0,13                     | 222                               |
| 49863* | 330,27       | 1,13       | 2,76      | 13,58                    | 0,38                                  | 2,58                                  | 435                      | 0,13                     | 229                               |
| 49864  | 336,51       | 1,22       | 3,24      | 16,87                    | 0,44                                  | 2,75                                  | 434                      | 0,14                     | 226                               |
| 49865  | 344,32       | 1,56       | 4,00      | 20,37                    | 0,44                                  | 4,04                                  | 436                      | 0,10                     | 260                               |
| 49866* | 349,32       | 2,42       | 4,93      | 20,96                    | 0,67                                  | 6,95                                  | 435                      | 0,09                     | 288                               |
| 49867  | 360,97       | 1,65       | 5,18      | 29,42                    | 0,64                                  | 3,70                                  | 436                      | 0,15                     | 225                               |
| 49868  | 363,44       | 0,33       | 2,40      | 17,20                    | 0,05                                  | 0,26                                  | 435                      | 0,16                     | 79                                |
| 49869* | 370,63       | 0,57       | 3,86      | 27,38                    | 0,13                                  | 0,94                                  | 436                      | 0,12                     | 164                               |
| 49870  | 375,54       | 0,34       | 10,85     | 87,58                    | 0,13                                  | 0,44                                  | 439                      | 0,22                     | 129                               |
| 49871* | 375,58       | 1,85       | 5,15      | 27,50                    | 0,43                                  | 5,05                                  | 436                      | 0,08                     | 273                               |
| 49872  | 380,08       | 0,77       | 2,89      | 17,60                    | 0,21                                  | 1,57                                  | 435                      | 0,12                     | 203                               |
| 49873  | 387,91       | 1,36       | 4,34      | 24,87                    | 0,43                                  | 3,73                                  | 437                      | 0,10                     | 275                               |
| 49874* | 390,05       | 1,57       | 4,41      | 23,67                    | 0,60                                  | 4,26                                  | 437                      | 0,12                     | 272                               |
| 49875  | 399,70       | 1,55       | 4,56      | 25,04                    | 0,45                                  | 3,69                                  | 436                      | 0,11                     | 238                               |
| 49876* | 406,43       | 1,54       | 3,38      | 15,37                    | 0,38                                  | 4,01                                  | 437                      | 0,09                     | 261                               |
| 49877  | 411,18       | 2,40       | 6,34      | 32,83                    | 0,54                                  | 7,25                                  | 432                      | 0,07                     | 302                               |
| 49878  | 418,40       | 2,21       | 5,81      | 30,04                    | 0,68                                  | 6,10                                  | 434                      | 0,10                     | 277                               |
| 49879  | 422,19       | 1,18       | 5,42      | 35,33                    | 0,38                                  | 2,37                                  | 436                      | 0,14                     | 201                               |
| 49880  | 429,98       | 1,03       | 3,96      | 24,46                    | 0,35                                  | 2,07                                  | 435                      | 0,14                     | 202                               |
| 49881* | 434,63       | 0,43       | 4,92      | 37,44                    | 0,11                                  | 0,56                                  | 435                      | 0,16                     | 131                               |
| 49882  | 445,92       | 0,68       | 4,15      | 28,88                    | 0,20                                  | 1,18                                  | 437                      | 0,14                     | 174                               |
| 49883  | 449,05       | 0,71       | 4,53      | 31,81                    | 0,25                                  | 1,24                                  | 434                      | 0,17                     | 174                               |
| 49884* | 457,57       | 1,99       | 5,45      | 28,79                    | 0,61                                  | 5,95                                  | 437                      | 0,09                     | 299                               |
| 49885  | 462,53       | 1,77       | 5,86      | 34,08                    | 0,56                                  | 5,01                                  | 436                      | 0,10                     | 284                               |

| Probe  | Teufe<br>[m] | TOC<br>[%] | TC<br>[%] | CaCO <sub>3</sub><br>[%] | S1<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Gestein}$ ] | S2<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ Gestein}$ ] | T <sub>max</sub><br>[°C] | PI<br>$\frac{S1}{S1+S2}$ | HI<br>[ $\frac{mg\ HC}{g\ TOC}$ ] |
|--------|--------------|------------|-----------|--------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 49886  | 466,02       | 1,48       | 5,38      | 32,50                    | 0,40                                  | 3,56                                  | 438                      | 0,10                     | 241                               |
| 49887  | 471,02       | 1,80       | 4,67      | 23,87                    | 0,69                                  | 4,80                                  | 435                      | 0,13                     | 267                               |
| 49888  | 474,03       | 0,39       | 10,50     | 84,28                    | 0,16                                  | 0,57                                  | 437                      | 0,22                     | 148                               |
| 49889* | 474,09       | 1,69       | 5,86      | 34,75                    | 0,65                                  | 4,01                                  | 437                      | 0,14                     | 237                               |
| 49890  | 479,39       | 1,35       | 5,03      | 30,71                    | 0,56                                  | 3,53                                  | 437                      | 0,14                     | 262                               |
| 49891  | 483,02       | 0,14       | 10,50     | 86,31                    | 0,16                                  | 0,09                                  | 421                      | 0,64                     | 63                                |
| 49892  | 483,09       | 1,58       | 4,71      | 26,04                    | 0,66                                  | 3,32                                  | 436                      | 0,17                     | 210                               |
| 49893  | 486,02       | 1,29       | 4,89      | 29,96                    | 0,46                                  | 3,01                                  | 433                      | 0,13                     | 233                               |
| 49894  | 491,30       | 0,81       | 6,00      | 43,18                    | 0,29                                  | 1,52                                  | 434                      | 0,16                     | 187                               |
| 49895  | 491,32       | 1,13       | 4,50      | 28,12                    | 0,36                                  | 2,31                                  | 435                      | 0,13                     | 205                               |
| 49896  | 493,02       | 0,12       | 10,25     | 84,41                    | 0,08                                  | 0,06                                  | 430                      | 0,57                     | 50                                |
| 49897  | 493,16       | 1,39       | 5,48      | 34,08                    | 0,49                                  | 3,00                                  | 436                      | 0,14                     | 216                               |
| 49898  | 496,97       | 0,15       | 10,40     | 85,40                    | 0,04                                  | 0,08                                  | 432                      | 0,33                     | 53                                |
| 49899* | 497,02       | 0,59       | 4,35      | 31,27                    | 0,21                                  | 0,88                                  | 437                      | 0,19                     | 149                               |
| 49900  | 503,12       | 1,29       | 4,63      | 27,83                    | 0,46                                  | 3,39                                  | 437                      | 0,12                     | 264                               |
| 49901  | 503,17       | 0,24       | 10,40     | 84,68                    | 0,08                                  | 0,28                                  | 434                      | 0,22                     | 118                               |
| 49902* | 508,99       | 7,53       | 11,10     | 29,79                    | 2,22                                  | 33,22                                 | 435                      | 0,06                     | 441                               |
| 49903  | 509,44       | 0,30       | 10,55     | 85,40                    | 0,15                                  | 0,54                                  | 437                      | 0,22                     | 179                               |
| 49904  | 514,47       | 0,23       | 10,20     | 83,06                    | 0,09                                  | 0,21                                  | 430                      | 0,30                     | 90                                |
| 49905* | 514,51       | 0,88       | 3,22      | 19,45                    | 0,25                                  | 1,95                                  | 436                      | 0,11                     | 221                               |
| 49906  | 520,14       | 0,24       | 11,20     | 91,36                    | 0,07                                  | 0,21                                  | 438                      | 0,25                     | 898                               |
| 49907  | 520,22       | 2,55       | 6,66      | 34,25                    | 0,99                                  | 8,80                                  | 437                      | 0,10                     | 346                               |
| 49908* | 524,32       | 2,84       | 6,61      | 31,37                    | 0,98                                  | 11,03                                 | 436                      | 0,08                     | 388                               |

\* Diese Proben wurden für die späteren geochemischen Analysen ausgewählt

Tabelle A.3: Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Paffrather Mulde



## Anhang B

# Stoffgruppenverteilung

| Probe | lösliches<br>OM<br>$[\frac{mg}{g\ Probe}]$ | lösliches<br>OM<br>$[\frac{mg}{g\ TOC}]$ | trennbare<br>Substanz<br>[%] | Aliphaten<br>[%] | Aromaten<br>[%] | NSO<br>[%] | Asphaltene<br>[%] |
|-------|--------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------|------------|-------------------|
| 49379 | 0,66                                       | 20,73                                    | 87                           | 25               | 20              | 55         | 13                |
| 49381 | 0,74                                       | 21,69                                    | 80                           | 25               | 14              | 61         | 20                |
| 49383 | 1,13                                       | 27,17                                    | 42                           | 27               | 21              | 51         | 58                |
| 49384 | 2,77                                       | 30,66                                    | 38                           | 31               | 20              | 49         | 62                |
| 49385 | 0,56                                       | 22,34                                    | 82                           | 25               | 18              | 58         | 18                |
| 49387 | 0,14                                       | 9,98                                     | 92                           | 30               | 23              | 48         | 8                 |
| 49389 | 0,18                                       | 11,70                                    | 91                           | 23               | 18              | 59         | 9                 |
| 49391 | 0,05                                       | 4,91                                     | n.b.                         | n.b.             | n.b.            | n.b.       | n.b.              |
| 49392 | 1,38                                       | 18,29                                    | 35                           | 27               | 18              | 55         | 65                |
| 49394 | 1,84                                       | 22,52                                    | 38                           | 25               | 21              | 54         | 62                |
| 49396 | 1,76                                       | 21,96                                    | 24                           | 26               | 20              | 54         | 76                |
| 49398 | 2,38                                       | 23,49                                    | 32                           | 33               | 18              | 48         | 68                |
| 49399 | 3,43                                       | 21,86                                    | 29                           | 17               | 29              | 53         | 71                |
| 49400 | 1,02                                       | 22,99                                    | 49                           | 27               | 16              | 57         | 51                |
| 49402 | 0,92                                       | 18,17                                    | 39                           | 24               | 22              | 54         | 61                |

Tabelle B.1: Stoffgruppentrennung; Bohrung Büdesheimer Bach

| <b>Probe</b> | <b>lösliches<br/>OM</b><br>[ $\frac{mg}{g\ Probe}$ ] | <b>lösliches<br/>OM</b><br>[ $\frac{mg}{g\ TOC}$ ] | <b>trennbare<br/>Substanz</b><br>[%] | <b>Aliphaten</b><br>[%] | <b>Aromaten</b><br>[%] | <b>NSO</b><br>[%] | <b>Asphaltene</b><br>[%] |
|--------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| <b>49858</b> | 0,44                                                 | 32,57                                              | 69                                   | 32                      | 28                     | 40                | 31                       |
| <b>49860</b> | 1,99                                                 | 18,66                                              | 32                                   | 31                      | 30                     | 40                | 68                       |
| <b>49863</b> | 0,91                                                 | 31,76                                              | 85                                   | 34                      | 27                     | 39                | 15                       |
| <b>49866</b> | 1,37                                                 | 19,57                                              | 38                                   | 28                      | 28                     | 45                | 62                       |
| <b>49869</b> | 0,40                                                 | 23,90                                              | 81                                   | 35                      | 25                     | 41                | 19                       |
| <b>49871</b> | 1,16                                                 | 22,24                                              | 39                                   | 33                      | 26                     | 41                | 61                       |
| <b>49874</b> | 1,25                                                 | 27,60                                              | 42                                   | 29                      | 24                     | 47                | 58                       |
| <b>49876</b> | 0,90                                                 | 20,06                                              | 46                                   | 27                      | 25                     | 48                | 54                       |
| <b>49881</b> | 0,38                                                 | 30,70                                              | 79                                   | 38                      | 22                     | 41                | 21                       |
| <b>49884</b> | 1,09                                                 | 19,30                                              | 40                                   | 30                      | 25                     | 45                | 60                       |
| <b>49889</b> | 0,55                                                 | 11,72                                              | 69                                   | 29                      | 25                     | 46                | 31                       |
| <b>49899</b> | 1,20                                                 | 70,90                                              | 36                                   | 28                      | 27                     | 45                | 64                       |
| <b>49902</b> | 3,97                                                 | 15,95                                              | 27                                   | 10                      | 17                     | 73                | 73                       |
| <b>49908</b> | 1,75                                                 | 24,89                                              | 3                                    | 3 27                    | 28                     | 45                | 67                       |

Tabelle B.2: Stoffgruppentrennung; Bohrung Paffrather Mulde



## Anhang C

### CPI- und ISO-Werte

| Probe        | CPI 1 | CPI 2 | LHCPI | ISO 1 | ISO 2 | ISO 3 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>49379</b> | 1,10  | 1,24  | 3,30  | 2,18  | 0,98  | 2,96  |
| <b>49381</b> | 1,08  | 1,23  | 3,30  | 2,70  | 1,24  | 2,88  |
| <b>49383</b> | 1,08  | 1,08  | 2,68  | 2,56  | 1,45  | 2,23  |
| <b>49384</b> | 1,07  | 1,16  | 1,99  | 2,23  | 1,55  | 1,76  |
| <b>49385</b> | 1,10  | 1,09  | 3,84  | 1,75  | 0,92  | 2,54  |
| <b>49387</b> | 1,17  | 1,26  | 10,88 | 1,37  | 0,54  | 3,17  |
| <b>49389</b> | 1,16  | 1,28  | 8,95  | 1,55  | 0,60  | 3,11  |
| <b>49391</b> | 1,06  | 1,07  | 15,02 | 0,75  | 0,49  | 1,53  |
| <b>49392</b> | 1,20  | 1,41  | 3,22  | 2,44  | 1,10  | 2,79  |
| <b>49394</b> | 1,01  | 1,18  | 4,88  | 1,83  | 1,09  | 2,20  |
| <b>49396</b> | 1,13  | 1,21  | 3,64  | 2,37  | 1,34  | 2,32  |
| <b>49389</b> | 1,00  | 1,03  | 4,65  | 1,47  | 0,89  | 2,13  |
| <b>49399</b> | 1,55  | 1,75  | 5,62  | 1,12  | 0,70  | 2,01  |
| <b>49400</b> | 1,10  | 1,14  | 6,77  | 1,41  | 0,63  | 2,26  |
| <b>49402</b> | 1,13  | 1,21  | 2,35  | 2,29  | 0,87  | 3,24  |

Tabelle C.1: CPI und ISO; Bohrung Budesheimer Bach

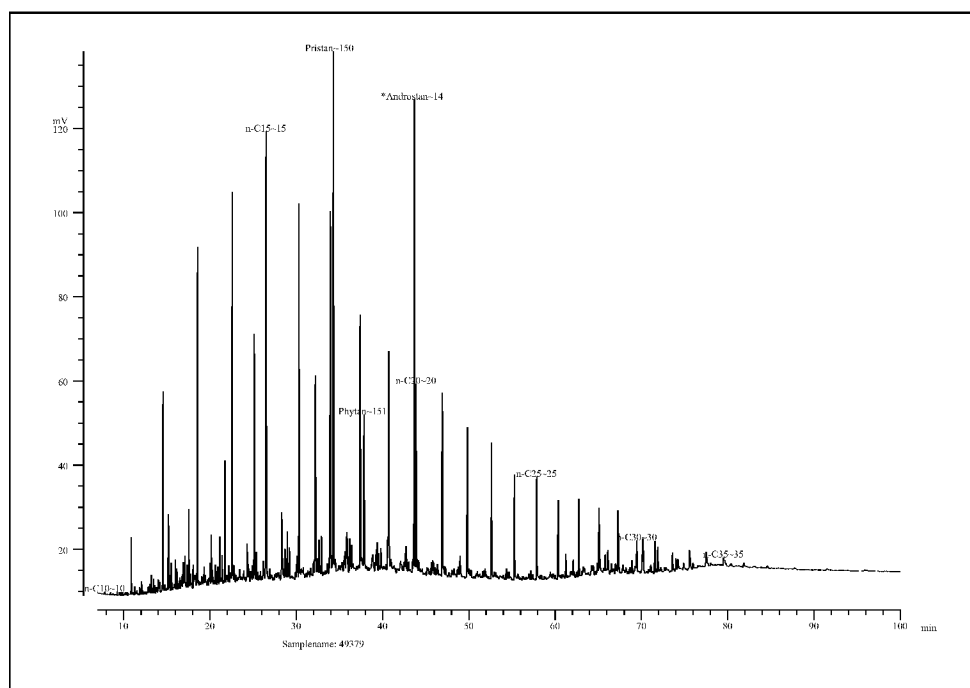
| <b>Probe</b> | <b>CPI 1</b> | <b>CPI 2</b> | <b>LHCPI</b> | <b>ISO 1</b> | <b>ISO 2</b> | <b>ISO 3</b> |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>49858</b> | 1,04         | 0,95         | 6,32         | 0,90         | 0,42         | 2,53         |
| <b>49860</b> | 1,02         | 1,02         | 4,09         | 1,05         | 0,60         | 2,03         |
| <b>49863</b> | 1,04         | 1,00         | 3,19         | 0,94         | 0,54         | 2,06         |
| <b>49866</b> | 1,03         | 0,97         | 4,72         | 0,85         | 0,48         | 2,13         |
| <b>49869</b> | 1,06         | 0,99         | 4,61         | 0,57         | 0,22         | 3,06         |
| <b>49871</b> | 1,05         | 1,00         | 2,16         | 1,57         | 0,70         | 2,21         |
| <b>49874</b> | 1,00         | 0,97         | 4,11         | 0,95         | 0,48         | 2,29         |
| <b>49876</b> | 1,00         | 0,94         | 4,62         | 0,92         | 0,47         | 2,36         |
| <b>49881</b> | 1,07         | 0,98         | 4,60         | 0,47         | 0,19         | 2,69         |
| <b>49884</b> | 1,03         | 1,01         | 4,49         | 0,75         | 0,38         | 2,26         |
| <b>49889</b> | 1,05         | 1,00         | 2,63         | 0,76         | 0,32         | 2,33         |
| <b>49899</b> | 1,03         | 1,00         | 3,50         | 0,83         | 0,49         | 1,99         |
| <b>49902</b> | 0,95         | 0,86         | 7,47         | 0,43         | 0,27         | 1,93         |
| <b>49908</b> | 0,97         | 0,87         | 4,41         | 0,49         | 0,29         | 1,88         |

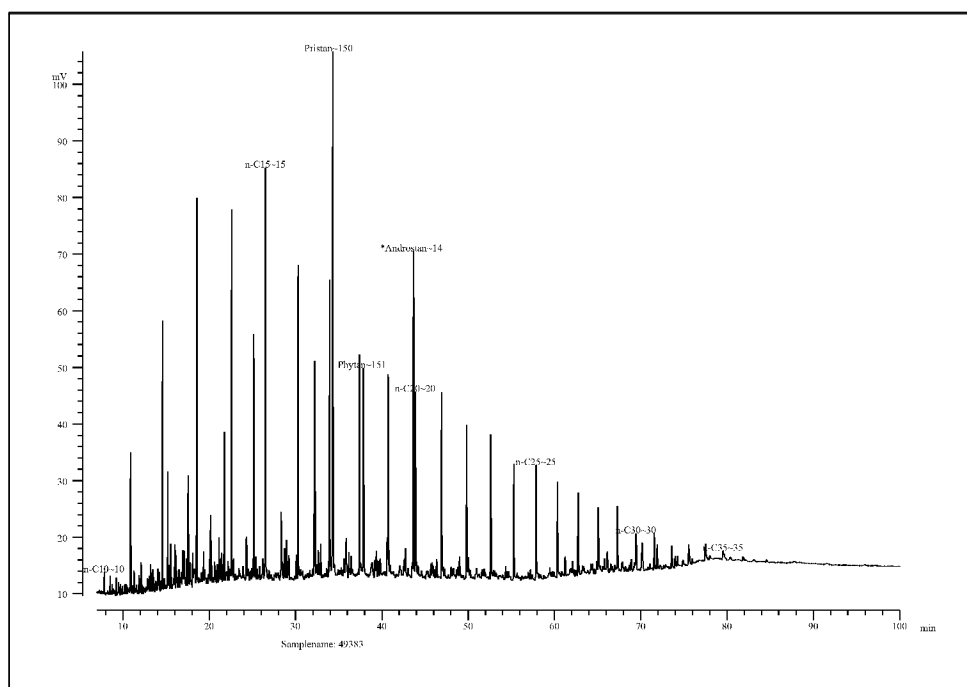
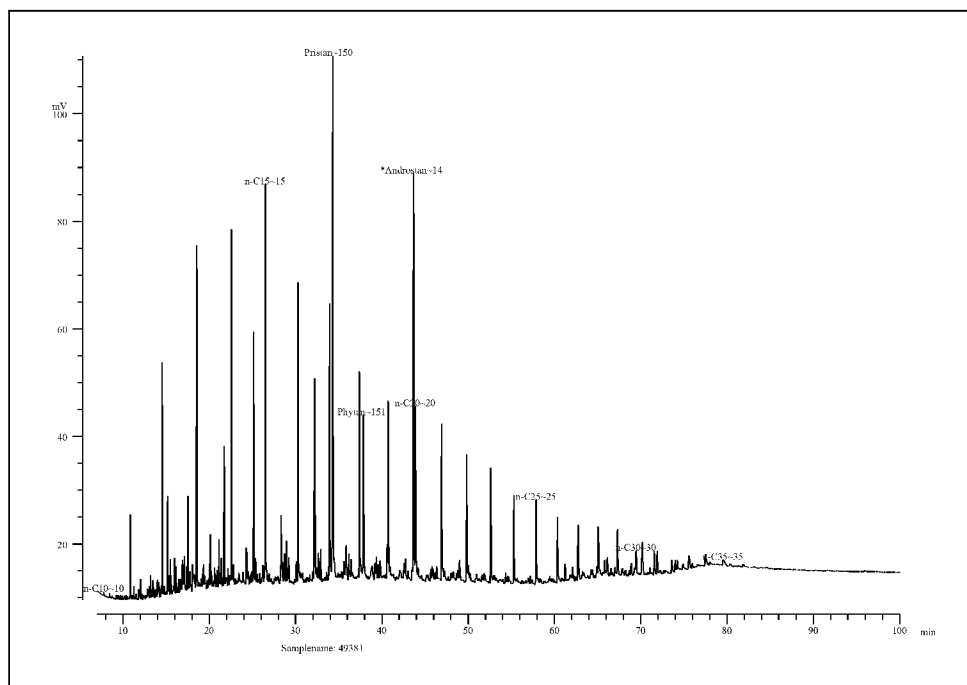
Tabelle C.2: CPI und ISO; Bohrung Paffrather Mulde

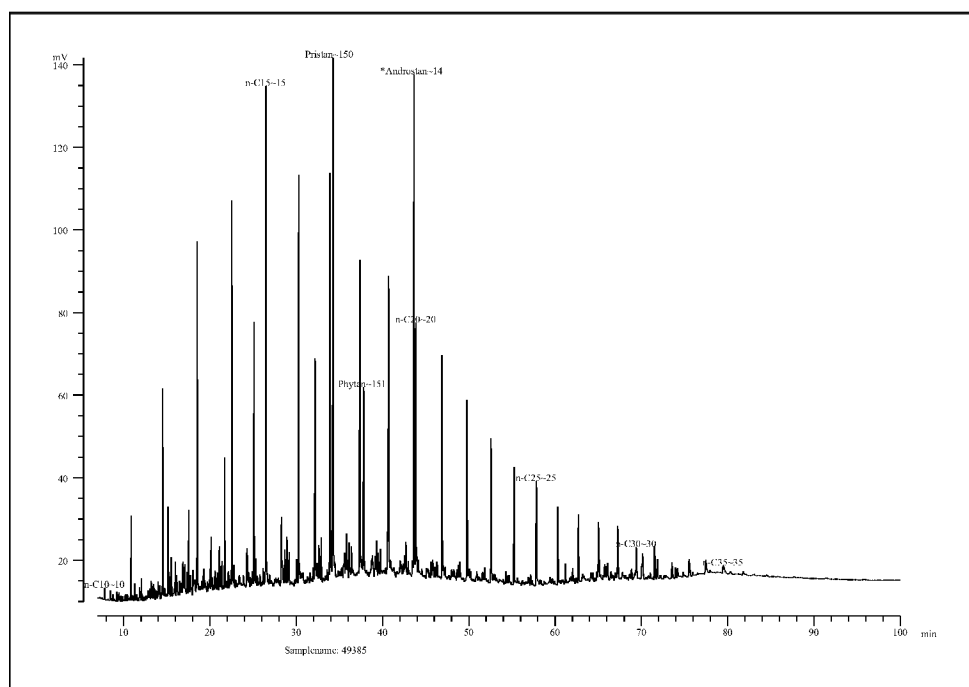
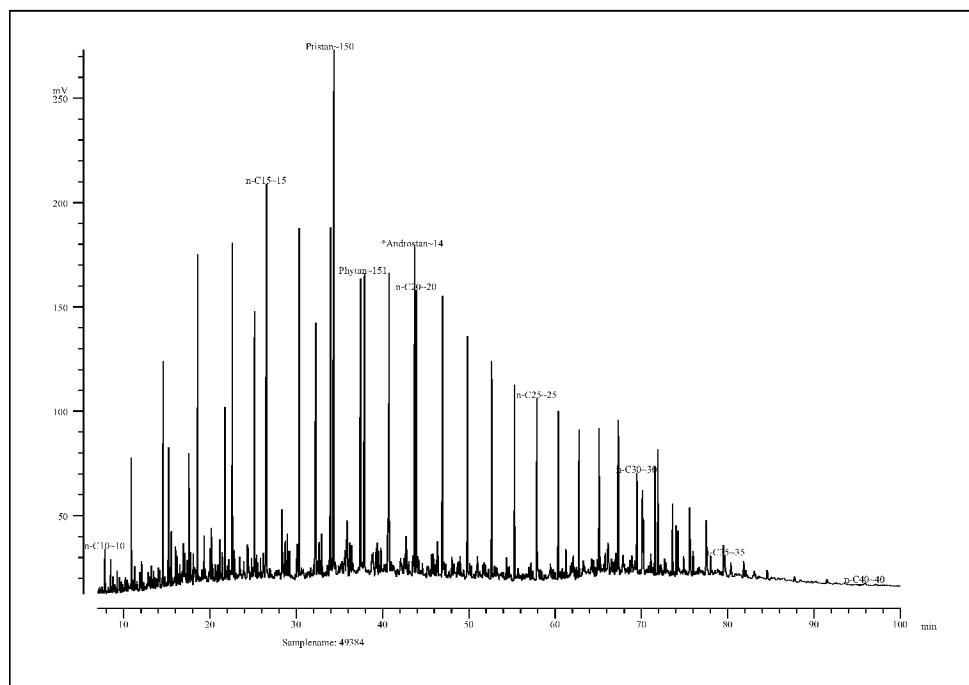


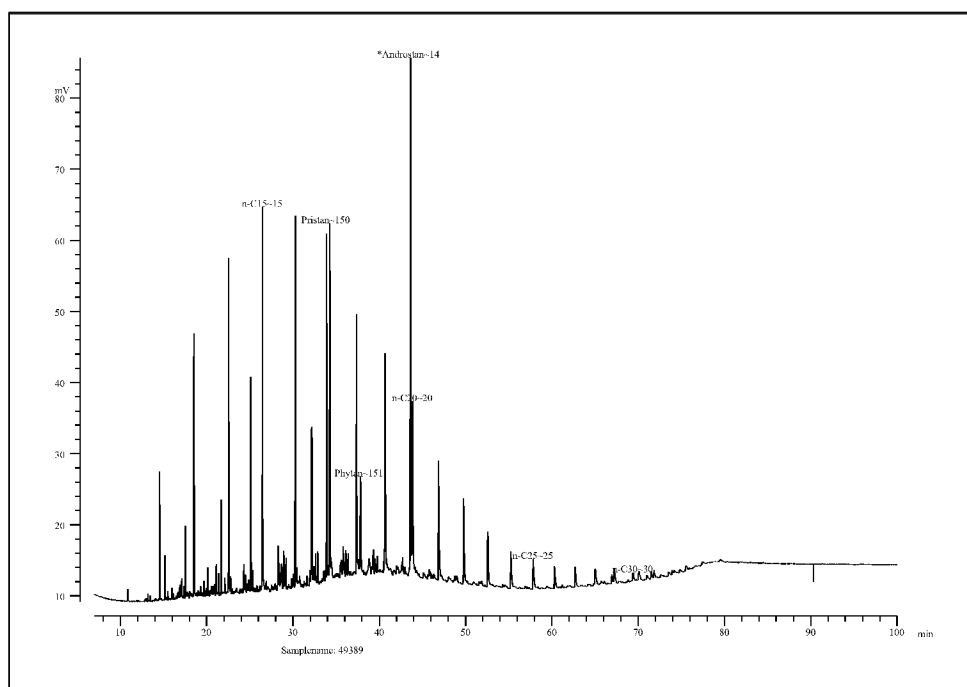
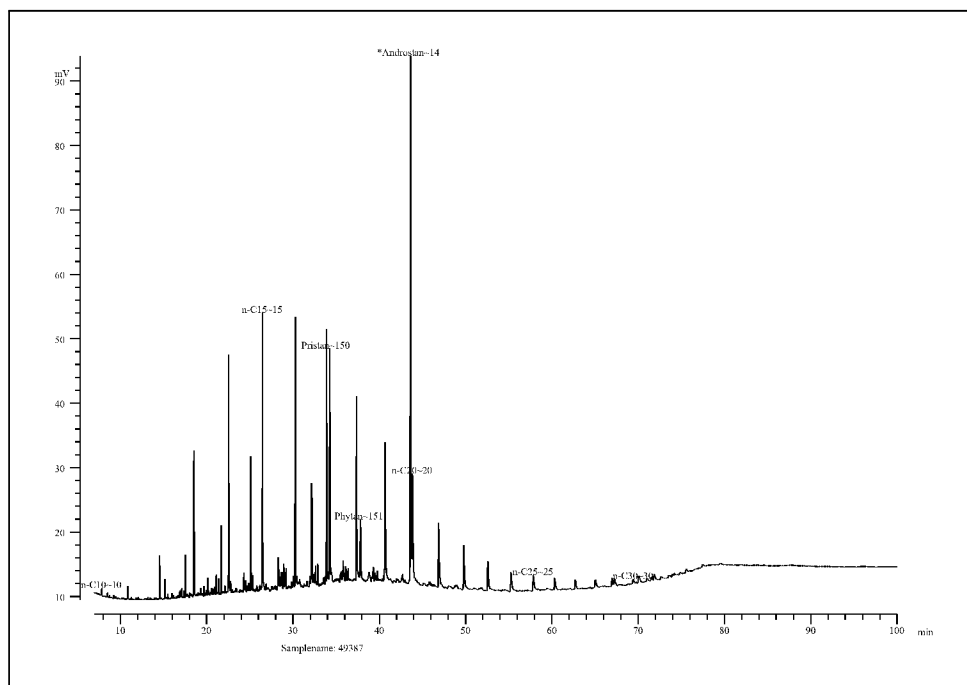
## Anhang D

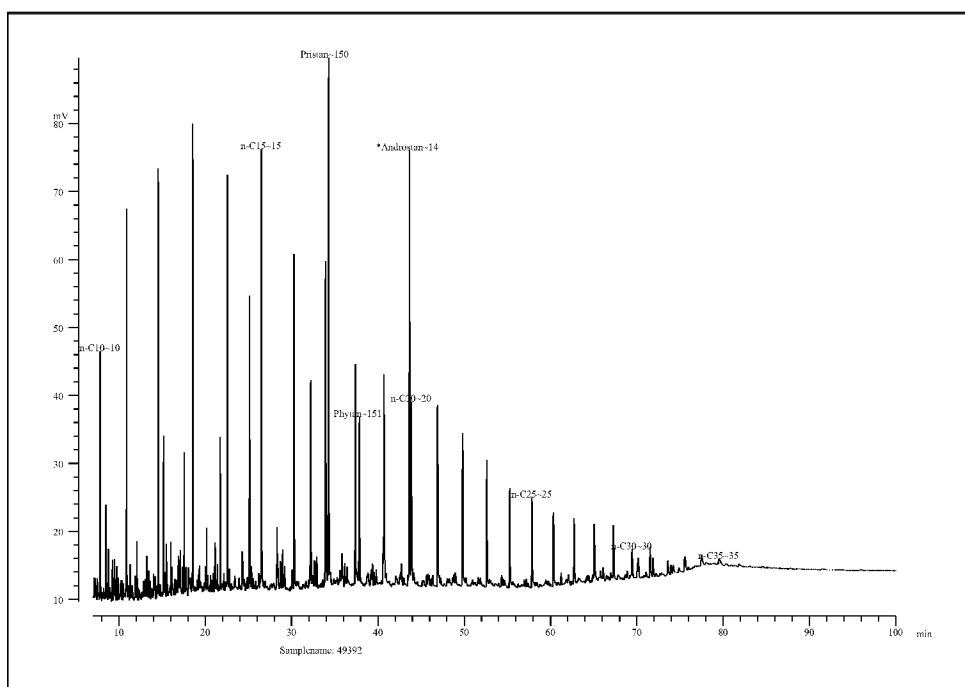
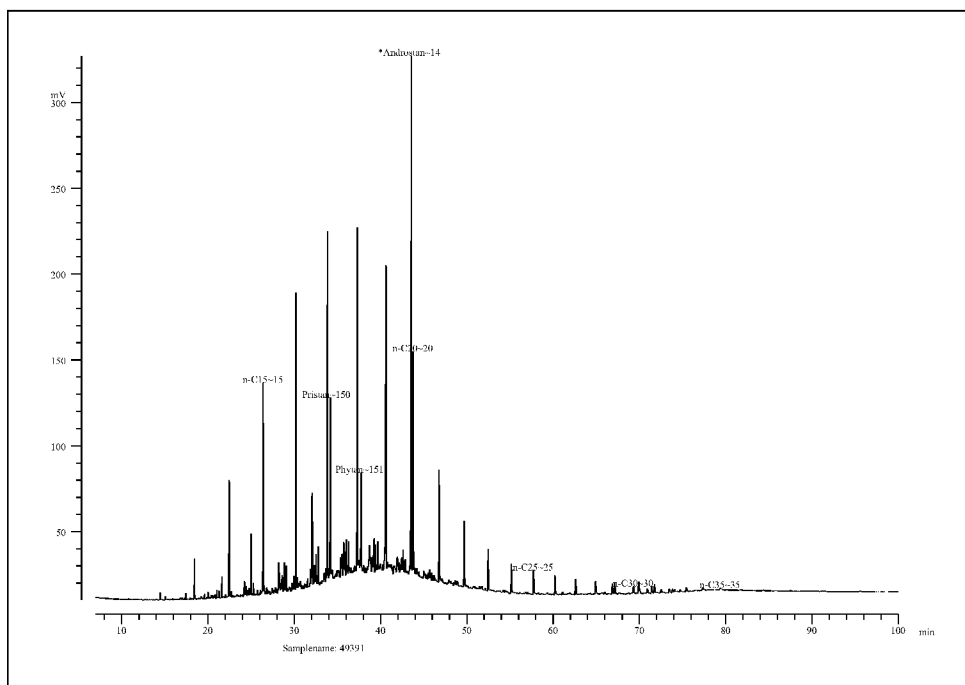
# GC-Chromatogramme Büdesheimer Bach

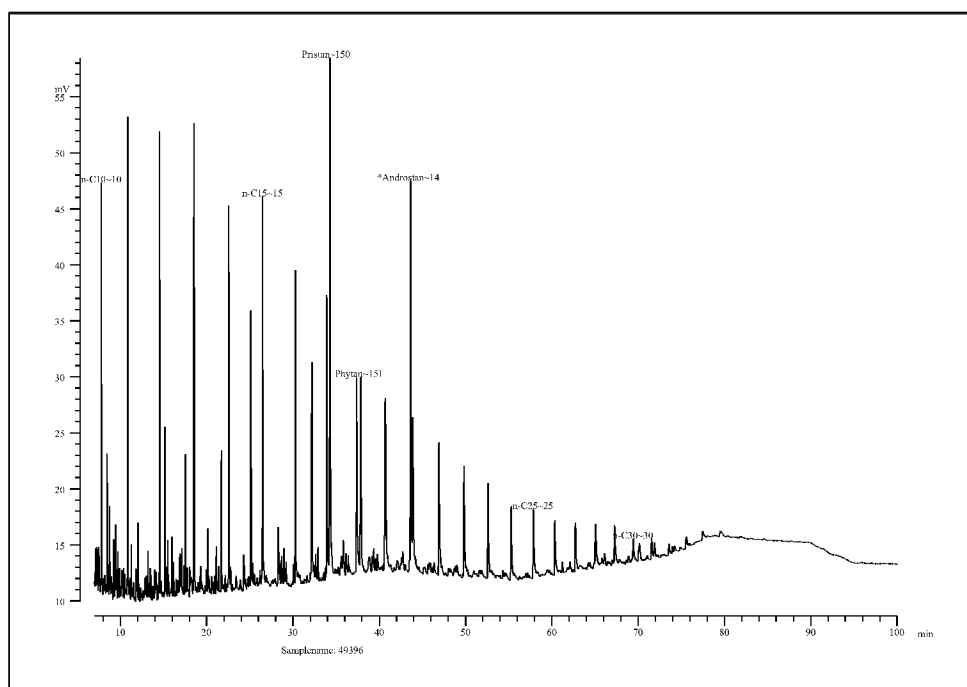
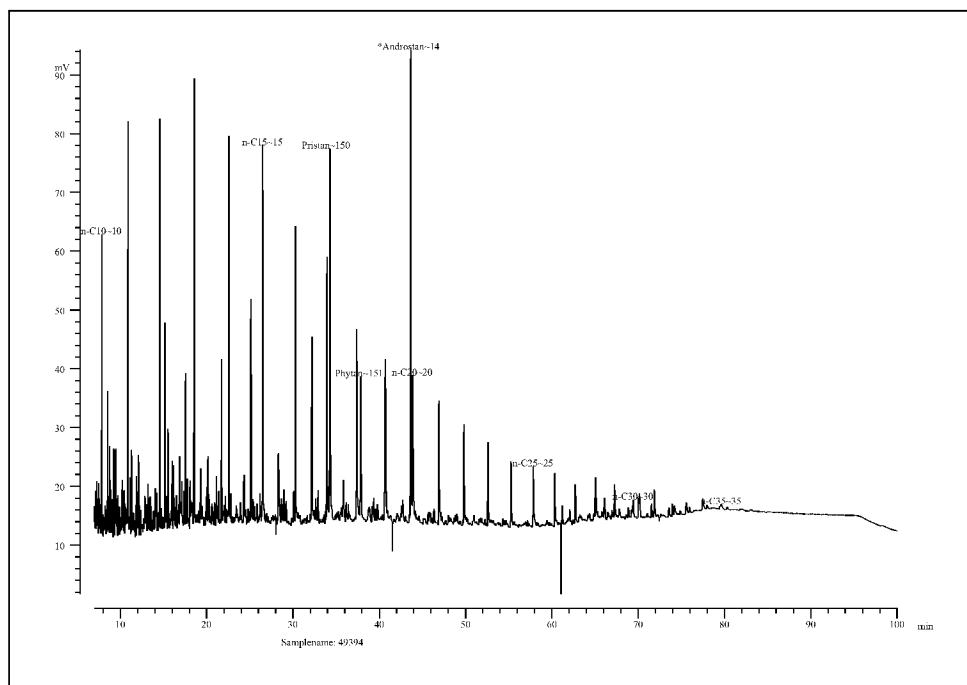


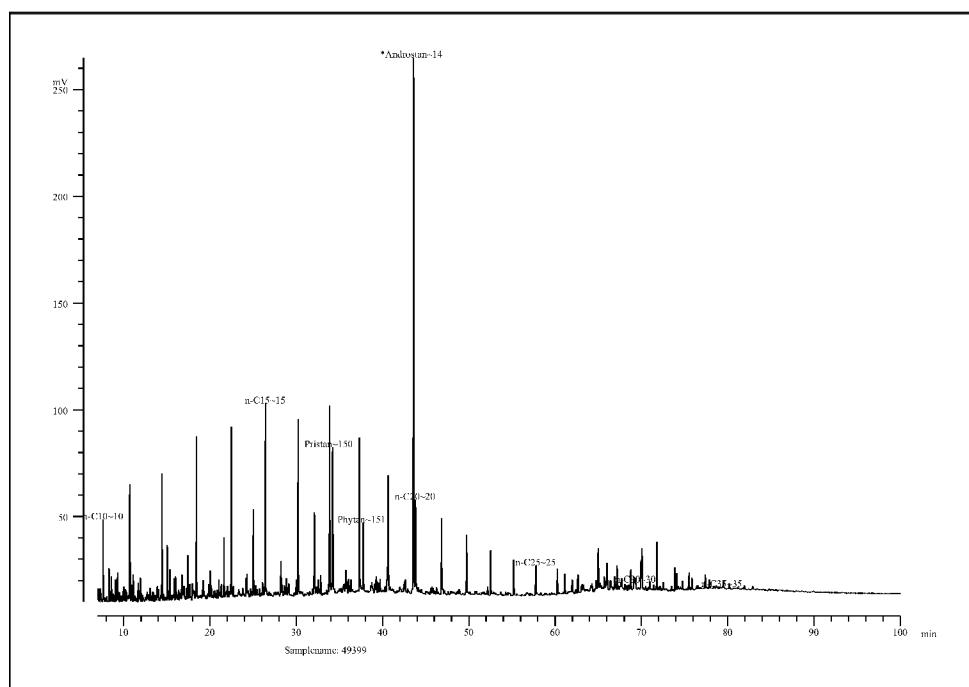
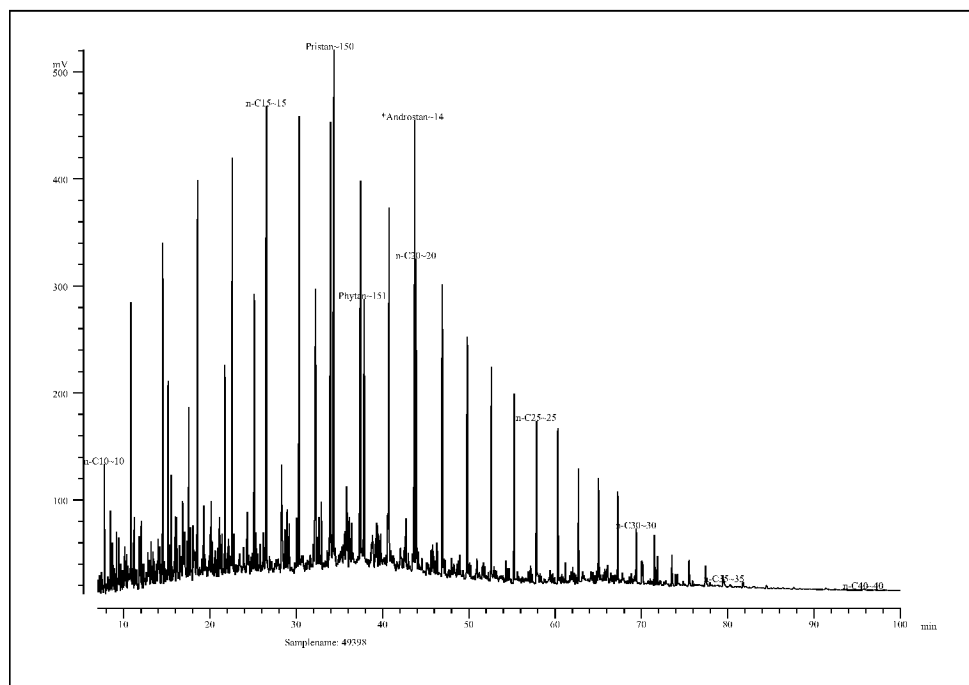


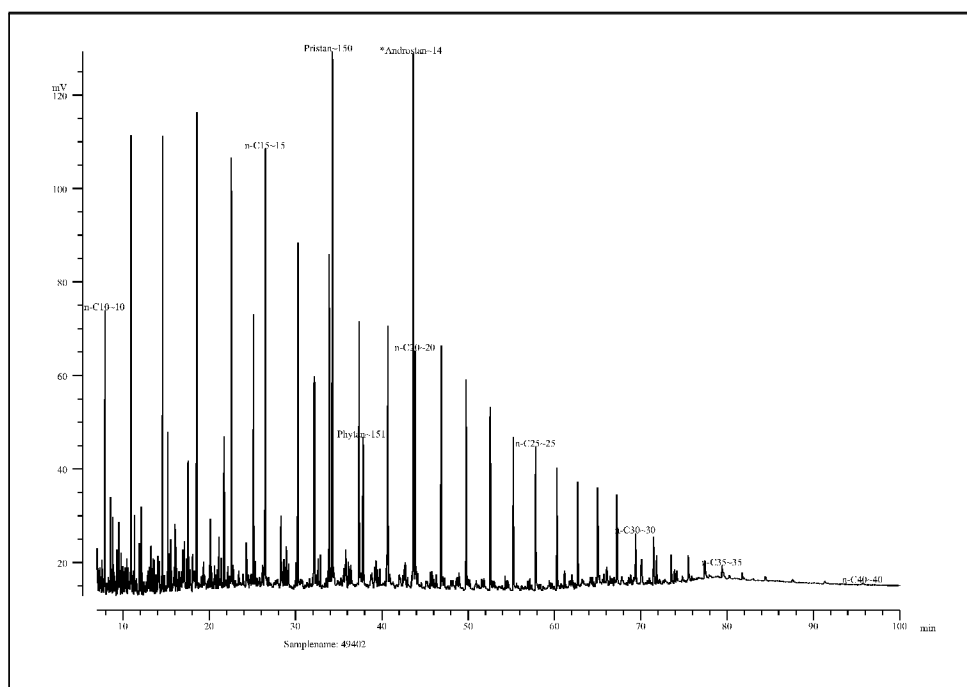
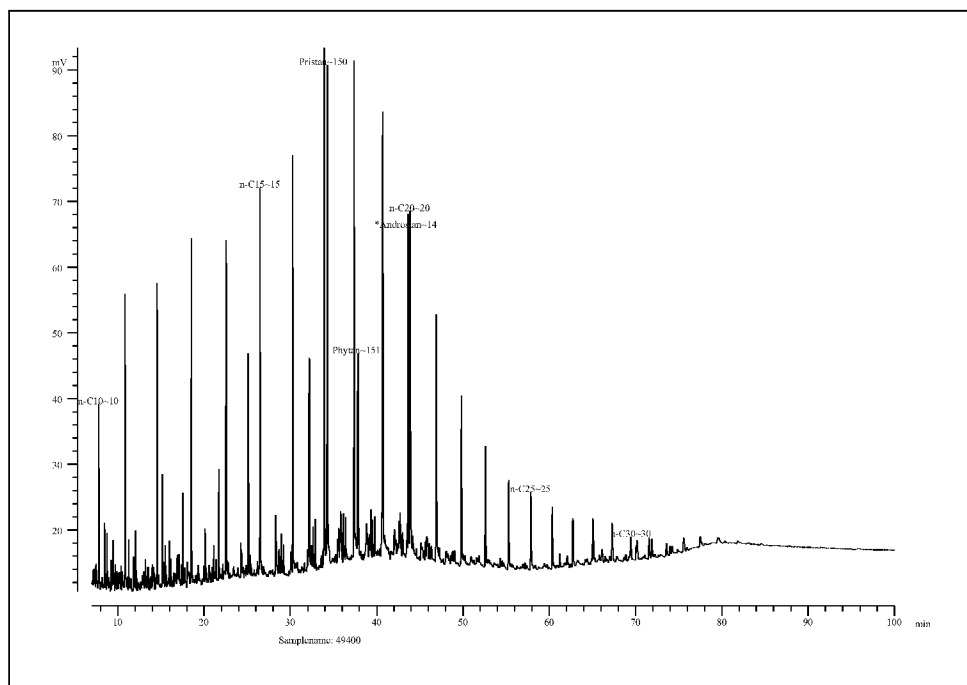


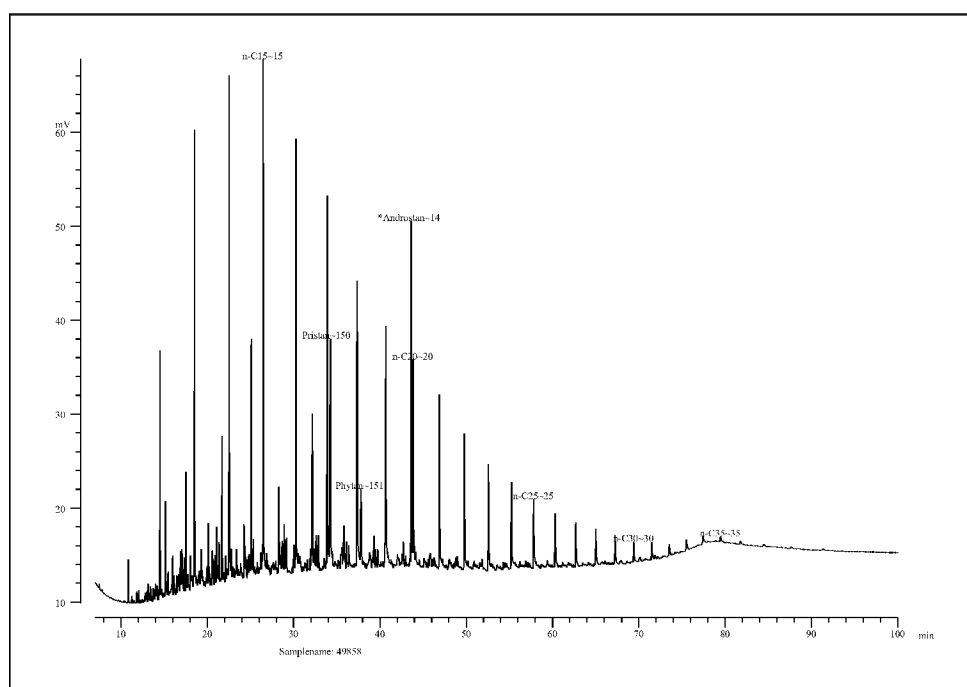








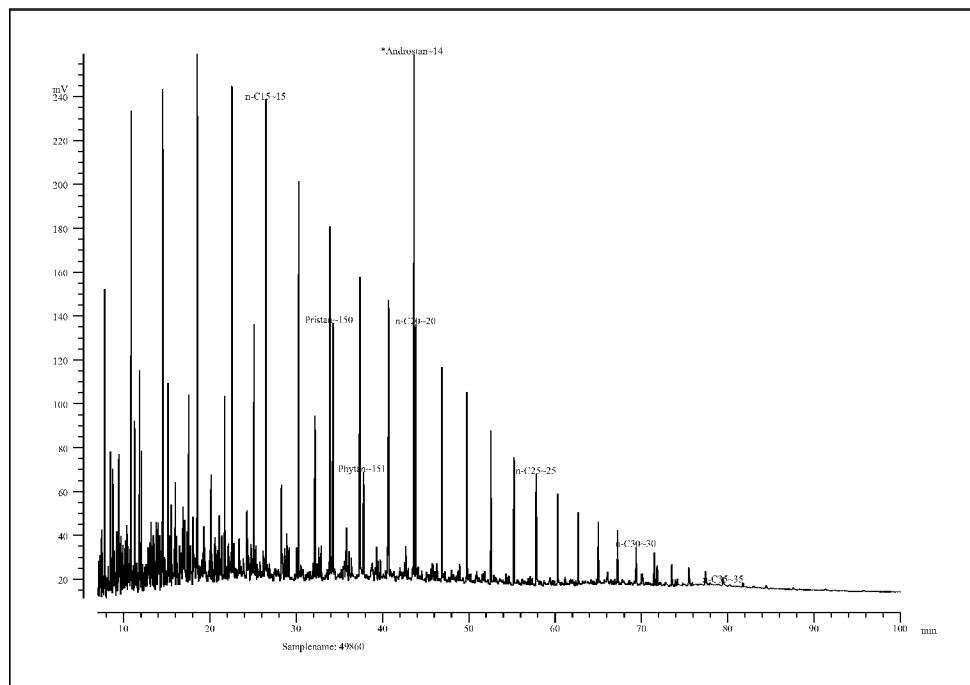


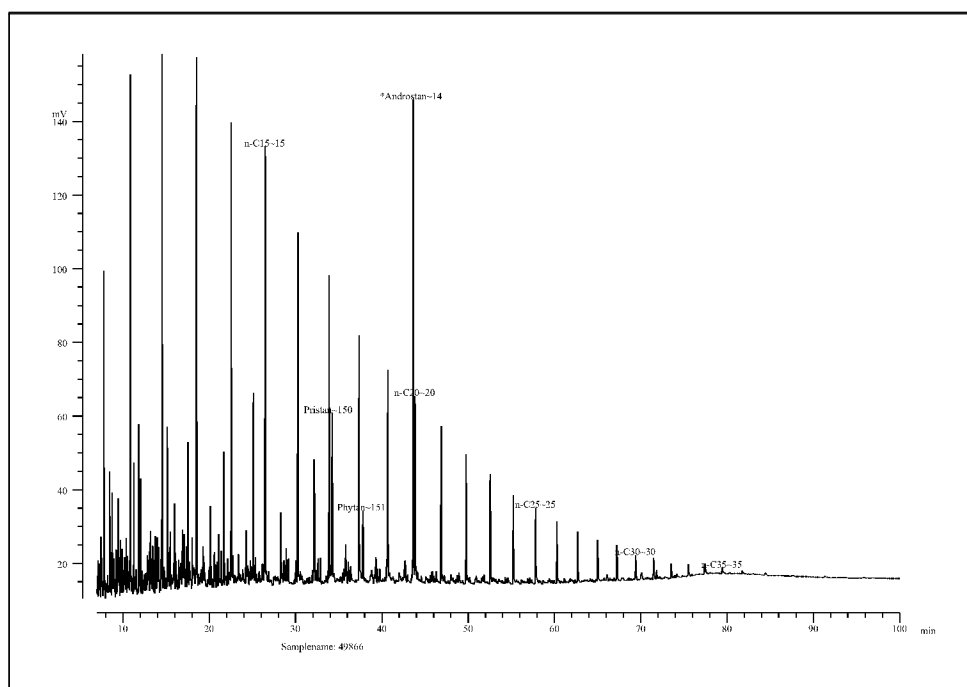
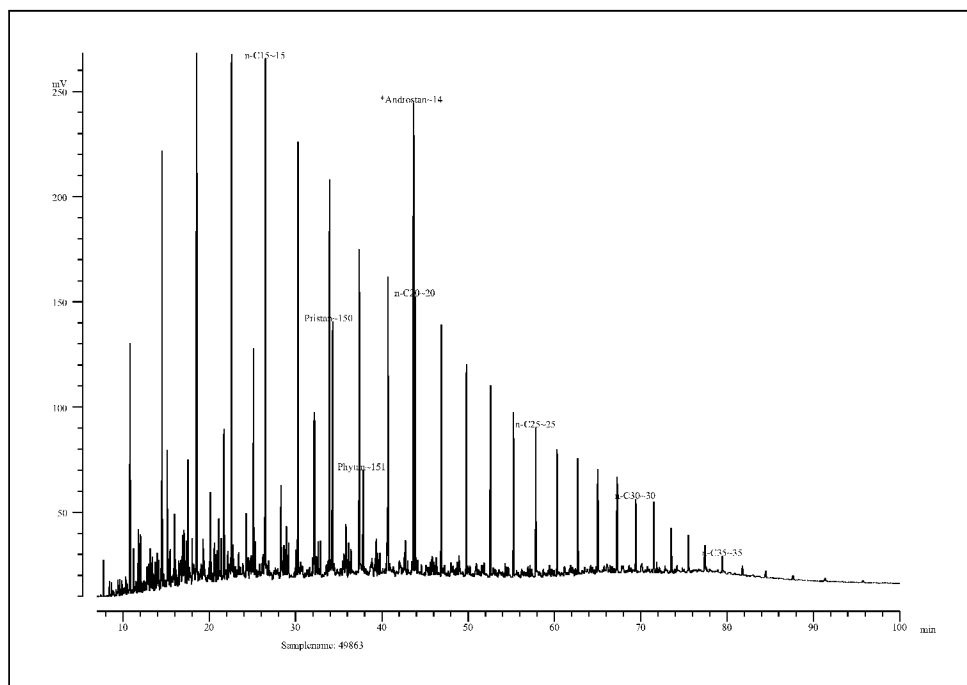


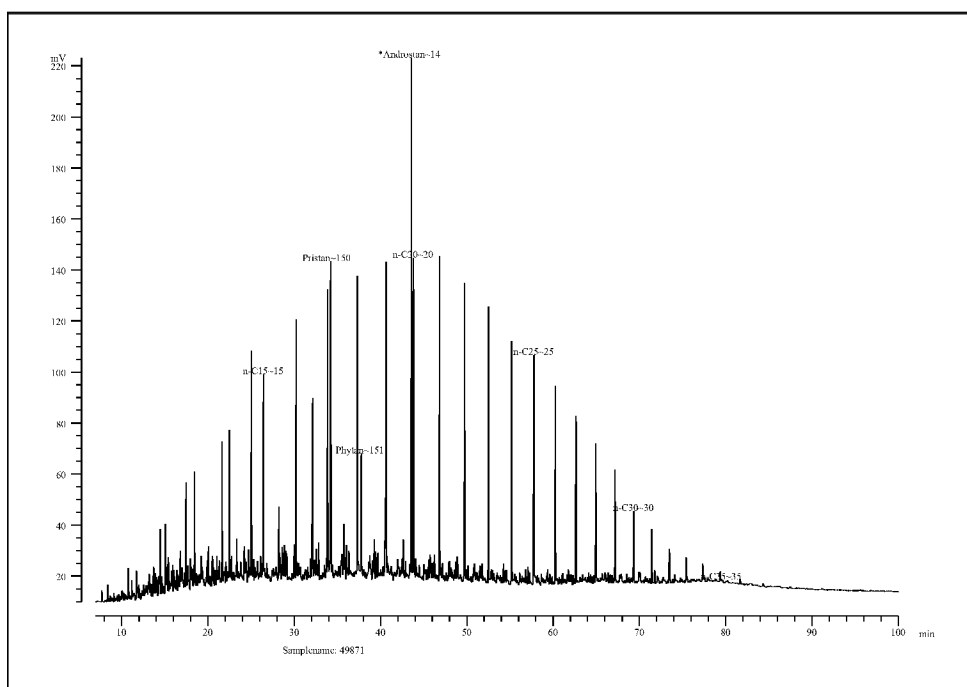
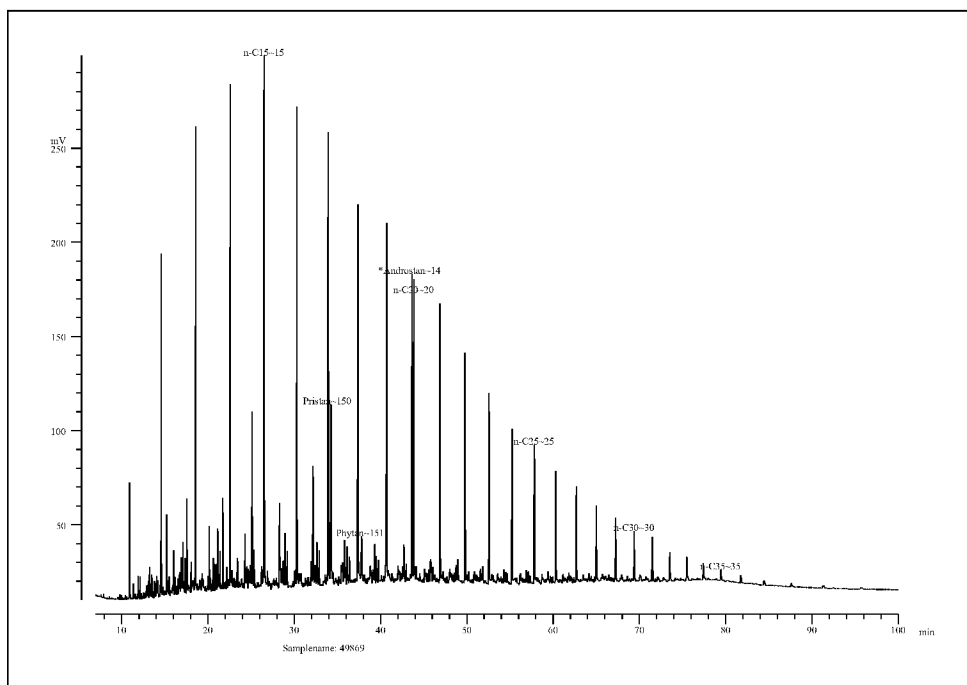


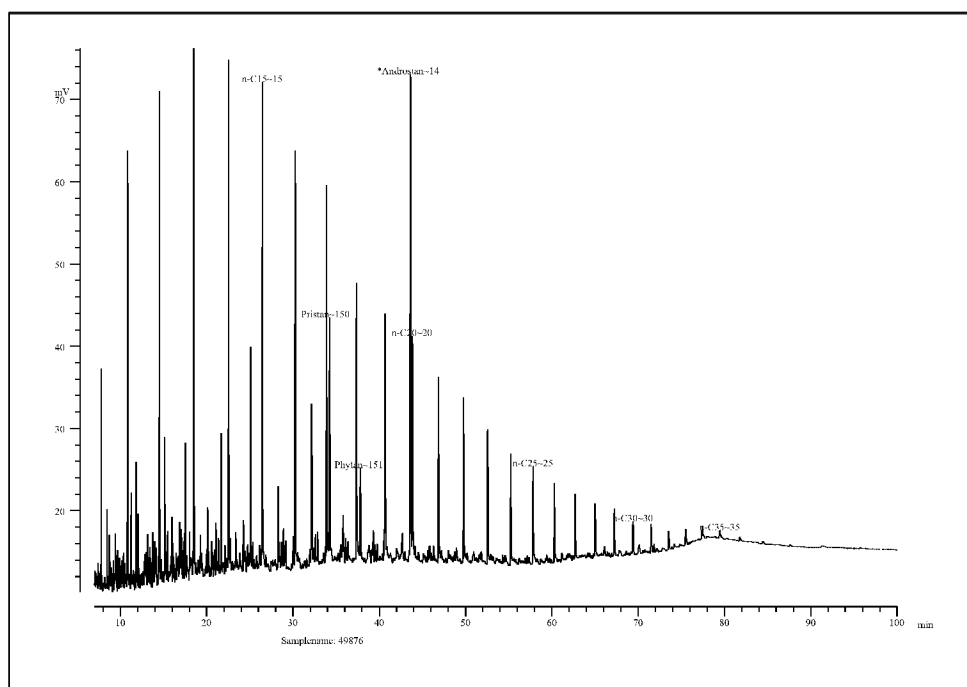
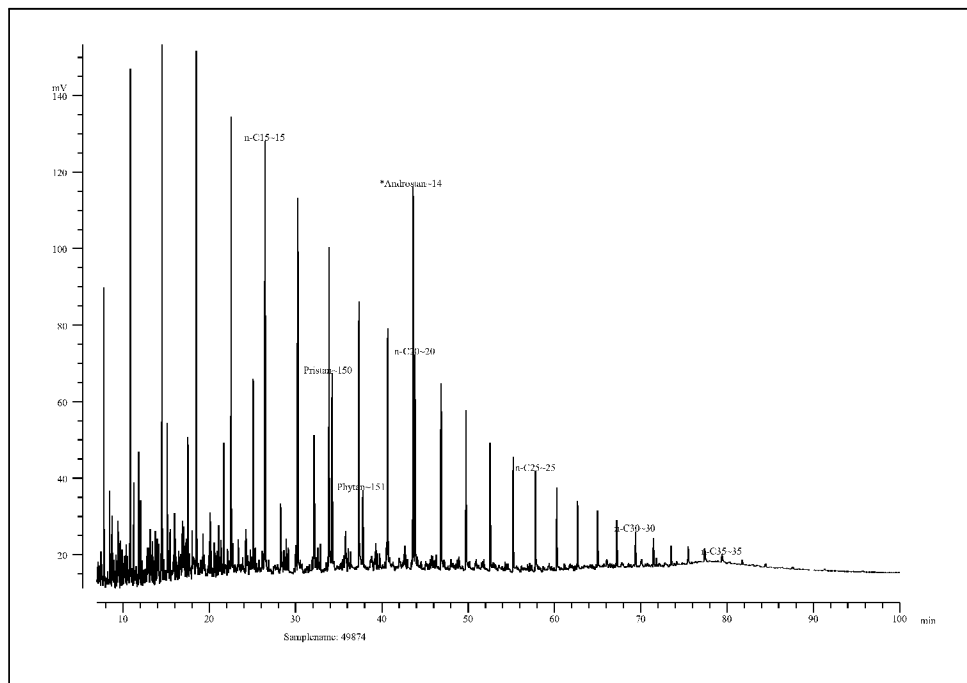
## Anhang E

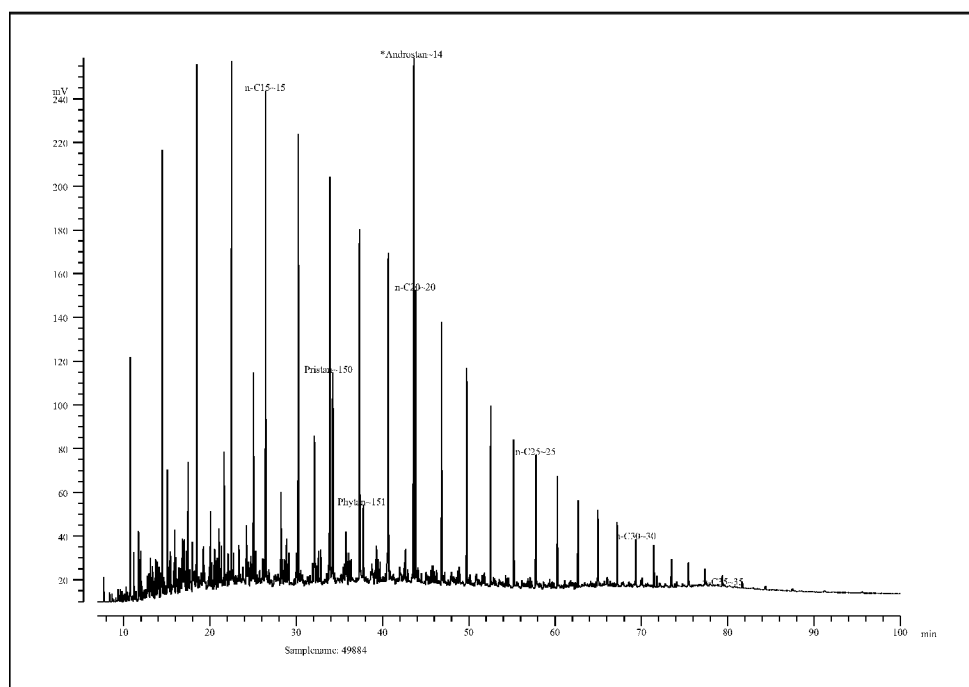
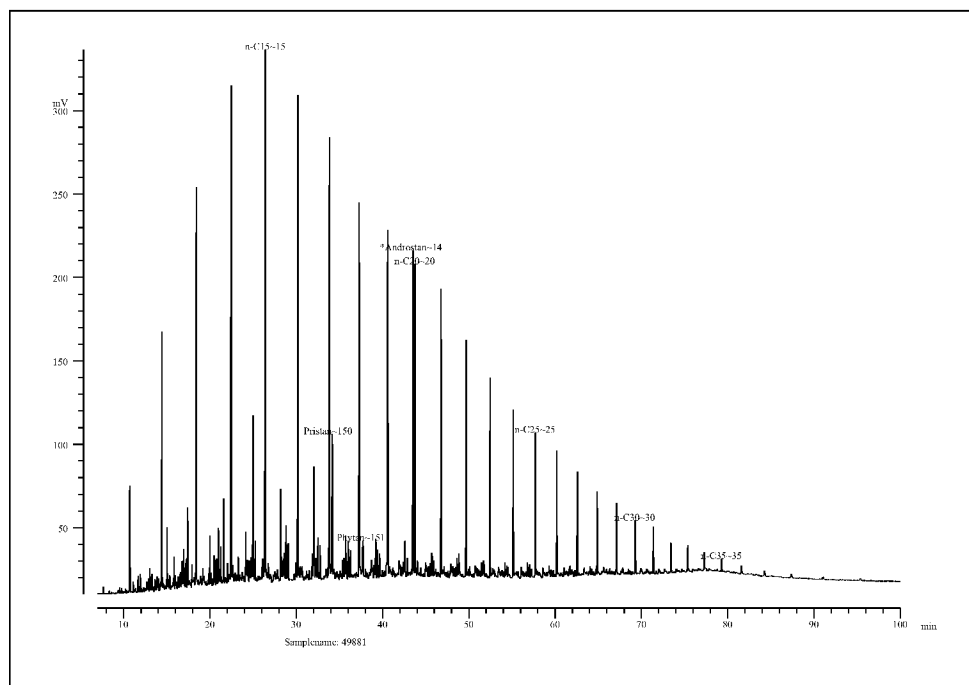
# GC-Chromatogramme Paffrather Mulde

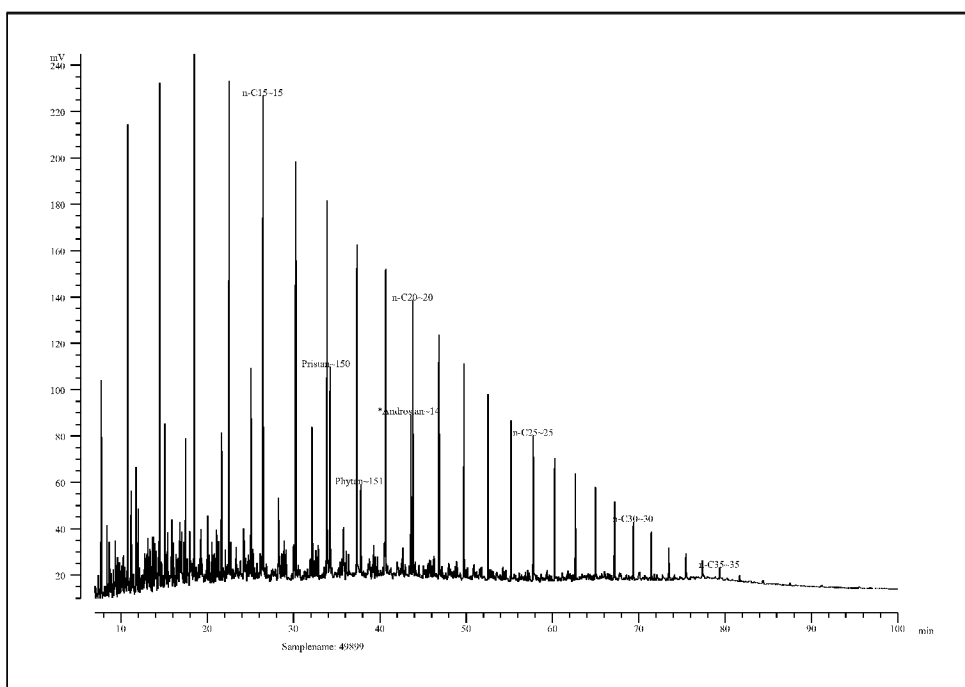
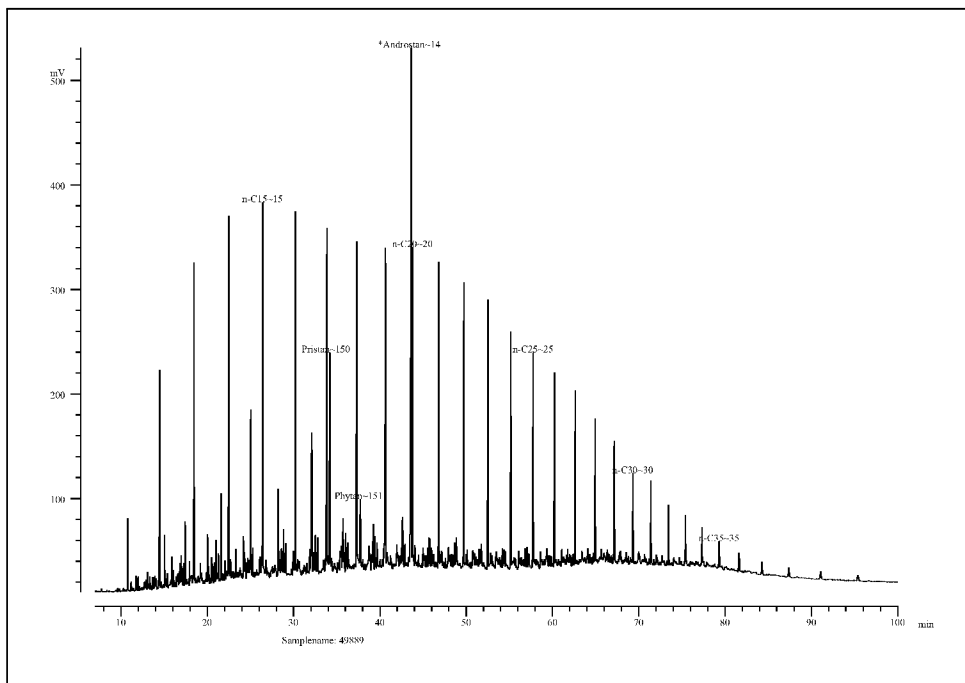


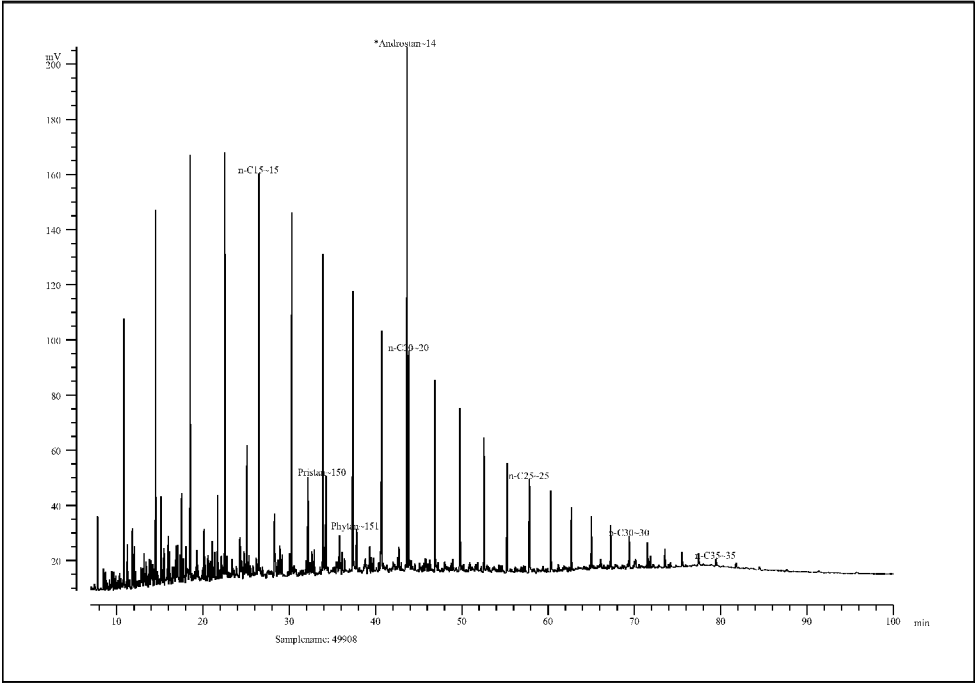
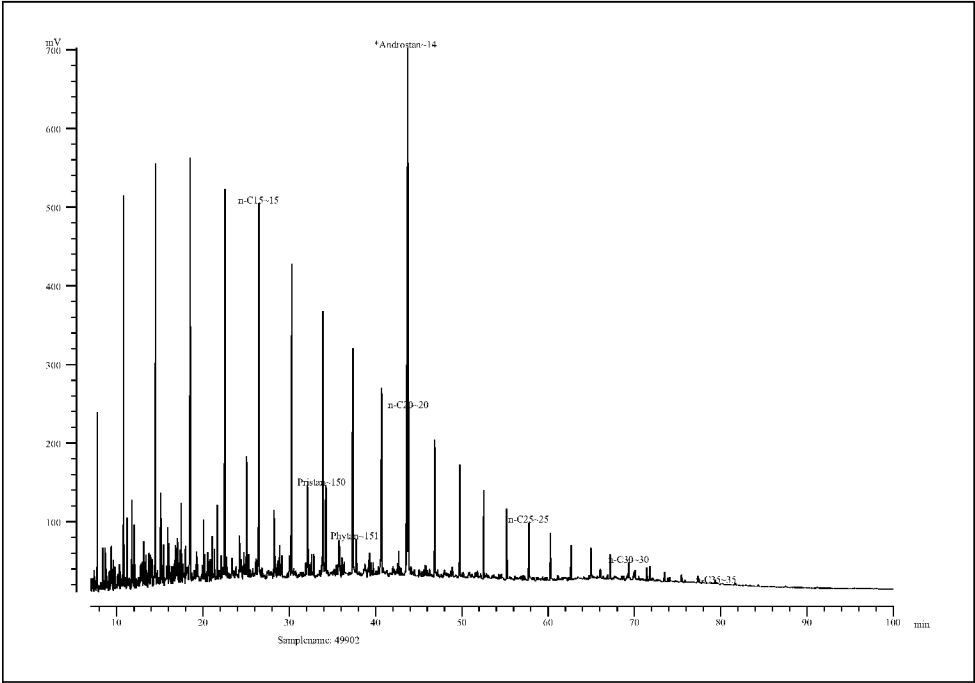








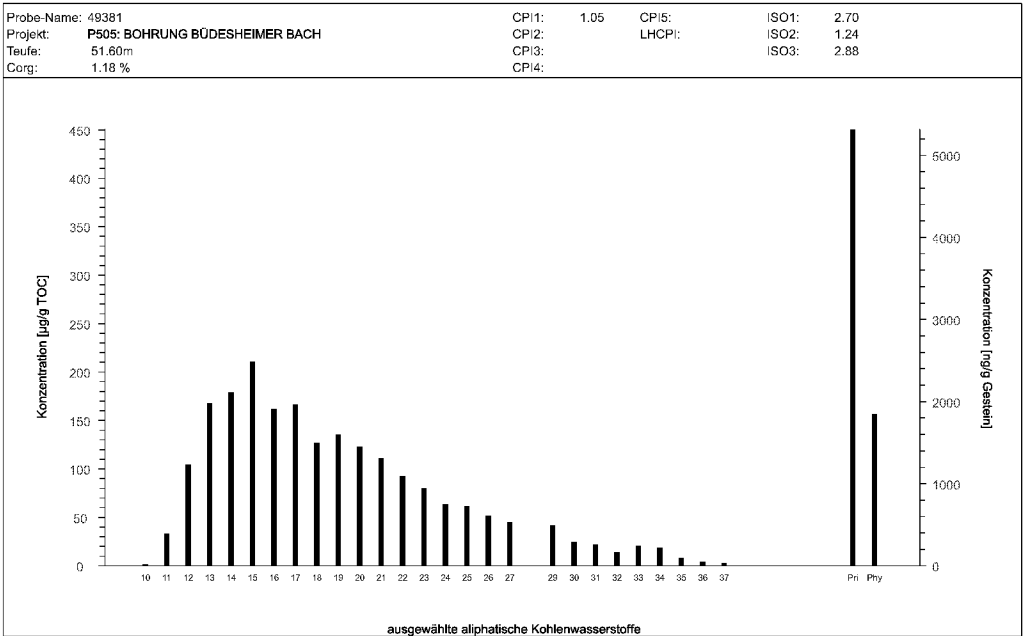
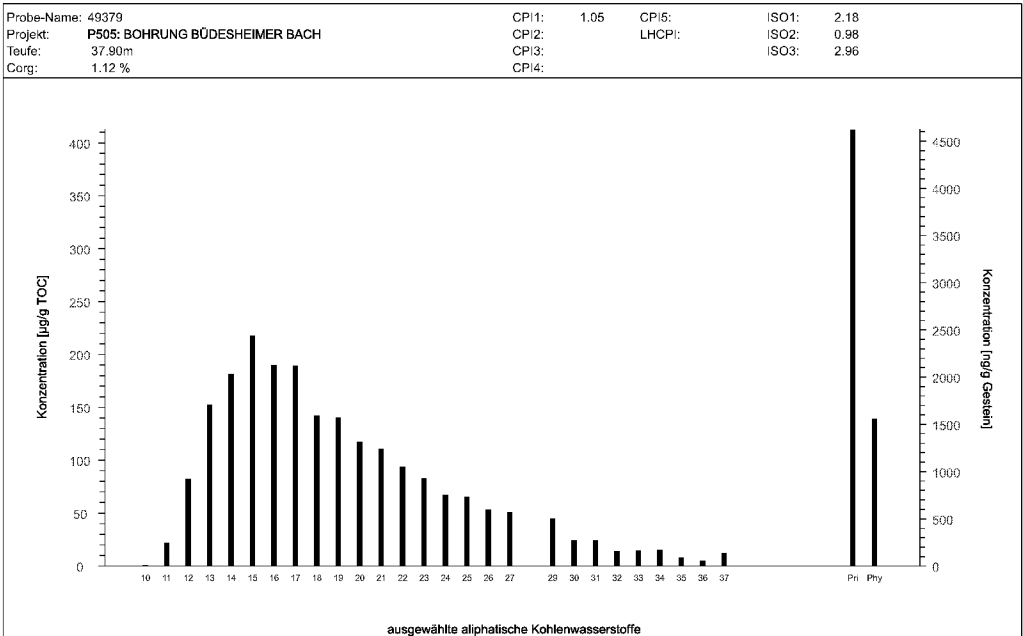


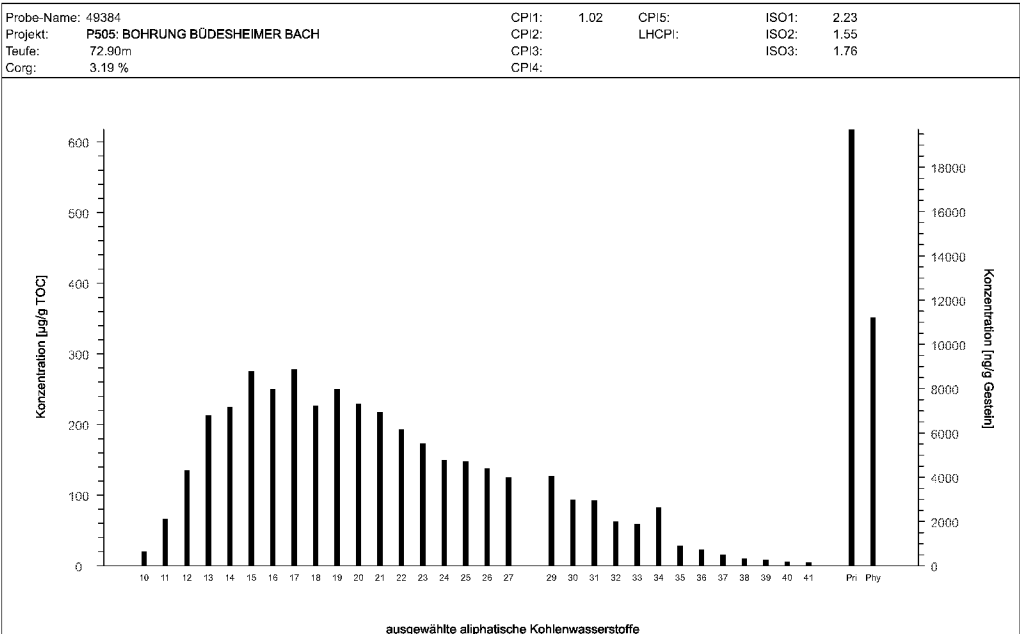
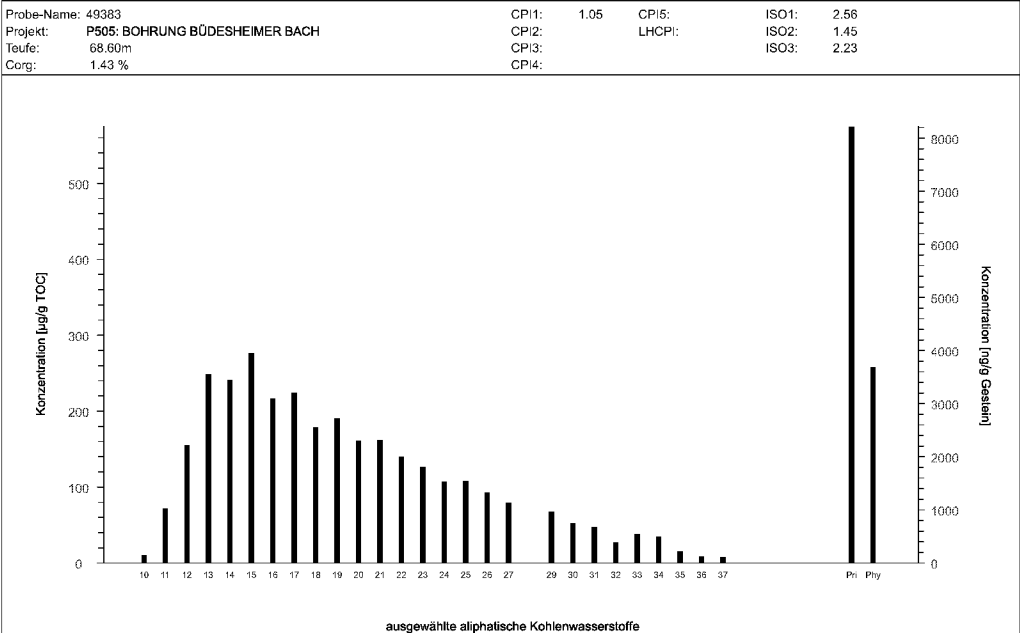


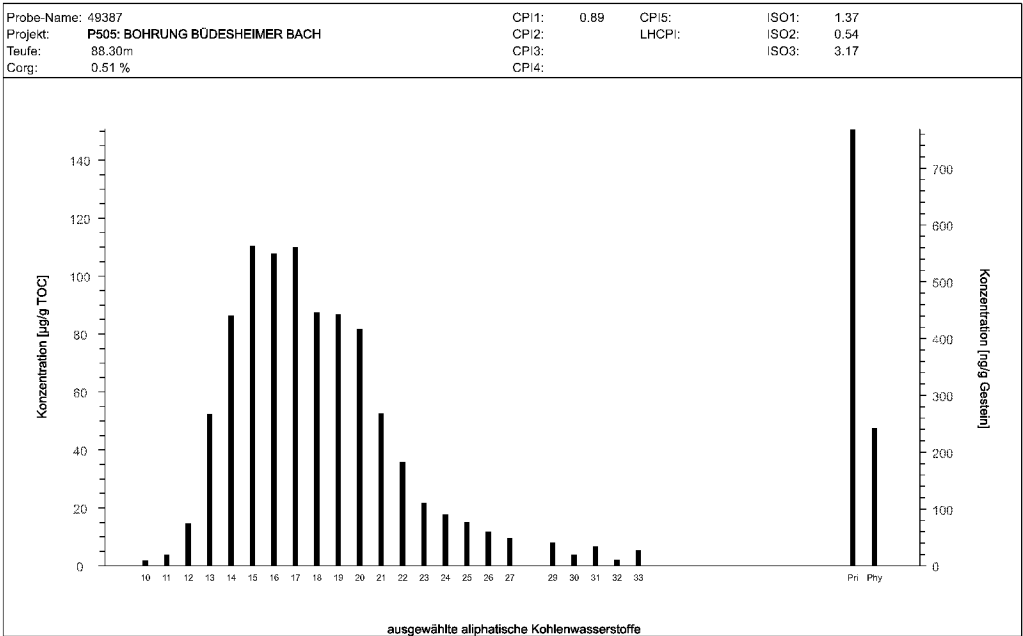
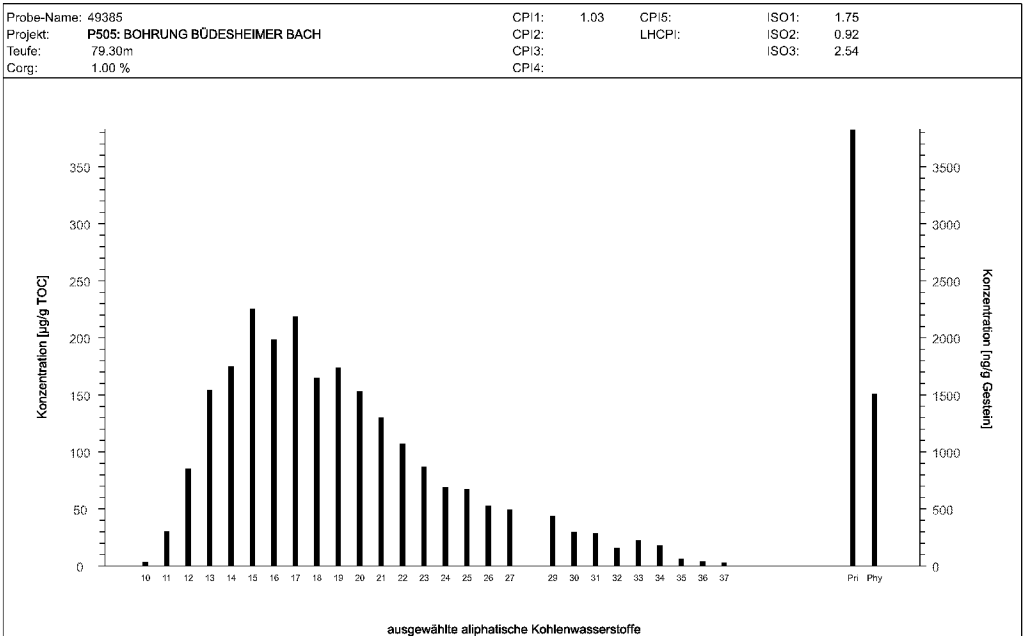


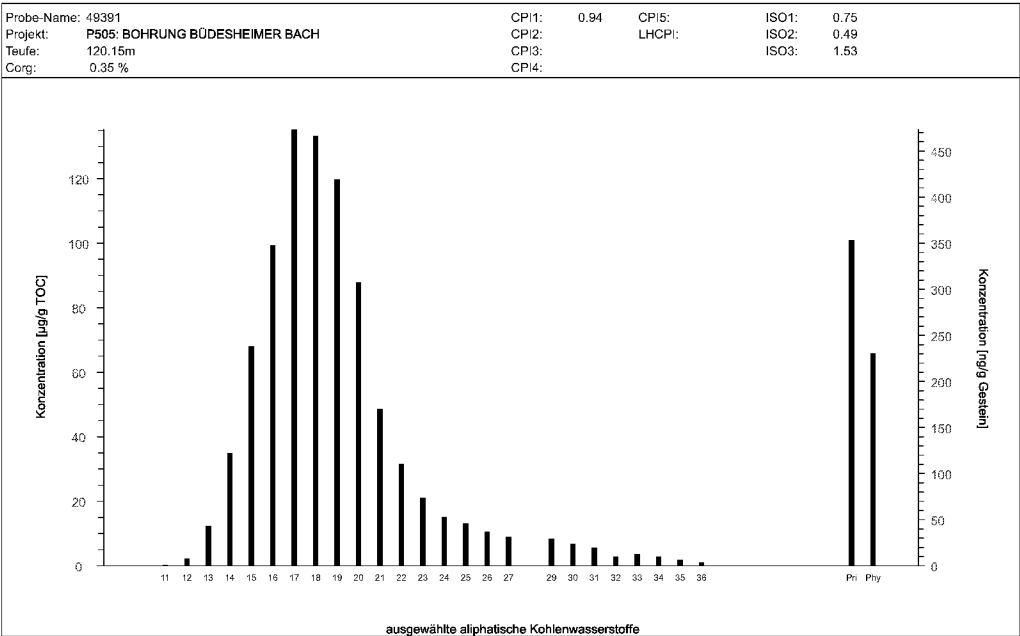
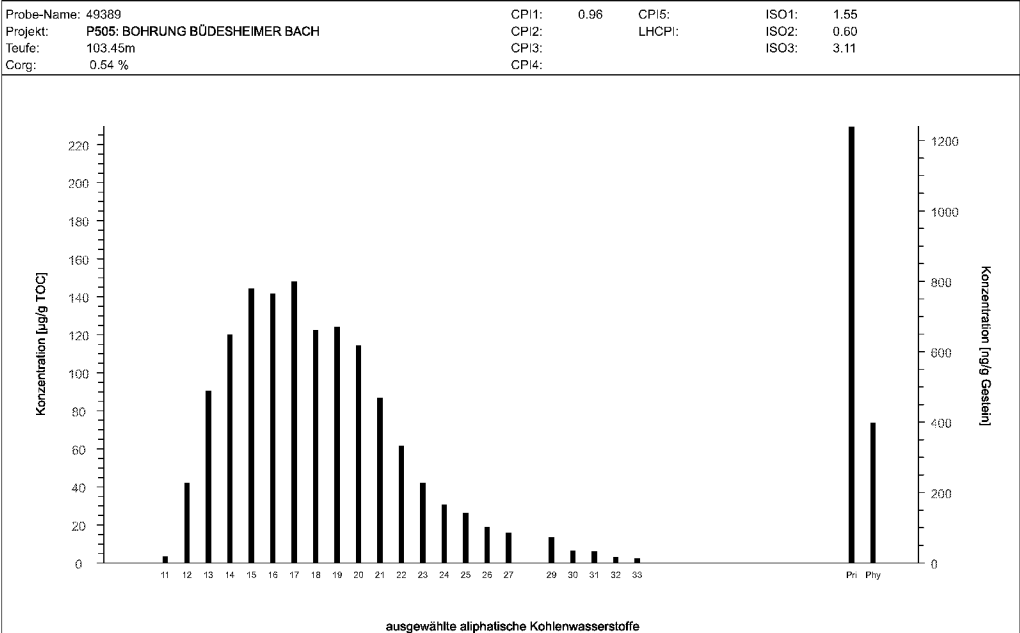
## Anhang F

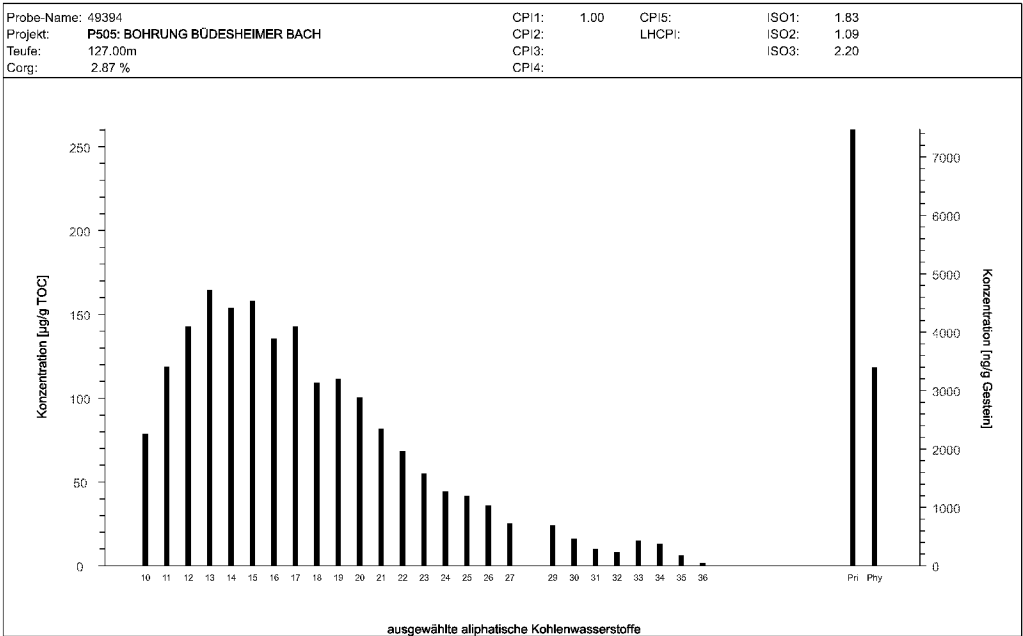
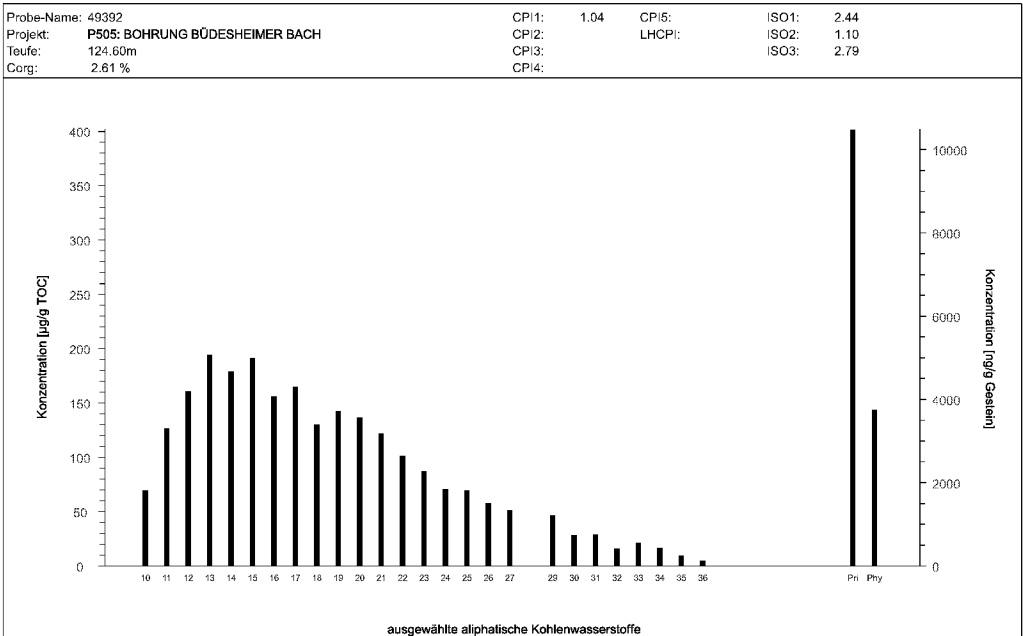
# TOC-normierte Chromatogramme Büdesheimer Bach

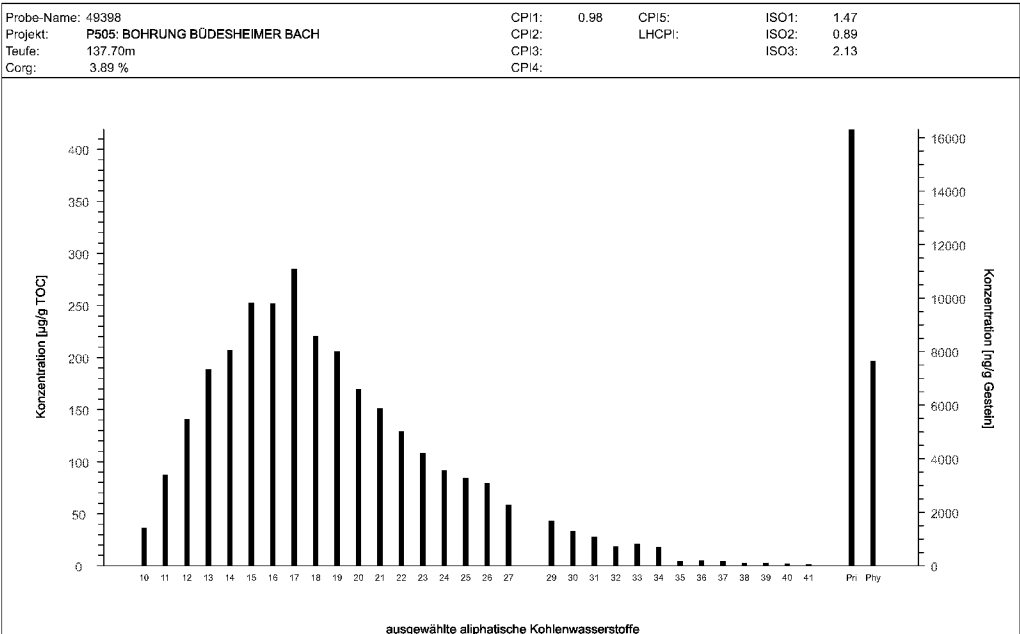
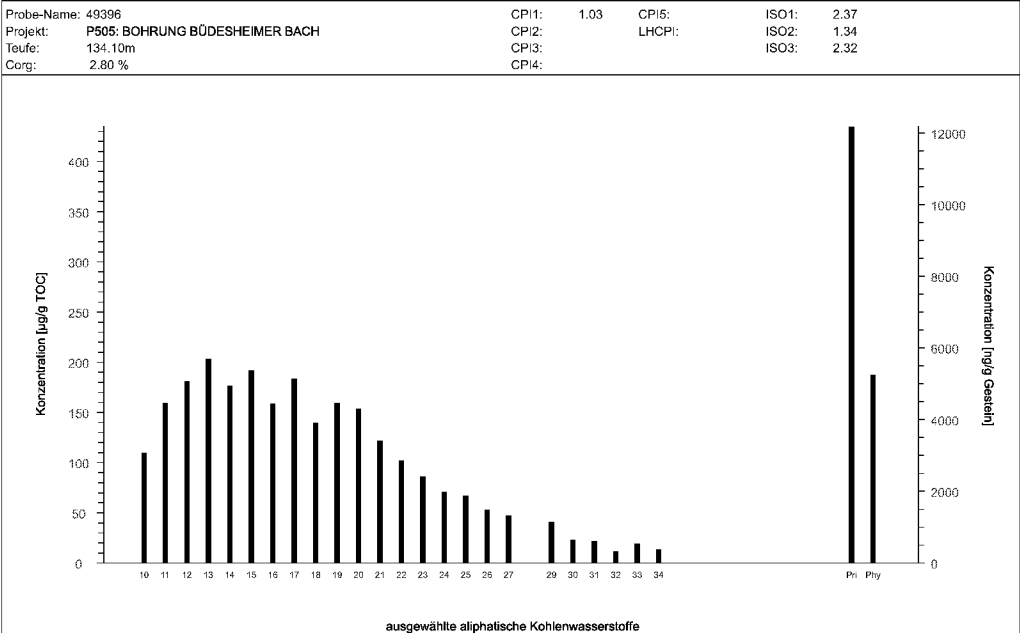


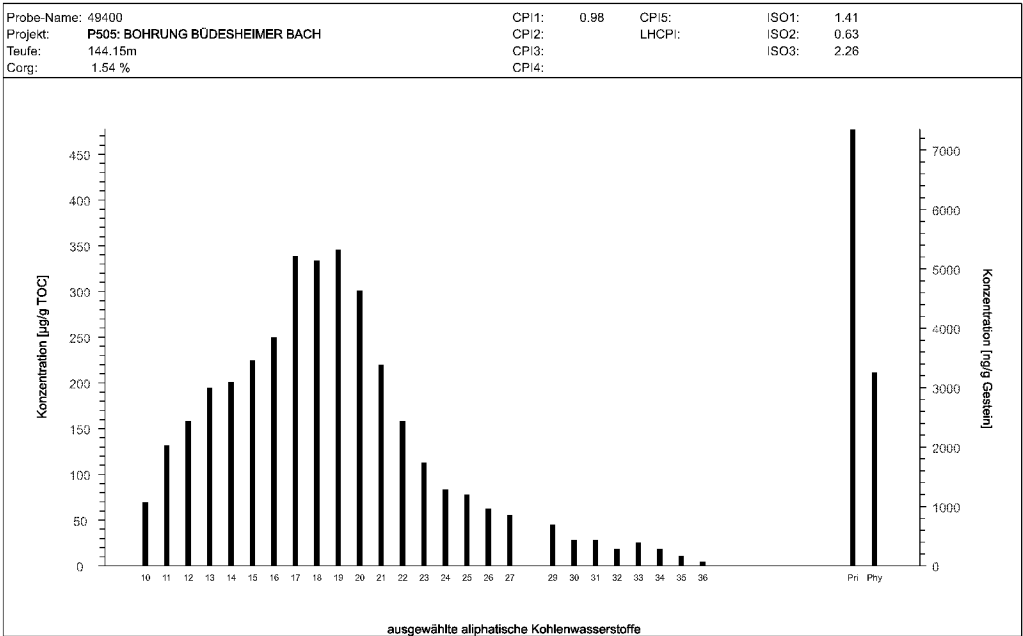
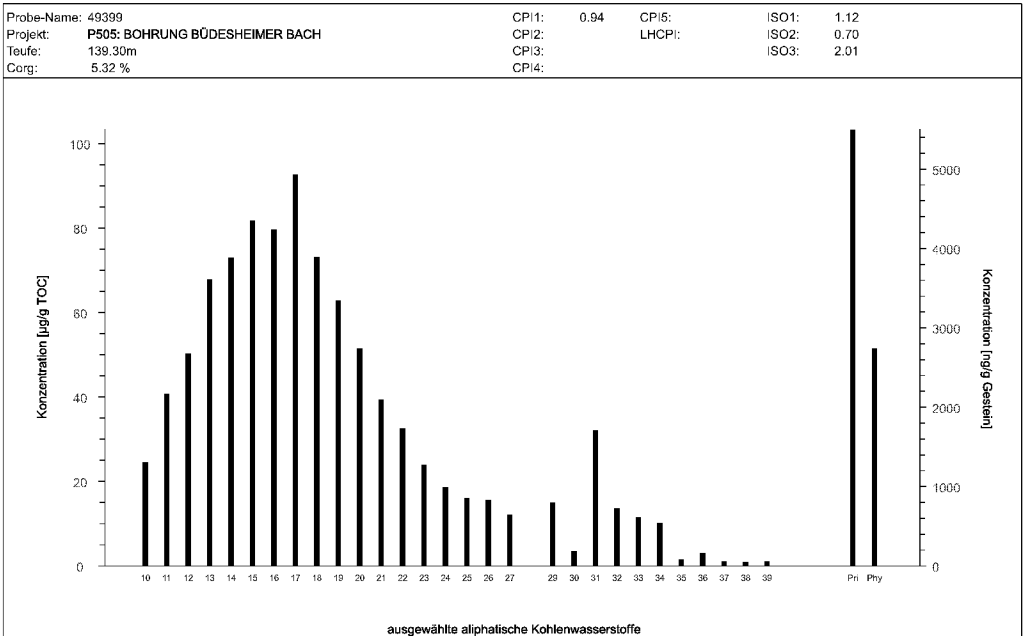


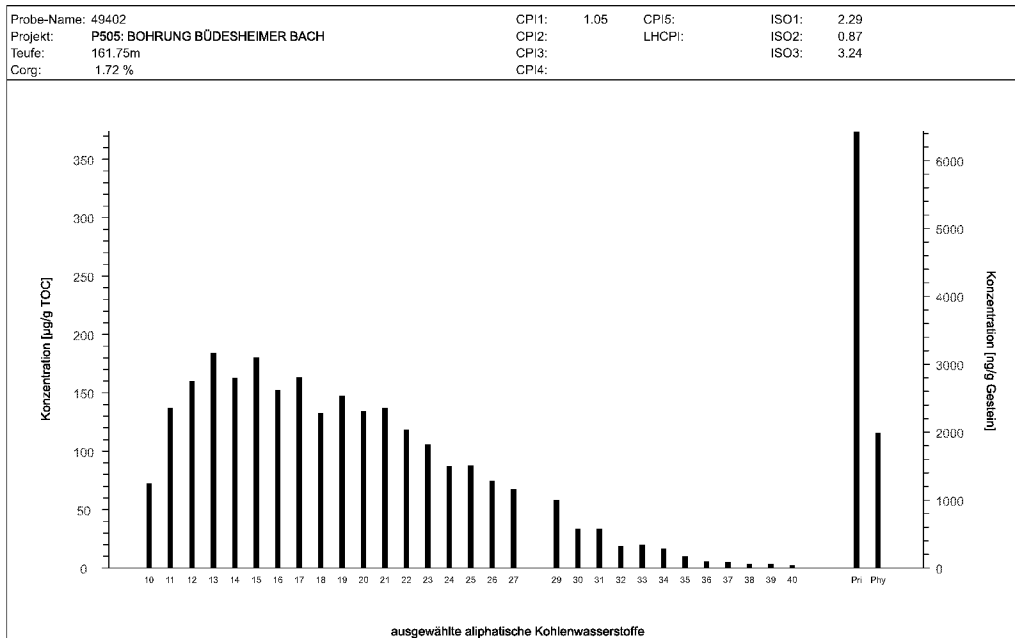








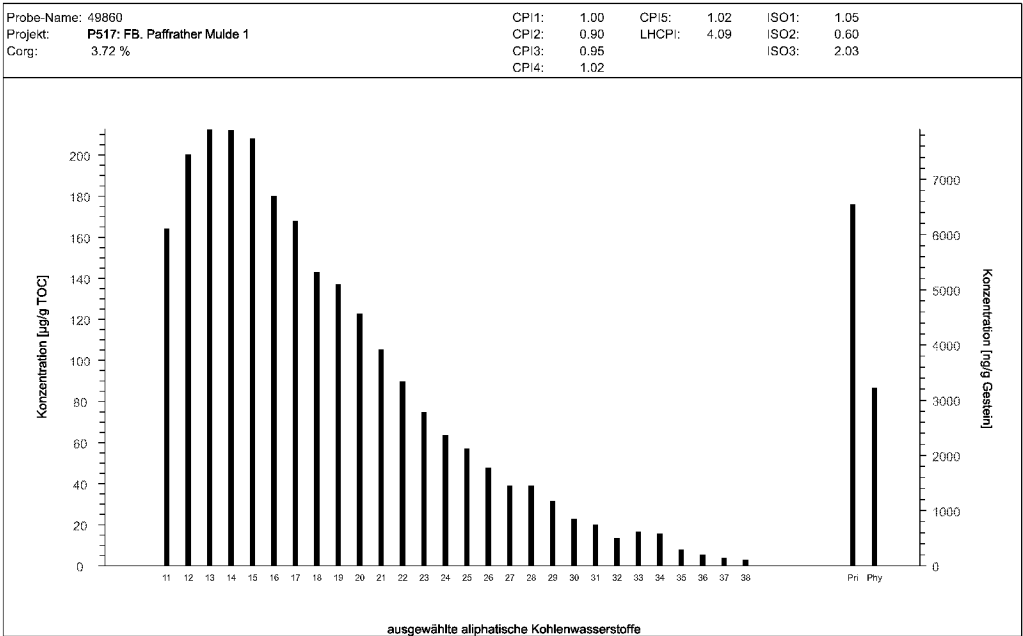
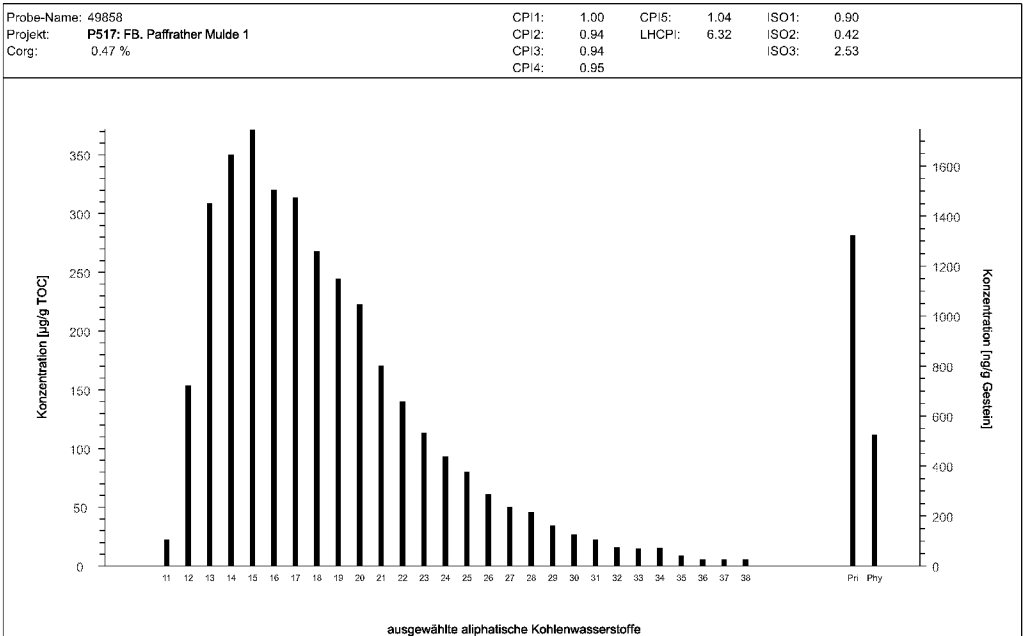


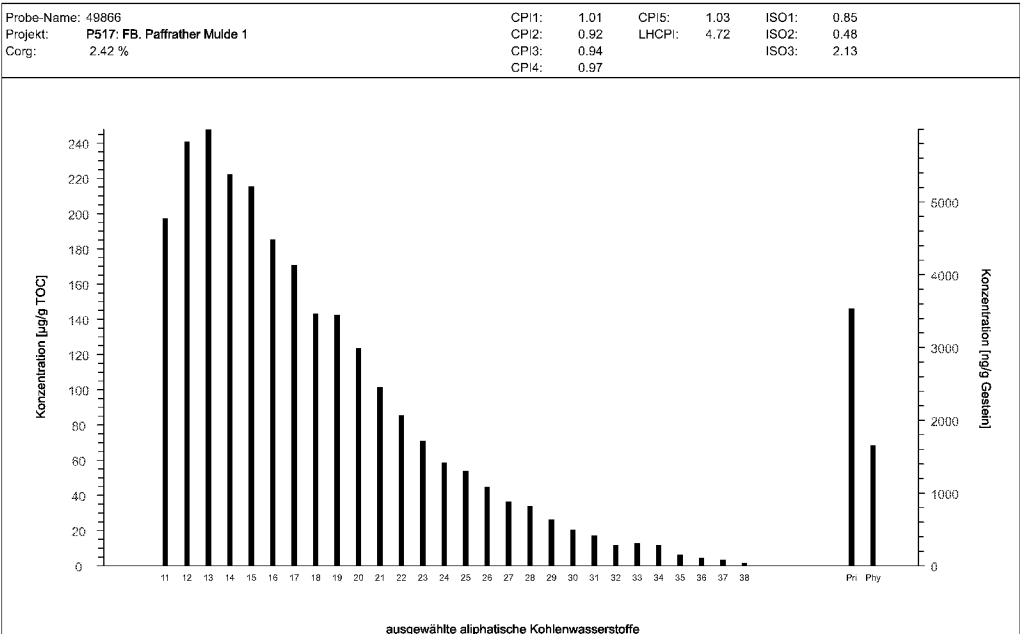
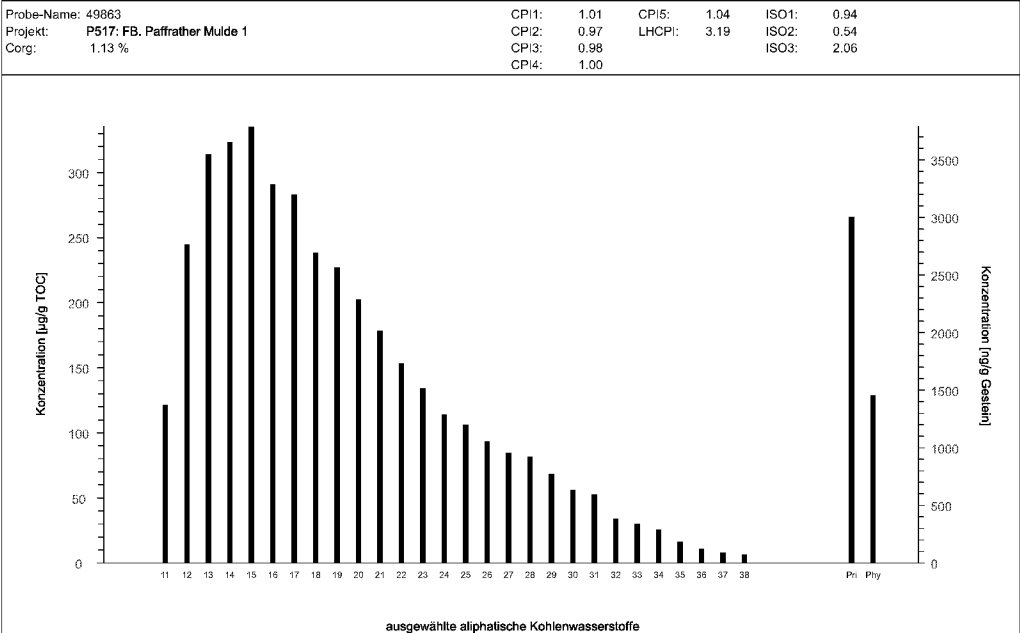


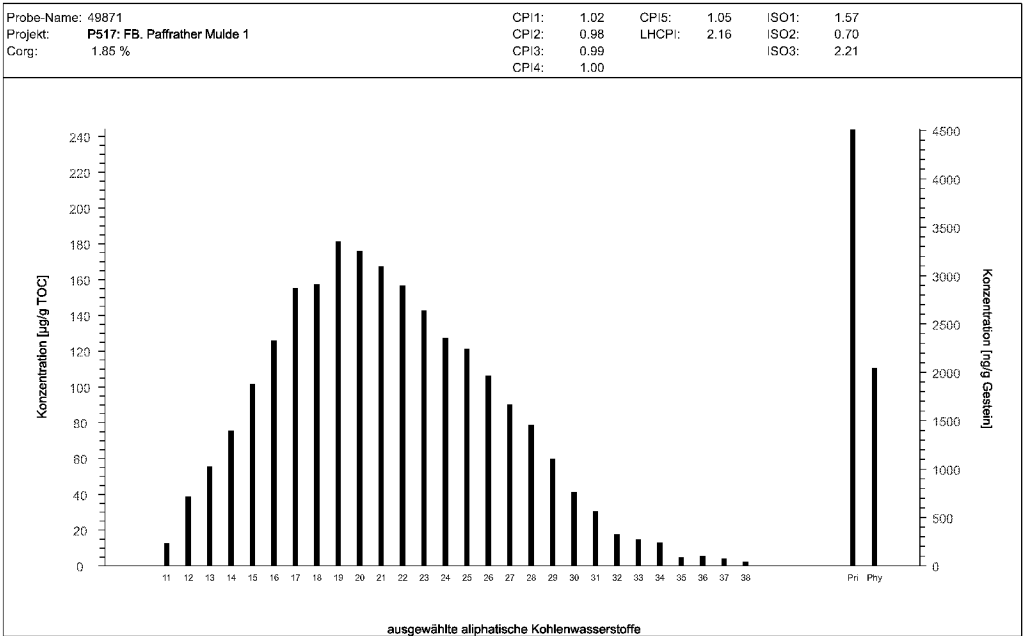
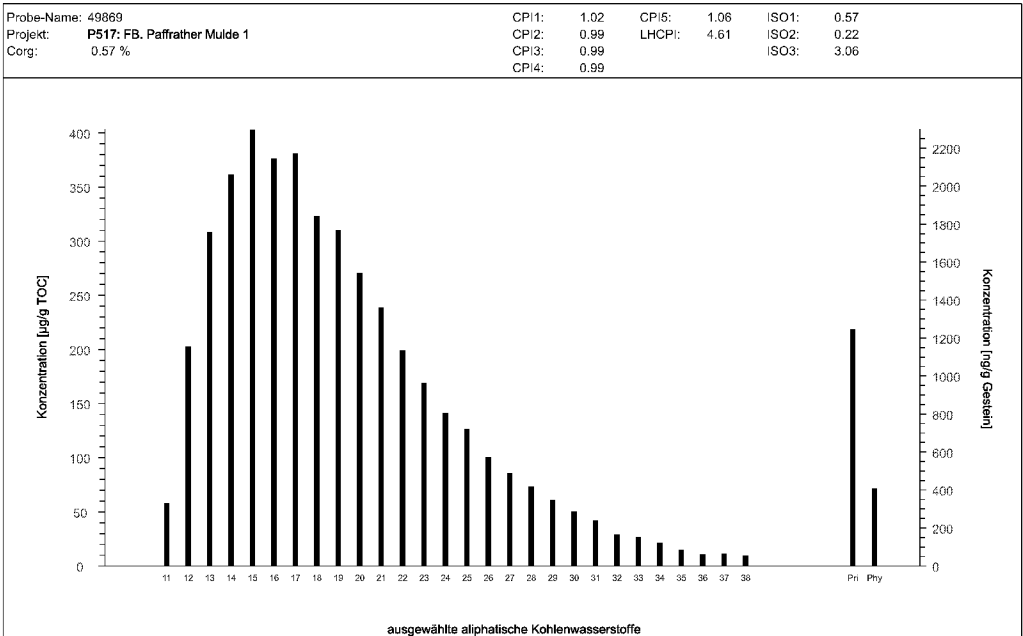


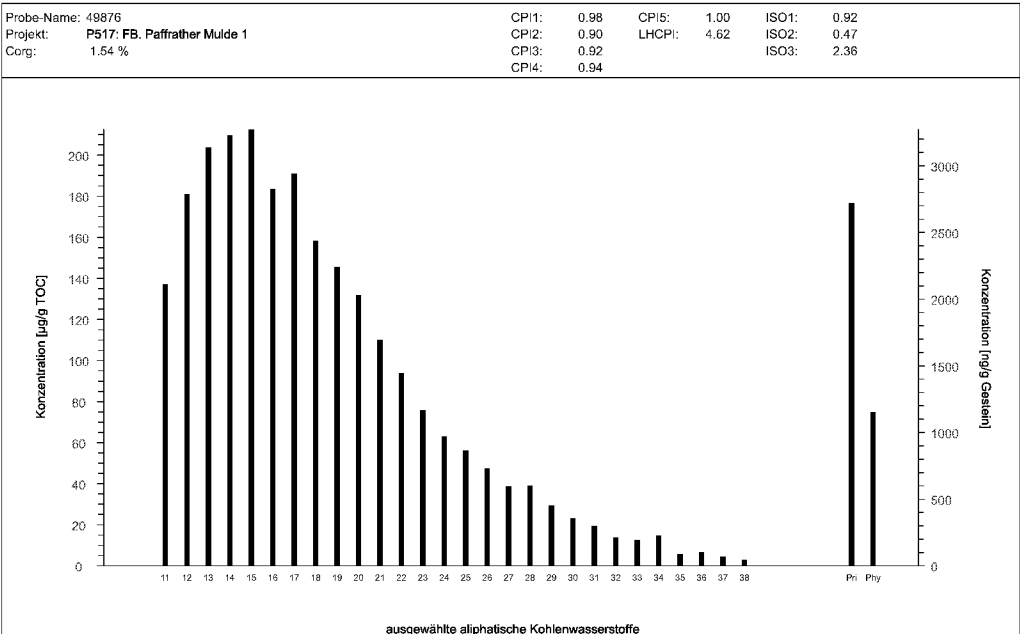
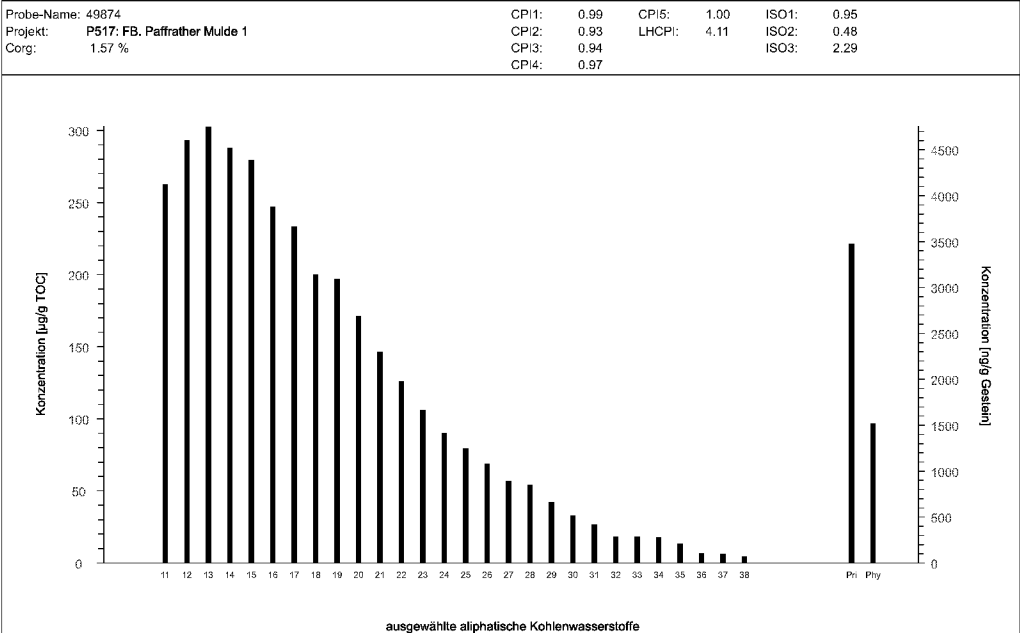
## Anhang G

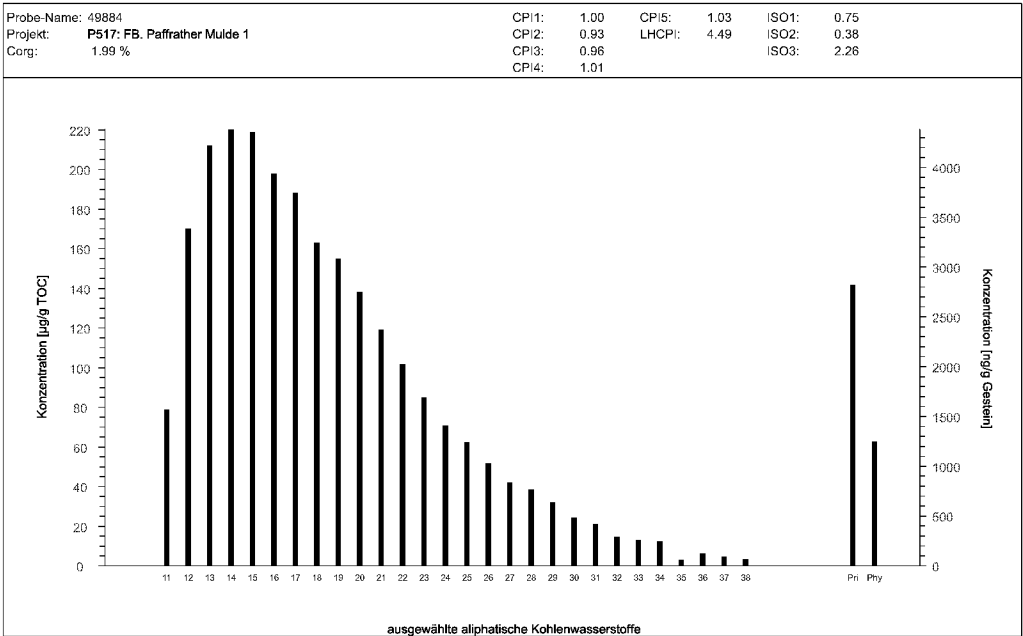
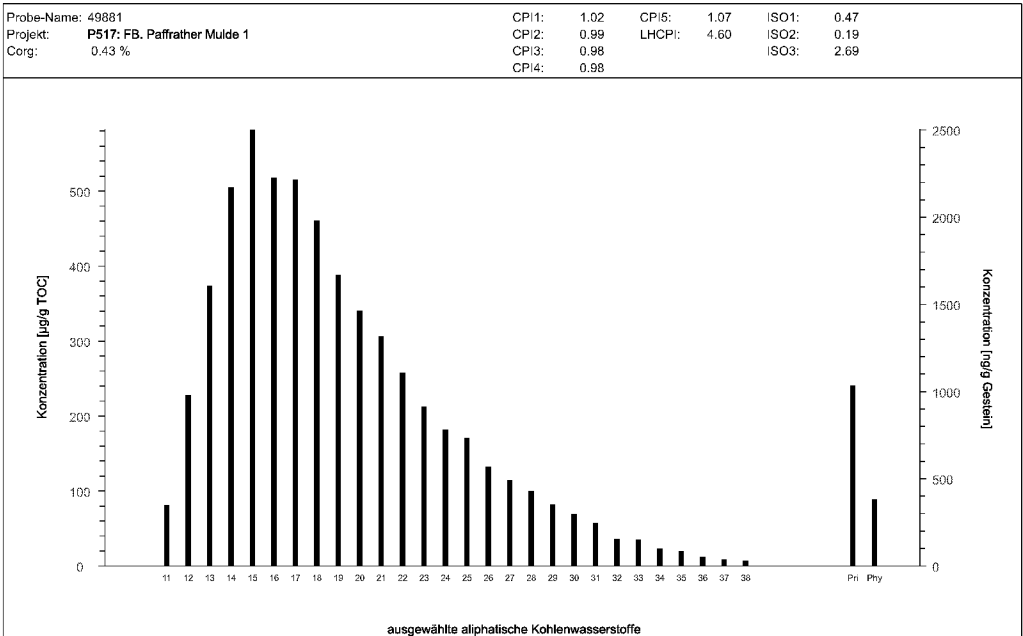
# TOC-normierte Chromatogramme Paffrather Mulde

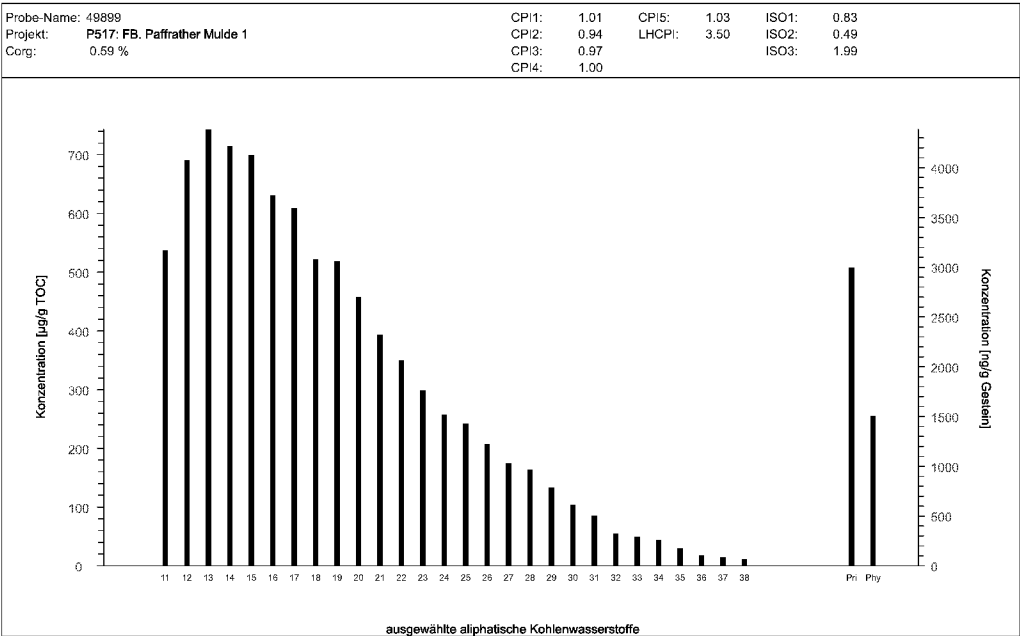
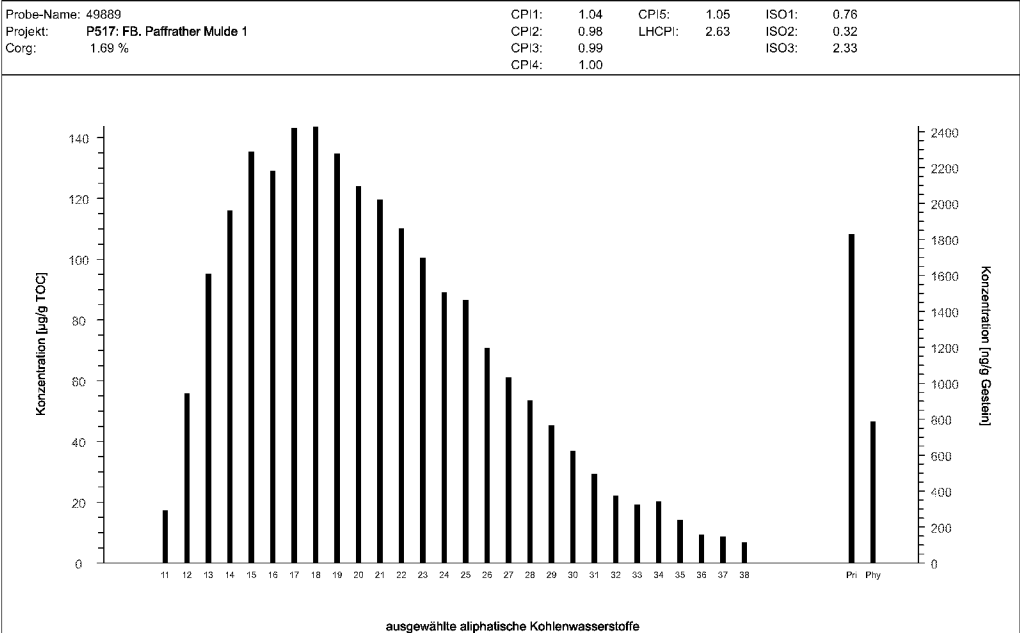


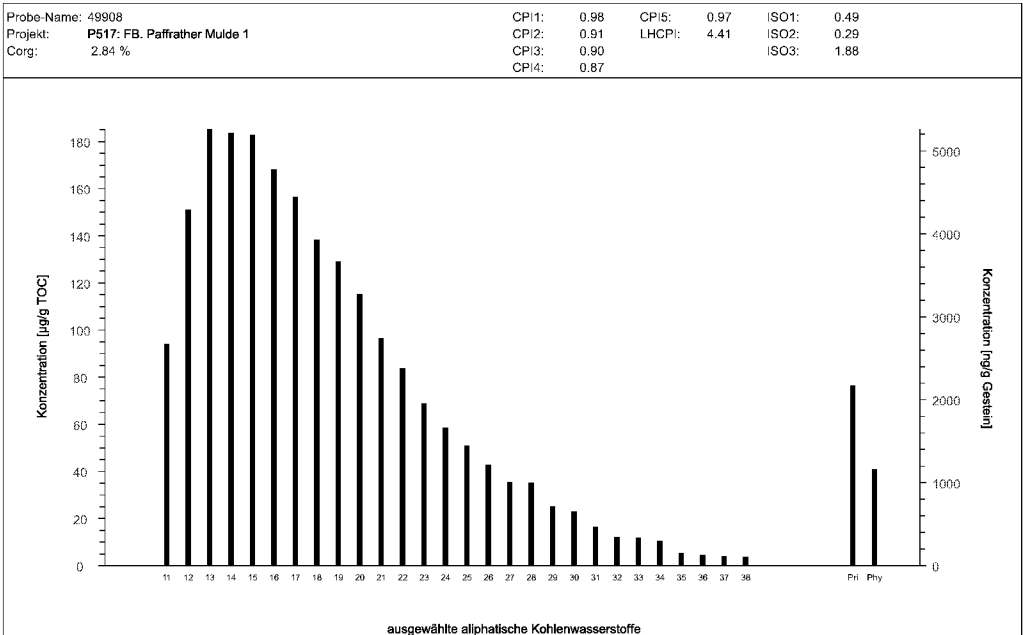
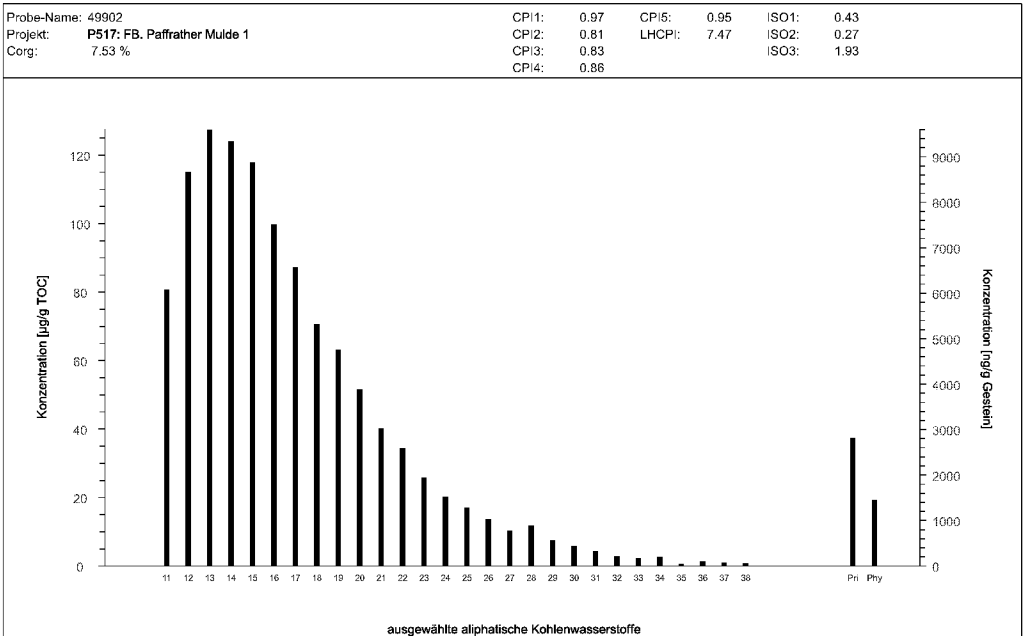












## Anhang H

### $\delta^{13}C$ -Daten

| Probe      | Teufe<br>[m] | $\delta^{13}C$<br>[‰] | Probe      | Teufe<br>[m] | $\delta^{13}C$<br>[‰] | Probe     | Teufe<br>[m] | $\delta^{13}C$<br>[‰] |
|------------|--------------|-----------------------|------------|--------------|-----------------------|-----------|--------------|-----------------------|
| <b>1</b>   | 163,60       | -30,36                | <b>31</b>  | 106,40       | -29,75                | <b>61</b> | 58,00        | -29,24                |
| <b>2</b>   | 161,20       | -29,83                | <b>32</b>  | 104,30       | -29,74                | <b>62</b> | 55,55        | -28,90                |
| <b>3</b>   | 159,65       | -30,24                | <b>33</b>  | 102,15       | -29,36                | <b>63</b> | 53,45        | -29,29                |
| <b>4</b>   | 156,40       | -30,25                | <b>34</b>  | 100,40       | -29,39                | <b>64</b> | 52,55        | -29,32                |
| <b>5</b>   | 154,35       | -29,37                | <b>35</b>  | 98,45        | -29,66                | <b>65</b> | 51,90        | -28,93                |
| <b>6</b>   | 150,30       | -30,03                | <b>36</b>  | 93,55        | -29,43                | <b>66</b> | 49,55        | -28,94                |
| <b>7</b>   | 149,05       | -28,71                | <b>37</b>  | 91,50        | -29,46                | <b>67</b> | 47,70        | -29,01                |
| <b>8</b>   | 146,25       | -29,39                | <b>38</b>  | 85,15        | -30,00                | <b>68</b> | 45,70        | -28,70                |
| <b>9</b>   | 143,45       | -29,85                | <b>39</b>  | 84,35        | -29,72                | <b>69</b> | 43,90        | -28,78                |
| <b>10</b>  | 141,25       | -29,17                | <b>40</b>  | 82,05        | -30,18                | <b>70</b> | 41,60        | -28,93                |
| <b>11</b>  | 140,35       | -27,80                | <b>41</b>  | 81,05        | -29,34                | <b>71</b> | 35,45        | -29,54                |
| <b>12</b>  | 139,60       | -29,81                | <b>42</b>  | 79,85        | -30,14                | <b>72</b> | 34,00        | -28,88                |
| <b>13*</b> | 137,30       | -26,73                | <b>43</b>  | 78,70        | -29,38                | <b>73</b> | 32,00        | -28,70                |
| <b>14*</b> | 137,00       | -27,11                | <b>44</b>  | 76,90        | -28,49                | <b>74</b> | 29,70        | -28,65                |
| <b>15*</b> | 135,75       | -27,35                | <b>45*</b> | 74,75        | -28,43                | <b>75</b> | 27,45        | -28,86                |
| <b>16*</b> | 135,75       | -27,58                | <b>46*</b> | 74,25        | -28,48                | <b>76</b> | 25,10        | -28,81                |
| <b>17*</b> | 134,10       | -27,03                | <b>47*</b> | 74,00        | -28,12                | <b>77</b> | 24,60        | -29,14                |
| <b>18*</b> | 134,00       | -28,41                | <b>48*</b> | 73,40        | -27,42                | <b>78</b> | 22,50        | -29,38                |
| <b>19*</b> | 132,80       | -28,48                | <b>49*</b> | 73,10        | -27,55                | <b>79</b> | 19,55        | -28,81                |
| <b>20*</b> | 131,95       | -28,58                | <b>50*</b> | 73,60        | -27,70                | <b>80</b> | 17,35        | -29,50                |
| <b>21*</b> | 130,35       | -27,41                | <b>51*</b> | 72,60        | -27,09                | <b>81</b> | 15,45        | -29,21                |
| <b>22*</b> | 128,70       | -27,11                | <b>52*</b> | 72,10        | -27,24                | <b>82</b> | 13,90        | -29,02                |
| <b>23</b>  | 126,30       | -27,47                | <b>53*</b> | 71,80        | -27,79                | <b>83</b> | 13,20        | -29,56                |
| <b>24</b>  | 126,05       | -27,19                | <b>54*</b> | 69,20        | -28,53                | <b>84</b> | 11,75        | -29,13                |
| <b>25</b>  | 124,25       | -28,71                | <b>55*</b> | 68,25        | -28,78                | <b>85</b> | 9,10         | -29,63                |
| <b>26</b>  | 121,80       | -29,10                | <b>56</b>  | 66,95        | -28,80                | <b>86</b> | 6,90         | -29,69                |
| <b>27</b>  | 119,10       | -29,00                | <b>57</b>  | 64,75        | -29,29                |           |              |                       |
| <b>28</b>  | 116,90       | -29,51                | <b>58</b>  | 63,00        | -28,81                |           |              |                       |
| <b>29</b>  | 113,00       | -29,43                | <b>59</b>  | 60,95        | -29,26                |           |              |                       |
| <b>30</b>  | 110,35       | -29,35                | <b>60</b>  | 59,00        | -28,87                |           |              |                       |

\* Kennzeichnet die Lage der Kellwasserhorizonte im Profil

Tabelle H.1:  $\delta^{13}C$  – Werte; Bohrung Büdesheimer Bach; Analyse durch Joachimski, Erlangen, 2000

# Abkürzungen

In vorliegender Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

|           |                                                                                  |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $C_{org}$ | organischer Kohlenstoff                                                          |
| CPI       | Carbon Preference Index                                                          |
| FID       | Flammenionisationsdetektor                                                       |
| GC        | Gaschromatographie                                                               |
| GC-MS     | Gaschromatographie-Massenspektrometrie                                           |
| HI        | Wasserstoffindex                                                                 |
| ISO       | Isoprenoidkonzentration                                                          |
| LHCPI     | Verhältnis der kurzkettigen zu den längerkettigen Kohlenwasserstoffen            |
| MPLC      | Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie                                          |
| NSO       | Heterokomponenten (organische Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen) |
| OM        | organisches Material                                                             |
| PDB       | Kohlenstoff-Isotopenverhältnis von Belemniten der Peedee-Formation/USA           |
| Ph        | Phytan                                                                           |
| Pr        | Pristan                                                                          |
| S1        | thermisch mobilisierbare Kohlenwasserstoffe (volatil)                            |
| S2        | pyrolysierbare Kohlenwasserstoffe (nichtvolatil)                                 |
| TC        | Gesamtkohlenstoff                                                                |
| $T_{max}$ | Temperatur maximaler Pyrolyseausbeute                                            |
| TOC       | organischer Kohlenstoff                                                          |
| u.R.S.    | unter Rasensohle                                                                 |



# Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit entstand im „Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4: Erdöl und Organische Geochemie“ des Forschungszentrum Jülich GmbH in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Brennstoffgeologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg.

Die Durchführung meiner Arbeit wurde durch die Förderung dieses Projekts im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikum im Spiegel der Sediment-Geochemie“ durch die Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) ermöglicht <sup>1</sup>.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Dr. Mann (Forschungszentrum Jülich GmbH) und Herrn Dr. Volkmann (TU Bergakademie Freiberg) für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit sowie die wertvollen Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Schaefer für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die damit verbundenen Hinweise und Anregungen.

Herrn Hartkopf-Fröder (Geologischer Dienst NRW, Krefeld) für die Bereitstellung der Kernproben und die Informationen hinsichtlich der Bohrungsdaten.

Bei Frau Richter und Herrn Leistner, die mich besonders auf dem Gebiet der pyrolytischen Messungen unterstützten. Ebenfalls bei Herrn Willsch für die Einführung hinsichtlich Extraktion, MPLC und GC sowie die intensive Betreuung meiner Laborarbeiten.

Darüber bei jenen technischen Angestellten und Wissenschaftlern des Forschungszentrums Jülich GmbH, die zur fachlichen Beratung und hilfreichen Unterstützung meiner Arbeiten bereit waren. Namentlich nennen möchte ich dabei Herrn Laumer.

Für den fachlichen aber auch persönlichen Gedankenaustausch und die freundliche Arbeitsatmosphäre möchte ich mich auch bei allen Doktoranden des ICG 4

---

<sup>1</sup>(SPP 1054; Ra 915/1-1)

bedanken.

Neben den Tätigkeiten im Bezug auf meine Diplomarbeit konnte ich im Forschungszentrum Jülich zahlreiche neue Eindrücke gewinnen. So wurde es mir beispielsweise ermöglicht, im Rahmen meiner Kartierung zweimal in die Türkei zu reisen und dort Daten und Proben zu sammeln. Für diese Erfahrungen, die ich an anderer Stelle sicher hätte nicht gewinnen können, bin ich Herrn Dr. Ulrich Mann sehr zu Dank verpflichtet.

# Abbildungsverzeichnis

|     |                                                                                                               |    |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 | Paläogeographische Gegebenheiten zur Zeit des Devons (Stanley, 1994)                                          | 5  |
| 1.2 | Lokale Geologische Gliederung des Devons nach (Schmidt and Walter, 1990)                                      | 6  |
| 1.3 | Geologische Übersichtskarte des Rheinischen Schiefergebirges                                                  | 8  |
| 2.1 | Ablaufschema des Analysenganges                                                                               | 15 |
| 2.2 | Darstellung des $n\text{-}C_{28}H_{58}$ -Peak mit Signalüberlagerung durch benachbarte Komponenten            | 20 |
| 3.1 | Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Büdesheimer Bach                                           | 25 |
| 3.2 | Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Knoppenbissen                                              | 26 |
| 3.3 | Ergebnisse der TOC- und Rock-Eval-Analyse; Bohrung Paffrather Mulde                                           | 27 |
| 3.4 | Isoprenoidverhältnisse; Bohrung Büdesheimer Bach                                                              | 34 |
| 3.5 | Isoprenoidverhältnisse; Bohrung Paffrather Mulde                                                              | 34 |
| 3.6 | CPI 1, CPI 2 und LHCPI; Bohrung Büdesheimer Bach                                                              | 36 |
| 3.7 | CPI 1, CPI 2 und LHCPI; Bohrung Paffrather Mulde                                                              | 36 |
| 4.1 | Gegenüberstellung TOC; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde                         | 38 |
| 4.2 | Gegenüberstellung volatile Kohlenwasserstoffe; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde | 39 |
| 4.3 | Gegenüberstellung der Pyrolyseausbeute; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde        | 40 |
| 4.4 | Gegenüberstellung $T_{max}$ ; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde                  | 41 |

|      |                                                                                                                               |    |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5  | Menge und Qualität des organischen Materials sowie Darstellung der $\delta^{13}C$ Daten; Bohrungen Büdesheimer Bach . . . . . | 44 |
| 4.6  | Menge und Qualität des organischen Materials; Bohrung Knoppenbissen . . . . .                                                 | 45 |
| 4.7  | Menge und Qualität des organischen Materials; Bohrung Paffrather Mulde . . . . .                                              | 46 |
| 4.8  | Korrelation der Profile Paffrather Mulde und Büdesheimer Bach bezüglich TOC und S2 . . . . .                                  | 48 |
| 4.9  | HI/ $T_{max}$ -Diagramm nach (Espitalié and Marquis, 1985) . . . . .                                                          | 50 |
| 4.10 | Verteilung Extraktmenge und TOC; Bohrung Büdesheimer Bach . .                                                                 | 51 |
| 4.11 | Verteilung Extraktmenge und TOC; Bohrung Paffrather Mulde . . .                                                               | 52 |
| 4.12 | Zusammensetzung des löslichen organischen Materials; Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                       | 53 |
| 4.13 | Zusammensetzung des löslichen organischen Materials; Bohrung Paffrather Mulde . . . . .                                       | 54 |
| 4.14 | Alkanverteilung charakteristischer Proben; Bohrung Büdesheimer Bach                                                           | 59 |
| 4.15 | Normierte Chromatogramme charakteristischer Proben; Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                        | 60 |
| 4.16 | Alkanverteilung charakteristischer Proben; Bohrung Paffrather Mulde                                                           | 61 |
| 4.17 | Normierte Chromatogramme charakteristischer Proben; Bohrung Paffrather Mulde . . . . .                                        | 62 |
| 4.18 | Parameter TOC, ISO 3 und LHCPI; Bohrung Büdesheimer Bach . .                                                                  | 63 |
| 4.19 | Parameter TOC, ISO 3 und LHCPI; Bohrung Paffrather Mulde . . .                                                                | 64 |
| 4.20 | Entstehung von Pristan und Phytan (Peters and Moldowan, 1993)) .                                                              | 65 |

# Tabellenverzeichnis

|     |                                                                                                                  |     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 | Geochemische Voruntersuchungsparameter; Bohrungen Büdesheimer Bach, Knoppenbissen und Paffrather Mulde . . . . . | 28  |
| 3.2 | Ergebnisse der Flow-Blending-Extraktion . . . . .                                                                | 29  |
| 3.3 | Stoffgruppenverteilung; Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde . . . . .                                | 30  |
| 3.4 | Isoprenoidverhältnisse; Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde . . . . .                                | 33  |
| 3.5 | Carbon Preference Indexes; der Bohrungen Büdesheimer Bach und Paffrather Mulde . . . . .                         | 35  |
| A.1 | Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                     | 74  |
| A.2 | Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Knoppenbissen                                                  | 75  |
| A.3 | Ergebnisse der geochemischen Voranalysen; Bohrung Paffrather Mulde                                               | 77  |
| B.1 | Stoffgruppentrennung; Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                                         | 80  |
| B.2 | Stoffgruppentrennung; Bohrung Paffrather Mulde . . . . .                                                         | 81  |
| C.1 | CPI und ISO; Bohrung Büdesheimer Bach . . . . .                                                                  | 84  |
| C.2 | CPI und ISO; Bohrung Paffrather Mulde . . . . .                                                                  | 85  |
| H.1 | $\delta^{13}C$ – Werte; Bohrung Büdesheimer Bach; Analyse durch Joachimski, Erlangen, 2000 . . . . .             | 124 |



# Literaturverzeichnis

- Blumer, M., R.L., G., 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology* 8, 183–189.
- Bray, E., E.D., E., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 22, 2–15.
- Buggisch, W., 1972. Zur Geologie und Geochemie der Kellwasserkalke und ihrer begleitenden Sedimente (Unteres Oberdevon). *Abhandlungen des Hessischen Landesamtes für Bodenforschung, Hessisches Landesamt, Wiesbaden.*
- Buggisch, W., 1991. The global Frasnian-Famennian „Kellwasser Event“. *Geologische Rundschau* 80, 49–72.
- Claeys, P., Casier, J.-G., 1994. Microtektite-like impact glass associated with the Frasnian-Famennian boundary mass extinction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 122, 303–315.
- Durand, B., Oudin, J., 1980. Exemple de migration des hydrocarbures dans une série deltaïque: le delta de la Mahakam, Kalimantan; Indonésie. *10th World Pet. Cong. Proc.* 2, 3–11.
- Eglinton, G., Hamilton, R. J., 1963. Chemical Plant Taxonomy: The distribution of alkanes.
- Eglinton, G., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science* 145, 263–264.
- Espitalié, J., Laporte, J., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'institut Français du Pétrole* 32, 23–42.

- Espitalié, J., Marquis, F., 1985. La pyrolyse rock-eval et ses applications, deuxième partie. *Revue de l'institut Français du Pétrole* 40, 755–784.
- Frey, W., Lösch, R., 1998. *Lehrbuch der Geobotanik*. Gustav Fischer, Stuttgart.
- Gelpi, E., Schneider, H., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 9, 603–612.
- Gray, J., 1993. Major Paleozoic land plant evolutionary bio-events. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 104, 153–169.
- Henningsen, D., Katzung, D., 1992. *Einführung in die Geologie Deutschlands*. Enke, Stuttgart.
- Hollerbach, A., 1995. *Grundlagen der organischen Geochemie*. Springer, Berlin.
- Hunt, J. M., 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company, New York.
- Joachimski, M. M., 1997. Comparison of organic and inorganic carbon isotope patterns across the Frasnian-Famennian boundary. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 132, 133–145.
- Joachimski, M., Buggisch, W., 1993. Anoxic events in the late Frasnian - Causes of the Frasnian-Famennian faunal crisis? *Geology* 21, 675–678.
- Joachimski, M., Ostertag-Henning, C., Pancost, R., Strauss, H., Freeman, K., Little, R., Sinninghe Damsté, J. S., Racki, G., 2001. Water column anoxia, enhanced productivity and concomitant changes in  $\delta^{13}C$  and  $\delta^{34}S$  across the Frasnian-Famennian boundary (Kowala-Holy Cross Mountains/Poland). *Chemical Geology* 175, 109–131.
- Killops, S. D., Killops, V. J., 1993. *Einführung in die organische Geochemie*. Enke, Stuttgart.
- Maxwell, J., Mackenzie, A., Volkman, J., 1980. Configuration at C-24 in steranes and sterols). *Nature* 286, 694–697.
- McGhee, G., 1996. The Late Devonian mass extinction. The Frasnian-Famennian crisis.
- Nicoll, R., Playford, P., 2001. Upper devonian iridium anomalies, conodont zonation and the Frasnian-Famennian boundary in the Canning Basin. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 104, 105–113.

- Paris, F., Girard, C., Feist, R., Winchester-Seeto, T., 1996. Chitinozoan bio-event in the Frasnian-Famennian boundary beds at la Serre (Montagne Noire, southern France). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 121, 131–145.
- Peters, K., Moldowan, J., 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments.* Englewood Cliffs, New York.
- Philippi, A., 1965. On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 29, 1021–1049.
- Piecha, M., Braun, A., 1994. Untersuchungen am Kernmaterial der Bohrung "Büdesheimer Bach" (Kernbohrung 1) aus dem Oberdevon der Prümmer Mulde (Eifel) - Stratigraphische, sedimentpetrographische und mikrofazielle Zusammenhänge. *Willi Ziegler-Festschrift II*, 329–349.
- Playford, P., McLaren, D., Orth, C., Gilmore, J., Goodfellow, W., 1984. Iridium anomaly in the Upper Devonian of the Canning Basin, Western Australia. *Science* 226, 437–439.
- Radke, M., Sittardt, H., 1978. Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell. *Analytic Chemistry* 50, 663–665.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Analytic Chemistry* 52, 406–411.
- Riegel, W., 1993. Die geologische Bedeutung der Prasinophyten im Paläozoikum. *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, 58, Göttingen.
- Schindler, E., 1990. Die Kellwasser-Krise. *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, Göttingen.
- Schmidt, K., Walter, R., 1990. *Erdgeschichte.* 4. Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin.
- Stanley, S. M., 1994. *Historische Geologie.* Spektrum-Verlag, Heidelberg.
- Strother, P., 1996. Acritarchs.- In: *Palynology: principles and applications.* Jansounius, J. & McGregor, D.C.
- Tappan, H., Loeblich, A., 1973. Evolution of the oceanic plankton. *Earth-Sci. Rev.* 9, 207–240.

- Tappan, H., 1968. Primary production, isotops, extinctions and the atmosphere. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 4, 187–210.
- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with the results of the Rock-Eval pyrolysis. *Int. J. Coal Geol.* 2, 197–230.
- Tissot, B., Welte, D., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2. Auflage, Springer, Berlin Heidelberg New York Tokyo.
- Walliser, O. H., 1996. *Global Events in the Devonian and Carboniferous: Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic*.
- Walter, R., 1992. *Geologie von Mitteleuropa*. E.Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Wang, K., Geldsetzer, H., Chatterton, B. D. E., 1994. A late devonian extraterrestrial impact and extinction in eastern Gondwana: geochemical, sedimentological and faunal evidence. *Special paper- Geol. Soc. Am.* 293, 111–120.
- Zheng, Y., Hong-Fei, H., Lian-Fang, Y., 1993. Carbon isotope event markers near the Frasnian-Famennian boundary, Luoxiu section, South China. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 104, 97–704.