Forschungszentrum Jülich



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie

Der Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken: Das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht

Methanbildung, -migration und -austausch mit der Atmosphäre

Thomas Thielemann

Jül-3792

Der Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken : Das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht

Methanbildung, -migration und -austausch mit der Atmosphäre

Thomas Thielemann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3792
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie Jül-3792
D82 (Diss. RWTH Aachen, 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

„Das schönste Glück des denkenden Menschen ist,
das Erforschliche erforscht zu haben und das Unerforschliche zu verehren."

(Johann Wolfgang von Goethe, 1749-1832)

„Die Bergwerkskunst vervollkommnet sich immer mehr,
und die Zöglinge der Bergschule von Mexico verbreiten
nach und nach genaue Kenntnisse über die Zirkulation
der Luft in den Schächten und Galerien.

... und wirklich wird auch die Gesundheit der Bergleute
durch den Einfluß der (Gruben-) Gase ... immer weniger gefährdet werden,
je ähnlicher die Minen von Neu-Spanien
denen von Freiberg, Clausthal und Schemnitz werden."

(Alexander von Humboldt, 1769-1859, Mexiko-Reise 1803)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines dreijährigen Doktorandenstipendiums des Forschungszentrums Jülich am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, ICG-4 (Erdöl und Organische Geochemie). Dem Direktor dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich H. Welte, danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit, in seinem Institut unter optimalen Bedingungen wissenschaftlich zu arbeiten. Solche Bedingungen suchen heute ihresgleichen. Gleichzeitig danke ich Herrn Prof. Welte für die Übernahme des Koreferates.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ralf Littke (Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle, RWTH Aachen) für die Betreuung dieser Arbeit, für die Gewährung wissenschaftlichen Freiraumes und für das stete Interesse am Fortgang der Dissertation. Dieses trug wesentlich zu ihrem reibungslosen Ablauf bei.

Auswärtige Hilfe wurde mir vielfach zuteil. Den Herren Prof. Dr. J. Klostermann, Dr. D. Juch, Dr. V. Wrede und Dipl.-Geol. B. Meyer (Geologisches Landesamt NRW, Krefeld) danke ich für fachliche Diskussionen und die Bereitstellung von Kartenmaterial. Frau Dipl.-Geol. J. Edelhoff danke ich für Unterstützung, Herrn Dr. E. Kunz (beide DMT, Essen) für zahlreiche Anregungen. Proben aus dem Karbon und Deckgebirge des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht wurden mir freundlicherweise zugänglich gemacht von Herrn Prof. Dr. A. Preuße (RWTH Aachen), Herrn Dr. H. Lövenich (Deutsche Steinkohle AG, Essen), Herrn Dr. L. Benner (DMT, Essen), den Herren Dr. P. Patnaik, Dipl.-Geol. R. Schlüter, L. Westkamp (alle drei Montanconsulting GmbH, Gelsenkirchen) und den Herren Dipl.-Ing. H.-G. Rieß und Dipl.-Ing. B. Schneider (beide Sophia Jacoba GmbH, Hückelhoven). Herr Dipl.-Geol. G. Bieg (Ruhranalytik GmbH, Herne) stellte dankenswerterweise einige Steinkohle-Analysendaten zur Verfügung. Dr. B. Cramer und Dr. P. Gerling, (beide Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover) danke ich für zahlreiche Diskussionen. Bei den Stadtwerken Mönchengladbach und der Rheinbraun AG (Köln) bedanke ich mich für die Überlassung von Daten. Zahlreiche Landwirte in den Kreisen Hamm, Unna, Warendorf, Münster, Düren und Heinsberg waren mir mit Hinweisen hilfreich, die eine Probennahme im Gelände und eine Dateninterpretation erleichterten.

Aus dem Institut ICG-4 danke ich besonders Herrn Dr. Bernhard M. Krooß (jetzt RWTH Aachen) für die intensive technische und fachliche Betreuung. Hier ist besonders seine stete, engagierte Diskussionsbereitschaft hervorzuheben. Den Herren Prof. Dr. Gerhard H. Schleser, Dr. Rainer G. Schaefer, Dr. Harald S. Poelchau, Dr. Ulrich Mann, Dr. Andreas Lücke und Herbert Volk sei herzlich gedankt für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes. Bei Herrn Prof. Dr. Gerhard H. Schleser bedanke ich mich für die Möglichkeit, seine Labors zu nutzen, am Isotopen-Massenspektrometer zu arbeiten und für viele Hinweise. Freundliche technische Unterstützung wurde mir gewährt durch Frau A. Richter und die Herren J. Höltkemeier, W. Knörchen und F. Leistner.

Ganz herzlich danke ich den zahlreichen (rezenten und sub-rezenten) Diplomanden- und Doktorandenkollegen im ICG-4 und an der RWTH Aachen, namentlich Lothar Friberg, Andreas Fuhrmann, Roland Gaschnitz, Birgit Gieren, Michael Hertle, Harald Karg, Thomas Oldenburg und Herbert Volk, für fachliche und auch nicht fachliche Diskussionen in einer freundlichen Arbeitsatmosphäre.

Zum Schluß danke ich meinen Eltern und Geschwistern für die langjährige Unterstützung und familiäre Atmosphäre, die mir das Studium und diese Dissertation erleichtert haben.

Abstract

Balance of methane exchange across coal-bearing sedimentary basins: The Ruhr Basin and the Lower Rhine Embayment, Germany Methane generation, migration and exchange with the atmosphere

Aim of this thesis was a comprehensive balance of methane exchange across coal-bearing sedimentary basins, carried out for the Ruhr Basin and the Lower Rhine Embayment, Germany. The study comprises a mass balance of organic matter in the gas source rocks, the reconstruction of methane generation and migration, and measurements of the recent gas exchange between litho- and atmosphere. Carbon isotope measurements of methane emitted in very different settings allowed to determine the origin of methane. The result was a reconstruction of the fossil and recent coal bed methane history, from which the climatic impact of coal-related methane in the past and present can be deduced.

Thermogenic methane generation affected 1,800 billion metric tons (Gt) of organic matter in the Carboniferous rocks of the Ruhr Basin. Inside the Lower Rhine Embayment, 5.3 Gt of organic material were subject to methane formation in the Erkelenz mining district, 25.5 Gt in the Wurm district and 3.5 Gt in the Inde district. Open system non-isothermal pyrolysis experiments with coal samples delivered reaction kinetic data of coal bed methane generation. Activation energies and frequency factors rise with maturity. By combining these data with the temperature history of the coal-bearing Carboniferous in the Ruhr Basin and Lower Rhine Embayment (after BÜKER et al. 1994, LITTKE et al. 1994a, BÜKER et al. 1995, BÜKER 1996 and KARG 1998) the timing of thermogenic methane generation was reconstructed. Methane was formed in uppermost Carboniferous and lowermost Permian times, apart from the Erkelenz district, where a younger, second phase of methane generation might have occurred. Considerations by LOMMERZHEIM (1988, 1991a, 1994) of an extensive methane generation in post-Carboniferous times are not supported. Methane generation in the Ruhr Basin could be quantified to have reached about 16,000 m^3 of methane per m^2 unit area. Taking facies variations into account, 100,000 to 110,000 km^3 of methane have been generated in the Ruhr Basin.

Carbon isotope measurements revealed an enrichment of the isotope ^{13}C in the course of degradation and maturation of organic matter. The isotope composition of methane released outside bog areas at the ground's surface varied between -32 ‰ und -43 ‰ (vs. PDB). Hence, all these gas emissions were coal-related. Depth trends in methane isotope compositions are related to adsorption and desorption processes. It could be shown that not only in bog areas, but also in the lignite opencast mine „Hambach" in the Lower Rhine Embayment bacterial methane is produced.

To reconstruct the history of coal bed methane migration in gas phase in coal-bearing sedimentary basins, the balance procedure „fossil migration" was developed in this project. It allowed to conclude that methane migration in the Ruhr Basin was mainly focussed on three emission events, 304-298 Ma, 252-248 Ma and 100-90 Ma ago. Between these events, coal bed methane was adsorptivly bound to coaly organic matter. Differences in the recent gas contents of coal seams point to minor differences in subsidence history between the eastern and western part of the Ruhr Basin. Methane transport dissolved in water can be neglected in the Lower Rhine Embayment as groundwaters there are methane-undersaturated. This is also true for groundwaters in the Ruhr Basin. Oversaturation and methane degassing can occur where thermal brines locally ascend or salt-rich mine waters are produced.

The methane exchange between litho- and atmosphere could be subdivided into consumption and emission processes. In aerobe soils bacterial methane consumption was widespread and turned out to depend on methane diffusion, soil temperature, and soil utilization. The non-sealed areas of the Ruhr Basin and the Lower Rhine Embayment were subdivided into methane consumption classes. For each class the consumption was balanced. The results were a bacterial methane consumption of around 2727 t/a in the Ruhr Basin and of 2049 t/a in the Lower Rhine Embayment.

Thermogenic methane emissions across the ground's surface lack in the Lower Rhine Embayment. In the Ruhr Basin, however, natural and mining-induced emissions of thermogenic methane have been recorded. Recent natural emissions only occur alongside faults with an accumulation of coal bed methane below the top Carboniferous. Mining-induced emissions of thermogenic methane are restricted to areas of abandoned and active coal mining in the eastern Ruhr Basin. They are of no climatic relevance and contribute 0.0007 % to the national coal-bound methane emissions. Methane is mainly released via upcast mining shafts. The German contribution to international coal-related methane emissions is as small as 1.4 to 2.5 % and has been halved between 1987 and 1998. This was the main reason for the retreat of national annual methane emissions. This national trend contrasts the expected global future trend. Mainly due to a fall of methane emissions by coal mining the German contribution to the global methane release of 0.9 % will become even smaller in the future.

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Dissertation war eine umfassende Betrachtung des Methanhaushaltes über kohleführenden Sedimentbecken, vorgenommen für das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht. Hierzu wurden die Mengen des organischen Ausgangsmaterials bilanziert, die Methanbildung und die Methanmigration untersucht und in 860 Einschlußkammerversuchen der rezente Methanaustausch gemessen. Die Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopie erlaubte, die Herkunft des Methans zu klären. Es entstand eine Rekonstruktion der fossilen und rezenten Flözgasgeschichte, aus der sich die vergangene und heutige Beeinflussung des Klimas ableiten läßt.

Die thermogene Methanbildung erfolgte im Ruhrbecken vor allem in dem organischen Material des flözführenden Oberkarbons, welches 1.800 Mrd. Tonnen (Gt) heutigen organischen Kohlenstoffs entsprach. Innerhalb der Niederrheinischen Bucht waren es im Erkelenzer Revier 5,3 Gt, im Wurm-Revier 25,5 Gt und im Inde-Revier 3,5 Gt. Über nicht-isotherme Pyrolyseexperimente im offenen System an Kohleproben wurden reaktionskinetische Daten der Methanbildung ermittelt. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren steigen mit der Inkohlung an. In Kombination mit den Temperaturgeschichten des flözführenden Oberkarbons im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht nach BÜKER et al. (1994), LITTKE et al. (1994a), BÜKER et al. (1995), BÜKER (1996) und KARG (1998) erlauben diese Daten, den Zeitraum der thermogenen Methanbildung auf die Wende Karbon/Perm einzugrenzen. Bis auf das Erkelenzer Revier, wo eine zweite, spätere Bildungsphase nicht auszuschließen ist. Vermutungen von LOMMERZHEIM (1988, 1991a, 1994), auch post-Karbon sei es zu einer umfangreichen Methanbildung gekommen (sog. „Nachinkohlung"), treffen nicht zu. Die Methanbildung im Ruhrbecken läßt sich auf durchschnittlich 16.000 m³ Methan pro m² Grundfläche bilanzieren. Unter Berücksichtigung fazieller Unterschiede im Ruhrbecken resultiert eine Methangesamtmenge von 100.000 bis 110.000 km³.

An eigenen Proben war eine Anreicherung des Isotops ^{13}C im Zuge der Degradation und Inkohlung organischen Materials festzustellen. Die Isotopie des an der Erdoberfläche des Ruhrbeckens außerhalb von Hochmooren austretenden Methans variiert zwischen -32 ‰ und -43 ‰ (vs. PDB). Damit handelt es sich bei diesen Gasaustritten um thermogenes, kohlebürtiges Gas. Teufentrends in der Methanisotopie lassen sich durch Adsorptions-/Desorptionsprozesse erklären. Es war nachzuweisen, daß es nicht nur in Hochmooren, sondern auch innerhalb des Braunkohletagebaus Hambach zur Emission bakteriellen Methans kommt.

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Bilanzierungsansatz „Fossile Migration" sind erstmals Aussagen zum Ablauf der fossilen Flözgasmigration in Gasphase in einem kohleführenden Sedimentbecken möglich. Für das Ruhrbecken war nachzuweisen, daß große Teile der Flözgasmigration auf drei Zeitfenster fokussiert erfolgten, vor 304-298 Ma, vor 252-248 Ma und vor 100-90 Ma. Dazwischen lagen lange Migrationsruhephasen. Unterschiede in den rezenten Gasinhalten der Steinkohlenflöze des östlichen und westlichen Ruhrbeckens weisen auf geringfügige Abweichungen in der Versenkungsgeschichte hin. Ein Methantransport gelöst in Wasser ist in der Niederrheinischen Bucht vernachlässigbar, da die Grundwässer deutlich an Methan untersättigt sind. Dieses gilt auch für die Grundwässer im Ruhrbecken. Zur Methanübersättigung und Ausgasung kann es dort bei Druckentlastung in lokal aufsteigenden Thermalsolen oder in salzreichen Grubenwässern kommen.

Der Methanaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre war in Konsum- und Emissionsprozesse zu gliedern. In aeroben Böden ist großflächig ein bakterieller Methankonsum zu messen, der sich als abhängig von der Methandiffusion, der Bodentemperatur und der Bodennutzung erwies. Die nicht versiegelten Flächen des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht wurden in Methankonsumklassen eingeteilt, für die der Konsum einzeln bilanziert wurde. Daraus resultierte ein bakterieller Methankonsum von etwa 2727 t/a für das Ruhrbecken und von 2049 t/a für die Niederrheinische Bucht.

Thermogene Methanemissionen über die Geländeoberfläche fehlen in der Niederrheinischen Bucht. Im Ruhrbecken hingegen kommt es zu natürlichen und bergbauinduzierten Ausgasungen thermogenen Methans. Natürliche Emissionen treten rezent ausschließlich entlang von Störungen mit einer Flözgasakkumulation unter der Karbonoberfläche auf. Zu bergbauinduzierten Emissionen thermogenen Methans kommt es in der stillgelegten und aktiven Bergbauzone des östlichen Ruhrbeckens. Diese Ausgasungen haben keine Klimarelevanz und betragen 0,0007 % der nationalen, kohlegebundenen Methanemissionen. Hauptsächlich erfolgt die Methanfreisetzung über ausziehende Wetterschächte. Der deutsche Beitrag zu den internationalen, kohlebürtigen Methanemissionen beträgt nur 1,4 bis 2,5 % und hat sich von 1987 bis 1998 mit der Steinkohleförderung halbiert. Dies ist der Hauptgrund für den Rückgang der nationalen jährlichen Methanemissionen. Dieser nationale Trend steht im Widerspruch zu der zu erwartenden globalen Emissionsentwicklung. Im wesentlichen aufgrund sinkender Methanemissionen aus dem Bergbau wird der deutsche Anteil an den globalen Methanfreisetzungen von 0,9 % zukünftig weiter rückläufig sein.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort
Abstract
Kurzfassung
Inhaltsverzeichnis I
Abbildungsverzeichnis VI
Tabellenverzeichnis IX
Abkürzungsverzeichnis X
1 Problemstellung 1
1.1 Motivation 1
1.2 Zielsetzung 1
2 Geographie der Untersuchungsgebiete 3
2.1 Geomorphologie und Klima 3
2.2 Der Boden 5
2.3 Der Mensch als geographisch-geologischer Faktor 6
2.3.1 Besiedlungsgeschichte 6
2.3.2 Kohlebergbau 6
3 Geologie der Untersuchungsgebiete 9
3.1 Das Ruhrbecken 9
3.1.1 Grundgebirge des Ruhrbeckens 9
3.1.1.1 Gliederung des Variszikums 9
3.1.1.2 Paläogeographie und Stratigraphie des Paläozoikums 10
3.1.1.3 Strukturgeologie des Grundgebirges 12
3.1.1.4 Inkohlung des Grundgebirges 14
3.1.2 Deckgebirge des Ruhrbeckens 15
3.2 Die Niederrheinische Bucht 17
3.2.1 Grundgebirge der Niederrheinischen Bucht 17
3.2.1.1 Paläogeographie und Stratigraphie des Paläozoikums 17
3.2.1.2 Strukturgeologie des Grundgebirges 20
3.2.1.2.1 Prävariszikum 20
3.2.1.2.2 Variszikum 20
3.2.1.3 Inkohlung des Grundgebirges 22
3.2.2 Deckgebirge der Niederrheinischen Bucht 23
4 Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid auf der Erde 30
4.1 Kohlenwasserstoffe in der Geosphäre 30
4.2 Biogene Kohlenwasserstoffe 31
4.2.1 Thermogene Kohlenwasserstoffbildung 31
4.2.1.1 Das Ausgangsmaterial 31
4.2.1.2 Die Inkohlung und thermogene Kohlenwasserstoffbildung 33
4.2.2 Bakterielle Methanbildung 34
4.2.3 Bakterieller Methankonsum 36
4.3 Isotopie von Kohlenwasserstoff-Gasen 39
4.3.1 Grundlagen der Isotopie 39
4.3.2 Isotopie gasförmiger Kohlenwasserstoffe 40
4.3.3 Isotopieeffekte allgemein 42
4.3.4 Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen 44

4.3.4.1 Primäre Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen ... 45
4.3.4.2 Sekundäre Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen ... 48
4.4 Kohlendioxid in der Geosphäre ... 50
4.5 Biogenes Kohlendioxid ... 52
4.5.1 Phytogene Quelle biogenen Kohlendioxids ... 52
4.5.2 Bakterielles Kohlendioxid ... 53
4.5.3 Respiratorisches Kohlendioxid ... 54
4.5.4 Thermogenes Kohlendioxid ... 54
4.6 Isotopie des biogenen Kohlendioxids ... 54
4.6.1 Isotopieeffekte bei der Kohlendioxidbildung ... 57
4.6.1.1 Bakterielle Isotopieeffekte ... 57
4.6.1.2 Phytogene Isotopieeffekte ... 58
5 Proben und Methoden ... 59
5.1 Proben ... 59
5.1.1 Gesteinsproben ... 59
5.1.2 Bodenproben ... 59
5.1.3 Gasproben ... 59
5.2 Methoden ... 60
5.2.1 Organisch-geochemische Methoden ... 60
5.2.1.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ... 60
5.2.1.2 Herstellung von Kerogenkonzentraten ... 61
5.2.1.3 Rock-Eval Pyrolyse ... 61
5.2.1.4 Pyrolyse im offenen System ... 63
5.2.1.5 Kohlenstoffisotopie des organischen Materials ... 68
5.2.2 Charakterisierung von Böden ... 69
5.2.2.1 Probenahme ... 69
5.2.2.2 Porositätsbestimmungen an Böden ... 70
5.2.2.3 Weitere hydraulische Bodenparameter ... 72
5.2.3 Gasbeprobung im Gelände ... 74
5.2.3.1 Einschlußkammer ... 74
5.2.3.2 Bodengassonde ... 76
5.2.3.3 Gasglocke ... 78
5.2.3.4 Probengefäße ... 79
5.2.4 Gasanalytik ... 80
5.2.4.1 Gaschromatographie ... 80
5.2.4.2 Precon-C-IRMS ... 83
5.2.4.3 Gasinhaltsbestimmungen ... 87
6 Gasbildung ... 90
6.1 Charakterisierung des organischen Materials ... 90
6.1.1 Die Reife des organischen Materials ... 90
6.1.2 Pyrolyse-Daten (Rock-Eval) ... 93
6.2 Bilanzierung der Menge organischen Kohlenstoffs im Karbon ... 95
6.2.1 Organischer Kohlenstoff im Karbon des Ruhrbeckens ... 96
6.2.2 Organischer Kohlenstoff im Karbon der Niederrheinischen Bucht ... 98
6.3 Überlegungen zur Quantifizierung der Gasbildung ... 99
6.3.1 Der Ansatz der Massenbilanzierung ... 99
6.3.2 Der Ansatz der Pyrolyseexperimente ... 99

6.4 Rekonstruktion der thermogenen Methanbildung ... 101
6.4.1 Experimentelle Ergebnisse ... 101
6.4.2 Reaktionskinetische Auswertung ... 103
6.4.3 Methanbildung im Ruhrbecken ... 105
6.4.3.1 Zeitraum der Methanbildung ... 105
6.4.3.2 Quantifizierung und zeitliche Auflösung der Methanbildung ... 106
6.4.4 Methanbildung in der Niederrheinischen Bucht ... 109
7 Gasmigration ... 111
7.1 Migration von Methan in der Gasphase ... 111
7.1.1 Grundlagen der Gasspeicherung und Gasmigration ... 111
7.1.2 Porositäten und Permeabilitäten ... 112
7.1.3 Adsorptionskapazitäten von Kohlen ... 114
7.1.4 „Fossile Migration" – das Modell ... 116
7.1.5 Ergebnisse der Bilanzierung „Fossile Migration" ... 121
7.1.6 Rezente Migration ... 124
7.1.6.1 Migration in karbonischen Gesteinen ... 124
7.1.6.2 Migration im post-karbonischen Deckgebirge ... 131
7.2 Migration von Methan in Wasser ... 133
7.2.1 Modellierung der Löslichkeit von Methan in Wasser ... 133
7.2.2 Bilanzierungsannahmen ... 136
7.2.3 Hydrogeologie der Niederrheinischen Bucht ... 136
7.2.4 Hydrogeologie der Venloer Scholle ... 139
7.2.5 Methantransport im Grundwasser der Venloer Scholle ... 142
7.2.6 Hydrogeologie des Ruhrbeckens ... 146
7.2.7 Methantransport im Grundwasser des Ruhrbeckens ... 149
8 Gasaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre ... 154
8.1 Bodengas ... 154
8.1.1 Kohlebürtiges Gas im Boden ... 154
8.1.2 Kohlendioxid im Boden ... 157
8.1.2.1 Kohlendioxid-Konzentrationsprofile ... 158
8.1.2.2 Kohlenstoffisotopie im Boden ... 161
8.1.3 Methankonsum im Boden ... 165
8.1.3.1 Modellierung der Methankonsum-Verteilung ... 165
8.1.3.2 Ergebnisse der Methankonsumverteilung ... 168
8.2 Mathematische Aufbereitung der Einschlußkammerversuche ... 172
8.2.1 Bestimmung von Gasaustauschraten ... 172
8.2.1.1 Gasemission ... 172
8.2.1.2 Gaskonsum ... 173
8.2.2 Veränderungen der Isotopie bei Gasaustauschprozessen ... 176
8.2.2.1 Rekonstruktion der Isotopie austretender Gase ... 176
8.2.2.2 Isotopenfraktionierungen bei einem Gaskonsum ... 177
8.3 Ergebnisse der Einschlußkammerversuche ... 179
8.3.1 Ergebnisse aus der Niederrheinischen Bucht ... 181
8.3.1.1 Methanaustausch über natürlich anstehender Braunkohle ... 181
8.3.1.2 Methanaustausch über einem Braunkohle-Tagebau ... 182
8.3.1.3 Methanaustausch über einer Abschiebung ... 183
8.3.1.4 Methanaustausch über verschiedenen Böden ... 185

8.3.1.5 Methanaustausch über Niedermooren 187
8.3.2 Ergebnisse aus dem Ruhrbecken 188
8.3.2.1 Methanaustausch über anstehender Steinkohle 188
8.3.2.2 Methanaustausch im südlichen Ruhrbecken 189
8.3.2.3 Methanaustausch im westlichen und zentralen Ruhrbecken 190
8.3.2.4 Methanaustausch im östlichen Ruhrbecken 192
8.3.2.5 Methanaustausch über Abschiebungen 196
8.3.2.6 Methanaustausch über Hochmooren 198
8.4 Interpretation der Einschlußkammerversuche 200
8.4.1 Bakterieller Methankonsum 200
8.4.1.1 Kontrolle des bakteriellen Methankonsums 200
8.4.1.2 Kinetischer Isotopieeffekt des bakteriellen Methankonsums 204
8.4.2 Bakterielle Methanemissionen 206
8.4.3 Thermogene Methanemissionen 208
8.4.3.1 Natürliche Ausgasungen kohlebürtiger Gase 208
8.4.3.2 Vom Bergbau induzierte Grubengasaustritte 211
8.4.4 Methanemissionen aus Bohrungen 223
8.5 Bilanzierung der Methanaustauschprozesse 225
8.5.1 Bilanzierung des bakteriellen Methankonsums 226
8.5.2 Bilanzierung der bakteriellen Methanemissionen 229
8.5.3 Bilanzierung thermogener Methanemissionen über die Erdoberfläche 229
8.5.4 Bilanzierung weiterer thermogener Methanquellen aus dem Bergbau 230
8.5.4.1 Thermogene Methanemissionen aus der Braunkohle 231
8.5.4.2 Weitere thermogene Methanemissionen aus der Steinkohle 231
8.5.5 Bilanzierung des rezenten Methanhaushaltes 232
9 Methan und das Klima 234
9.1 Die Klimarolle des Methans 234
9.1.1 Die rezente Situation 234
9.1.2 Die fossile Situation 236
9.2 Der rezente und zukünftige Einfluß des Kohlebergbaus auf den Methanhaushalt 237
9.3 Kohlebürtiges Methan in der historischen und fossilen Atmosphäre 241
9.3.1 Die historische Atmosphäre 241
9.3.2 Die fossile Atmosphäre 243
10 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen 246
10.1 Organisches Material 246
10.2 Methanbildung 247
10.2.1 Thermogene Methanbildung 247
10.2.2 Bakterielle Methanbildung 248
10.3 Methanmigration 249
10.3.1 Migration in der Gasphase 249
10.3.2 Migration in der wässrigen Phase 251
10.4 Gasaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre 252
10.4.1 Bodengas 252
10.4.2 Bakterieller Methankonsum 253
10.4.3 Bakterielle Methanemissionen 254
10.4.4 Thermogene Methanemissionen 255
10.5 Methan und das Klima 257

11 Literaturverzeichnis 259
Anhang 2.I Steinkohlenförderung in Deutschland 1792 bis 1998 309
Anhang 5.I Bohrprofile der Explorationsbohrungen IF2, S1 und P2 313
Anhang 7.I Ergebnisse des Modells „Fossile Migration“ 329
Anhang 8.I Bildtafeln 349

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1 2

Abb. 2.1 4
Abb. 2.2 7
Abb. 2.3 8

Abb. 3.1 10
Abb. 3.2 13
Abb. 3.3 19
Abb. 3.4 20
Abb. 3.5 26
Abb. 3.6 28

Abb. 4.1 31
Abb. 4.2 38
Abb. 4.3 42
Abb. 4.4 43
Abb. 4.5 45
Abb. 4.6 47
Abb. 4.7 56
Abb. 4.8 57

Abb. 5.1 60
Abb. 5.2 62
Abb. 5.3 65
Abb. 5.4 69
Abb. 5.5 70
Abb. 5.6 73
Abb. 5.7 73
Abb. 5.8 75
Abb. 5.9 77
Abb. 5.10 78
Abb. 5.11 79
Abb. 5.12 80
Abb. 5.13 81
Abb. 5.14 82
Abb. 5.15 83
Abb. 5.16 85
Abb. 5.17 86
Abb. 5.18 88

Abb. 6.1 91
Abb. 6.2 92
Abb. 6.3 94
Abb. 6.4 103

Abb. 6.5....104
Abb. 6.6....104
Abb. 6.7a,b,c....106
Abb. 6.8....108
Abb. 6.9....109
Abb. 6.10a,b,c....109
Abb. 6.11a,b,c....110

Abb. 7.1....113
Abb. 7.2....116
Abb. 7.3....118
Abb. 7.4....118
Abb. 7.5....120
Abb. 7.6....122
Abb. 7.7....125
Abb. 7.8....126
Abb. 7.9a,b,c....128
Abb. 7.10....129
Abb. 7.11....131
Abb. 7.12....132
Abb. 7.13....140
Abb. 7.14....140
Abb. 7.15....142
Abb. 7.16....143
Abb. 7.17....145
Abb. 7.18....148
Abb. 7.19....149
Abb. 7.20....150
Abb. 7.21....151

Abb. 8.1....155
Abb. 8.2....155
Abb. 8.3....156
Abb. 8.4....157
Abb. 8.5....159
Abb. 8.6....159
Abb. 8.7....160
Abb. 8.8....160
Abb. 8.9....161
Abb. 8.10....162
Abb. 8.11....164
Abb. 8.12....169
Abb. 8.13a,b....173
Abb. 8.14....175
Abb. 8.15a,b....177
Abb. 8.16....179
Abb. 8.17....182

Abb. 8.18....183
Abb. 8.19....184
Abb. 8.20....185
Abb. 8.21....186
Abb. 8.22....187
Abb. 8.23....189
Abb. 8.24....190
Abb. 8.25....192
Abb. 8.26....193
Abb. 8.27....197
Abb. 8.28a,b....198
Abb. 8.29....199
Abb. 8.30a,b,c....201
Abb. 8.31....202
Abb. 8.32....203
Abb. 8.33....204
Abb. 8.34a,b....205
Abb. 8.35....206
Abb. 8.36....209
Abb. 8.37....211
Abb. 8.38....213
Abb. 8.39....213
Abb. 8.40....215
Abb. 8.41....216
Abb. 8.42....217
Abb. 8.43....223
Abb. 8.44....227

Abb. 9.1....235
Abb. 9.2....236
Abb. 9.3....238
Abb. 9.4....239
Abb. 9.5....240
Abb. 9.6....242
Abb. 9.7a,b....243

Tabellenverzeichnis

Tab. 4.1 39

Tab. 5.1 76

Tab. 6.1 92
Tab. 6.2 95
Tab. 6.3 97
Tab. 6.4 101
Tab. 6.5 102
Tab. 6.6 107

Tab. 7.1 114
Tab. 7.2 117
Tab. 7.3 141
Tab. 7.4 144
Tab. 7.5 152

Tab. 8.1 169
Tab. 8.2 170
Tab. 8.3 170
Tab. 8.4 180
Tab. 8.5a 194
Tab. 8.5b 195
Tab. 8.6 195
Tab. 8.7 207
Tab. 8.8 222
Tab. 8.9 224
Tab. 8.10 226
Tab. 8.11a 228
Tab. 8.11b 228
Tab. 8.12 232

Tab. 9.1 245

Abkürzungsverzeichnis

‰ $\delta^{13}C$	stabile Kohlenstoffisotopie, angegeben in ± ‰ Abweichung vom internationalen Standard PDB (s. u.)
C_{org} (Synonym: TOC)	organischer Kohlenstoff
D	Diffusionskoeffizient in m^2/s
DOM	dispers in einem Gestein oder Boden verteiltes organisches Material
$\delta^{13}C$	Differenz des ^{13}C-Anteils einer Probe zum Standard PDB, angegeben in ‰
$\Delta^{13}C$	stabile Isotopieverschiebung eines Prozesses (z. B. einer enzymatischen Reaktion), unabhängig von der Isotopie des Quellmaterials, in ‰
$\Delta\delta^{13}C$	Differenz zwischen zwei $\delta^{13}C$–Werten, angegeben in ‰
FB	Flüchtige Bestandteile
FID	Flammenionisationsdetektor
HI-Wert	Menge der bei der Pyrolyse generierten Kohlenwasserstoffe, normiert auf *TOC*
IE_D	diffusiver Isotopieeffekt in ‰
LN_2	Flüssigstickstoff
Mt	Megatonnen, 10^6 t, 1 Mt = 1 Tg = 1 Million metrische Tonnen
OI-Wert	Menge des bei der Pyrolyse generierten Kohlendioxids, normiert auf den *TOC*
PDB	Belemnitenrostrum von *Belemnitella americana* aus der Pee Dee-Formation (Campan) in North Carolina, internationaler Standard für die stabile Kohlenstoff-isotopie mit 1,1112328 Atom-% ^{13}C und 98,8887672 Atom-% ^{12}C, d. h. einem $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis von 0,0112372 (BRAND 1996).
ppm	Gewichts- oder Volumenanteil eines Stoffes an einer Gesamtmenge (engl.: parts per million)
R	8,31451 J/(K*mol), molare Gaskonstante
STP	Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen, nach ATKINS (1996) sind dies 0 °C (273,15 K) und 101325 Pa.
Tg	Teragramm, 10^{12} g, 1 Tg = 1 Mt = 1 Billion Gramm
T_{max}	Maximaltemperatur der Gasgeneserate in einer Rock-Eval-Pyrolyse
$T_{Pyr,max}$	Maximaltemperatur der Gasgeneserate in einem Pyrolyseexperiment
TOC (Synonym: C_{org})	Gesamtanteil an organischem Kohlenstoff in Gew.-% (engl.: total organic carbon)
vpm	Volumenanteil eines Stoffes an einer Gesamtmenge (engl.: volume per million, $1:10^6$)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
% VR_r	Vitrinitreflexion (random), angegeben in Prozent

Gasaustauschraten werden in dieser Arbeit in mg/(m²*d) bzw. g/(m²*d) angegeben. Um ihre Vergleichbarkeit zu gewährleisten, sind sie alle für Standardbedingungen (0 °C und 1013,25 hPa) berechnet.

1 Problemstellung

1.1 Motivation

Der Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken ist bisher in Einzelaspekten betrachtet worden. So wurden die Reaktionsmechanismen der Gasbildung aus Kohlen untersucht. Es wurden die Gasspeichereigenschaften von Kohlen unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt, ebenso die rezenten Gasinhalte der Kohleflöze. Die über die Bewetterung der Kohlegruben in die Atmosphäre emittierten Methanmengen wurden gemessen. Von bisherigen Bearbeitern wurde keine Quantifizierung der aus dem Boden austretenden Kohlenwasserstoffe unternommen. Isotopenanalysen, welche die Herkunft dieser Oberflächengase klären, wurden ebenso nicht vorgenommen. Die Gründe für das Auftreten methanreicher Gase an der Geländeoberfläche sind bis heute unklar.

Somit fehlt ein umfassendes Bild des Methanhaushaltes aus geologischer Sicht, welches das Thema „Flözgas" von vielen Seiten beleuchtet. Hierzu gehört eine Rekonstruktion der fossilen Bildung, Migration und Emission von Methan. Dazu gehört ebenso eine Bilanzierung des rezenten Methanaustausches mit der Atmosphäre, auf der Basis eines vertieften Verständnisses der natürlichen und anthropogenen Prozesse, die den Umfang des Methanaustausches steuern. Diese Arbeit soll ein solches umfassendes Bild für das Ruhrbecken und für die Niederrheinische Bucht liefern.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Methanhaushalt über kohleführenden Sedimentbecken präziser als bisher zu beschreiben.

Aus geowissenschaftlicher Sicht interessieren hier die folgenden Fragen:
- In welchen Sedimenten kam es wann zu einer Methanbildung?
- Wie erfolgte die Methanbildung (thermogen/bakteriell)?
- Was sind die Reaktionskinetiken der Methanbildung und wie ist deren Reifeabhängigkeit?
- In welchen Mengen entstand das Methan in den einzelnen Gesteinsformationen?
- Wann kam es in der geologischen Vergangenheit zu Migrations- und Emissionsereignissen?
- Kommt es bei der Bildung, Migration, Emission und Oxidation von Methan zu Isotopenfraktionierungen, die typisch für einen Prozeß sind und ihn näher zu charakterisieren erlauben?

Die untersuchten Regionen unterliegen einer dichten Besiedlung, einer intensiven landwirtschaftlichen Nutzung und einer bergbaulichen Prägung. Daraus können sich Interessenkonflikte entwickeln. Die Ergebnisse dieser Arbeit können zur Lösung bergbaulicher, wirtschaftlicher, die übertägige Sicherheit betreffender und juristischer Problemstellungen beitragen. Die entsprechenden Fragen lauten:
- Sind die rezenten Gasinhalte in Kohleflözen vorhersagbar?
- Wird auch heute noch Methan gebildet?
- Wo ist an der Erdoberfläche mit Emissionen kohlebürtiger Gase zu rechnen und muß mit Ernteschäden bzw. mit Sicherheitsproblemen in Gebäuden gerechnet werden?
- Wie lange können die Emissionen an einem Ort anhalten?
- Wer verursacht Methanausgasungen an der Erdoberfläche? Können der Braunkohle- und der Steinkohlebergbau Methanemissionen induzieren?

Zur genauen Differenzierung wird in dieser Arbeit der Begriff „Flözgas" bei natürlichen Gasbildungs-, Gasmigrations- und Gasemissionsprozessen verwendet, während bei bergbaulich beeinflußten Migrationen und Emissionen kohlebürtiger Gase das Wort „Grubengas" eingesetzt wird. Das entspricht der im Bergbau üblichen Begriffsdefinition, die auch in dem am 01.04.2000 in Kraft getretenen Erneuerbare-Energien-(EEG)-Gesetz Anwendung fand.

Schließlich ist die Betrachtung des Methanhaushaltes über einer Region von nationalem und internationalem Interesse, weil Methan ein Treibhausgas ist, dessen Konzentration in der Atmosphäre ansteigt. Deutschland hat auf der Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention 1995 in Berlin angekündigt, seine Kohlendioxid- und kohlendioxidäquivalenten Emissionen bis zum Jahr 2005 um 25 % unter das Niveau von 1990 senken zu wollen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Reduktionsmaßnahmen eingeleitet werden, für deren Erfolg die momentane Emissionssituation und Ansatzpunkte zur Reduktion bekannt sein müssen. Diese Arbeit leistet das. Sie liefert eine präzise Datengrundlage und untersucht die Emissionen beeinflussende Faktoren.

Folgende das globale Klima betreffende Fragen werden in dieser Arbeit beantwortet:
- Wie ist die Bilanz des rezenten Methanhaushaltes aus geologischer Sicht für die Untersuchungsgebiete?
- Wie sah diese Bilanz in den letzten Jahrhunderten aus, und wie wird sie in Zukunft aussehen?
- Welche Bedeutung haben das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht für den Methanhaushalt?

Der anthropogene Einfluß auf die Konzentration von Methan in der Atmosphäre zeigt sich indirekt in der Korrelation der atmosphärischen Methankonzentration mit dem exponentiellen Anstieg der Weltbevölkerung in den letzten 300 Jahren (Abb. 1.1). Diese Korrelation wird durch bergbauliche, landwirtschaftliche und abfallverarbeitende Tätigkeiten des Menschen hervorgerufen. In der Abb. 1.1 zeigt sich 1992 ein Einbruch der Methankonzentration. Dies weist auf die Labilität des Methananstiegs und macht Hoffnung, den Anstieg der Methankonzentration stoppen zu können.

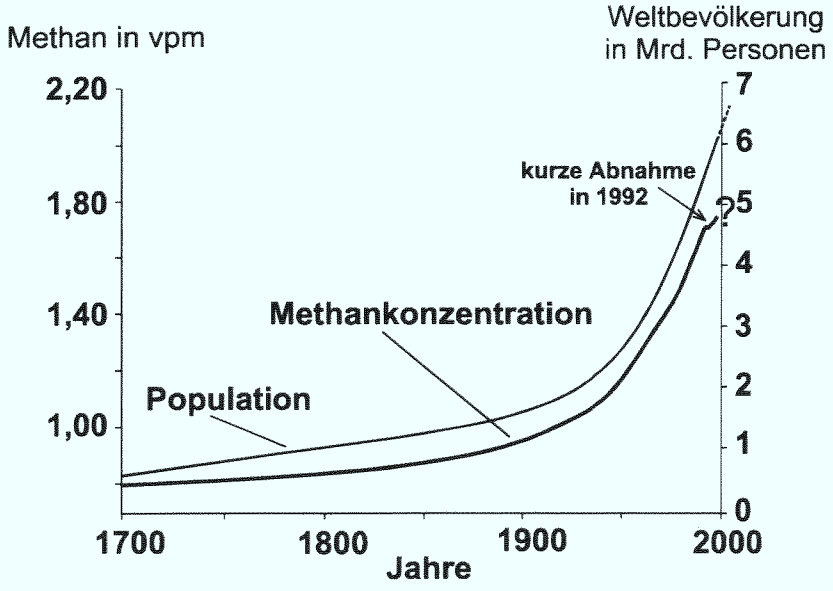


Abb. 1.1: Historische Entwicklung der Weltbevölkerung und der atmosphärischen Methankonzentration von 1700 bis 2000, nach BLAKE & ROWLAND (1988), KHALIL et al. (1989), KHALIL & RASMUSSEN (1993), DLUGOKENCKY et al. (1994, 1998), HOUGHTON et al. (1995), HOUGHTON (1997).

2 Geographie der Untersuchungsgebiete

Untersuchungsgebiete sind zwei kohleführende Sedimentationsbecken in Nordrhein-Westfalen, das Ruhrbecken mit einer Fläche von etwa 8500 km² und die Niederrheinische Bucht (7700 km²). Einflüsse des karbonzeitlichen Ruhrbeckens auf die rezente Geländemorphologie sind weitgehend verwischt. Die Topographie prägen heute marine Kreideablagerungen des Münsterländer Beckens, modifiziert durch glaziale Sedimente des Quartärs. Daher wird in diesem Geographiekapitel, abweichend von der geologischen Betrachtung, die Niederrheinische Bucht und das Münsterländer Becken beschrieben. Wie in der Abb. 2.1 zu sehen, umfaßt das Ruhrbecken etwa die westlichen zwei Drittel des Münsterländer Beckens. Hier wird eingegangen auf die Geomorphologie, das Gewässersystem, das Klima, die Bodentypen, die Vegetation und auf den Einfluß des Menschen in der Niederrheinischen Bucht und in dem Münsterländer Becken.

2.1 Geomorphologie und Klima

Die Niederrheinische Bucht

Das Tiefland der Niederrheinischen Bucht greift als tektonisches Senkungsgebiet keilförmig nach Süden in das Rheinische Schiefergebirge. Der südlichste Punkt liegt bei Bonn. Von dort nach Norden klafft die Bucht scherenartig auseinander (Abb. 2.1). Sie grenzt im Osten an die Berge des Bergischen Landes, an das Ruhrgebiet und die Westfälische Tieflandsbucht. Die Südgrenze bilden die Eifel und das Hohe Venn. Die Westgrenze ist in ihrem Südteil deutlich. Hier liegen die Höhenzüge des Limburger Landes. Aus quartärgeologischer Sicht läßt sich die westliche Abgrenzung der Bucht nach Norden entlang der Städte Sittard, Deurne und Nijmegen ziehen (KLOSTERMANN 1992). Im Norden schließen die Stauchmoränenzüge des niederländischen Gelderlandes die Niederrheinische Bucht ab. In dieser Arbeit wird der deutsche Teil der Niederrheinischen Bucht betrachtet, mit einer Fläche von 7730 km². Die NW-SE-streichende Längsachse dieses Tieflandes wird gebildet von einer morphologischen Schwelle, bestehend aus den Hügeln der Ville im Süden und dem Viersener Höhenzug im Norden (KLOSTERMANN 1992). Generell ist ein Absinken des Geländes nach Norden zu beobachten. Diesem Gefälle folgt das Gewässersystem. Die Flüsse Maas und Rhein entwässern die Niederrheinische Bucht gen Nordwesten in die Nordsee. Wichtige Zuflüsse in die Maas sind die Rur und die Niers, in den Rhein die Erft. Das Klima ist sommerfeucht und atlantisch geprägt, mit kühlen Sommern um 17 °C und milden Wintern um 4 °C. Die mittlere Jahrestemperatur lag 1980 bis 1983 in Jülich bei 9,3 bis 10,3 °C (BERTRAM & SCHLESER 1985), 1997 nach Daten des Forschungszentrums Jülich bei 10,3 °C. In der Niederrheinischen Bucht betrugen die Niederschläge von 1953 bis 1972 zwischen 650 und 800 mm/a, mit einem Minimum um 600 mm/a im Süden der Bucht (KRAPP et al. 1976).

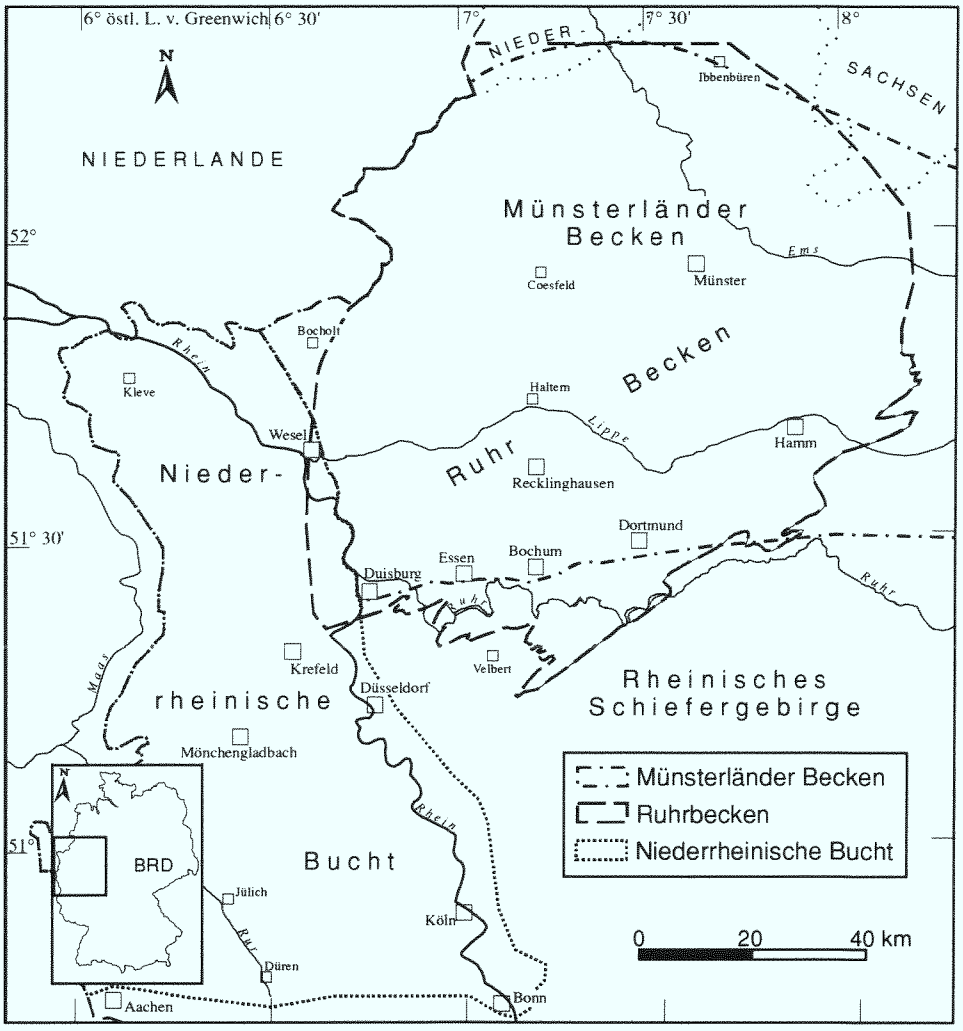


Abb. 2.1: Geographischer Überblick über die Untersuchungsgebiete.

Das Münsterländer Becken

Das Münsterländer Becken erstreckt sich vom Rhein im Westen zum Eggegebirge im Osten. Es liegt zwischen dem Rheinischen Schiefergebirge im Süden und dem Teutoburger Wald im Norden (Abb. 2.1). Das Münsterländer Becken nimmt eine Fläche von 11080 km² ein (HILDEN et al. 1995). Morphologisch ist das Gelände zu gliedern in eine hügelige Landschaft im Süden und die nördlich anschließende Westfälische Tieflandsbucht. Der hügelige Gürtel im Süden ist in seinem Westteil geprägt durch den Steinkohlebergbau. Diese Zone wird Ruhrgebiet genannt. Die Flüsse Ruhr, Emscher und Lippe entwässern das Ruhrgebiet gen Westen in Rhein und Nordsee. In die Nordsee gelangen die abfließenden Wässer der Westfälischen Tieflandsbucht ebenfalls. Sie fließen im Südteil der Bucht der Lippe zu, im Osten und Norden in die Ems und im Westteil über die Berkel in die Ijssel. Die Morphologie des Westfälischen Tieflandes ist einerseits geprägt von marinen kretazischen Sedimenten, die einzelne Höhenzüge wie die Haard, Hohe Mark, Beckumer Berge oder die Baumberge formen. Letztere erreichen bis 182 m NN. Andererseits haben quartäre Kaltzeiten glaziale Sedimente hinterlassen, die für eine im Gegensatz zur Niederrheinischen Bucht abwechslungsreichere Morphologie sorgen mit Höhen zwischen 60 und 90 m NN. Es herrschen atlantisch beeinflußte, feuchte West-Winde vor. Das Klima ist sommerfeucht (ARNOLD et al. 1960). Die Jahresdurchschnittstemperatur schwankt zwischen 9 und 11 °C. Nach Angaben des Vermessungs- und Katasteramtes der Stadt Hamm lag sie 1996 in Hamm bei 10,8 °C. Der Morphologie folgend betragen

die jährlichen Niederschläge in der Westfälischen Tieflandsbucht 700 bis 850 mm, um im höhergelegenen Ruhrgebiet auf bis zu 950 mm entlang der Ruhr anzusteigen (KRAPP et al. 1976).

2.2 Der Boden

Die Böden der Niederrheinischen Bucht

Eine Vielzahl von Bodenbildungsfaktoren hat in den Untersuchungsgebieten zu einer Formenvielfalt der Böden geführt. Unterschiedliche Ausgangsgesteine, die Einwirkung von Grundwasser und Staunässe, sowie der Einfluß des Klimas, des Reliefs und die Tätigkeit des Menschen sind wesentliche Elemente. Die Bodentypen der Niederrheinischen Bucht sind auf überwiegend quartären Sedimenten entstanden. Der Dominanz von Lößböden folgend sind Parabraunerden der häufigste Bodentyp (HEIDE 1988). Sie bedecken etwa 75 % der Fläche, gefolgt von Braunerden (8 %) auf Sandlöß und Podsol (7 %) auf Lößsand, Flugsand und Terrassensand. Gleye und Auenböden sind entlang der Flüsse entwickelt und bedecken etwa 6 % der Bucht. Pseudogleye finden sich mit 4 % an der Gesamtfläche vor allem im Süden des Niederrheins, wenn unter Lößlehm ein wasserstauender Terrassenkörper lagert. Eine untergeordnete Rolle spielen Moorböden mit unter 1 %. Die ackerbauliche Nutzung durch den Menschen hat die natürliche Bewaldung reduziert auf 27 % der Fläche der Niederrheinischen Bucht. Die sehr fruchtbaren Parabraunerden werden zum Anbau von Zuckerrüben, Industriekartoffeln und Weizen genutzt (REHSE et al. 1997).

Die Böden des Münsterländer Beckens

Die im Vergleich zur Niederrheinischen Bucht wesentlich abwechslungsreicheren Ausgangsgesteine führen in der Münsterländer Bucht zu einer variableren Bodenentwicklung. Die hier aufgelisteten Flächenanteile verschiedener Bodentypen wurden Bodenkarten des Geologischen Landesamtes NRW (Krefeld) und DAHM-ARENS (1995) entnommen. Sandige Böden sind in der Münsterländer Bucht häufig. Auf marinen Sanden der Oberkreide und auf fluviatilen Sanden und Flugsanden des Quartärs ist Podsol entwickelt, mit einem Flächenanteil von 26,9 %. Pseudogleye haben einen Anteil von 17,7 %. Sie entstanden auf kretazischen Kalkmergeln und auf Geschiebelehm. Braunerden nehmen 15,9 % der Bucht ein. Aufgrund kleinerer Lößflächen als in der Niederrheinischen Bucht machen die Parabraunerden im Münsterland nur 13,9 % der Fläche aus. Besonders konzentriert sich dieser Bodentyp auf den Südrand der Bucht, da hier in einem Streifen von Essen bis Soest weichselzeitlicher Löß am Fuße des Rheinischen Schiefergebirges sedimentiert wurde bzw. feinkörnige Gesteine des Oberkarbons verwittern. Auf den Karbonatgesteinen an den exponierten Rändern des Münsterländer Kreidebeckens - insbesondere am Haarstrang und im Teutoburger Wald - hat sich Rendzina entwickelt, mit charakteristisch geringmächtiger Bodendecke. Er nimmt nach HILDEN et al. (1995) 9 % der Münsterländer Bucht ein. In den Bach- und Flußtälern befinden sich Gleyböden (6,6 %), welche mit zunehmender Gewässerströmung in Aueböden (3,6 %) übergehen. Niedermoore haben einen Anteil von 1,6 %, Hochmoore von 0,3 % an den Böden der Münsterländer Bucht. Eine Sonderrolle bildet der Plaggenesch, da er anthropogener Natur ist. Auf 4,5 % der Fläche wurde jahrhundertelang der Oberboden von Podsolböden abgetragen, mit Dung versetzt, kompostiert und später auf das Ackerland aufgebracht. So entstanden tiefhumose Oberböden. Der Plaggenesch tritt in zusammenhängenden Flächen etwa entlang der Ems auf, andernorts auf Einzelflächen (Hofesche).

2.3 Der Mensch als geographisch-geologischer Faktor

2.3.1 Besiedlungsgeschichte

Die glaziale Prägung beider Becken hat auch anthropogene Spuren verwischt. Älteste Funde stammen aus dem Lößprofil einer Ziegelei bei Mönchengladbach (KLOSTERMANN 1992). In kaltzeitlichem Lößlehm sind Steinwerkzeuge aus dem Altpaläolithikum gefunden worden. Diese Werkzeuge haben ein Alter von über 350.000 Jahren, entstammen damit dem *Homo erectus* und sind in die ausgehende Elster-Kaltzeit (Altpleistozän) zu stellen (REICHMANN 1988). Aus dem Jungpleistozän stammen nach FINKE (1995) die ältesten menschlichen Spuren des Münsterländer Beckens, Steinwerkzeuge von Freilandfundplätzen. Das Jungpleistozän wird dominiert von dem Neandertaler (*Homo sapiens neanderthalensis*). Ab dem Alleröd-Interstadial der Weichsel-Kaltzeit (12.000 Jahre) verdrängte der Cro-Magnon-Mensch (*Homo sapiens sapiens*) den Neandertaler. Die ältesten Spuren von Ackerbau und Viehzucht sind nach REICHMANN (1988) etwa 6.500 Jahre alt. Der Anbau erfolgte im Atlantikum im wesentlichen auf den Lößböden. Ab der Jungsteinzeit (Rössener Kultur) im Subboreal ist mit der Kultivierung der anspruchslosen Gerste die Nutzung kargerer Böden und ein Fruchtfolgewechsel möglich (REICHMANN 1988). Es kam vor 5500 Jahren südwestlich der Niederrheinischen Bucht zu ersten bergbaulichen Tätigkeiten, dem Abbau von Feuersteinen auf der Aachen-Limburger Kreidetafel. Mit dem Beginn der Bronzezeit (1600 v. Chr.) gelangten recht schnell Metallobjekte an den Niederrhein. Erste Waffen waren aus Kupfer, gewonnen im Ostalpenraum. Dieses wurde zusammen mit Zinn aus England zu Bronze legiert (REICHMANN 1988). Am Niederrhein setzten sich diese Neuentwicklungen schnell durch, da er vom Rhein als wichtiger Handelsstraße durchflossen wird. In der Eisenzeit (700 - 0 v. Chr.) wurde erstmals Eisen verhüttet. Grundlage war der in Auen auftretende Raseneisenstein. Nach FINKE (1995) bildete die Nutzung von Raseneisenstein schließlich in der Neuzeit (im 18. und 19. Jahrhundert) die Grundlage für örtlich bedeutende Eisenhüttenbetriebe. Die Gewinnung und Verarbeitung von Raseneisenstein wurde jedoch zwischen 1860 und 1875 überall eingestellt, da in den großen Kokshochöfen an der Ruhr vermehrt hochwertige Erze aus dem Lahn-Dill-Gebiet, aus Luxemburg, Lothringen und schließlich Schweden verhüttet wurden.

2.3.2 Kohlebergbau

Eine für die Energieversorgung der Region entscheidende Rolle spielen seit dem späten Mittelalter die Steinkohlevorkommen. In der Niederrheinischen Bucht wurde Steinkohle im Aachen-Erkelenzer Raum abgebaut, gegliedert in die Lagerstättenfelder Wurm-Revier, Inde-Revier und Erkelenzer Revier. Die Steinkohlegewinnung begann dort, wo die Kohle zutage trat. Mit der Anlage von Entwässerungsstollen drang man auch in größere Tiefen vor. Aus dem Wurm-Revier ist der untertägige Abbau mit Grundwasserabführung belegt für das Jahr 1353, im Inde-Revier für das Jahr 1394. Die Steinkohlen des Erkelenzer Revieres liegen unter einem mindestens 200 m mächtigen Deckgebirge. Daher wurden sie erst 1884 entdeckt (HILDEN 1988c). Im Ruhrbecken begann die Kohlenutzung im unteren Ruhrtal, weil dort das flözführende Oberkarbon an die Geländeoberfläche tritt. Seit dem 14. Jahrhundert ist die Steinkohleförderung im Muttental bei Witten urkundlich belegt (VOLKERT 1988). Bergbautreibende der damaligen Zeit waren Bauern, die hauptsächlich für den Eigenbedarf nach Kohlen gruben. Wirtschaftliche Grundlage der Gesellschaft war die Landwirtschaft.

Nach jahrhundertelangem unkontrollierten Kohleabbau kam der Steinkohlebergbau nach Einführung einer neuen Bergordnung 1737 unter vollständige staatliche Kontrolle. Die Eröffnung und Schließung von Bergwerken war genehmigungspflichtig; die Betriebsführung der Zechen lag jetzt in staatlichen Händen, und zur besseren Flözausbeute war nur noch der Stollenbau erlaubt. Die Kontrolle des Bergbaus wurde mit der Gründung von Bergämtern institutionalisiert. Nach VOLKERT (1988) vervierfachte sich die Kohleförderung von 1735 bis 1806. Verbesserte Tiefbautechniken ermöglichten ein Vordringen des Bergbaus nach Norden, in Sedimente mit mächtigeren, zur Verkokung geeigneten Flözen. Nach 1900 schloß sich die Mehrheit der Ruhrgebietszechen zum „Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikat" zusammen. Förderquoten und Preise wurden festgesetzt. Diese Situation verstärkte den Trend der Nordwanderung des Bergbaus, denn viele produktive Zechen der damaligen nördlichen Reviere kauften unrentable Zechen im Raum Witten-Hattingen auf, um sie stillzulegen. Deren Förderquote setzten sie zur Steigerung der Auslastung des eigenen Bergwerks ein.

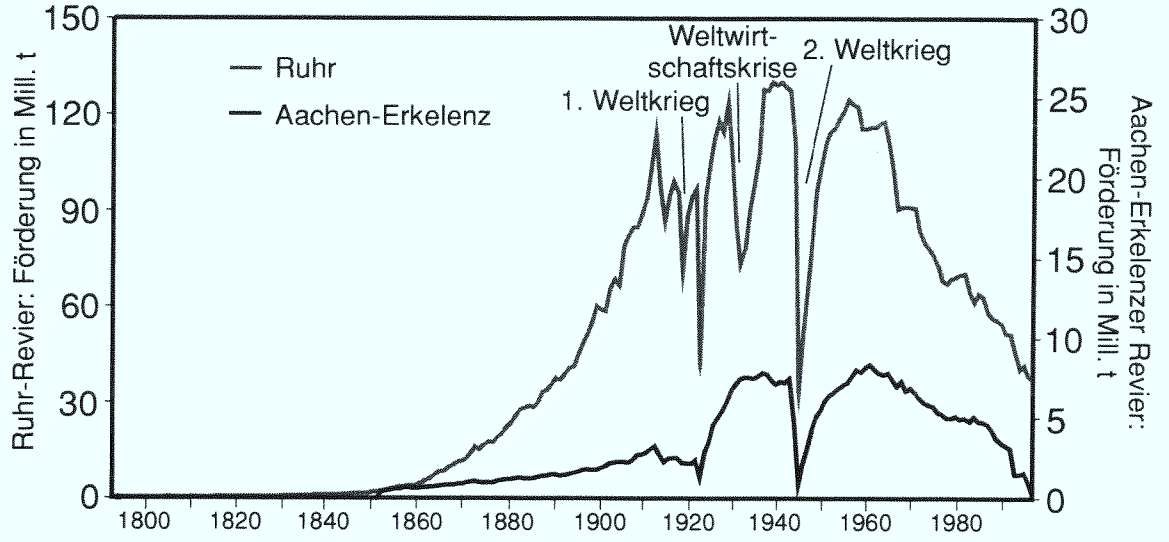


Abb. 2.2: Steinkohleförderung im Ruhr- und Aachen-Erkelenzer Revier, 1792 - 1998 (Daten der Statistik der Kohlenwirtschaft e.V., Essen). Einzeldaten sind aufgelistet im Anhang 2.I.

Kohleförderzahlen der deutschen Steinkohlereviere sind ab dem Jahr 1792 bekannt (Abb. 2.2), aufgezeichnet vom damaligen Oberbergamt (heute: Landesoberbergamt) Dortmund. So stieg die Steinkohleförderung im Ruhrgebiet von 177.000 t (1792) auf 231.000 t (1800), 1.961.000 t (1850), 60.119.378 t (1900) und 114.225.673 t (1913). Diese Steigerungen zeigen den Erfolg von zunehmender Technisierung des Abbaus unter Tage (Einsatz von Grubenpferden, Dampfmaschinen) und die steigende Nachfrage über Tage. Die Forcierung des Abbaus durch technische Weiterentwicklungen wurde drastisch invertiert durch politische Ereignisse im 20. Jahrhundert. Die beiden Weltkriege und die Rezession 1929 führten zu Einbrüchen in der Kohle-Jahresförderung (Abb. 2.2). Lag die Steinkohlegewinnung 1944 im Ruhrgebiet noch bei 110.856.482 t, waren es 1945 33.386.074 t. Als wichtigster Energieträger für den Wiederaufbau nach dem Zweiten Weltkrieg wurde Kohle massiv gewonnen, bis zu einem Nachkriegsmaximum von 124.627.120 t (1956). Danach sanken die Fördermengen für das Ruhrgebiet kontinuierlich auf bis 32.416.770 t (1998), etwa 4 % der Weltproduktion (GRABERT 1998). Die Aachen-Erkelenzer Reviere in der Niederrheinischen Bucht zeigen eine analoge Entwicklung der Förderzahlen, auf niedrigerem Niveau. Dort wurde die Förderung auf der letzten Zeche Sophia Jacoba am 27.03.1997 eingestellt. Grund für diesen letzten Niedergang der Förderung sind vor allem die zunehmende Konkurrenz für die heimische Steinkohle auf dem Energiemarkt durch billigere Importkohle, Atomenergie, Erdöl und Erdgas, sowie die hohen

Aufwendungen zur Minderung von Bergschäden. In den Untersuchungsgebieten wird Steinkohle heute nur noch am Nordrand des Ruhrgebietes gefördert (Abb. 2.3).

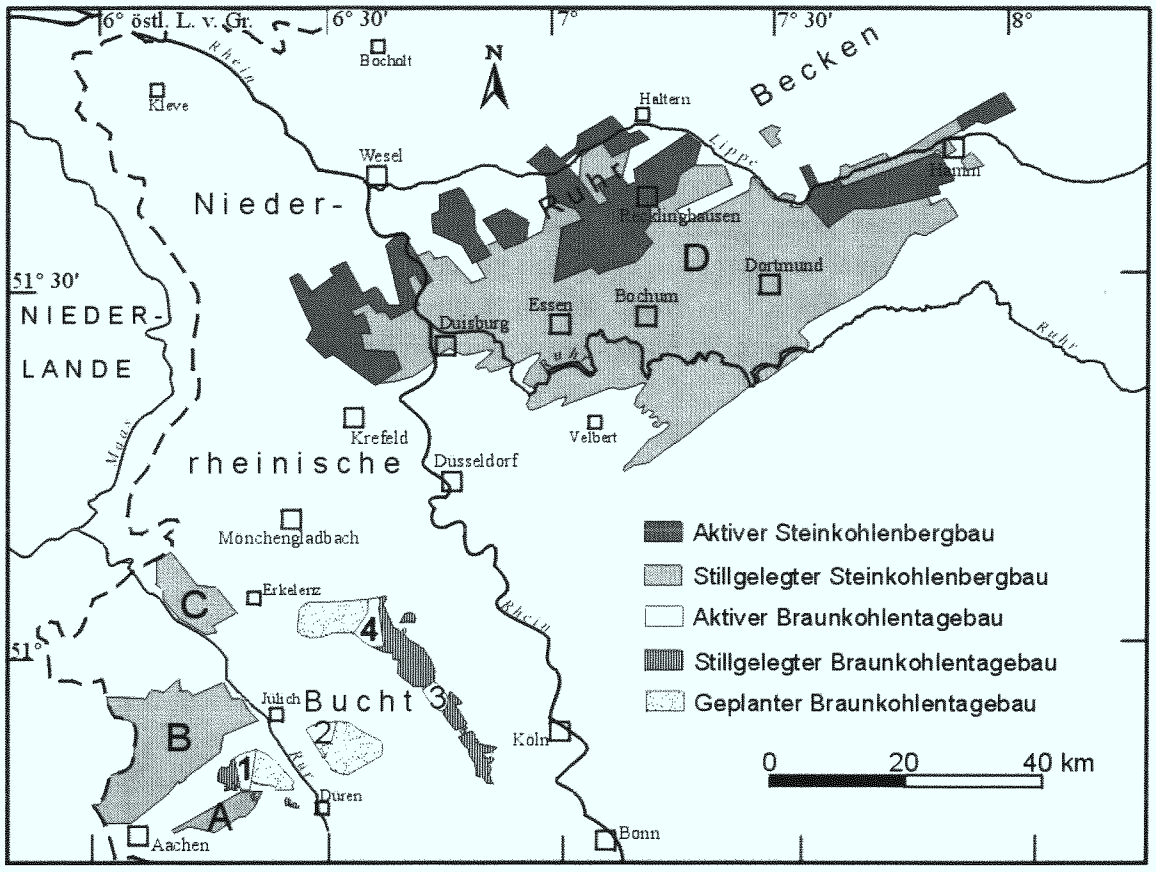


Abb. 2.3: Lage der Braunkohlentagebaue Inden (1), Hambach (2), Fortuna/Bergheim (3) und Garzweiler (4), sowie der Steinkohlengebiete Inde-Revier (A), Wurm-Revier (B), Erkelenzer Revier (C) und Ruhr-Revier (D), nach WREDE & ZELLER *(1983, 1988),* HILDEN *et al. (1995) und Broschüren der Rheinbraun AG, Köln. Stand: April 1997.*

Die Braunkohleförderung in der Niederrheinischen Bucht setzte erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts ein. Vorher erkannte man ihre Eignung als Brennstoff nicht. Sie wurde aufgrund des hohen Wassergehaltes von über 50 % als „Moorerde" angesprochen (BUCH 1979). Der Wassergehalt war es auch, der den Braunkohleabsatz minderte. Ein Transport über größere Entfernungen war nicht rentabel. Dies änderte sich mit der Brikettierung der Rohbraunkohle. Dabei wird Wasser aus dem Brennstoff ausgepreßt, bei gleichzeitiger Steigerung des Heizwertes. In der Niederrheinischen Bucht begann die Braunkohleförderung auf der Ville. Dort steht sie zu Tage an bzw. unter einer geringmächtigen Deckschicht. Gefördert wurde im wesentlichen im Tagebau, heute ausschließlich. Gewonnen wurde die Braunkohle am Niederrhein ab 1890 mit Eimerkettenbaggern, welche eine Tagesleistung von 15.000 m³ Gestein besaßen (BUCH 1979). Ab 1950 folgten Schaufelradbagger. Sie haben heute eine Tagesleistung von bis zu 240.000 m³. Braunkohle wurde in den 1990er Jahren in den vier Tagebauen Hambach, Inden, Fortuna/Bergheim und Garzweiler gefördert. Die Fördermengen pro Jahr schwanken seit 1989 um einen Mittelwert von 100 Mill. t und lagen 1997 bei 102 Mill. t. Eine Fortführung der Braunkohleförderung ist bisher bis 2044 geplant, auf einem Niveau von 100 bis 110 Mill. t/a (Unternehmensdaten Rheinbraun AG, Köln).

3 Geologie der Untersuchungsgebiete

3.1 Das Ruhrbecken

Die Gesteine des Ruhrbeckens sind in das von der variszischen Orogenese betroffene sedimentäre Grundgebirge (Kap. 3.1.1) und das variszisch unbeeinflußte Deckgebirge (Kap. 3.1.2) zu gliedern.

3.1.1 Grundgebirge des Ruhrbeckens

3.1.1.1 Gliederung des Variszikums

Das Ruhrbecken ist ein von post-karbonischen Ablagerungen überdecktes, spät-paläozoisches Sedimentbecken und Teil des **variszischen Gebirges**. Dieser von Eduard SUESS 1888 eingeführte Begriff wurde von Hans STILLE Anfang des 20. Jahrhunderts modifiziert. Seither werden zu den Variziden Einheiten gezählt, die im späten Paläozoikum (Oberkarbon/Unterperm) einer in vielen Erdteilen nachzuweisenden orogenen Phase unterlagen. Dieses Ereignis wird im deutschsprachigen Raum „variszische Gebirgsbildung" genannt, nach dem Volksstamm der *Variscer* in Nordost-Bayern. Im englisch- und französischsprachigen Raum ist der Begriff „herzynische Orogenese" üblich, nach der römischen Bezeichnung *hercynia silva* für die deutschen Mittelgebirge.

Das paläozoische Grundgebirge des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht (Kap. 3.2.1) erhält mit der variszischen Orogenese (400 - 250 Ma) seine endgültige Gestalt. Nach KOSSMAT (1927) zeigt das mitteleuropäische Variszikum zonenweise eine sehr unterschiedliche sowohl sedimentär-magmatische als auch tektonisch-metamorphe Entwicklung. Er gliedert das variszische Gebirge von den Alpen bis in das Münsterland in die Moldanubische, die Saxothuringische, die Rhenoherzynische und die „Westfälische" Zone. Letztere nennt STILLE (1930) die subvariszische Zone. Das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht (Kap. 3.2.1) liegen innerhalb dieses Subvariszikums bzw. reichen nach Norden darüber hinaus, in das ungefaltete Vorland (Abb. 3.1). Das Subvariszikum besteht aus Molassebecken (WALTER 1992), die nördlich dem Rhenoherzynikum vorgelagert sind und im Oberkarbon den Abtragungsschutt des Rhenoherzynikums aufnahmen. Solche Vorland-Molassebecken erstrecken sich in Europa vom oberschlesischen Becken in Polen über Deutschland, Belgien, die Niederlande bis nach Großbritannien und Irland. Sie sind mit ihrem mitteleuropäischen Teil in Abb. 3.1 dargestellt.

Sowohl das Rhenoherzynikum als auch das Subvariszikum führen devonische und karbonische Sedimente. Die räumliche Trennung dieser beiden externen Zonen des Variszikums wird von verschiedenen Bearbeitern nach unterschiedlichen Kriterien vorgenommen. KOSSMAT (1927) beschreibt als charakteristisch für das Rhenoherzynikum mächtige devonische Beckensedimente und eine bereits prä-asturische Faltung. Für das Subvariszikum hingegen ist eine konkordante Abfolge aus Flysch-Ablagerungen des Unterkarbons und oberkarbonischen Molasse-Sedimenten typisch, deren Faltung asturisch erfolgte.

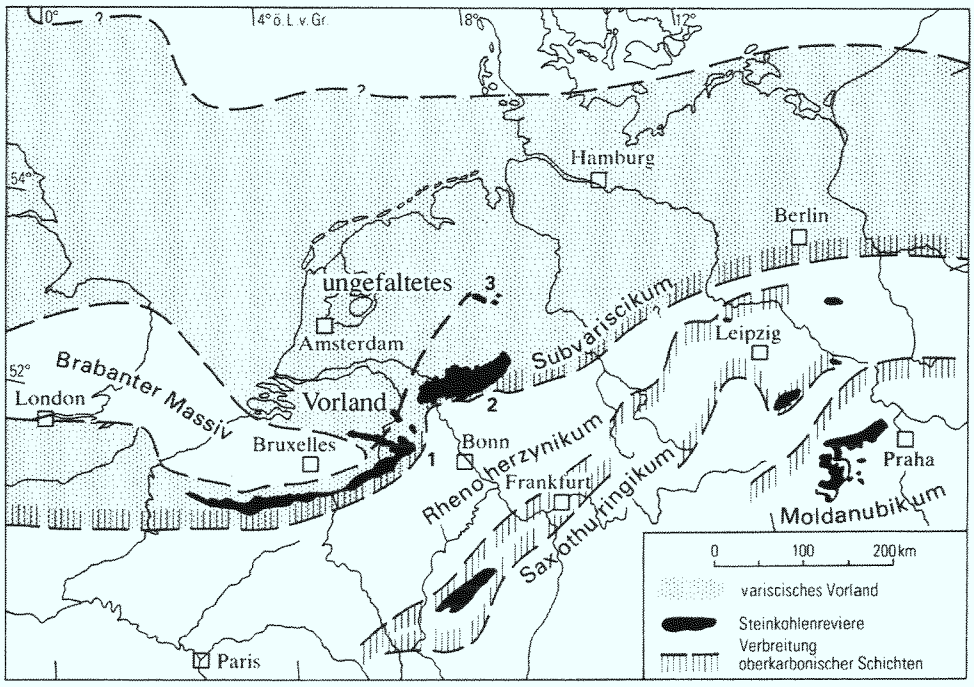


Abb. 3.1: Gliederung der mitteleuropäischen Varisziden. Angegeben ist die Lage der Steinkohlereviere Aachen-Erkelenz (1), Ruhr (2) und Ibbenbüren (3), verändert nach DROZDZEWSKI & WREDE *(1994).*

Diese ursprüngliche Gliederung nach KOSSMAT (1927) ist nicht eindeutig, da etwa in der Attendorner Mulde (HORN 1960) und im Oberharz (FIGGE 1964) sowohl devonische Gesteine auftreten („rhenoherzynisches" Merkmal), als auch eine konkordante Abfolge vom Unter- zum Oberkarbon („subvariszisches" Merkmal) bekannt ist. DROZDZEWSKI & WREDE (1994) ziehen die Grenze zwischen Subvariszikum und Rhenoherzynikum entlang des Nordrandes der Sättel von Rocroi, Stavelot-Venn und Remscheid-Altena. Die Inde- und die Herzkämper Mulde, welche sich nach WREDE (1991a,b) strukturell entsprechen, bilden den Südrand des Subvariszikums. Damit umfaßt das Subvariszikum im wesentlichen den Raum der rezenten Verbreitung gefalteten Oberkarbons (Abb. 3.1). Das Ruhrbecken ist Teil des Subvariszikums, ebenso der variszische Untergrund der Niederrheinischen Bucht (Kap. 3.2.1).

3.1.1.2 Paläogeographie und Stratigraphie des Paläozoikums

Prä-Karbon

Am Südrand des Ruhrbeckens sind im Soester Sattel in der Bohrung Soest-Erwitte 1 pelagische Graptolithenschiefer aus dem oberen Ordovizium nachgewiesen. Im südlich angrenzenden Rhenoherzynikum wurden ab dem oberen Silur in einem flachmarinen Sedimentationsraum tonig-mergelige Gesteine abgelagert. Nordwestlich lag ein als Old Red (SCHMIDT & WALTER 1990) oder auch Fennoskandisches Hochland (ZIEGLER 1990) bezeichneter Kontinent. Die Erosion dieses kaledonischen Gebirges transportierte Molassesedimente in das südliche Vorland des Orogens und führte noch im Gedinne zu teils nicht-marinen Ablagerungsbedingungen. Die Küstenlinie des Old-Red Kontinents wich im Unterdevon nach Norden zurück bis in den Bereich der heutigen Nordsee (WALTER 1992). Ab dem Mitteldevon entstand das extensive Rheinische Becken. Es reichte im Süden

bis an die Mitteldeutsche Kristallinschwelle und im Norden bis in die Nordsee. ZIEGLER (1990) begründet die Entstehung dieses Rheinischen Beckens mit einer nordgerichteten Subduktionszone am Südrand der Mitteldeutschen Kristallinschwelle, welche im Mitteldevon nördlich dieser Schwelle ein backarc-Becken habe entstehen lassen. Das Rheinische Becken differenzierte sich nach dem Ems in ein nordwestliches Schelfgebiet mit klastischer Sedimentation, von SCHMIDT (1962) *rheinische Fazies* genannt, und in ein südöstliches Becken mit karbonatisch-pelitischen Ablagerungen, die *herzynische Fazies*. Der Südrand des Ruhrbeckens war vom Givet bis ins untere Oberdevon geprägt durch geringe Subsidenzraten, die eine karbonatische Sedimentation erlaubten. Es entstanden mächtige Schelf-Riffe, die Massenkalke. Im Oberdevon nahmen im Rhenoherzynikum die Wassertiefen zu. Riffe starben ab. Es kam zur Bildung dunkler Tone und turbiditischer Sandsteine in der Tiefwasserfazies. Auf untermeerischen Schwellen wurden Crinoidenkalke und Cephalopoden-Knollenkalke abgelagert.

Unterkarbon (Dinantium)

Mit dem Beginn des Karbons dehnte sich der Sedimentationsraum nach Norden weit über den jetzt eingerumpften Old Red-Kontinent aus. Auf einem Kontinentalschelf wurden in der Kohlenkalkfazies bioklastische Kalksteine, Dolomite und örtlich Evaporite (Anhydrite) abgelagert. Diese Fazies reichte nördlich der Bohrungen Isselburg 3 und Münsterland 1 im Ruhrbecken bis in das Gebiet der heutigen Nordsee. Südlich davon wurde im Zentrum des Ruhrbeckens in der terrigenen, pelagischen Kulmfazies sedimentiert (WUNDERLICH 1964). Im Ruhrbecken kamen Kieselschiefer und Alaunschiefer zur Ablagerung. Südlich des Velberter Sattels schließen sich die Kulm-Grauwacken an. Die Sedimente sind charakteristisch für das synorogene Flyschstadium einer Gebirgsbildung (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Somit kündigte sich ab dem Dinantium die variszische Orogenese an.

Oberkarbon (Silesium)

Die Verdickung und Heraushebung der kontinentalen Kruste des Rhenoherzynikums im Unterkarbon führte nördlich dieses Orogens zu einem Absinken des Vorlandes vor der herannahenden Faltungsfront. Die unterkarbonische Kohlenkalkplattform sank unter der vom Rechtsrheinischen Schiefergebirge nach Nordwesten wandernden Grauwackenfront ein. Diese Flyschsedimentation fand nach Nordwesten ihre räumliche und zeitliche Fortsetzung in einem Molassebecken. Es entstand das subvariszische Ruhrbecken in Form eines schmalen, in Südwest-Nordost-Richtung streichenden Ablagerungsraumes, der ab dem Namur mit klastischem Verwitterungsmaterial des Rhenoherzynikums gefüllt wurde. Im Namur A und B bildeten sich die Arnsberg-Schichten, Hagen- und Vorhalle-Schichten (SCHMIDT & WALTER 1990). Ab dem Namur C kam es zu einer weiträumigen Verflachung des Sedimentationsraumes, der einen zunehmenden terrestrischen Einfluß begründete. Schon in den marinen Tonsteinen der Vorhalle-Schichten zeigt das Auftreten von Insekten Landnähe an (GRABERT 1998). Ab dem Namur C kam es zur Schüttung mächtiger Sande und zur Entstehung weiträumiger Moore. Aus einem marinen Flyschbecken war ein kontinentales Molassebecken geworden. Innerhalb des Subvariszikums wechselten flachmarine Bedingungen und Verlandungen, die eine Bewaldung, Vermoorung und schließlich eine Torfbildung nach sich zogen. Solch ein Sedimentationsraum wird „paralisch" genannt. Der hier auftretende zyklische Sedimentationsrhythmus, von WELLER (1930, 1958) als *Cyclothem* bezeichnet, beruht auf einem Wechsel von Subsidenzrate und Sedimentzufuhr in dem Ablagerungsraum. Der Sedimentationszyklus erweist sich jedoch für das Subvariszikum als häufig unvollständig und wurde von SÜSS (1996) für das Ruhrbecken sequenzstratigraphisch interpretiert. Die Ablagerungsphase der rezent erhaltenen

Sedimente umfaßte im Ruhrkarbon 9 Ma (317 bis 308 Ma, nach LIPPOLT et al. 1984) und 3000 bis 3500 m Sediment vom Namur C bis Westfal C (FIEBIG 1971, HAHNE & SCHMIDT 1982).

Das flözführende Oberkarbon wird seit 1985 in sieben Einheiten gegliedert, die jeweils mit einer marinen oder brackischen Ablagerung beginnen und mit einem Flöz unter dem nächsten signifikanten marinen/brackischen Horizont enden (SÜSS 1996). Die sieben Einheiten im Einzelnen sind die Sprockhövel Schichten (Namur C), die Witten Schichten (Westfal A1), die Bochum Schichten (Westfal A2), die Essen Schichten (Westfal B1), die Horst Schichten (Westfal B2), die Dorsten Schichten (Westfal C1) und die Lembeck Schichten (Westfal C2). Der Flözanteil liegt bei durchschnittlich 1,5 % (GRABERT 1998) und erreicht in den Bochum Schichten mit 4,9 % einen maximalen Anteil an der Schichtmächtigkeit (HAHNE & SCHMIDT 1982). Dieser Kohleanteil sinkt im weiteren Verlauf des Westfals. Über 100 Steinkohleflöze haben eine regionale Bedeutung, davon wurde in 78 Flözen mit einer Mächtigkeit über 60 cm Kohle gewonnen (LITTKE 1987, JUCH 1991).

Die Schichtmächtigkeiten dünnen regional gesehen nach Nordwesten aus. Eine Ausnahme bildet das Westfal A. Hier nehmen die Schichtmächtigkeiten von Südosten nach Nordwesten zu. Gleichzeitig werden mächtige Sandsteine mit Konglomerateinschaltungen geschüttet, so daß DROZDZEWSKI & WREDE (1994) von einer Reliefbelebung im Westfal A ausgehen. Gleiches beobachten ZELLER (1987) und STRACK (1989) im Aachen-Erkelenzer Revier (Kap. 3.2.1.1). Die Subsidenzraten im flözführenden Ruhrkarbon zeigen deutliche Schwankungen, die mit dem Herannahen der variszischen Faltenfront von Süden zusammenhängen. Im Namur C betragen sie 0,325 mm/a, um im Westfal A auf bis zu 0,8 mm/a zuzunehmen. Anschließend klingen sie ab auf 0,35-0,5 mm/a im Westfal B und 0,28-0,33 mm/a im Westfal C (DROZDZEWSKI & WREDE 1994).

Jüngere Sedimente des Westfal D treten heute zusammenhängend erst nördlich der Osning-Überschiebung im Ibbenbürener Revier auf (Abb. 3.1). Stefan-Ablagerungen finden sich rezent nur nördlich von Ibbenbüren, in der Ems-Senke.

3.1.1.3 Strukturgeologie des Grundgebirges

Das Ruhrbecken wurde als Teil des Subvariszikums in der Endphase der variszischen Orogenese, der asturischen Phase (STILLE 1930), an das bereits deformierte Hinterland angegliedert. Der Deformationsrichtung von Südost nach Nordwest folgend liegt der Grad der tektonischen Einengung nach DROZDZEWSKI & WREDE (1994) am Südrand des Ruhrbeckens mit 40 % am höchsten, um bis auf 7 % in der Bohrung Münsterland 1 abzunehmen.

Kompressive Strukturen

Der tektonische Bau des Ruhrbeckens ist geprägt von Südwest-Nordost streichenden Hauptsätteln und Hauptmulden. Senkrecht hierzu beschreiben DROZDZEWSKI et al. (1980) eine zeitgleich mit der Faltung angelegte Achsenwellung. Im Lippstädter Gewölbe, der Dortmunder Achsenkulmination und im Krefelder Gewölbe befinden sich die Faltenachsen in Hochlage, um dazwischen in der Hammer und Gelsenkirchener Achsendepression abzusinken. Der Faltenbau reagiert auf diese Achsenwellung. Hauptmulden sind in Achsenhochlagen eng gefaltet und verbreitern sich in den Achsendepressionen zu breiten Trogmulden mit flachem Schichteinfallen. Gegensätzlich hierzu erweist sich der Faltenbau

der Hauptsättel. In Achsenkulminationen liegen die Hauptsättel als breite Kofferfalten vor, während die Einengung sich in den Achsendepressionen in schmalen Hauptsätteln mit ausgeprägter Spezialfaltung konzentriert. Die Hauptfalten des Ruhrbeckens sind von Südosten nach Nordwesten die Herzkämper Mulde, der Esborner Sattel, die Wittener Mulde, der Velberter (Stockumer) Sattel, die Bochumer Mulde, der Wattenscheider Sattel, die Essener Mulde, der Gelsenkirchener Sattel, die Emscher Mulde, der Vestische (Auguste Victoria) Sattel, die Lippe Mulde, der Dorstener Sattel und die Raesfelder Mulde (Abb. 3.2).

Viele der Sättel zeigen neben der plastischen auch eine bruchhafte Einengungsdeformation. Sie äußert sich in Scherbewegungen in einem Winkel und parallel zur Schichtung. So entstehen Biegegleitfalten, aufgeschlossen etwa im Ruhrtal (ROSENFELD 1960, 1961). Nehmen die Scherbewegungen zu, entstehen Überschiebungen, deren bankrechte Verwürfe im Ruhrbecken bis zu mehreren 100 m betragen. Von regionaler Bedeutung sind die Satanella-Überschiebung im Stockumer Sattel und die Sutan-Überschiebung im Wattenscheider Sattel. Die Überschiebungen prägen den mittleren Teil des flözführenden Gebirges, während sie ins Hangende und Liegende auslaufen. Es fehlen das prädevonische Basement durchschlagende Überschiebungen. Ein Deckenbau liegt daher nicht vor (DROZDZEWSKI & WREDE 1994).

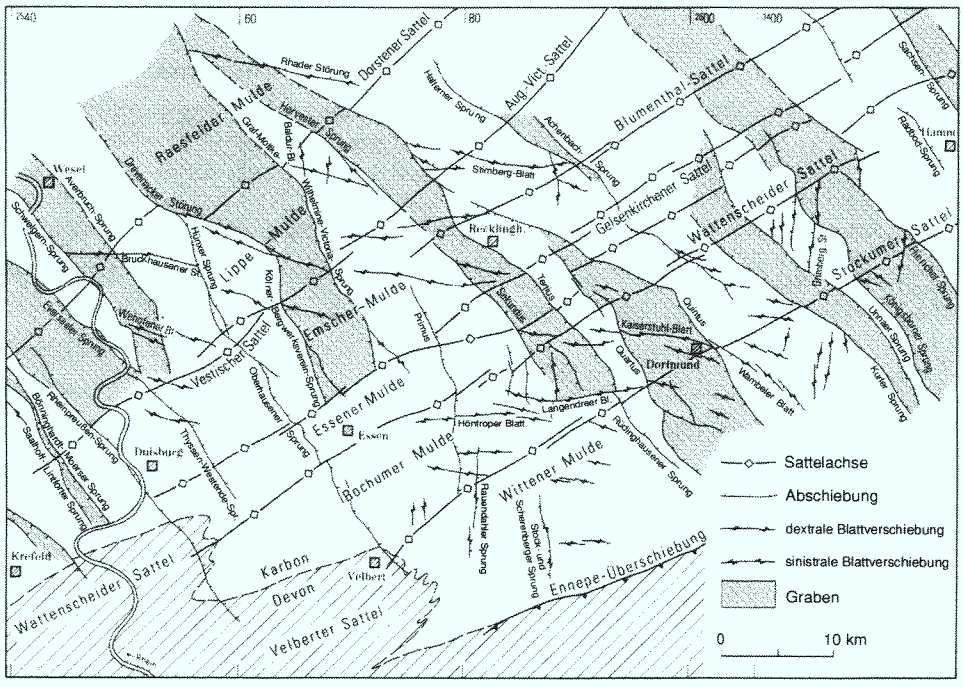


Abb. 3.2: Tektonische Übersicht des Ruhrkarbons mit einer Darstellung der wichtigsten kompressiven und extensiven Strukturen, aus DROZDZEWSKI & WREDE (1994).

Extensive Strukturen

In der Endphase der variszischen Orogenese kam es zur Anlage einer extensiven Bruchtektonik. Zahlreiche Querstörungen durchschlagen senkrecht bis diagonal zum Streichen der Faltenachsen das Subvariszikum (Abb. 3.2) mit Verwurfbeträgen von bis zu 1000 m. Dabei verringern sich die Versätze beim Durchqueren von Sätteln (DROZDZEWSKI et al. 1980). In Abständen von wenigen Kilometern zerlegen die Querstörungen das Ruhrkarbon in Horste und Gräben. Einige der bedeutendsten Gräben sind der Kirchhellener, Marler, Dortmunder und Königsborner Graben.

Im Ruhrkarbon treten Ost-West- und Nord-Süd-streichende Blattverschiebungen auf, erstere mit meist dextralem, letztere mit sinistralem Versatz (DROZDZEWSKI 1982). Blätter in Ost-West-Richtung dominieren deutlich. Bedeutendste Blattverschiebungen sind die Drevenacker Störung und das Wambler Blatt mit einer Horizontalkomponente von bis zu über 1 km (WREDE 1992). Viele Blattverschiebungen lassen sich in lang durchhaltenden Zonen durch das gesamte Ruhrbecken verfolgen. An vielen extensiven Störungen finden sich sowohl vertikale als auch horizontale Bewegungskomponenten. DROZDZEWSKI & WREDE (1994) nehmen ein Alter der Dilatationsbahnen von Spät-Westfal bis Prä-Zechstein an. Für den Zechstein ist die Existenz der Bruchstrukturen erwiesen, da sie die Zechstein-Sedimentation beeinflußten (DROZDZEWSKI et al. 1982). WREDE (im Druck) kann an zahlreichen Abschiebungen Absenkungsbewegungen wechselnden Ausmaßes im gesamten meso- bis känozoischen Zeitraum nachweisen, so daß das Konzept der Konzentration von post-karbonischen Bewegungen auf einige wenige Mobilisierungsphasen wohl generell in Frage zu stellen ist.

3.1.1.4 Inkohlung des Grundgebirges

Die Kohlen und das dispers verteilte organische Material im Ruhrkarbon sind in der Folge ihrer Versenkung chemisch verändert worden. Dieser graduelle Umwandlungsprozeß wird Inkohlung genannt (WOLF 1988) und in Kap. 4.2.1 näher beschrieben. Der Inkohlungsgrad wird etwa mit dem Reifeparameter der Vitrinitreflexion (in % VR_r) oder dem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen (% FB) bestimmt.

Die Reife der Ruhrkohlen an der rezenten Karbonoberfläche sinkt von Werten um 2 % VR_r am Beckensüdrand auf 0,8 bis 1,0 % VR_r im Raum Haltern-Olfen-Ahlen (TEICHMÜLLER et al. 1984a,b). Westlich des Marler Grabens betragen die Inkohlungsgrade im Westfal C nur 0,6 bis 0,8 % VR_r. In der Regel steigt der Inkohlungsgrad mit dem Alter der Schichten (JUCH 1996). So läßt sich ein positiver Inkohlungsgradient mit zunehmender Tiefe berechnen. Er hängt neben dem Schichtalter auch von der tektonischen Beanspruchung des Gebirges ab und kann daher lokal ein negatives Vorzeichen tragen. EICKELBERG (1988) beschreibt aus dem nordöstlichen Ruhrbecken Inkohlungsgradienten von -0,035 bis +0,177 % VR_r/100 m Teufe. PATTEISKY (1955a) und TEICHMÜLLER (1962) geben für das gesamte Ruhrbecken Reifezunahmen von 0,3 bis 1,6 % FB/100 m an. Eigene Messungen an fünf Bohrungen im Ruhrbecken ergaben Inkohlungsgradienten von 0,055 bis 0,11 % VR_r/100 m (Kap. 6.1.1).

Die Inkohlung im südlichen Ruhrbecken erfolgte präkinematisch und zeigt nach Nordwesten einen geringen synkinematischen Einfluß (JUCH 1991). Grob vereinfacht hat das organische Material aus dem Westfal A und B eine Vitrinitreflexion größer als 1 % VR_r, während die Werte für das Westfal C kleiner als 1 % VR_r sind. Mit der frühzeitigen Heraushebung des südlichen Ruhrbeckens (SCHEIDT 1988) ist eine leichte Zunahme der Inkohlung nach Nordwesten verbunden (JUCH 1991).

VAN KREVELEN vermutet 1961 erstmals aufgrund der rezenten Inkohlung des flözführenden Ruhrkarbons eine kilometermächtige Überlagerung durch jüngeres Oberkarbon, welches postkarbon erodiert wurde. SCHEIDT & LITTKE (1989) gehen von einer Sedimentation bis in das Stefan aus. In zahlreichen 1D- und zwei 2D-Beckensimulationsstudien unterstützen LITTKE et al. (1994a), BÜKER et al. (1995), BÜKER (1996) und KARG (1998) diese Vermutungen und errechnen eine Maximalversenkung des Ruhrkarbons im Westfal D und Stefan. In dieser Zeit entstand die rezente

Inkohlung. Eine kretazische und miozäne Nachinkohlung werden diskutiert, wenn sich auch Hinweise für die von LOMMERZHEIM (1988, 1991a, 1994) erwähnten rezent sehr hohen Wärmeflüsse und für den miozänen Vulkanismus im Ruhrbecken nicht finden lassen. Der Reifesprung im organischen Material entlang der Diskordanz Karbon/Postkarbon (TEICHMÜLLER 1986, BÜKER 1996, eigene Messungen Kap. 6.1.1) spricht gegen eine signifikante postkarbonische Nachinkohlung.

3.1.2 Deckgebirge des Ruhrbeckens

Das flözführende Oberkarbon tritt nur am Südrand des Ruhrbeckens entlang der Ruhr zu Tage. Nach Norden taucht es mit durchschnittlich 5-7 ° ab unter ein permo-meso-känozoisches Deckgebirge, das in der Bohrung Münsterland 1 eine Mächtigkeit von 1788 m erreicht. Im Westen des Ruhrbeckens besteht das Deckgebirge aus Sedimenten des Zechsteins, des Meso- und des Känozoikums. Im östlichen Ruhrbecken, östlich des Marler Grabens, zeigt sich ein ganz anderes Bild. Hier lagert Kreide (Alb - Campan) diskordant auf dem Karbon, örtlich bedeckt von dünnen Quartärablagerungen.

Die Interpretation dieser Fakten führt zu sehr unterschiedlichen postvariszischen Entwicklungsszenarien verschiedener Autoren. Während MURAWSKI et al. (1983), ZIEGLER (1990) und SCHMIDT & WALTER (1990) das östliche Ruhrbecken vom Perm bis in die oberste Unterkreide als ein Hoch- und Erosionsgebiet sehen, halten DROZDZEWSKI & WREDE (1994) Sedimentationsphasen in diesem Zeitraum für nicht ausgeschlossen. BÜKER (1996) und KARG (1998) postulieren aufgrund von Spaltspurenanalysen an Apatiten karbonischer Sedimente ein mächtigeres als das existierende Deckgebirge in allen Teilen des Ruhrbeckens.

Perm bis Unterkreide

Mit dem Ende der asturischen Phase war das Ruhrbecken im Unterrotliegenden (**Perm**) Festland. Das von HEITFELD (1956) beschriebene Mendener Konglomerat aus dem nördlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirge wird in das Oberrotliegende gestellt. Im Zechstein führten Senkungsbewegungen am Niederrhein zu einem Vordringen des Meeres, das in seinen östlichen Ausläufern auch das westliche Ruhrbecken erreichte. Die Salinarfolge der Werra-Serie (Zechstein 1) ist vollständig entwickelt, mit einem Beckenzentrum im Raum Wesel-Xanten (TEICHMÜLLER 1958). Erhalten ist Zechstein westlich einer Linie Reken-Wulfen-Kirchhellen-Kamp Lintfort. In dem Marler Graben, dem Kirchhellener, Hünxer, Dinslakener und Rheinberger Graben stößt es einige Kilometer über diese Linie nach Südosten vor (DROZDZEWSKI et al. 1982). BÜKER (1996) will auch für das östliche Ruhrbecken eine Zechsteinsedimentation (und seine spätere Erosion) nicht ausschließen. Die Ablagerung im westlichen Ruhrbecken setzt sich bis in die **Trias** fort. Die rezente Verbreitung des Buntsandsteins entspricht etwa der des Zechsteins. Auf einer Linie Wesel-Winterswijk kam es zu halokinetischen Bewegungen, die in der nordwestlichen Verlängerung des Dinslakener Grabens den Bislicher Graben einbrechen ließen (KNAPP 1988). Im **Jura** (Lias) erreichten zwei marine Transgressionen den Bislicher Graben. Aus dem Niedersächsischen Becken drang in der **Unterkreide** über die Alstätter Bucht ein Meer bis in den Raum Dinslaken-Rheinberg-Rheinhausen vor und lagerte vom Valangin zum Barrême Sande, Kiese und Tone ab, die Kuhfeld-Schichten (KEMPER 1976, HILDEN & THIERMANN 1988). Teilweise führen sie Braunkohle. Nach Osten sind im Ruhrbecken keine Trias-, Jura- und Unterkreidesedimente bekannt. KARG (1998) rekonstruiert für das westliche Ruhrbecken Sedimentationsereignisse in der

Trias und der Oberkreide. Nach BÜKER (1996) ist für das östliche Ruhrbecken eine Ablagerung von bis zu 1000 m Trias, 500 m Jura und wenig Unterkreide möglich.

Oberkreide

Ab dem Mittelalb (oberste Unterkreide) erfolgte aus dem Niedersächsischen Becken eine marine Transgression über den größten Teil des Ruhrbeckens bis etwa an die Ruhr. Begünstigt wurde diese Entwicklung durch die Fernwirkung der Alpenauffaltung, welche ein Herausheben des Niedersächsischen Tektogens bei gleichzeitigem Einsinken des Nordteils der Rheinischen Masse induzierte (DROZDZEWSKI 1995). Es entstand das Münsterländer Becken. An seinem Südrand wurden mit vielen Lücken bis ins Campan glaukonitische Sande abgelagert. Innerhalb des Beckens sedimentierten bis zu 2500 m an Klastika und Karbonaten, die in weiten Teilen des Ruhrbeckens diskordant auf dem flözführenden Oberkarbon lagern. Diese Kreidesedimente lassen sich in klastische Basisschichten, eine Karbonatsedimentation in der tieferen Oberkreide, Tonmergel und Sandablagerungen vom Mittelconiac bis Santon und eine kalkig-sandige Sedimentation im Campan gliedern (ARNOLD 1964).

Die Basisschichten des Alb bis Untercenoman entstanden in vier Transgressionsphasen. Die Festlandsoberfläche war morphologisch gegliedert. Senken wurden überflutet, während Hochflächen zeitweilig als Inseln verblieben (JORDAN 1985). Das Normalprofil für das nördliche Ruhrgebiet besteht aus einem Basiskonglomerat, dem *minimus*-Grünsand, darüber der *minimus*-Ton, der Flammenmergel (alle Alb), schließlich der Essener Grünsand, eine glaukonitische Kalksandsteinbank (beide Unter-Cenoman), gefolgt von dem Plänerkalk (Mittel-Cenoman), einem glaukonitfreien Kalkstein (NORDHAUS 1985). Regional zeigen sich Lithologiewechsel. So ist der Essener Grünsand im zentralen Ruhrbecken (Raum Essen) als schluffiger Sandstein ausgebildet, um nach Osten deutlich kalkiger zu werden (HISS 1985). Die Karbonatsedimentation reichte vom Mittelcenoman bis zum Oberturon. Ab dem Coniac entstanden Tonmergel, in der Fazies des bis zu 500 m mächtigen Emschermergels. Hebungsbewegungen im Santon führten nach ARNOLD (1964) zur Schüttung gröberklastischen Materials von der Rheinischen Masse in das Ruhrbecken. Es entstanden lokal der Emscher Grünsand, der Recklinghäuser Sandmergel und die Halterner Sande. Dabei ist das Coniac westlich von Essen sandiger, nach Osten mergelig entwickelt (MIDDELSCHULTE 1901, KAHRS 1927). Die Verflachung des Meeresraumes und seine starke Gliederung in Schwellen und Senken führte im Campan zu einer unruhigen kalkig-sandigen Sedimentation. Die Wassertiefen lagen im Campan zwischen 30 und 140 m (LOMMERZHEIM 1991b). Hebungsbewegungen in der Peiner Phase an der Wende Unter-/Obercampan führten zu subaquatischen Rutschungen (VOIGT & HÄNTZSCHEL 1964) und ließen im Raum Beckum-Drensteinfurt Turbidite entstehen (ARNOLD 1964). Ab dem Maastricht war das Münsterländer Becken (bzw. das unterlagernde Ruhrbecken) Festland.

Känozoikum

Zu Beginn des **Tertiärs** (Paläogen und Neogen) im Paläozän und Eozän unterlagen die Kreidesedimente einer tiefgreifenden Verwitterung und Abtragung. Ab dem mittleren Oligozän wurde das Rheinische Schiefergebirge gehoben, während der Westen des Ruhrbeckens, westlich einer Linie Raesfeld-Bottrop-Mülheim, einsank und unter marinen Einfluß geriet (SKUPIN 1995). Es entstand eine lückenhafte Schichtenfolge vom Oligozän bis ins Miozän. Im **Quartär** geriet das Ruhrbecken in den Einfluß von drei Kaltzeiten (Elster, Saale, Weichsel), die ihre klastischen Ablagerungen hinterließen.

3.2 Die Niederrheinische Bucht

Die Gesteine der Niederrheinischen Bucht sind in das von der variszischen Orogenese betroffene sedimentäre Grundgebirge (Kap. 3.2.1) und das variszisch unbeeinflußte Deckgebirge zu gliedern (Kap. 3.2.2).

3.2.1 Grundgebirge der Niederrheinischen Bucht

3.2.1.1 Paläogeographie und Stratigraphie des Paläozoikums

Prä-Karbon

Im Zuge der Iapetus-Schließung vom Ober-Ordovizium bis Ober-Silur kam es zur kaledonischen Gebirgsbildung in Großbritannien und Norwegen, die in Form des London-Brabanter Massivs von Westen bis in die Region um Maastricht reicht. WALTER (1992) vermutet bereits im Unter-Kambrium eine erste, cadomische Faltung dieses Massivs. Sicher ist ein spätsilurisches bis frühdevonisches Deformationsereignis. Der Ostabbruch dieses Massivs beeinflußte die devonische und karbonische Sedimentation im westlich vorgelagerten Rheinischen Becken. Nach HILDEN (1988a) herrschten im Unterdevon in der südlichen Niederrheinischen Bucht marine Verhältnisse, während im Norden der bereits eingerumpfte Old-Red Kontinent lag, im Westen das Brabanter Massiv. Im Mitteldevon drang das Meer weit nach Norden und Westen vor. In einer Insellandschaft entstanden bis zu 300 m mächtige Massenkalk-Riffe. Im Oberdevon schließlich führte ein Meeresrückzug zu intensiver Erosion auf dem Brabanter Massiv. Sandig-tonige Sedimente, fluviatil bis infratidal entstanden, wurden in den Bereich der heutigen Niederrheinischen Bucht geschüttet (WALTER 1992). Eine erneute Transgression im höchsten Oberdevon leitete die Karbonatsedimentation des Unterkarbons ein (HILDEN 1988b).

Unterkarbon (Dinantium)

In einem gut durchlüfteten Flachmeer entstanden im Unterkarbon fossilreiche Karbonate. Im Raum Aachen haben diese Kohlenkalk genannten Sedimente eine Mächtigkeit von 260 m, nordwestlich von Krefeld sind 425 m erbohrt (HILDEN 1988b). Das Brabanter Massiv im Westen wurde nicht vollständig überflutet, nachweisbar an unterkarbonischen Verkarstungen (WALTER 1992).

Oberkarbon (Silesium)

Mit dem Oberkarbon setzte im Süden der Niederrheinischen Bucht eine Flyschsedimentation ein, die ein deutlicher Beleg für eine Vortiefenentstehung vor der von Süden herannahenden variszischen Faltungsfront ist. Im Namur A kam es auf einem reliefreichen Meeresgrund zu subaquatischen Rutschungen in Form von Suspensionsströmen, die die Walhorn-Schichten bildeten (HILDEN 1988b). Nach der Schüttung des Burgholzer Sandsteins war die subvariszische Saumsenke im Bereich der Inde-Mulde verlandet, so daß bereits im obersten Namur A das Flöz Wilhelmine entstehen konnte (Abb. 3.3, WREDE & ZELLER 1988). Es gehört zu einer klastischen Abfolge der **Unteren Stolberg-Schichten**, die in ihrem oberen Teil auch in der Wurm-Mulde erbohrt sind. Diese Unteren Stolberg-Schichten reichen bis ins oberste Namur C und sind zwischen dem Inde- und dem Wurm-Revier gut

zu korrelieren (ZELLER 1985b). Mit dem Westfal beginnen die **Oberen Stolberg-Schichten**. Sie sind aus allen Kohlerevieren der südlichen Niederrheinischen Bucht bekannt (Abb. 3.3). Allerdings kam es in der Inde-Mulde bereits im Westfal A1 zu einem raschen Fazieswechsel, der stratigraphische Vergleiche zwischen den Revieren erschwert (HAHNE & FISENI 1951). Marine Einschaltungen oder Kaolin-Kohlentonsteine als mögliche Leithorizonte fehlen in der Inde-Mulde ab dem Westfal A2 (WREDE 1985), gleichzeitig scheiden Nebengesteine aufgrund ihrer räumlichen Faziesvariabilität als stratigraphische Hilfe aus (HOLZAPFEL 1910). Wegen dieser lithologischen Sonderentwicklung war es im Bergbau des Inde-Reviers üblich, die Ablagerungen des Westfal A abweichend von anderen Revieren in Außenwerke, Breitgang-Schichten und Binnenwerke zu gliedern (BOUCKAERT & HERBST 1960). Die Oberen Stolberg-Schichten schließen in der Inde-Mulde mit Flöz Kleinekohl ab. HAHNE (1932) konnte über diesem Flöz anhand von *Lingula*-Funden den marinen Wasserfall-Horizont nachweisen, der sich in allen Revieren findet. Damit war es möglich, Flöz Kleinekohl mit Flöz Y aus dem Wurm-Revier, Flöz Wasserfall aus dem Erkelenzer Revier und mit Flöz Wasserfall aus dem Ruhr-Revier zu verbinden (Abb. 3.3). Es folgen im Aachen-Erkelenzer Revier die **Kohlscheid-Schichten**, die große Teile des Westfal A2 umfassen. Sie haben einen Kohleanteil von 4 - 5 % (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Bauwürdig waren in den Kohlscheid-Schichten 7 Flöze. Sie schließen mit Flöz Sandberg ab, der dem Flöz Katharina des Ruhrgebietes entspricht (ZELLER 1985a,b). WUNSTORF & GOTHAN (1925), sowie HAHNE (1929, 1931) äußern die Vermutung, daß sich die Binnenwerke der Inde-Mulde über die Kohlscheid-Schichten hinaus ins Westfal B fortsetzen. Nach einer Flözparallelisierung von ZELLER (1985a,b) endet die Binnenwerke-Abfolge jedoch im Westfal A2 (Abb. 3.3). Ablagerungen des Westfal B fehlen in der Inde-Mulde.

Das Westfal B setzt ein mit den **Alsdorf-Schichten**. Sie sind in der Wurm-Mulde 390 - 420 m mächtig, zeigen einen Kohleanteil von 4 - 5 % und entsprechen den Essen-Schichten des Ruhr-Reviers (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Sie enthalten 30 Flöze, die vom Liegenden zum Hangenden durchnummeriert werden. HAHNE (1935) gliedert die Alsdorf-Schichten mit Hilfe zweier ausgeprägter Muschelhorizonte in einen unteren, mittleren und einen oberen Teil. Im Kern der Wurm-Mulde sind nach HAHNE (1935) über Flöz 30 noch 200 - 380 m **Merkstein-Schichten** (Westfal B2) erhalten geblieben. Sie enthalten 10 überwiegend bauwürdige Flöze, die ins Hangende mit 31 bis 40 durchnummeriert sind. Ab dem Flöz 37 treten in der Florengemeinschaft mit *Neuropteris attenuata* und *Sphenophyllum emarginatum* erste Vertreter der Westfal C-Flora auf (HARTUNG 1966). **Westfal C**-Sedimente aber sind nur außerhalb der Bergbauregionen im äußersten Westen der Wurm-Mulde erhalten, im Selfkant auch noch in geringer Mächtigkeit und Verbreitung **Westfal D**. Diese Ablagerungen sind jedoch flözfrei (HILDEN 1988b). An der rezenten Karbonoberfläche befindet sich ein tonreicher Verwitterungs- und Aufarbeitungshorizont karbonzeitlicher Sedimente. Diese wasserstauende Schicht, bei den Bergleuten „Baggert" genannt, grenzt das Karbon von dem häufig wasserführenden Deckgebirge ab (WREDE 1985).

Das flözführende Karbon der Inde-Mulde ist grobklastischer und kohleärmer als das der nördlichen Vorkommen. MULLER & STEINGROBE (1991) ordnen in ihrer sedimentologischen Interpretation das Westfal A2 des Inde-Reviers der oberen Deltaebene zu und sehen in den entsprechenden Einheiten des Wurm-Reviers den Übergang von der oberen zur unteren Deltaebene. Da sich der räumliche Trend zu feinerklastischen Ablagerungen nach Norden ins Erkelenzer Revier fortsetzt, beschreiben MULLER & STEINGROBE (1991) die dortigen Westfal A2-Sedimente als der unteren Deltaebene zugehörig. Somit ergibt sich in Raum und Zeit ein plastisches Bild des allmählichen Heranrückens der variszischen Orogenfront an das Sedimentationsbecken des Aachen-Erkelenzer Raumes im Westfal A2 und

Westfal B1 (WREDE 1991a,b). Das Inde-Revier lag im proximalen Bereich des Beckens, Wurm- und Erkelenzer Revier im distalen Bereich.

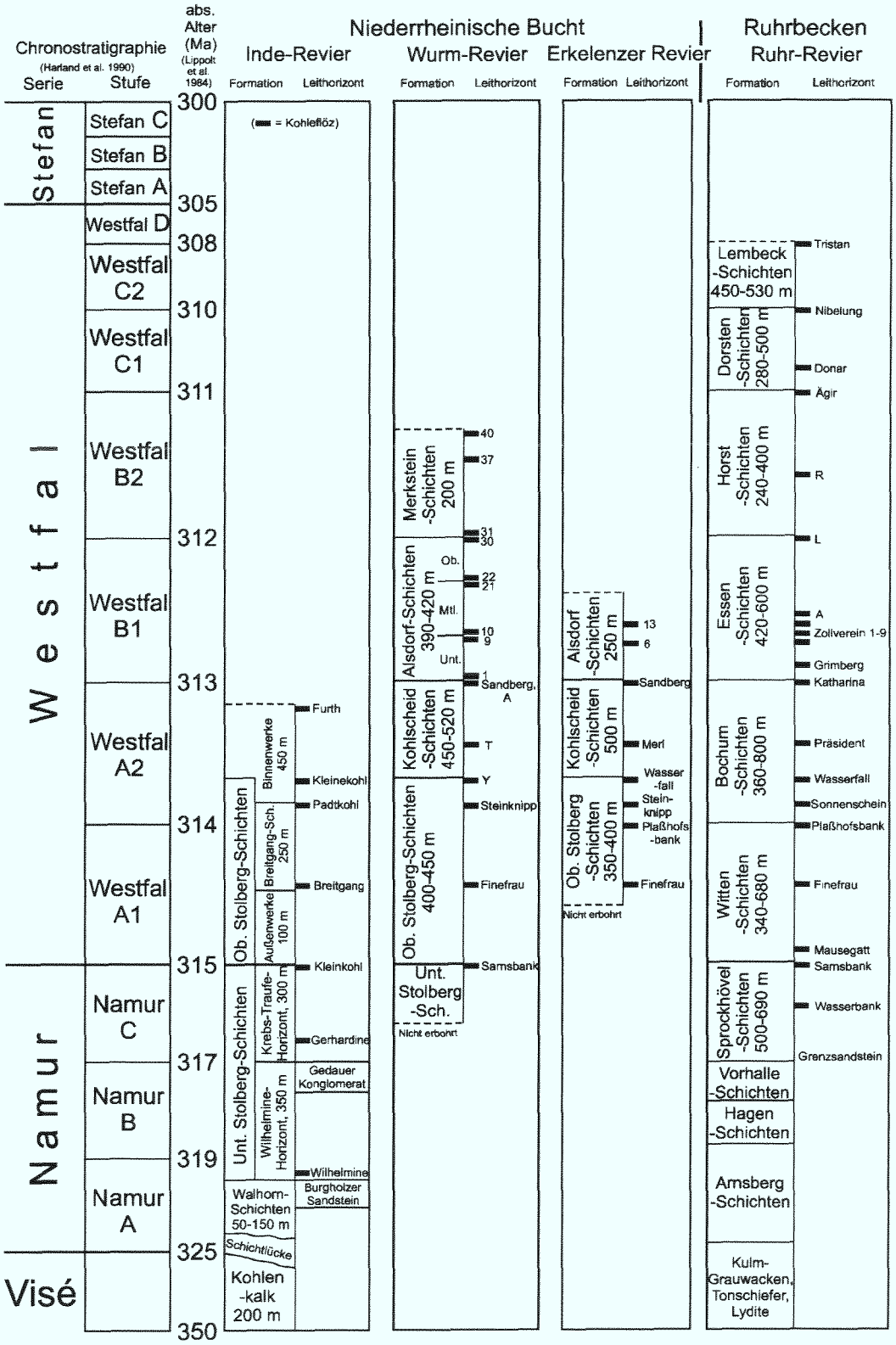


Abb. 3.3: Stratigraphische Korrelation der Steinkohlenreviere in der Niederrheinischen Bucht und im Ruhrbecken, zusammengestellt aus HERBST (1971), FIEBIG (1971), FIEBIG & GROSCURTH (1984), WREDE (1985), ZELLER (1985a,b), DROZDZEWSKI & WREDE (1994) und SÜSS (1996).

3.2.1.2 Strukturgeologie des Grundgebirges

3.2.1.2.1 Prävariszikum

Die Niederrheinische Bucht ist heute ein Senkungsgebiet. DROZDZEWSKI et al. (1998) sehen die Anfänge dieser Subsidenz bereits im Mitteldevon. Sie postulieren die Fortsetzung einer von BERTHELSEN (1992) aus der Nordsee beschriebenen kaledonischen Horizontalverschiebung, der Loki-Scherzone, in die Niederrheinische Bucht (Abb. 3.4). DROZDZEWSKI et al. (1998) erklären mit mitteldevonischer Bruchtektonik entlang dieser Nordwest-Südost-streichenden Loki-Scherzone die Existenz einer strukturellen Hochscholle, des Krefelder Hochs. Sie widersprechen so älteren Ansichten von TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1971a,b) und BUNTEBARTH et al. (1982a,b), welche dieses Hoch auf eine permokarbonische Pluton-Intrusion zurückführen, da unter dem Deckgebirge recht hoch inkohltes Paläozoikum (Visé bis Westfal B) ansteht, aus dem Süden dieses Hochs eine positive magnetische Anomalie bekannt ist und auf einigen Querstörungen Alkalibasalt-Gänge vorkommen. KARG (1998) widerlegt die Vermutung der Existenz eines Plutons unter dem Krefelder Hoch in einer 2D-Beckensimulationsstudie und stützt so das Modell von DROZDZEWSKI et al. (1998).

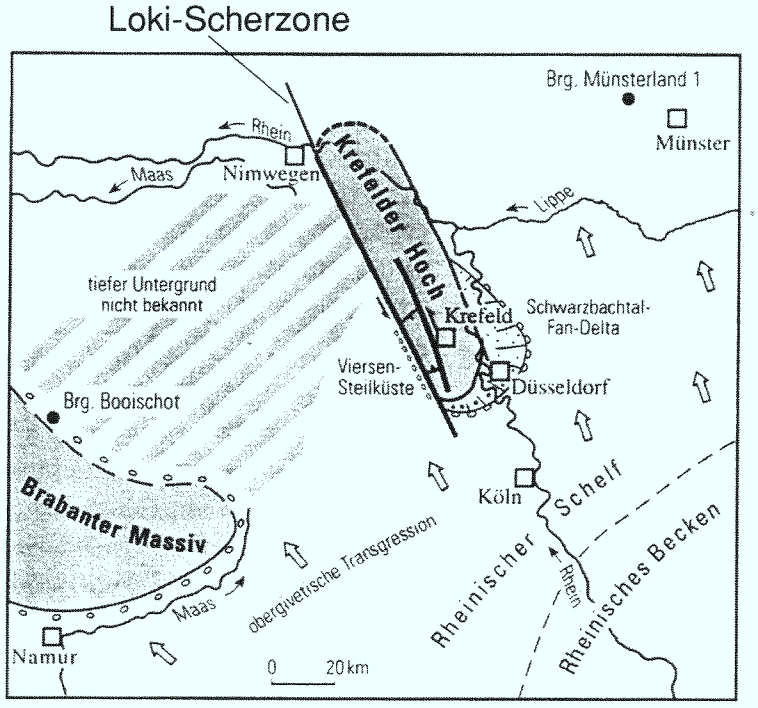


Abb. 3.4: Modell der bruchtektonischen Anlage des Krefelder Hochs entlang der Loki-Scherzone im Mitteldevon, verändert nach DROZDZEWSKI et al. (1998).

3.2.1.2.2 Variszikum

Die in der variszischen Orogenese angelegten Falten- und Bruchstrukturen in der Niederrheinischen Bucht haben den paläozoischen Untergrund wesentlich geprägt. Die Faltenachsen weisen ein SW-NE-gerichtetes Streichen auf. Sie werden begleitet von Überschiebungen gleichen Streichens und Quer- und Diagonalstörungen hierzu (WREDE 1985). Die extensiven Störungen sind die fast ausnahmslos jüngsten Bewegungen, da sie die kompressiven Strukturen versetzen. Großen Einfluß auf die Anlage

der tektonischen Strukturen hat das kaledonisch konsolidierte Brabanter Massiv gehabt (WREDE 1987a). Es führte an seinem Südostrand zu einem Faltungsstau. Die von Süden nahende variszische Gebirgsbildung reagierte auf die Einzwängung durch das Brabanter Massiv mit der Anlage nordvergenter Falten und zahlreicher Überschiebungen. Die variszische Faltenzone hat in der Region Aachen-Erkelenz eine Breite von 25 km. Nach Nordosten, dem Faltenstreichen folgend, läßt der Einfluß des Brabanter Massivs nach, so daß die gefaltete Zone, das Subvariszikum, an Breite gewinnen kann (WREDE & HILDEN 1988). Die Faltenachsen lassen sich über die Achsenaufwölbung des Krefelder Gewölbes nach Nordosten verlängern in das Ruhrbecken (Kap. 3.1.1.3) hinein. Dort erreicht das Subvariszikum eine Nord-Süd-Erstreckung von 80 km (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Die variszische Faltungsfront verläuft etwa entlang einer Linie von Erkelenz über Mönchengladbach, Krefeld, Wesel, Raesfeld bis Ibbenbüren.

Kompressive Strukturen

In der Niederrheinischen Bucht läßt sich das Subvariszikum von Südosten nach Nordwesten in die kompressiven Strukturen der Inde-Mulde, des Aachener Sattels, der Aachener Überschiebung, der Wurm-Mulde und des Waubacher Sattels gliedern.

Die Inde-Mulde ist eine nordvergente Koffermulde mit steil überkipptem Südflügel, die von Stolberg nach Weisweiler gen Nordosten abtaucht, dann in gleicher Richtung auftaucht. Die Südflanke der Inde-Mulde wird von der Venn-Überschiebung zerschert, mit einem bankrechten Versatz von bis zu 4000 m bei Langerwehe (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Nördlich der Mulde schließt sich der Aachener Sattel an, der an seiner Nordflanke von der Aachener Überschiebung durchfahren wird, mit einem stratigraphischen Versatz von 1400 m am Ravelsberg, nordöstlich von Aachen (HERBST 1962).

In der Wurm-Mulde ist ein leichtes Achsenumbiegen zu beobachten, induziert durch die Nähe zum Brabanter Massiv. Das Generalstreichen schwenkt von 60 - 70° im Westen der Mulde auf 20 - 30° im Osten ein (WREDE 1985). Auffällig ist der deutlich nordvergente Bau der Mulde, mit einer steilstehenden Südflanke und einer deutlich flacher verlaufenden Nordseite. Der Gradient der Einengung nimmt innerhalb der Wurm-Mulde rasch ab. Beträgt er an ihrem Südrand noch 40 - 50 %, so sind es an ihrer Nordflanke nur noch 10 % (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Der Faltenbau wird begleitet von einer Unzahl streichender und meist südfallender Überschiebungen. Diese Überschiebungen sind mitgefaltet und somit eindeutig synkinematischer Entstehung (WREDE 1985). Bei ihnen handelt es sich nicht um Schubbahnen von variszischen Decken, wie MEISSNER et al. (1981) und DURST (1985) vermuten. WREDE (1987a,b) und WREDE et al. (1993) belegen an der größten Bewegungsbahn im Subvariszikum, der Aachener Überschiebung, eine Abnahme des Verwurfsbetrages mit der Tiefe. Diese Beobachtung widerlegt eine Deckennatur.

Nach WREDE (1985) liegt das Erkelenzer Revier in der Verlängerung des Waubacher Sattels aus der Wurm-Mulde, hier Wadenberger Sattel genannt (HAHNE & FALKE 1938). Die variszische Einengung war hier bereits so reduziert, daß WREDE (1985) für die angedeuteten Mulden und Sättel des Erkelenzer Horstes auch die abschwächenden Begriffe Eintiefung und Aufwölbung verwendet.

Extensive Strukturen

Orthogonal zu den Faltenachsenflächen verlaufen im Aachen-Erkelenzer Revier Querstörungen (Abschiebungen), welche die Falten in einzelne Schollen zerlegen und sie staffelförmig absinken

lassen (HERBST 1971). In der Inde-Mulde finden sich im Raum Weisweiler die jüngsten Schichten (Westfal A2) an der Karbonoberfläche, erbohrt 1922 in der Bohrung Weisweiler (HAHNE 1933). Nach Südwesten und Nordosten folgen im Streichen ältere Ablagerungen. Weiter östlich im Raum Inden und Düren liegt Namur A und B an der Karbonoberfläche. Wie die Bohrung 46/706 der Rheinbraun AG im August 1999 gezeigt hat, setzen sich oberkarbonische Gesteine der Inde-Mulde auch noch östlich des Rurrand-Sprunges unter den Braunkohletagebau Hambach fort.

Wichtigste variszisch angelegte Sprünge sind die Sandgewand und der Diagonal-Sprung, welche sich von der Inde- in die Wurm-Mulde verlängern lassen (WREDE 1985). An der Sandgewand kam es in einer Breite bis 100 m zu einer intensiven Mylonitisierung, aufgeschlossen in der Grube Maria (JACOB 1902, STEGEMANN 1900, 1923). Ein Teil der Abschiebungen zeigt nicht nur einen Versatz innerhalb des Karbons von bis zu 475 m (Sprung Sandgewand), sondern auch an der Karbonoberfläche. Da das auflagernde Deckgebirge Känozoikum ist, müssen die Verwurfbewegungen an der Karbonoberfläche ein syn- oder posttertiäres Alter haben. Das Bewegungsausmaß beträgt etwa 30 % der prätertiären Absenkung. Der Bewegungssinn hat sich an keinem Sprung geändert. Umkehrverwürfe, aus dem Ruhrbecken beschrieben, fehlen hier (WREDE 1985).

3.2.1.3 Inkohlung des Grundgebirges

Daten zur Inkohlung des flözführenden Oberkarbons der Niederrheinischen Bucht (des Aachen-Erkelenzer Steinkohlenrevieres) finden sich bei TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1971b), TEICHMÜLLER et al. (1979), BUNTEBARTH et al. (1982b), WREDE et al. (1983), WREDE & ZELLER (1988), BÜKER (1996) und KARG (1998). Daneben wird hier auf unpublizierte Daten der Sophia-Jacoba GmbH, Hückelhoven, zurückgegriffen. Der Inkohlungsgrad ist angegeben in % VR_r oder in % FB. Zu Vergleichszwecken wurden die Gehalte an Flüchtigen Bestandteilen (% FB) nach einem bei BÜKER (1996) beschriebenen Verfahren in Vitrinitreflexionsdaten (% VR_r) umgerechnet.

Die Inkohlungsintensität steigt generell mit dem Alter der Schichten (WREDE et al. 1983). Es treten alle Reifegrade von den Gaskohlen bis zum Meta-Anthrazit auf. BABINECZ (1962) zeigt auf einer Inkohlungskarte für Flöz E (Kohlscheid Schichten) der Wurm-Mulde einen regionalen Inkohlungstrend. Die Reife dieses Flözes sinkt von 10 % FB (= 2,26 % VR_r) im Südwesten der Wurm-Mulde auf 25 % FB (= 1,34 % VR_r) im Nordosten. Die Inkohlungsgradienten sind nach KARG (1998) mit 0,08 bis 0,13 % VR_r/100 m Teufe ähnlich denen des Ruhrbeckens (Kap. 3.1.1.4). Sie steigen jedoch westlich von Erkelenz auf bis zu 0,2 % VR_r/100 m im Zentrum einer magnetischen Anomalie, die als Hinweis auf einen Intrusivkörper gedeutet wird (REICH 1926, BOSUM 1965). Nach WREDE & ZELLER (1988) lag der Temperaturgradient zum Intrusionszeitpunkt bei 80 °C/km, rezent beträgt er 27,4 bis 30,3 °C/km. Dieser erhöhte Wärmefluß führte zur Anthrazitbildung im Erkelenzer Horst. Das Flöz Finefrau (Ob. Stolberg Schichten) erreicht hier eine Reife von 2,9 % VR_r (WREDE et al. 1983). Daneben führte die Intrusion zu einer Mobilisierung kieselsaurer Wässer. Es kam zu einer Verkieselung oberkarbonischer Sandsteine und reduzierte ihre Porosität auf 2,2 % (KARRENBERG & MEINICKE 1962). TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1971 b) geben dem Intrusivkörper ein jungvariszisches Alter. Sie sehen seine Wurzel am Rurrandsprung, von wo er bis in 3 km Tiefe in mitteldevonische Schichten eingedrungen sei. Das postkarbonische Deckgebirge blieb von diesem Wärmeschub unbeeinflußt. Organisches Material aus dem Campan von Schacht 5 des Bergwerkes Sophia Jacoba hat nach WREDE (1985) eine der Weichbraunkohle entsprechende Reife.

Außerhalb des Intrusionskörper-Einflusses erfolgte die Inkohlung in der Niederrheinischen Bucht überwiegend präkinematisch. Die Isovolen verlaufen in Abhängigkeit der Stratigraphie. Einflüsse der Faltung oder gar der jüngeren Bruchtektonik fehlen weitgehend (WREDE & ZELLER 1988). Einzige Ausnahme bilden der Aachener Sattel und die Nordflanke des Venn-Sattels. Hier ist das organische Material schwächer inkohlt als in den benachbarten Mulden. Dies weist auf eine synkinematische Inkohlung in den beiden Sätteln, hervorgehoben durch eine frühzeitige Heraushebung des Südrandes dieses Steinkohlenrevieres, wie es SCHEIDT (1988) auch für das Ruhrbecken beschreibt.

3.2.2 Deckgebirge der Niederrheinischen Bucht

Die Regionen der drei Steinkohlereviere Inde, Wurm und Erkelenz haben postvariszisch eine gleichförmige Entwicklung erfahren. Die Fortsetzung der extensiven Bruchschollentektonik aus dem Mitteldevon (DROZDZEWSKI et al. 1998, Kap. 3.2.1.2.1) besonders im Känozoikum hat das Senkungsgebiet der Niederrheinischen Bucht entstehen lassen, mit einem Auflager von bis zu 1500 m an tertiären und quartären Sedimenten. Entscheidend für die Absenkung waren vor allem zwei Faktoren, die epirogene, etwa seit der Oberkreide erfolgende Hebung des Rheinischen Schiefergebirges bei gleichzeitiger bruchtektonischer Einsenkung der Niederrheinischen Bucht (WREDE 1985). Hier wird der postvariszische Fortgang bis zur Vollendung der rezenten Niederrheinischen Bucht beschrieben.

Perm

Mit dem Ende der asturischen Phase im Stefan war die Niederrheinische Bucht Festland. Das variszische Gebirge wurde eingerumpft. Heftige Niederschläge in einem wüstenhaften, semiariden Klima spülten im Oberrotliegenden den Verwitterungsschutt zu Fanglomeraten zusammen. Sie lagern diskordant auf Oberkarbon und finden sich heute in der nördlichen Niederrheinischen Bucht in isolierten Vorkommen. Gehäuft treten die Fanglomerate im Dinslakener Graben auf, einer spätvariszischen Tiefscholle (PLEIN 1978, SCHLIMM & THIERMANN 1988). Im Zechstein führten Senkungen am Niederrhein zu einem Vordringen des Zechsteinmeeres aus dem Nordseeraum über die bereits im Stefan angelegte Ems-Senke nach Süden. Es entstand im Zechstein 1 (Werra-Serie) eine Niederrheinische Salzpfanne. Beckenzentrum war der Raum Wesel-Xanten (TEICHMÜLLER 1958).

Trias

In der Trias setzte sich die Absenkung der Niederrheinischen Bucht fort. In ihrem Verlauf kam es zur Ablagerung von klastischen und chemischen Sedimenten (KNAPP 1988). Ab dem Mittleren Buntsandstein war erstmals seit dem Westfal D der Südrand der Niederrheinischen Bucht wieder Sedimentationsraum. Am Eifelrand zwischen Düren und Mechernich brach südwärts eine schmale Senkungszone ein, das Mechernicher Triasdreieck. Sie reichte bis nach Lothringen (MURAWSKI et al. 1983), lag in der südlichen Verlängerung der mitteldevonischen Loki-Scherzone (s. Kap. 3.2.1.2.1) und füllte sich im Mittleren Buntsandstein mit 150 m an groben Schottern, Konglomeraten und fluviatilen Sanden. Im Oberen Buntsandstein wurden feinkörnigere Sedimente (Feinsande bis Tone) abgelagert, mit einer über weite Teile der Niederrheinischen Bucht stabilen Mächtigkeit zwischen 120 und 180 m. Aus ihrer Feinkörnigkeit folgert KNAPP (1988) ein Nachlassen der Hebung des Rheinischen Schiefergebirges und eine abgeschwächte Absenkung des Sedimentationstroges. Die

Niederrheinische Bucht verfügte über ein ausgeglichenes Relief, welches im unteren Muschelkalk aus nördlicher Richtung von einem Flachmeer überflutet wurde. Nach einer Meeresregression im mittleren Muschelkalk führte im oberen Muschelkalk ein erneuter Meeresvorstoß von Norden bis in den Raum Mönchengladbach zur Bildung von 40 - 50 m mächtigen Kalk- und Dolomitsteinen. Südlich davon entstanden in einer Küstenfazies bis zu 30 m glaukonitische, sandig-mergelige Dolomite. Der Keuper war geprägt von einem Meeresrückzug nach Norden. Eine erneute Transgression setzte im oberen Keuper (Rhät) ein und überflutete mit Ausnahme des Bonner Raumes im unteren Jura die gesamte Niederrheinische Bucht.

Jura

In zwei Transgressionsphasen stieß das Meer im Lias α und Lias γ vor. Dabei entstand im Lias γ ein bis zu 10 m mächtiger Eisenoolith. Weiterhin abgelagert wurden bis zu 600 m Tonsteine. Rezent erhalten ist Lias nördlich einer Linie Kleve-Wesel, dort besonders im Bislicher Graben, westlich von Roermond und im Mechernicher Triasdreieck in einem isolierten Vorkommen südöstlich von Düren (KNAUFF 1988). Über diese Eifeler Nord-Süd-Zone war der Meeresraum verbunden mit der Saar-Nahe-Senke (MURAWSKI et al. 1983). Aus dem Dogger sind in der nordöstlichen Bucht Ablagerungen bis in den unteren Dogger δ bekannt. Tektonische Hebungen einzelner Schollen führten im Oberjura zu einer Meeresregression und einer anschließenden weitgehenden Abtragung jurassischer Sedimente (KNAUFF 1988). Entlang von Abschiebungen blieben auf der Liegendscholle jurassische und triassische Ablagerungen erhalten. So ist für einige dieser Störungen belegt, daß sie mindestens bereits im Oberjura angelegt wurden. Es sind der Feldbiß, die Rurrand-Störung und der Viersener Sprung.

Kreide

In der Unterkreide setzten sich die festländischen Bedingungen aus dem Oberjura weitgehend fort. Nur in der nördlichen Niederrheinischen Bucht entstanden vom Valangin zum Barrême wenige Meter an marinen Sanden, Kiesen und Tonen. In der Oberkreide gehörte der Niederrhein zu zwei Meeresprovinzen, die durch das Krefelder Hoch in der Oberkreide dauerhaft getrennt blieben (HILDEN & THIERMANN 1988). Nordöstlich dieses Hochs reichte das Meer von Norden kommend bis an die Linie Duisburg-Wesel-Rhede. Mit zahlreichen Schichtlücken wurden bis ins Campan glaukonitische, kalkige Sande sedimentiert. Der Westen und Südwesten der Niederrheinischen Bucht geriet unter Einfluß einer Meeresstraße im belgischen Raum. Von dieser Meeresenge drang das Meer mehrfach nach Südlimburg, an den unteren Niederrhein und den Aachener Raum vor. Aus dem Raum Goch-Geldern sind 60 - 200 m mächtige Ablagerungen aus dem Turon bis Campan bekannt. Isoliert stehen zwei Maastricht-Vorkommen, aus der Bohrung Niederwald 2 bei Issum und Wachtendonk 1 bei Straelen (HILDEN & THIERMANN 1988). Auf dem Erkelenzer Horst erbohrt sind küstennahe Abfolgen des Campans und Maastrichts aus bis zu 120 m Kalken und Sandsteinen, die bei Hückelhoven abschnittsweise im Brack- bis Süßwasser entstanden sind. Im Aachener Raum steht die Oberkreide zutage an. Insgesamt 340 m Sediment wurden beim transgressiven Übergreifen auf die eingeebneten Rumpfflächen von Hohem Venn und Eifel vom Obersanton bis Maastricht abgelagert. Entsprechend ihrer küstennahen Lage sind Schichtlücken häufig. Über den fluviatil-limnischen Hergenrather Schichten folgten die marinen Aachener Sande und die glaukonitischen Sande der Vaalser Schichten. Nach Schollenbewegungen im Campan lagerte auf ihnen konkordant der Zevenwegen-Kalk, auf diesem schließlich diskordant der Vylener Kalk. Die Abfolge beschlossen die Orsbacher Feuersteinkreide und der Vetschauer Kalk.

Tertiär

Ein wesentlicher Umschwung der Sedimentation erfolgte mit dem Beginn des Tertiärs nicht. Im unteren Paläozän (Dan) wurden örtlich weiterhin marine Kalke sedimentiert (Hückelhovener Schichten). Erst mit dem vollständigen Rückzug der Meere aus der Niederrheinischen Bucht im mittleren Paläozän (Thanet) dominierten Sande und Kiese das niederrheinische Tertiär (Brückerheide-, Antweiler Schichten). Tropisches Klima im Eozän mit jahreszeitlichem Wechsel von Regen- und Trockenzeiten führte zu einer tiefgründigen Verwitterung prä-eozäner Gesteine. In Flußauen kam es zu ersten tertiären Braunkohlebildungen (HAGER & PRÜFERT 1988). Induziert durch ein Einsinken des Viking- und Zentralgrabens in der Nordsee um über 1000 m ab dem Paläozän begann das dramatische Einsinken der Niederrheinischen Bucht im Oligozän (KLOSTERMANN 1991). Es entstand ein neues Sedimentationsbecken, das sich in Oberflächengestalt und Bau deutlich von Eifel, Brabanter Massiv und Rechtsrheinischem Schiefergebirge abgrenzt (Abb. 3.5). Wesentlichen Einfluß auf die Ablagerung hatten Bruchschollentektonik, Schwankungen des Meeresspiegels und der Wassertemperatur.

Die ältesten Ablagerungen aus dem Oligozän (Rupel) sind die Ratheimer Sande und die Gereonsweiler Schichten. Ein Anstieg des weltweiten Meeresspiegels (HAQ et al. 1987) führte zu einem Nordseevorstoß und der Ablagerung von Meeressanden (Walsumer Schichten), gefolgt von dem Ratinger Ton und den Lintforter Schichten. Im oberen Rupel verstärkten sich tektonische Bewegungen. Dabei zerbrach der Sedimentationsraum im Süden in die Kölner, die Erft- und die Rur-Scholle, im Norden in die Krefelder, die Venloer Scholle und den Zentralgraben (KLOSTERMANN 1991). Im Siebengebirge, am Südostende der Bucht, kam es zu einem Vulkanismus mit Tufferuptionen alkalibasaltischer, trachytischer und latitischer Zusammensetzung (HAGER & PRÜFERT 1988). Das Absinken der Niederrheinischen Bucht wurde begleitet von einem Rückgang des weltweiten Meeresspiegels um 150 m. Es endete eine etwa 70 Ma währende Phase hohen Meeresspiegelniveaus und wurde abgelöst von kurzfristigen Meeresspiegelschwankungen (HAQ et al. 1987). Die Konsequenz war eine Abfolge aus marinen Sanden bei hohem Meeresspiegelstand und terrestrischen Silten, Tonen und Braunkohleflözen bei sinkendem Meeresspiegel im oberen Oligozän (Chatt). Die Verlandungssedimente (Kölner Schichten, Unterflözgruppe) wurden von einem Vorläufer der Sieg transportiert, während die Grafenberger Schichten die nördlich vorgelagerten, marinen Ablagerungen repräsentieren. Im späten Chatt überflutete das Meer letztmalig die gesamte Niederrheinische Bucht. Auslöser hierfür war ein Meeresspiegelanstieg um 100 m auf ein Niveau von 140 m über dem heutigen Ozeanstand (HAQ et al. 1987), kombiniert mit einer schnellen Subsidenz des Beckens (HAGER & PRÜFERT 1988). Aufgrund von Meeressandresten in der Nordeifel postulieren SONNE (1982) und MURAWSKI et al. (1983) eine marine Verbindung über den Mittelrhein und das Mainzer Becken mit dem Oberrheingraben im oberen Oligozän und untersten Miozän. Damit zeichnete sich erstmals die Anlage des heutigen Rheintales ab.

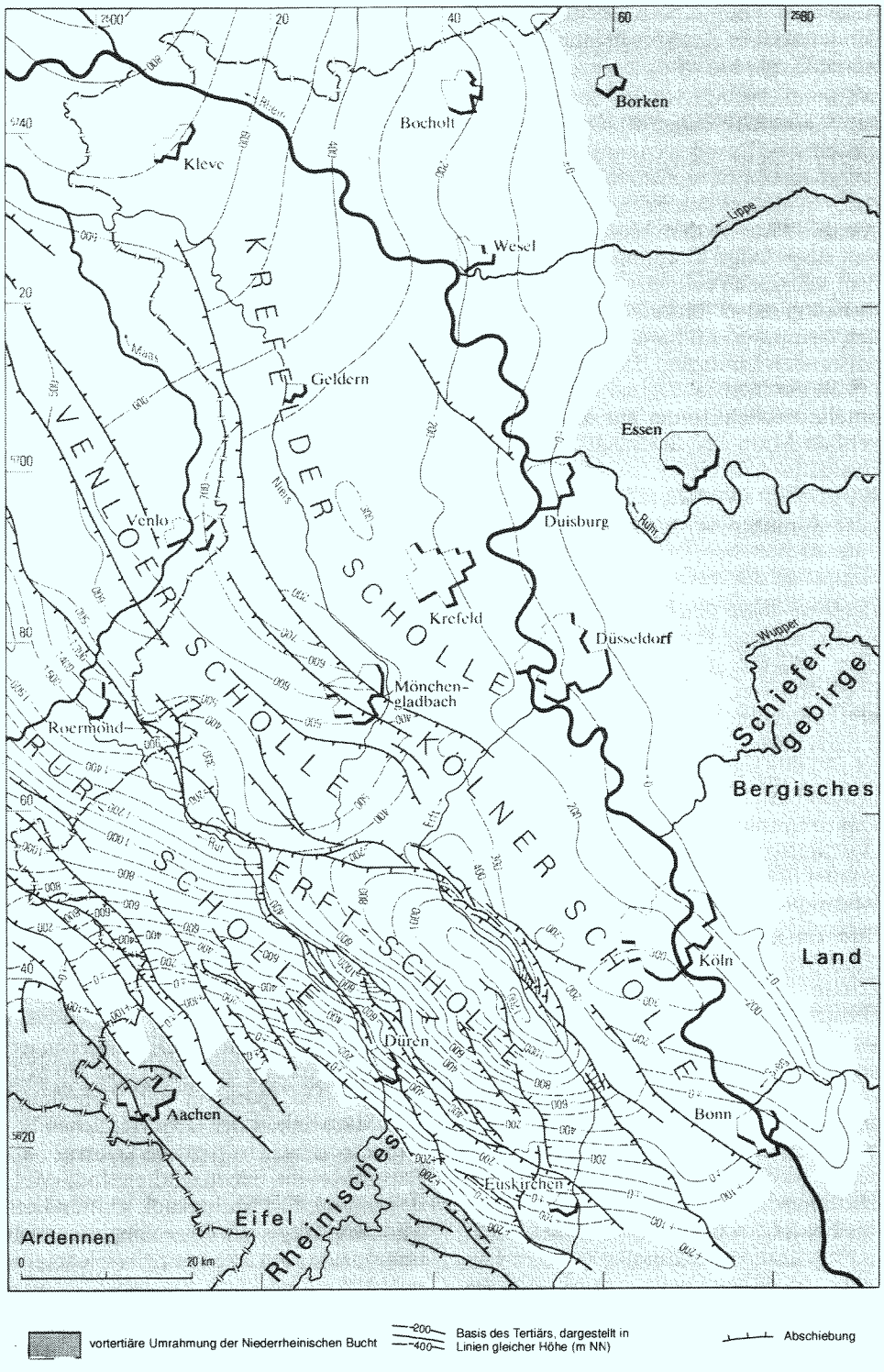


Abb. 3.5: Die känozoisch aktive Bruchtektonik und die Teufenlage der Basis der tertiärzeitlichen Schichtenfolge in der Niederrheinischen Bucht, aus HAGER & PRÜFERT (1988).

Vor 21 Ma sank der Meeresspiegel um 50 m. Die im Süden der Bucht einsetzende Verlandung führte dort zur Ablagerung eines ersten regional zusammenhängenden Torflagers, des späteren Flözes Kerpen. Eine Kombination verschiedener Faktoren ermöglichte schließlich vor 18 Ma im Burdigal (unteres Miozän) den Beginn der Entstehung eines mächtigen Torflagers, die Hauptflözgruppe (Ville-Schichten): Die Hebung des Rheinischen Schiefergebirges gegenüber seinem Vorland schwächte sich ab. Dies verringerte die Sedimentmengen, welche in der Bucht akkumulierten. Ein Fluß entwässerte

die geschlossene Moorfläche über den Südwesten der Bucht und mündete am Westrand der Rur-Scholle in die Nordsee. Gleichzeitig erwärmte sich das Klima, die Wassertemperatur der Nordsee stieg auf ca. 16 °C (BUCHARDT 1978). Höhere Niederschläge sorgten für ein subtropisches Klima und ließen den Grundwasserspiegel steigen (ZAGWIJN & HAGER 1987). Die Vegetation konnte großflächig Fuß fassen und Torf hinterlassen. Innerhalb von 10 Ma entstanden so im Raum Bergheim 270 m Torf, die sich später zum 100 m mächtigen Hauptflöz kompaktierten.

Auffällig ist, daß sich der variszische Faltenbau in der Verbreitung und Mächtigkeit der tertiären Sedimente - und damit auch der Braunkohle - widerspiegelt. So sank nach HAGER & PRÜFERT (1988) die Inde-Mulde im Tertiär tiefer ein als die benachbarten Sättel. Die miozäne Torfmächtigkeit ist in der Rur-, Erft- und Kölner Scholle dort besonders groß, wo sie von der Inde-Mulde gequert werden. Zwei ausgeprägte, kurzzeitige Meeresrückzüge im Zeitraum von 17 bis 15 Ma führten zu einer Verlandung und Torfakkumulation bis in die südliche Venloer Scholle und in die nördliche Rur-Scholle. Es entstanden die späteren Braunkohleflöze Morken und Frimmersdorf a (HAGER & PRÜFERT 1988). Gleichzeitig wurden in der marinen Fazies die Neurather Sande abgelagert. Ein reicher Epi- und Inbenthos, sowie ein merklicher Pyritgehalt bezeugen eine Wattenmeer-ähnliche Entstehung. Im späten Tortonium und Messinium (oberes Miozän) kam es zu einer langsamen, klimatischen Abkühlung (ZAGWIJN & HAGER 1987), und es änderte sich die tektonische Situation. Die Niederrheinische Bucht sank verstärkt ein. In der Folge stieg die Transportkraft der Flüsse, gleichzeitig verlagerte sich die Hauptentwässerung vom Westrand in das Zentrum der Bucht. Dort, im Bereich der größten Torfmächtigkeit, sank der Torf unter der klastischen Auflast besonders zusammen. Somit fallen die Regionen größter Braunkohlemächtigkeit und größter spätmiozäner Sedimentation zusammen. Im Süden der Bucht entstand letztmalig ein größeres Braunkohleflöz, die Oberflözgruppe aus den Indener Schichten. Hauptflüsse waren der Rhein und die Maas. Im obersten Miozän war eine Verbindung zwischen Ober- und Niederrhein entstanden, die ein Entwässerungssystem von den Alpen in die Nordsee schuf. Erstmalig gelangten Schotter und große Blöcke aus dem gesamten Rheinischen Schiefergebirge über den Rhein in die Niederrheinische Bucht (HAGER & PRÜFERT 1988). Diese Sedimente gehören zur Hauptkies-Serie. Ein kurzzeitiger Meeresanstieg im Pliozän ließ die Nordsee noch einmal bis an den unteren Niederrhein vorstoßen. Bei diesem verringerten hydraulischen Gefälle wurden in der Bucht über dem Hauptkies in einer Seenlandschaft Tone abgelagert, die Rotton-Serie. Über ihr folgte in gemäßigtem Klima die Reuver-Serie.

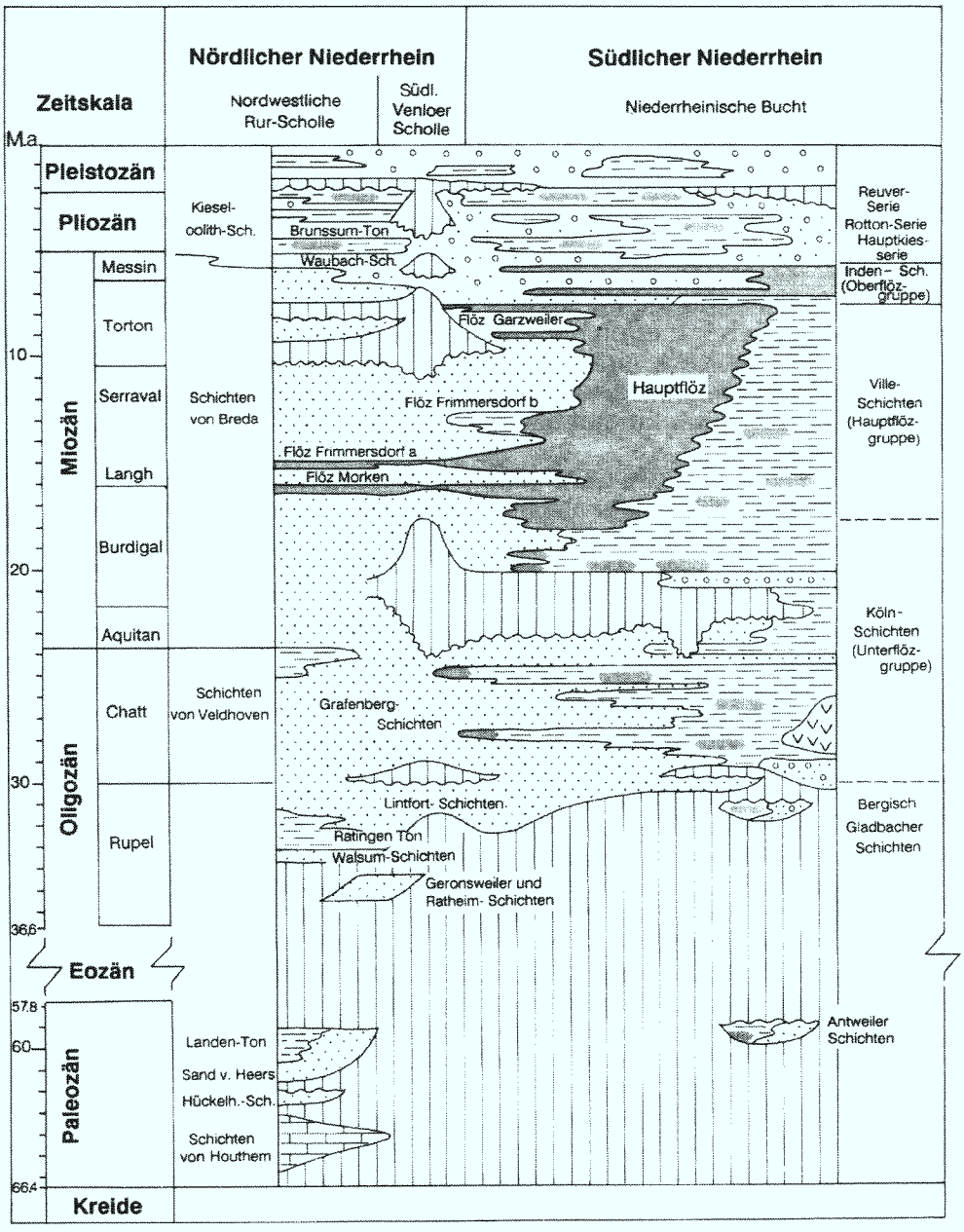


Abb. 3.6: Lithologie und Stratigraphie des Tertiärs der Niederrheinischen Bucht, aus WALTER (1992).

Quartär

Schon vor 12 Ma begann im Tertiär die Vereisung der Antarktis (KLOSTERMANN 1992). Diese Klimaverschlechterung setzte auf der Nordhalbkugel deutlich verzögert ein. Sie ist an einem Floren- und Faunensprung zu erkennen, der die Grenze vom Tertiär (Pliozän) zum Quartär (Pleistozän) markiert. Dieser Übergang wird datiert mit 1,67 Ma (HAQ & EYSINGA 1987) bis 2,4 Ma (KLOSTERMANN 1988, 1992). Das **Pleistozän** ist gekennzeichnet durch einen häufigen Wechsel zwischen Kalt- und Warmzeiten. Der Meeresspiegel lag in den Kaltzeiten um etwa 100 m unter dem rezenten Niveau. Weite Teile des heutigen Kontinentalschelfs fielen trocken. Die Flußtäler verfügten über ein hohes Gefälle. Ihre Wasserführung unterlag starken jahreszeitlichen Schwankungen. Die höchsten Abflußmengen traten im Frühjahr zur Schneeschmelze auf und waren in der Lage, große Sedimentmengen zu transportieren. Diese Faktoren ließen ein verwildertes Flußsystem entstehen.

Der Rhein spaltete bei Eintritt in die Niederrheinische Bucht in mehrere Hauptströme, die in diesem Becken großflächig grobklastische Sedimente ablagerten. So entstanden im Altpleistozän die Älteren und Jüngeren Hauptterrassen (BRAUN & QUITZOW 1961). Senkungsbewegungen hielten an. Es kam zu Horizontal-, besonders aber zu Vertikalversätzen. Im Süden der Bucht sind Quartärsedimente um bis zu 80 m vertikal gegeneinander versetzt, im Norden sind am Viersener Sprung bei Süchteln Absenkungen von 40 m nachgewiesen (KLOSTERMANN 1988). Vor etwa 800.000 Jahren nahm die Hebung des Rheinischen Schiefergebirges zu. In der Rheinischen Masse schnitten sich in die Plateautäler der Hauptterrassen die heutigen Engtäler des Rheins und seiner Tributarien ein. MEYER & STETS (1998) quantifizieren die Hebung der Rheinischen Masse während der Ablagerung der Hauptterrassen (Plateautalstadium) mit 7 cm/ka und errechnen für das anschließende Engtalstadium (beginnend vor 800.000 Jahren) eine Hebung von 16,5 cm/ka. Daraus resultiert alleine für die letzten 800.000 Jahre eine Hebung des Rheinischen Schiefergebirges von bis zu 132 m. Die Kölner und Krefelder Scholle der Niederrheinischen Bucht hatten Teil an dieser Hebung. Damit wurde der Ablagerungsraum des Rheins auf den Beckenteil östlich der Ville beschränkt (KLOSTERMANN 1988).

Mit dem Beginn der Saale-Kaltzeit vor 240.000 Jahren geriet der Norden der Niederrheinischen Bucht unter Eisbedeckung. Aus Skandinavien über die Münsterländer Bucht stießen im Drenthe-Stadium die Gletscher bis in den Raum Nimwegen-Goch-Krefeld-Düsseldorf vor (THOME 1961). Das periglaziale Klima führte zu ausgedehnten Dauerfrostböden, die bis zum Ende der Weichsel-Kaltzeit am Niederrhein existierten. Auf den flußfernen Hochflächen wurde in den Kaltzeiten ein äolisches Staubsediment abgelagert, der Löß. Auf dem Löß kam es im Interstadial zur Tundrengley-Bildung, während der Warmzeiten zur Entstehung von Parabraunerde. Bei höheren Windgeschwindigkeiten entstand Sandlöß, Grundlage für Braunerde-Bildungen in den Warmzeiten (KLOSTERMANN 1992). Der Löß ist am Niederrhein durchschnittlich 1-2 m mächtig. Die Löß-Sedimentation der Weichsel-Kaltzeit erfolgte nach MÜLLER (1959) in drei Phasen, unterbrochen von Bodenbildungen während zweier Interstadiale. PAAS (1968) konnte mit ^{14}C-Datierungen in diesen humosen Böden die Interstadiale als das von Hengelo (vor 40 ka) und das von Denekamp (vor 30 ka) identifizieren. Damit fallen die ersten beiden weichselzeitlichen Lößbildungen ins Frühglazial, die letzte und größte Bildung ins Hochglazial (BRUNNACKER 1978a,b).

Nach dem Ende der Weichsel-Kaltzeit setzte mit dem **Holozän** (Beginn vor 10,5 ka) eine Warmzeit ein. Das Flußsystem zeigte im Präboreal und Boreal sowohl bereits warmzeitliche, mäandrierende als auch noch kaltzeitliche, verwilderte Elemente. Vom Atlantikum über das Subboreal bis in den rezenten Abschnitt des Holozäns, das Subatlantikum, kam es zu insgesamt acht Transgressionen. Um 800 n. Chr. war der heutige Meeresspiegel erreicht (KLOSTERMANN 1992). Die bruchtektonische Absenkung der Niederrheinischen Bucht setzte und setzt sich im Holozän fort. KLOSTERMANN (1983) bestimmt am Viersener Sprungsystem Absenkraten von 0,3 mm/a. Geodätische Messungen auf der Rur-, Erft- und Kölner Scholle ergaben für den Zeitraum 1933 bis 1952 Senkungen um 1 bis 2,5 mm/a (KLOSTERMANN 1990). 10 % der tektonischen Bewegungen erfolgen in der Niederrheinischen Bucht in Form von Erdbeben, etwa alle vier Monate mit einer Stärke von 2 auf der Richter-Skala. Die Herdtiefen liegen zwischen 6 und 18 km (KLOSTERMANN 1992). Das seit 1756 schwerste Beben ereignete sich am 13.04.1992. Es hatte sein Epizentrum 4 km südwestlich von Roermond in 17 km Tiefe am Peelrandbruch (deutsch: Rurrandsprung) und war mit einer Magnitude von 5,9 überregional spürbar (GRABERT 1998, KLOSTERMANN et al. 1998).

4 Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid auf der Erde

4.1 Kohlenwasserstoffe in der Geosphäre

Vorkommen

Kohlenwasserstoffe treten in der Litho-, Pedo- und Atmosphäre auf. Ihr häufigster Vertreter ist das Methan. Es ist ein unpolares Molekül, bestehend aus einem Kohlenstoff- und vier Wasserstoffatomen. Die Gleichwertigkeit der vier C-H-Bindungen hat PAULING beschrieben mit dem Konzept der Hybridisierung. Es modifiziert das BOHR'sche Atommodell und postuliert eine Verschmelzung der vier Unterschalen der zweiten Hauptschale eines C-Atoms, des 2s-Orbitals und der drei 2p-Orbitale, zu vier gleichwertigen sp^3-Hybridorbitalen. Die gleiche Modellvorstellung existiert für den Aufbau einer C-C-Bindung, wie sie etwa bei den Kohlenwasserstoffen Ethan, Propan, n- und iso-Butan vorkommt. Alle diese kurzkettigen Alkane liegen in geologischen Systemen meistens gasförmig vor, denn sie haben unter Normaldruck (1013 hPa) einen Siedepunkt von -161,5 °C beim Methan bis -0,5 °C beim n-Butan (BEYER & WALTER 1988). Die Dichten dieser Kohlenwasserstoffe liegen um drei bis vier Größenordnungen unter denen von Sedimentgesteinen. So migrieren diese Gase ihrem Auftrieb folgend durch das Sediment in Richtung Erdoberfläche. Der Transport erfolgt in der freien Gasphase oder gelöst in Wasser, wird verlangsamt durch die Adsorption der Gase an organischem Material oder anderen Feststoffen und kann unterhalb niedrigpermeabler Gesteine zur Akkumulation von Gaslagerstätten führen. Solche Gasvorkommen haben auf der geologischen Zeitskala jedoch nur eine begrenzte Existenz, da Gasverluste auftreten. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe migrieren durch den Boden, in dem sie bakteriell oxidiert werden können. Schließlich gelangen diese Alkane in die Atmosphäre, wo sie vollständig photochemisch abgebaut werden.

Bildung

Die Bildung von Methan kann aus organischem und anorganischem Ausgangsmaterial erfolgen. Anorganisch ist seine Herkunft in der tieferen Lithosphäre und dem Erdmantel. Es wird von dort mit aufsteigendem Magma an die Erdoberfläche transportiert und ist bekannt als Spurengas aus vulkanischen Exhalationen, aus erstarrten ultramafischen und mafischen Magmatiten und aus graphitreichen Metamorphiten. Gebildet wird es hydrolytisch unterhalb von 500 °C (APPS & VAN DE KAMP 1993). Der Beitrag von Methan anorganischer Herkunft zum Methan in der Erdkruste kann als minimal betrachtet werden. APPS & VAN DER KAMP (1993) können weltweit keine ökonomisch nutzbare Lagerstätte von Methan anorganischer Herkunft ausmachen und halten die Existenz solch eines Vorkommens für unwahrscheinlich, wenn letzteres auch diskutiert wird (GOLD & SOTER 1980, GOLD 1993). Methan wird in der Geosphäre überwiegend aus organischem Material gebildet. Hierbei sind zwei Bildungswege möglich, bakteriell durch den mikrobiellen Abbau organischen Materials und thermogen durch thermische Abspaltung aus sedimentärem organischen Material im Zuge der Absenkung in Sedimentbecken. SCHOELL (1988) und WIESE & KVENVOLDEN (1994) nennen Methan aus anorganischem Material „abiogen" und solches organischer Herkunft „biogen". Diese Gliederung mag zweideutig sein, da sie sich zwar auf die unterschiedliche Herkunft des Methans stützt, diese aber mit genetischen Begriffen umschreibt. So ist in der Literatur zu beobachten, daß Methan mit genereller Herkunft aus organischem Material und explizit bakteriell gebildetes Methan unter dem gleichen Begriff „biogen" verwechselt werden kann und wird (RICE & CLAYPOOL 1981, WHITICAR & FABER

1986). Da sich jedoch die Unterteilung in biogenes und abiogenes Methan in der geologischen Literatur international durchgesetzt hat, wird sie in dieser Arbeit übernommen. Folglich wird biogenes Methan auch hier weiter in bakterielles und thermogenes Methan unterschieden. Diese Gliederung wird auf Ethan, Propan und Butan übertragen (Abb. 4.1).

Die Bildung der Kohlenwasserstoffe Ethan, Propan und Butan (beide Isomere) erfolgt ausschließlich biogen. Während Butan nur thermogen zu entstehen scheint, konnten DAVIS & SQUIRES (1954) im Laborexperiment auch bakteriell gebildetes Ethan und eventuell Propan in Spuren nachweisen.

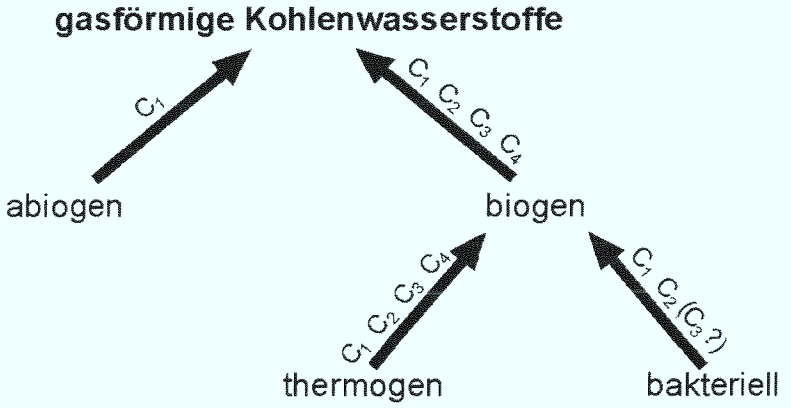


Abb. 4.1: Gliederung der Kohlenwasserstoffe Methan (C_1), Ethan (C_2), Propan (C_3) und Butan (C_4) nach ihrem Bildungsweg.

4.2 Biogene Kohlenwasserstoffe

4.2.1 Thermogene Kohlenwasserstoffbildung

4.2.1.1 Das Ausgangsmaterial

Die Quelle für thermogene Kohlenwasserstoffe ist sedimentäres organisches Material. Dieses sind erhaltene Reste organischen Lebens in Ablagerungsgesteinen. Das organische Material tritt in den Sedimenten überwiegend dispers verteilt auf, in einer globalen Gesamtmenge von etwa $15 * 10^{21}$ g Kohlenstoff (LITTKE & WELTE 1992). Der Gehalt an organischem Kohlenstoff in Gesteinen wird in Gewichtsprozent TOC (total organic carbon) angegeben. Reichert sich organische Substanz an, können abhängig von der Herkunft des organischen Materials etwa die sogenannten „Ölschiefer" entstehen, in der Grube Messel bei Darmstadt erschlossen mit TOC-Gehalten zwischen 20 und 40 % (JANKOWSKI & LITTKE 1986), oder Kohlen, wenn TOC-Gehalte > 50 % vorliegen.

Die konservierten Reste organischen Lebens können mit Hilfe der Petrologie und der Geochemie weiter unterteilt werden. So bestehen Steinkohlen petrologisch aus drei Mazeralgruppen, den Vitriniten, Liptiniten (Exiniten) und den Inertiniten (TAYLOR et al. 1998). Diese werden unter dem Mikroskop nach Form und Reflexionsvermögen gegeneinander abgegrenzt. Vitrinite und Inertinite entstehen hauptsächlich aus den Zellulose- und Lignin-führenden, verholzten Bestandteilen der Landpflanzen (RAISTRICK & MARSHALL 1939). Inertinite unterscheiden sich mikroskopisch von den

Vitriniten durch eine stärkere Reflexion im Auflicht (TEICHMÜLLER 1952). Liptinite stellen die Reste von Harzen, Wachsen, Algen, Pollen und Sporen dar (TAYLOR et al. 1998), wobei Sporen besonders in karbonischen Kohlen auftreten (STACH & ZERNDT 1931).

Geochemisch unterteilt man sedimentäres organisches Material nach seiner Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln in Kerogen und Bitumen. Kerogen ist die unlösliche Komponente und hat nach KILLOPS & KILLOPS (1993) dominierenden Anteil am organischen Kohlenstoff der Erde. Aus Kerogen können im Zuge einer Sedimentabsenkung Kohlenwasserstoffe entstehen, durch die Abtrennung aliphatischer Ketten (TISSOT & WELTE 1984). Diese Wasserstoff-reichen Erdöle und Erdgase bilden sich insbesondere bei einem hohen atomaren Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff in einem Kerogen. Da sich Kerogene in diesem Punkt und im Quotienten aus Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil unterscheiden, hat VAN KREVELEN (1961) diese beiden Atomverhältnisse zur Kerogengliederung herangezogen. Inertinite zeichnen sich durch ein H/C-Verhältnis kleiner als 0,5 aus, Vitrinite können H/C-Werte um 1,0 aufweisen und Liptinite H/C-Werte bis 2,0. Entsprechend ihrem Wasserstoff-Reichtum sind Kerogene mit hohem Liptinitanteil gute Kohlenwasserstoff-Muttergesteine.

Die verschiedenen Kerogene werden in vier Gruppen (Typen) unterschieden (TISSOT & WELTE 1984). Typ I-Kerogen ist sehr lipidreich und entsteht sowohl aus der Ansammlung von Algen in lakustriner und brackischer (Boghead, Torbanit) oder mariner (Tasmanit) Fazies, als auch durch massive mikrobielle Abbauprozesse, die zu einer Anreicherung von bakteriellen und anderen aufgearbeiteten Lipiden führen (Green River Shale/USA). Charakteristisch ist die Mazeralgruppe der Liptinite. Das initiale H/C-Verhältnis kann beim Typ I-Kerogen Werte über 1,5 annehmen, während das O/C-Verhältnis sehr gering ist und unter 0,1 liegt. Damit ist das Typ I-Kerogen für die Erdölbildung exponiert. Es ist aus dem flözführenden Oberkarbon des Subvariszikums bekannt in Form von lokal auftretender Boghead-Kohle von wenigen Zentimetern Mächtigkeit (TEICHMÜLLER 1974).

Typ II-Kerogen entsteht vor allem marin bei Ablagerung von autochthonem organischen Material aus Phyto-, Zooplankton und Bakterien in reduzierendem Milieu. Es ist der weltweit häufigste Kerogentyp und zeigt ein initial geringes O/C-, aber hohes H/C-Verhältnis. Damit besitzt es ein großes Kohlenwasserstoff-Bildungspotential. Aus dem Ruhrkarbon beschreibt LOMMERZHEIM (1988) Typ II-Kerogen in marin-brackischen Tonsiltsteinen mit Liptinitanteilen von 27 bis 65 % am organischen Material. Daneben treten dort lokal Mischtypen von Kerogen Typ I/II und von Typ II/III auf.

Typ III-Kerogen entsteht überwiegend aus holzigen Resten von Gefäßpflanzen. Abgelagert wird es in terrestrischer bis paralischer Fazies, häufig an Kontinenträndern mit schnellen Sedimentationsraten, die den Einfluß bakterieller Degradation gering halten. Typ III-Kerogen ist vitrinitreich und dominiert von Polyaromaten, Ketonen und Carboxylgruppen. Alkane haben eine im Vergleich zu den Typ I- und Typ II-Kerogenen geringere Bedeutung und sind kurzkettiger. Ein niedriges H/C-Verhältnis von unter 1,0 steht einem hohen O/C-Verhältnis von 0,2 bis 0,3 gegenüber. Eine Erdölbildung ist im Typ III-Kerogen möglich (ALLAN & DOUGLAS 1977, RADKE et al. 1980, ALTEBÄUMER 1983, LITTKE et al. 1990), wenn auch die Genese von Erdgas, speziell Methan, dominiert (HUNT 1995, LITTKE et al. 1995). Das Kerogen im Subvariszikum ist im wesentlichen vom Typ III.

Typ IV-Kerogen besteht aus in oxidierendem Milieu um- und abgelagerten Resten von Gefäßpflanzen. Es hat ein abnormal niedriges H/C-Verhältnis unterhalb 0,6 bei gleichzeitig hohem O/C-Verhältnis bis 0,3. Nach TISSOT et al. (1980) ist sein Kohlenwasserstoff-Bildungspotential sehr gering, so daß dieses Kerogen „dead carbon" genannt wird. Es tritt in Rotsedimenten und Ablagerungen der Tiefsee auf.

4.2.1.2 Die Inkohlung und thermogene Kohlenwasserstoffbildung

Das organische Material unterliegt im Zuge seiner Versenkung physikalischen und chemischen Veränderungen, die zu einer Reduzierung der Gesamtmasse, sowie zu einer Abnahme der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte bei gleichzeitiger relativer Zunahme des Kohlenstoffgehaltes führen. Grund für diese Drift in der Gesamtzusammensetzung der Ausgangssubstanz sind neben einer Wasser- und Kohlendioxidbildung vor allem Kohlenwasserstoff-Abspaltungen, welche beim Typ III-Kerogen im wesentlichen in Gasform erfolgen (JÜNTGEN & KARWEIL 1966a, HUNT 1991, HUNT 1995). Der Fortschritt dieser Umwandlungen läßt sich ablesen anhand des mit der Reifung der organischen Substanz steigenden Kohlenstoffgehaltes des Kerogens, damit sinkenden Anteils flüchtiger Bestandteile und an den zunehmenden Reflexionswerten verschiedener Mazerale. Die Reifung von Typ III-Kerogen führt zur graduellen Umwandlung von Pflanzenresten in Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit. Dieser Prozeß wird Inkohlung genannt und beschreibt die Umwandlung von Pflanzenresten in Folge ansteigender Druck- und Temperaturwerte. TISSOT & WELTE (1984) gliedern ihn mit Hilfe der Vitrinitreflexion und chemischer Kriterien in die Diagenese, Katagenese und Metagenese. Bei fortschreitender Versenkung schließt sich die Metamorphose an, welche den Anthrazit in Methaanthrazit und schließlich Graphit überführt.

Überwiegt nach dem Absterben von Pflanzenmaterial der Prozeß der Humifizierung gegenüber dem der Mineralisierung, so kann Torf entstehen. In der ersten, biochemischen Phase der Inkohlung werden von Strahlenpilzen und Bakterien im Torf Polysaccharide (Zellulose, Stärke) in Einfachzucker, Eiweiße in Aminosäuren und Lignin in Phenole gespalten. Aus den Produkten entstehen Huminsäuren und Humine (WOLF 1988). Es entweichen Zersetzungsgase wie Kohlendioxid, Ammoniak und Methan. Mit zunehmender Versenkung sinkt der mikrobielle Einfluß, und es beginnt die geochemische Phase der Inkohlung. Die Umwandlung von Torf in Weichbraunkohle erfolgt vor allem durch Druckentwässerung auf unter 75 % Wasseranteil. Im Norden Griechenlands geschieht dies in Torfen in einem Umfang von 10 % Wassergehaltsabnahme pro 100 m Versenkung (TEICHMÜLLER 1968), in der Niederrheinischen Bucht sind es 3 % Wasseranteilsreduzierung auf 100 Teufenmetern in der Weichbraunkohle (KOTHEN & REICHENBACH 1981). In den humosen Bestandteilen wird Zellulose bis zum Erreichen der Mattbraunkohle und Lignin bis zur Grenze Glanzbraunkohle/Steinkohle vollständig zersetzt bzw. umgebaut. Abbauprodukt ist vor allem das Gas Kohlendioxid, untergeordnet werden Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methan frei. Die physikalische und chemische Entwässerung läßt den Wassergehalt auf 10 % in der Glanzbraunkohle sinken. Ab diesem Stadium werden nicht nur die humosen, sondern auch die lipoiden Stoffe (Harze, Wachse) chemisch stark verändert. Zunehmende Kondensation, Polymerisation und Aromatisierung führt zum Verlust funktioneller Gruppen und zur Abspaltung von Alkanen, besonders Methan (JÜNTGEN & KLEIN 1975). Diese direkte Bildung von kurzkettigen Alkanen wird **primäres Cracken** genannt. Sie beginnt langsam oberhalb 80 °C im Glanzbraunkohlenstadium, mit deutlicher Beschleunigung über 110 °C in der Gasflammkohle (HEEK et al. 1971) und einem Maximum bei 160 °C (HUNT 1995).

Eine zweite Quelle für gasförmige Kohlenwasserstoffe sind Erdöle, deren Bildung aus Typ II-Kerogen (RABITZ & WOLF 1967) und Typ III-Kerogen (LITTKE et al. 1990, LITTKE & LEYTHAEUSER 1993) für das Ruhrkarbon nachgewiesen ist. Diese längerkettigen Kohlenwasserstoffe migrieren in den Kohlebecken des Subvariszikums kaum, weil das Typ III-Kerogen hier vitrinitreich ist und der Porenraum der Vitrinite die Molekülgröße größerer Alkane häufig unterschreitet (HARRIS & YUST

1976). Somit geraten diese Kohlenwasserstoffe mit der Beckensubsidenz in größere Tiefen und werden in einem Temperaturbereich von 160 bis 190 °C, ab einer Reife von 1,2 % VR_r, durch sogenanntes **sekundäres Cracken** in gasförmige Alkane gespalten (HORSFIELD et al. 1992, DIECKMANN et al. 1998). Das Kohlenwasserstoffbildungpotential von Typ III-Kerogen ist unter geologischen Aufheizraten (häufig 0,5 bis 5 K/Ma) bei etwa 210 °C weitgehend erschöpft (HUNT 1995), ab einer Reife von 2,4 % VR_r (TANG et al. 1986). Aufgrund mehrfachen Crackens von generierten Kohlenwasserstoffen ist das aus Kohlen freigesetzte Flözgas mit 80 bis 100 % sehr methanreich. Ethan tritt mit bis zu 10 % auf, höhere Kohlenwasserstoffe bis Hexan haben geringe Anteile. Daneben kommen Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Schwefelwasserstoff vor. Stickstoff hat einen Anteil am organischen Material von bis zu 3 %, kann jedoch in einzelnen Flözgaslagerstätten nach großen Gasverlusten wegen seiner erst spät oberhalb 200 °C einsetzenden Genese in Gehalten über 50 % auftreten (KROOSS et al. 1995, LITTKE et al. 1995).

4.2.2 Bakterielle Methanbildung

Unter anaeroben Bedingungen kann die Bildung von Methan aus organischem Material eine exotherme Reaktion sein, deren Nutzung die Existenz von mikrobiellem Leben ermöglicht. Eine Gruppe der primitiven Archaebakterien produziert Methan. Diese methanogenen Bakterien haben kugelförmige oder langgestreckte Formen und messen bis zu 2 µm. MARTIN & MÜLLER (1998) vermuten in diesen Archaebakterien den Ursprung der Eukaryoten. Sie werden in die Ordnungen *Methanobacteriales*, *Methanococcales* und *Methanomicrobiales* mit insgesamt 61 Arten unterteilt, deren Taxonomie anhand der rRNA-Zusammensetzung, der Zellwandstruktur und morphologischer Kriterien erstellt wurde (JONES et al. 1987, WOESE 1987). Methanogene Bakterien sind Kosmopoliten im Hinblick auf Lebensräume. Sie sind in zahlreichen Habitaten mit anaerober Zersetzung organischer Substanz nachgewiesen, so in marinen Sedimenten (JONES et al. 1983a,b, BLAIR et al. 1993), in lakustrinen Ablagerungen (ZEIKUS & WINFREY 1976, BARBER & ENSIGN 1978), bei der Klärschlammaufbereitung (SMITH 1966), in Wiederkäuer-Mägen (OPPERMAN et al. 1957, PAYNTER & HUNGATE 1968), in anthropogenen Verdauungsexkrementen (MILLER et al. 1982), endosymbiontisch in Eukaryoten (MARTIN & MÜLLER 1998), sowie in geothermalen und hydrothermalen Quellen (HUBER et al. 1982, JONES et al. 1983b).

Alle methanogenen Bakterien weisen eine ausgeprägte Meso- bis Thermophilie auf. Ihr Temperaturoptimum liegt häufig bei 30 bis 40 °C, ist bei zwei Arten der Gattung *Methanogenium* jedoch bereits bei 20 bis 25 °C erreicht, während *Methanococcus jannaschii* seine maximale Aktivität erst bei 85 °C zeigt (COMITA & GAGOSIAN 1983, JONES et al. 1983b). Methanogene Bakterien bevorzugen einen neutralen pH-Wert von 6,5 bis 7,6 und wurden von OLSON et al. (1981) in Montana/USA in mesozoischen Kalken bis in 1500 m Teufe nachgewiesen. Dort produzieren sie Methan im Grundwasser in Konzentrationen von bis zu 0,43 mg/l.

Verbreitete Nährsubstanzen für die bakterielle Methangenese sind Kohlendioxid, Wasserstoff, Formiate, Acetate, Methanol, Ethanol und Methylamine. Diese Stoffe stammen aus der anaeroben Oxidation und der bakteriellen Fermentation organischen Materials (JONES et al. 1987). Aus der Erdölproduktion ist bekannt, daß methanogene Bakterien auch auf Heterokomponenten wie Methanthiol wachsen (NI & BOONE 1993). Aromaten und halogenierte Aromaten werden von diesen

Mikroben abgebaut (EHRLICH et al. 1982, WARD et al. 1980). Folglich können diese Bakterien zur Sanierung von kontaminierten, anaeroben Grundwässern herangezogen werden (GRBIC-GALIC 1990).

Die methanogene Methanbildung kann auf zwei prinzipiell verschiedenen Reaktionswegen erfolgen, der CO_2-Reduktion und der Acetatfermentation. Beide Bildungspfade sind an kein Milieu gebunden und können sowohl im Salz- als auch im Süßwasser nachgewiesen werden. Allerdings dominiert die CO_2-Reduktion im marinen Milieu, etwa 70 % der festländischen bakteriellen Methanbildung hingegen erfolgen über die Acetatfermentation (WHITICAR et al. 1986). Ist in einem terrestrischen Wasserkörper das enzymatisch umzusetzende Substrat abgebaut, so dominiert auch dort die CO_2-Reduktion. Dieses stellen anhand der Kohlenstoffisotopie (Kap. 4.3.2) sowohl COLEMAN et al. (1988) in Grundwässern von Illinois/USA fest, als auch SCHULTE (1998) in der Niederrheinischen Bucht. BLAUT et al. (1993) können für die Gattung *Methanosarcina* belegen, daß diese Bakterien die Stoffwechselkreisläufe beider Methangeneseprozesse beherrschen. Diese Beobachtung und die Feststellung von ALBER et al. (1993), daß *Methanosarcina* und *Methanothrix* die einzigen zur Acetatfermentation befähigten methanbildenden Bakterien sind, weisen auf eine ursprünglich marine Herkunft der methanogenen Archaebakterien.

Zur CO_2-Reduktion zu Methan werden CO_2 und Wasserstoff benötigt. Das CO_2 stammt nach RICE (1993b) und ALBER et al. (1993) aus der mikrobiellen Oxidation organischen Materials, der enzymatischen Oxidation von CO, sowie aus thermogenen Gasquellen. Nach THAUER et al. (1993) stammt der Wasserstoff für die Methanbildung aus dem Wasser, da sich die stabile Wasserstoffisotopie des generierten Methans und des assoziierten Grundwassers korrelieren lassen. Nach TERLESKY & FERRY (1988), BOTT & THAUER (1989) und FISCHER & THAUER (1990) erfolgt die CO_2-Reduktion in den beiden in terrestrischen Systemen häufigen Arten *Methanosarcina barkeri* und *M. thermophila* über organische Metallkomplexe. Das Enzym CO-Dehydrogenase läßt in Kombination mit Metallkomponenten (Co, Ni, Fe, S) für den Elektronentransport CO_2 entstehen:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad \Delta G^0 = -20 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Gleichung 4.1}$$

Anschließend erfolgt die Methanbildung über acht Enzyme, nachgewiesen in allen bisher darauf untersuchten CO_2-reduzierenden Archaebakterien (ROSPERT et al. 1991, SCHWÖRER & THAUER 1991, THAUER et al. 1993):

$$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O \qquad \Delta G^0 = -131 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Gleichung 4.2}$$

Der zweite Methanbildungsweg, die Acetatfermentation, setzt neben Acetaten auch andere Substrate wie Formiate, Methanol, Ethanol, Methylamine und Aromaten um. Für Acetate lautet die Gesamtreaktion, mit einem gegenüber der CO_2-Reduktion geringeren Energiegewinn (ALBER et al. 1993):

$$CH_3COOH + H_2O = CH_4 + CO_2 + H_2O \qquad \Delta G^0 = -36 \text{ kJ/mol} \qquad \text{Gleichung 4.3}$$

Nach SUGIMOTO & WADA (1995) stammen drei der vier Wasserstoffatome des hierbei gebildeten Methans aus der Methylgruppe, das vierte Wasserstoffatom wird aus dem Wassermolekül zugeführt.

Methanogene Bakterien werden in ihrer Aktivität durch Zellgifte eingeschränkt. Dieses sind Sauerstoff, elementarer Schwefel, Sulfide, Mangan- und Eisenoxide, sowie Stickoxide. Direkt oder indirekt werden sie auch von anderen Mikroben beeinflußt. So blockieren sulfatreduzierende

Bakterien direkt über die Umsetzung von Wasserstoff die CO_2-Reduktion und indirekt über ihr Stoffwechselprodukt H_2S die zur CO_2-Reduktion und Acetatfermentation benötigten Enzyme (CAPPENBERG 1975). Tritt in Grundwasserkörpern Eisen in der oxidierten Form Fe^{3+} auf, so können Fe(III)-reduzierende Bakterien die Methanproduzenten verdrängen, da sie die Konzentrationen der gemeinsam verwendeten Substrate Wasserstoff und Acetat weit unter die von methanogenen Bakterien für ihre Stoffwechseltätigkeit benötigten Grenzwerte drücken (LOVLEY & PHILLIPS 1987). Daher kommt es in Grundwasserkörpern in der Regel erst unterhalb der Eisen- und Sulfatreduktionszone zur bakteriellen Methanbildung.

Ein Großteil des bakteriell gebildeten Methans entsteht in Böden und in Sedimenten der diagenetischen Zone. Dieses terrestrisch überwiegend acetatfermentierend gewonnene Methan entweicht in noch wenig konsolidiertem Gestein in das Grundwasser und die Atmosphäre (RICE 1993b). Bei rascher Versenkung und zunehmender Diagenese kann bakterielles Methan in Gasfallen angereichert werden und Lagerstätten bilden, so beschrieben aus pliozänen Ablagerungen Norditaliens aus bis zu 4500 m Teufe (MATTAVELLI et al. 1983). Aus känozoischen Sedimenten Japans ist ebenfalls bakterielles Methan bekannt (STAHL 1974). Der globale Anteil bakteriellen Methans an den konventionellen Welterdgasreserven ist umstritten, im wesentlichen weil die genaue Herkunft der großen westsibirischen Erdgasvorkommen weiterhin diskutiert wird. So schreibt SCHOELL (1995) weniger als 10 % des Erdgases der Erde eine bakterielle Bildung zu, während RICE & CLAYPOOL (1981) diesen Anteil auf über 20 % schätzen.

Eine Hebung organisch reicher Sedimentgesteine bis in geringe Teufen und zu Temperaturen unter 70 °C kann eventuell eine bakterielle Methangenese erstmals ermöglichen bzw. reaktivieren. Solch geringen Temperaturen sind große Teile der oberkarbonischen Kohlelagerstätten Europas in geologischen Zeiträumen ausgesetzt gewesen und/oder rezent ausgesetzt. In Anlehnung an MATTAVELLI et al. (1983) lassen sich von COLOMBO et al. (1970) beschriebenes Methan aus deutschen Steinkohlevorkommen heute auch als bakteriell beeinflußt interpretieren. SMITH & PALLASSER (1996) sehen diesen mikrobiellen Einfluß in permischen Kohlen des Bowen Basin und Sydney Basin in Australien, wobei ihre Daten sowohl eine CO_2-Reduktion als auch eine Acetatfermentation als Geneseprozeß zulassen.

4.2.3 Bakterieller Methankonsum

Die Existenz methanoxidierender (methanotropher) Bakterien wurde erstmals zu Beginn des 20. Jahrhunderts durch SÖHNGEN (1906) und KASERER (1906) bewiesen. Überall dort, wo Methan in die aeroben Bereiche der Biosphäre gelangt, kann es durch die Aktivität einer Gruppe weit verbreiteter Bakterien zu Kohlendioxid oxidiert werden. Zahlreiche Arbeiten betrachten diesen Prozeß und seine Abhängigkeiten aus mikrobieller, ökologischer, transportphysikalischer und klimatischer Sicht.

Die Forschung über mikrobielle Prozesse stagnierte bis zum Ende der 1960er Jahre. Bis dahin waren nur vier methanotrophe Bakterienarten in Reinkultur beschrieben worden (DWORKIN & FOSTER 1956, BROWN et al. 1964, DAVIS et al. 1964, STOCKS & MCCLESKEY 1964, FOSTER & DAVIS 1966). Weichenstellend war die Arbeit von WHITTENBURY et al. (1970), die über 100 neue Arten isolierten und sie in ihrer Biologie, Taxonomie und Ökologie untersuchten. Forschungen auf diesem Gebiet nahmen in den 1970er Jahren zu, auch da man eine industrielle Herstellung von Futtermittel-Proteinen

aus Erdgas anstrebte (HEYER 1990). Methanotrophe Bakterien sind im wesentlichen obligat methylotroph, d. h. sie verwerten Methan, Methanol, Methylformiat, Dimethylcarbamat und Formaldehyd als einzige C-Quellen (WHITTENBURY et al. 1970). In einem Boden kann Methan jedoch auch von nitrifizierenden Bakterien (BÉDARD & KNOWLES 1989) verwertet werden. Aus Gewässern sind fakultativ methanotrophe Hefepilze bekannt (WOLF & HANSON 1979). Methanotrophe Bakterien können Ruhestadien durchlaufen (WHITTENBURY et al. 1970) und zum Teil Exosporen ausbilden, die einen Substratmangel über mehr als ein Jahr überleben können (REED & DUGAN 1979).

Die Ökologie methanotropher Bakterien ist aufgrund ihrer hohen Spezieszahl sehr divers. Sie wurden in den meisten aquatischen und terrestrischen Ökosystemen aus verschiedensten geographischen Gebieten der Erde nachgewiesen. Dieses sind sowohl natürliche als auch vom Menschen beeinflußte oder geschaffene Habitate. Methanotrophe Bakterien existieren in Grundwässern bis 1000 m Tiefe (HEYER 1990) und an den Hydrothermalquellen der Ozeanrücken bis in 2500 m Tiefe (DE ANGELIS 1993). Sie kommen auf den Kontinenten in den unterschiedlichsten Böden, in allen Moor-Typen, in (besonders den eutrophierten) Gewässern und an Orten verwesenden bis gärenden organischen Materials vor (HEYER et al. 1984). Daneben sind sie in den Formationswässern und dem Bohrschlamm von Erdöl- und Erdgasfeldern beschrieben, sowie aus Grubenwässern des Braun- und Steinkohlebergbaus (IVANOV et al. 1978, 1979, NESTEROV et al. 1977). Der für das Wachstum optimale pH-Wert liegt bei 6,6 bis 6,8, die günstigsten Temperaturen zwischen 20 und 37 °C. Mit steigendem Salzgehalt nimmt die Zahl methanotropher Bakterien in einer wässrigen Phase schnell ab. Andererseits reichen schon geringe Sauerstoffkonzentrationen von 0,1 mg/l, um den Stoffwechsel methanotropher Bakterien zu aktivieren (HEYER 1990).

Die Kontrolle der Methanoxidationsraten im Boden wird kontrovers diskutiert. Die in der Literatur erwähnten verschiedenen Einflüsse auf den bakteriellen Methankonsum lassen sich in vier Gruppen zusammenfassen: das lokale Klima, die Biosphäre, die Pedosphäre und die anthropogenen Einflüsse. Der positive oder negative Effekt einzelner Einflüsse auf den Konsum ist in Abb. 4.2 gezeigt. Die erste Gruppe, das lokale Klima, beeinflußt physikalische und biologische Prozesse über das Sonnenlicht, die (Boden-)Temperatur, den Luftdruck, und den Niederschlag. Das Sonnenlicht steigert indirekt durch einen Anstieg der Temperatur die enzymatische Aktivität methanotropher Bakterien (KING & ADAMSEN 1992, KING 1993). Schnelle Luftdruckänderungen (Wind) führen zu advektivem Gastransport zwischen Boden und Atmosphäre (CONEN & SMITH 1998). Regen steigert die Bodenfeuchte. Dieses kann antagonistische Effekte auf den Methankonsum haben. Regen auf einem trockenen Boden ermöglicht Stoffwechselprozesse und kann die bakterielle Aktivität steigern (WHALEN et al. 1992). Im Gegensatz dazu führt zusätzliches Wasser in einem nassen Boden zu einer Reduzierung des gaserfüllten Bodenvolumens und so zu einer Hemmung des Methankonsums (CRILL 1991). Die zweite Gruppe von Faktoren, die Pedosphäre, beeinflußt physikalische Parameter. Das Gefüge der Bodenpartikel bestimmt den Gastransport (SCHEIDEGGER 1974, CUNNINGHAM & WILLIAMS 1980). Ein Temperaturanstieg steigert die Diffusion durch den Boden und gleichzeitig die Evapotranspiration (Abb. 4.2). Dies wirkt positiv auf den Umfang gaserfüllten Bodenvolumens (BLAKE & PAGE 1948). BORN et al. (1990) and DÖRR et al. (1993) sehen den konsumlimitierenden Schritt in der Diffusion des atmosphärischen Methans in den Boden, da die Methankonsumraten mit einer aus dem Transport des radioaktiven Isotops ^{222}Radon berechneten Methanpermeabilität des Bodens korrelieren. KOSCHORRECK & CONRAD (1993) vermuten die Konsumlimitierung in der Diffusion von Methan aus der Bodenluft durch das Bodenhaftwasser zu den Mikroorganismen.

Die Biosphäre bildet die dritte Gruppe von Einflußfaktoren auf den Methankonsum (Abb. 4.2). Methanotrophe Bakterien variieren in einem Boden in ihrer Anzahl, der Stoffwechselaktivität und den konsumierenden Bakterienarten (HANSON 1980, HANSON et al. 1993, MURRELL et al. 1993, MCDONALD et al. 1995). Gruppe vier der Einflußfaktoren sind anthropogene Einflüsse auf die Pedosphäre. Die anthropogene Bodennutzung hat durch eine Veränderung der Porenverteilung der Böden und die landwirtschaftliche Düngung Einfluß auf den Methankonsum (Abb. 4.2). Die Kultivierung der Böden mit schwerem Gerät verdichtet die oberen Dezimeter eines Bodens und reduziert das gaserfüllte Bodenvolumen (TEIWES 1988). Auf intensiv bewirtschafteten Böden wird durch zunehmende mechanische Fahrlasten und Umpflügen die Kontinuität von Großporen (> 10 µm) zerstört. Auflockernde Wurzelhaare (> 10 µm) können kaum noch in den Boden eindringen (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Die Diffusion von Gasen wie Methan zu den Pflanzenwurzeln im Unterboden ist behindert (RICHTER 1986). STEUDLER et al. (1989) berichten von einer Reduzierung des Methankonsums um 33 % bei einer Nitratdüngung von Waldboden gemäßigter Klimazonen. Diese verminderte Methandeposition können sie bei einmaliger Düngung über sechs Monate nachweisen. MOSIER et al. (1991) sehen den gleichen Effekt auf Ackerflächen. Hier ist der Methankonsum über ein Jahr lang im Vergleich zu ungedüngten Flächen um durchschnittlich 41 % vermindert. Da viele dieser Faktoren nicht unabhängig voneinander sind, ist die Bestimmung des Einflusses einer einzelnen Größe auf den Methankonsum erschwert. Eine große Zahl verschiedener Messungen muß kombiniert werden, um die wesentlichen Kontrollfaktoren zu ermitteln.

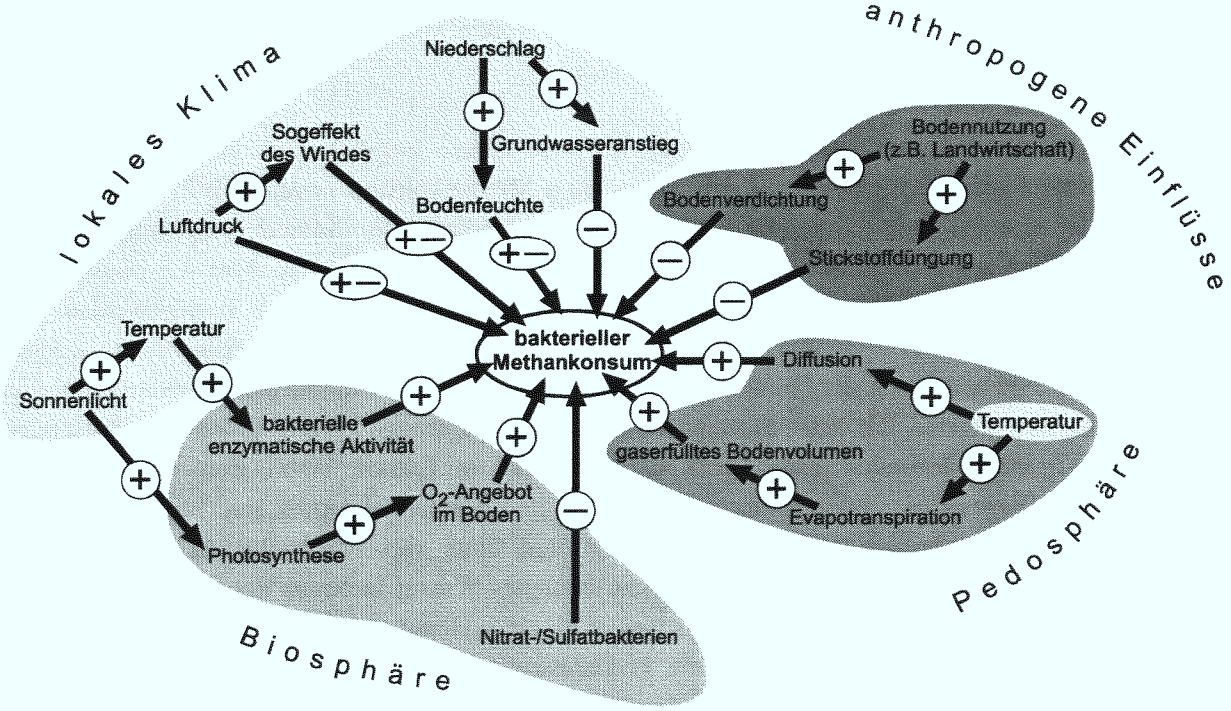


Abb. 4.2: Zusammenstellung aller Einflüsse auf den bakteriellen Methankonsum im Boden. Die fördernde (+) oder hemmende (-) Wirkung eines Faktors auf einen zweiten ist dargestellt. Sind beide Wirkungswege möglich, ist das ebenfalls angezeigt (+-).

4.3 Isotopie von Kohlenwasserstoff-Gasen

4.3.1 Grundlagen der Isotopie

Nach dem BOHR'schen Atommodell bestehen Atome aus negativ geladenen Elektronen, positiv geladenen Protonen und elektrisch neutralen Neutronen. Die Existenz von Neutronen konnten erstmals UREY et al. (1932) mit der Entdeckung des Deuteriums nachweisen. Atome eines Elementes mit gleicher Anzahl Protonen, aber unterschiedlicher Menge an Neutronen werden Isotope (griech.: gleiche Position) genannt, da sie im Periodensystem der Elemente an der gleichen Stelle stehen. Durch die Variation der Neutronenanzahl unterscheiden sich die Isotope eines Elementes in ihrer Masse und zeigen geringfügig verschiedene physikochemische Eigenschaften.

Isotope können stabil sein oder sich durch Abgabe von Neutronen (radioaktiver Zerfall) als instabil erweisen. Bei der Betrachtung organischen Materials häufig herangezogene Isotope sind die der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff. Die beiden erstgenannten Elemente treten in je zwei stabilen und einem instabilen Isotop auf, während Sauerstoff mit drei stabilen Isotopen in der Natur vertreten ist (Tab. 4.1).

Element	Symbol	Schreibweise	natürliche relative Häufigkeit [%]	Halbwertszeit [a]
Wasserstoff	H	^{1}H, P ^{2}H, D ^{3}H, T	99,9844 0,0156	 12,41
Kohlenstoff	C	^{12}C ^{13}C ^{14}C	98,89 1,11	 5570
Sauerstoff	O	^{16}O ^{17}O ^{18}O	99,763 0,0375 0,1995	

Tab. 4.1: Die häufigsten Isotope der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff (HOEFS 1997)

Aufgrund der für geologische Zeiträume kurzen Halbwertszeiten sind ^{3}H und ^{14}C in prä-holozänem organischen Material schwer/nicht nachzuweisen. Diese organische Substanz besteht (fast) ausschließlich aus stabilen Isotopen. Um letztere voneinander zu unterscheiden, wird das Verhältnis R_{Probe} zweier Isotope (z. B. $^{13}C/^{12}C$) in einer Probe bestimmt und mit dem Isotopenverhältnis $R_{Standard}$ in einem international verwendeten Standard verglichen. Die Abweichung beider Verhältnisse voneinander wird als δ-Wert in ‰ angegeben.

$$\delta = \left(\frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} - 1 \right) \cdot 1000 \qquad \text{Gleichung 4.4}$$

Internationale Referenz für den Wasserstoff ist das Standard Mean Ocean Water (SMOW) nach CRAIG (1961) und HAGEMANN et al. (1970). Für den Kohlenstoff ist es nach CRAIG (1957) der Pee Dee Belemnite (PDB). Beide Standards werden für die Eichung von Sauerstoff eingesetzt, in Wasserproben der SMOW und in organischem Material der PDB (CRAIG 1957, BAERTSCHI 1976).

4.3.2 Isotopie gasförmiger Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe zeigen in Abhängigkeit von der beteiligten Ausgangssubstanz und von bio- und physikochemischen Parametern charakteristische Isotopensignaturen, welche auf das Ausgangsmaterial und auf die beteiligten Bildungsmechanismen rückschließen lassen. Hier wird der Einfluß des Gasbildungsweges auf die Isotopie diskutiert. Daneben variieren die Mischung verschiedener Gase, ihr Transport und ihr Abbau die isotopische Zusammensetzung. Damit zusammenhängende Isotopieeffekte werden im Kapitel 4.3.4 erläutert.

Methan stammt aus der bakteriellen anaeroben Atmung und aus der thermischen Alteration flüssiger oder fester organischer Vorläufersubstanzen. Diese Bildungswege sind räumlich weitgehend voneinander getrennt. Methan entsteht im Boden und in unreifen Sedimenten bakteriell oder thermogen in größeren Tiefen. Dort kann es bei dem Durchlaufen des sogenannten Ölfensters zeitgleich mit Ölen, Kondensaten und anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen generieren oder unterhalb dessen als weitgehend einziges Produkt, als sogenanntes trockenes Gas, gebildet werden.

Die Masseunterschiede von ^{12}C und ^{13}C führen unter identischen Druck- und Temperaturbedingungen zu einer stärkeren Eigenbewegung des leichten Isotops ^{12}C. Dieses destabilisiert C-C-Verbindungen mit Beteiligung von ^{12}C gegenüber ^{13}C-haltigen Ketten. Werden Kohlenwasserstoffe von organischem Material abgespalten (primäres Cracken), sind die Spaltprodukte gegenüber dem Ausgangsmaterial relativ an ^{12}C angereichert. Erfolgt eine weitere Zerteilung dieser Spaltprodukte (sekundäres Cracken), steigt der ^{12}C-Anteil im nachgeordneten Produkt weiter. Gleiches gilt für die Wasserstoffisotopie. Im Ergebnis zeigt thermogen im Ölfenster aus Ölen und Kondensaten gebildetes Methan (Felder A und B in Abb. 4.3) eine ^{13}C-ärmere und D-verarmte Zusammensetzung als direkt in größeren Tiefen aus dem organischen Material generiertes Methan (Feld C in Abb. 4.3).

Mit zunehmender Reife der organischen Substanz sollte sich aufgrund von Aktivierungsenergieunterschieden der Anteil von ^{13}C und D im verbliebenen organischen Material erhöhen, so daß hieraus gebildete Kohlenwasserstoffe ebenfalls isotopisch an Gewicht gewinnen (Feld C in Abb. 4.3). Dieser Zusammenhang ist für alle Kerogentypen mit Linear-, Polynom- oder Logarithmusfunktionen beschrieben, für Typ III-Kerogen etwa von STAHL (1977), SCHOELL (1983), FABER (1987), BERNER (1989) und BERNER & FABER (1997). Letztere können die Kohlenstoffisotopie von Methan, Ethan und Propan für ein Reifeintervall von 1,5 bis 2,5 % VR_r modellieren, wenn sie den bestimmenden Faktor für die Gasisotopie auch in der Mazeralzusammensetzung und nicht in der Reife sehen. Bedingung für eine zuverlässige Vorhersage ist eine Gasakkumulation aus Quellen mit kurzem Reifeintervall. BERNER & FABER (1997) beschreiben folgende Polynomfunktionen für Typ III-Kerogen:

Methan: $\delta^{13}C_1 = 3{,}6848\ VR_r - 31{,}292$ Gleichung 4.5

Ethan: $\delta^{13}C_2 = 3{,}1987\ VR_r - 26{,}901$ Gleichung 4.6

Propan: $\delta^{13}C_3 = 4{,}903\ VR_r^3 - 21{,}033\ VR_r^2 + 30{,}436\ VR_r - 36{,}164$ Gleichung 4.7

Je nach verwendeten Proben unterscheidet sich dieser Zusammenhang jedoch deutlich, so daß keine globale Vorhersage der Kohlenwasserstoffisotopie auf Grundlage von Inkohlungsdaten möglich ist.

WICKMAN (1953) kann auf der Basis von 21 Kohlenstoffisotopiedaten aus Steinkohlen des Ruhrbeckens keinen Inkohlungseinfluß auf die Isotopie der Kohlen nachweisen, TEICHMÜLLER et al. (1970) hingegen belegen an 69 Proben eine schwach ausgeprägte Anreicherung von ^{13}C mit fortschreitender Inkohlung der Ruhrkohlen. SCHWARZKOPF & SCHOELL (1985) schärfen dieses Bild durch eine H- und C-Isotopenanalyse einzelner Mazerale aus 44 Ruhrkohlen. Danach zeigt sich ein Reifetrend nur an der Kohlenstoffisotopie des Vitrinits. Deutlich hingegen differieren die Mazerale in ihrer H- und C-Isotopie. In der Reihe Liptinit, Vitrinit und Inertinit nehmen die Anteile von D und ^{13}C zu. Da die Kohlenwasserstoffabspaltung im Laufe der Inkohlung im wesentlichen entlang genau dieser Mazeralreihenfolge vor sich geht, ist der Zusammenhang zwischen Gasisotopie und Reife nur indirekt. Direkt hängt die Kohlenwasserstoffisotopie von der an der Gasbildung beteiligten Mazerale ab.

Eine Sonderstellung nimmt Methan aus einigen Salzlagerstätten Norddeutschlands ein. Es ist mit $\delta^{13}C$-Werten bis +15 ‰ ungewöhnlich schwer. GERLING et al. (1988) postulieren eine Synthese von Ethan, Propan und Butan aus diesem Methan unter bei der Halokinese eventuell erhöhten Temperaturen, wie es in ähnlicher Form bisher nur aus Meteoriten bekannt ist (YUEN et al. 1984). Dieser Bildungsweg habe das Rest-Methan an ^{13}C angereichert (Felder D in Abb. 4.3).

Die präferentielle Umsetzung neutronenärmerer Isotope ist bei der bakteriellen gegenüber der thermogenen Methanbildung noch ausgeprägter, weil der bakterielle Stoffwechsel den Aktivierungsenergieunterschied zwischen Verbindungen mit leichten und schweren Isotopen selektiver zu nutzen vermag. Bakterielles Methan zeigt sich isotopisch leichter als durch thermochemische Degradation organischen Materials gebildetes. Daneben differiert dieses Methan je nach bakteriellem Bildungsweg isotopisch. So hat mikrobielles Methan aus der CO_2-Reduktion eine sehr negative Kohlenstoffisotopie von bis zu kleiner –100 ‰, unterscheidet sich aber aufgrund der in der Natur weitgehend geringen Konzentrationen elementaren Wasserstoffs (nmol/l) kaum von thermogenem Methan (Feld E in Abb. 4.3, THAUER et al. 1993). Eine wasserstoffisotopische Selektion fehlt bei solch niedrigem Wasserstoffangebot weitgehend. Anders verhält es sich bei der Acetatfermentation. Hier wird nur ein Viertel des bei der CO_2-Reduktion benötigten elementaren Wasserstoffs umgesetzt, so daß eine Selektion auch bei geringen Wasserstoffkonzentrationen möglich ist. Die restlichen drei Viertel des für die Methanbildung verwendeten Wasserstoffs stammen aus organischen Molekülen, welche bereits einen Anreicherungsprozeß leichterer Isotope gegenüber der anorganischen Ausgangssubstanz erfahren haben. Weiterhin beträgt der stoffwechselgebundene Energiegewinn bei der Acetatfermentation nur knapp 24 % desjenigen der CO_2-Reduktion, so daß der bakterielle Metabolismus auf die Umsetzung des H- gegenüber des D-Isotops verstärkt angewiesen ist (Feld F in Abb. 4.3, ALBER et al. 1993). Das Resultat sind D-Isotopiewerte von bis zu -450 ‰ in Methan aus der Acetatfermentation.

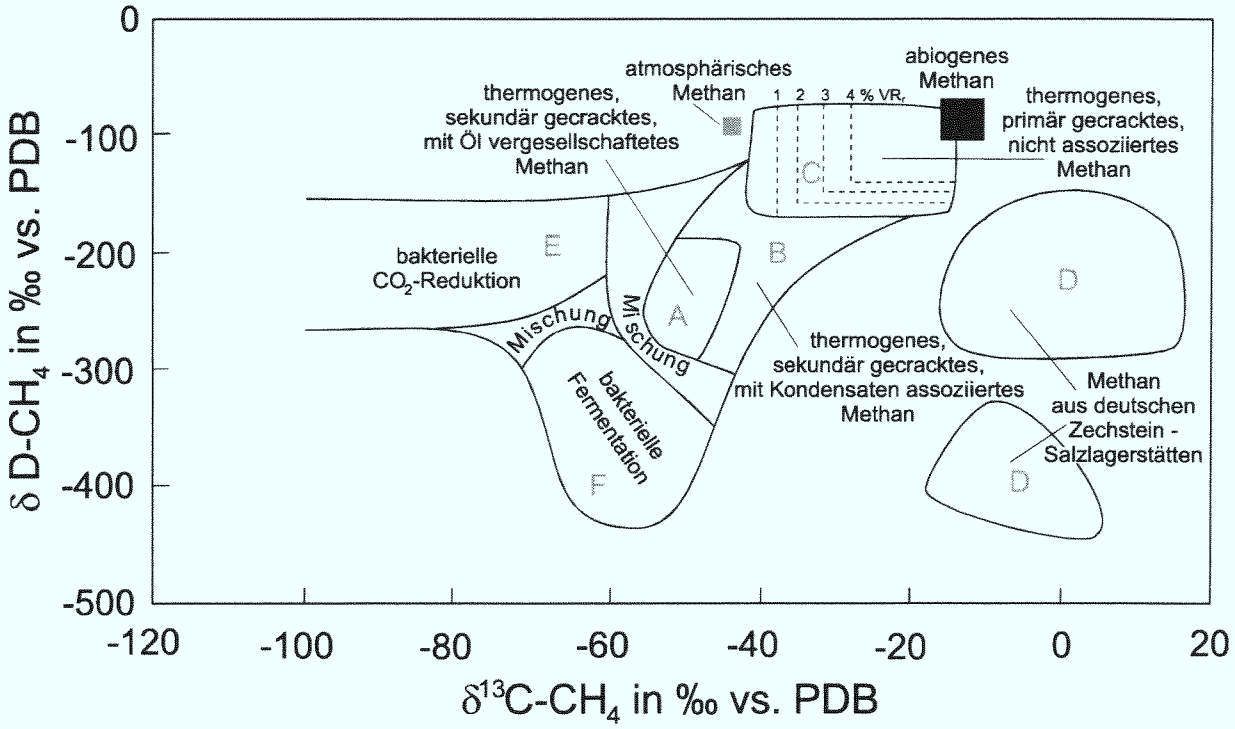


Abb. 4.3: Gliederung von natürlich gebildetem Methan nach seiner Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopie, verändert nach SCHOELL (1980, 1983), WHITICAR et al. (1986), GERLING et al. (1988) und BURKE (1993).

4.3.3 Isotopieeffekte allgemein

Die verschiedenen Atommassen der Isotope führen zu unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Atome bzw. Moleküle. So differieren Isotopomere (Moleküle gleicher Summenformel, aber verschiedener Isotopenzusammensetzung) in ihrer Dichte, den Schmelz- und Siedepunkten und der Viskosität (HOEFS 1997). Ihr ungleiches Verhalten führt zu Fraktionierungen, „Isotopieeffekt" genannt.

Generell sind zwei Arten von Isotopieeffekten zu unterscheiden, Isotopenaustauschreaktionen im Gleichgewicht und im Ungleichgewicht. Der erste Fall, eine Neuverteilung der Isotope im chemischen Gleichgewicht, kann beschrieben werden mit der Gleichung:

$$x\ {}^{n}A + y\ {}^{m}B = x\ {}^{m}A + y\ {}^{n}B. \qquad \text{Gleichung 4.8}$$

Wie die Indizes n und m anzeigen, tauschen die Atome/Moleküle A und B während der Gleichgewichtsreaktion ein leichtes gegen ein schweres Isotop aus und umgekehrt. Die Gleichgewichtskonstante K ist bei dem Austausch eines Isotopes auszudrücken als molares Verhältnis der Isotopomere vor und nach dem Austausch.

$$K = \left({}^{n}A/{}^{m}A\right)^{x} / \left({}^{m}B/{}^{n}B\right)^{y} \qquad \text{Gleichung 4.9}$$

Bei Reaktionen im Ungleichgewicht kann es ebenfalls zu Isotopenfraktionierungen kommen. Im Gegensatz zu Isotopenaustauschprozessen im Gleichgewicht kommt es bei diesen kinetischen Reaktionen zu irreversiblen Stoffumsätzen. Neue Moleküle (Produkte) entstehen aus einer oder mehreren Ausgangssubstanzen (Edukte) nach der Überwindung eines energiereichen Übergangszustandes (ATKINS 1996). Die Bewältigung dieser Energiebarriere durch Zufuhr von Energie, der sogenannten Aktivierungsenergie E_a, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Abb. 4.4).

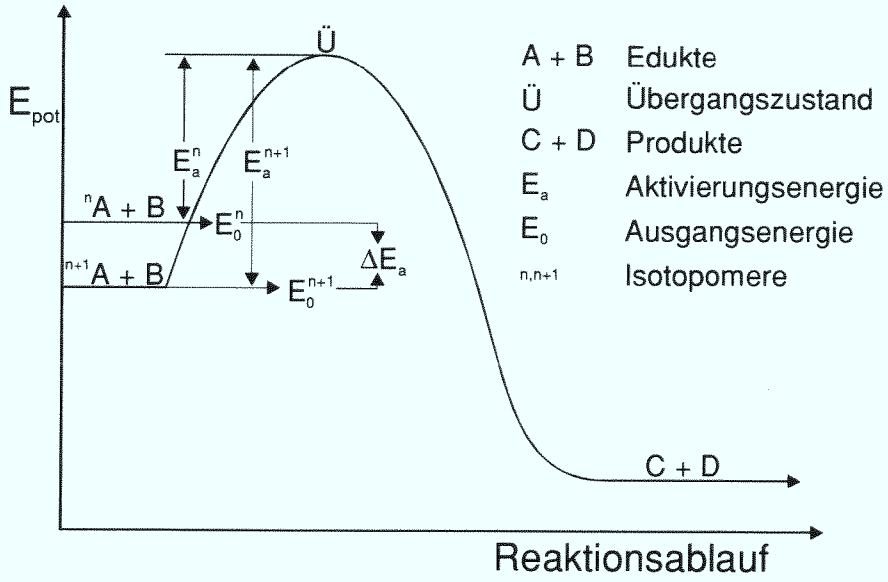


Abb. 4.4: Reaktionsprofil einer chemischen Reaktion unter Beteiligung verschiedener Isotope.

Einem schwereren Isotop ^{n+1}A muß eine höhere Aktivierungsenergie zugeführt werden als einem leichteren Isotop ^{n}A (BIGELEISEN & MAYER 1947). Folglich wird das leichtere Isotop schneller umgesetzt, und die Produkte unterscheiden sich in ihrer jeweiligen Isotopenzusammensetzung von den Edukten. Dieses äußert sich in einer Isotopenfraktionierung, für deren Ausmaß zwei Geschwindigkeitskonstanten ausschlaggebend sind, die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion der Edukte zum Übergangszustand Ü und die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Überführung von Ü in die Reaktionsprodukte.

$$A + B \xleftrightarrow{k_1} [\ddot{U}] \xleftrightarrow{k_2} C + D \qquad \text{Gleichung 4.10}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k der Gesamtreaktion resultiert aus dem Produkt der beiden Teilkonstanten.

$$k = k_1 \cdot k_2 \qquad \text{Gleichung 4.11}$$

Da unterschiedliche Isotope eines Elementes verschiedene Aktivierungsenergien besitzen, unterscheiden sie sich auch in ihren Geschwindigkeitskonstanten.

$$^{n}A + B \longrightarrow [\ddot{U}_n] \longrightarrow {}^{n}C + D \qquad (k_n) \qquad \text{Gleichung 4.12}$$

$$^{n+1}A + B \longrightarrow [\ddot{U}_{n+1}] \longrightarrow {}^{n+1}C + D \qquad (k_{n+1}) \qquad \text{Gleichung 4.13}$$

Der kinetische Isotopeneffekt (KIE) läßt sich ausdrücken als Quotient der Geschwindigkeitskonstanten der Einzelreaktionen. Damit ist er ein Maß für den Umfang der Isotopenfraktionierung. Seine Kenntnis kann Auskunft geben über Details in Reaktionsabläufen. Die theoretischen Grundlagen werden diskutiert bei BIGELEISEN & WOLFSBERG (1958).

$$KIE = \frac{k_n}{k_{n+1}} \qquad \text{Gleichung 4.14}$$

Häufig wird die Verschiebung der Isotopenzusammensetzung ausgedrückt mit dem Fraktionierungsfaktor α, dem Quotienten aus dem Isotopenverhältnis des Eduktes, des organischen Ausgangsmaterials OM, zum Isotopenverhältnis des Produktes, hier einem gasförmigen Kohlenwasserstoff KW_g.

$$\alpha = \frac{\delta OM + 1000}{\delta KW_g + 1000} \qquad \text{Gleichung 4.15}$$

Ist die isotopische Zusammensetzung des Produktes nicht bekannt, kann eine Fraktionierung nach einem Ansatz von RAYLEIGH (1897) auch aus dem Quotienten der Isotopenverhältnisse der Restsubstanz R_t zur Zeit t und des Eduktes R_0 bestimmt werden.

$$\frac{R_t}{R_0} = F^{(\alpha-1)} \qquad \text{Gleichung 4.16}$$

F ist der Anteil der verbliebenen Restsubstanz (z. B. Rest-Methan in einer Einschlußkammer; Kap. 8.2.2.2) und α der oben beschriebene Fraktionierungsfaktor. Eine Auflösung der Gleichung nach α ergibt:

$$\alpha = \left[\frac{\ln\left(\frac{\delta^{13}C_t + 1000}{\delta^{13}C_0 + 1000}\right)}{\ln\left(\frac{c(C_t)}{c(C_0)}\right)} + 1 \right] \qquad \text{Gleichung 4.17}$$

Einschränkend muß hier Erwähnung finden, daß der RAYLEIGH-Ansatz von einem mit der Zeit konstanten Fraktionierungsfaktor α ausgeht, eine Bedingung, die auf ihre Erfüllung nicht zu überprüfen ist. Da die Geschwindigkeitskonstanten der an einer Stoffumsetzung beteiligten Einzelreaktionen häufig nicht bekannt sind, ist der KIE auch zu berechnen als Kehrwert von α (TYLER et al. 1994a).

4.3.4 Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen

In der Literatur werden zahlreiche Gründe für das Auftreten von Isotopieeffekten vermutet bzw. bewiesen. Die Entstehung von Isotopenfraktionierungen ist allgemein bei Prozessen zu suchen, welche die Isotopenverteilung verändern können, so etwa bei der Gasbildung, dem Gastransport und bei dem Gasabbau. ALEKSEYEV et al. (1972) trennen primäre Isotopieeffekte (Kap. 4.3.4.1) während der Kohlenwasserstoffbildung von sekundären Effekten (Kap. 4.3.4.2) bei der Migration. Dieser Gliederung wird hier gefolgt.

4.3.4.1 Primäre Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen

Primäre Isotopieeffekte umfassen Isotopenfraktionierungen bei Prozessen der thermogenen und bakteriellen Kohlenwasserstoffbildung. Diskutiert wird der Einfluß des Ausgangsmaterials, der Reife, des Bildungsmechanismusses, der Temperatur und des Druckes (BARTELL & ROSKOS 1966, STERN et al. 1968, STAHL 1977, WILLI 1983, BÉHAR & VANDENBROUCKE 1987, FABER 1987, BERNER 1989). Die letzten beiden Faktoren spielen auch bei sekundären Isotopieeffekten eine Rolle.

Isotopieffekte bei der thermogenen Kohlenwasserstoffbildung

Von zentraler Bedeutung für die isotopische Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffgasen ist die Isotopie des Ausgangsmaterials. Gasförmige Kohlenwasserstoffe aus Typ I- und II-Kerogen weisen im Reifeintervall 0,5 bis 2,5 VR_r eine gegenüber aus Typ III-Kerogen stammenden Gasen um 5 bis 15 ‰ leichtere Kohlenstoffisotopie auf (FABER 1987, MÜHLE 1991, 1992, 1994). Generell nimmt die Differenz in der Isotopie zwischen organischem Ausgangsmaterial und gebildetem Gas mit zunehmender Atommasse der Gaskomponente ab. Die Bildung des leichtesten Kohlenwasserstoffs, Methan, weist folglich den größten Isotopieeffekt auf (Abb. 4.5).

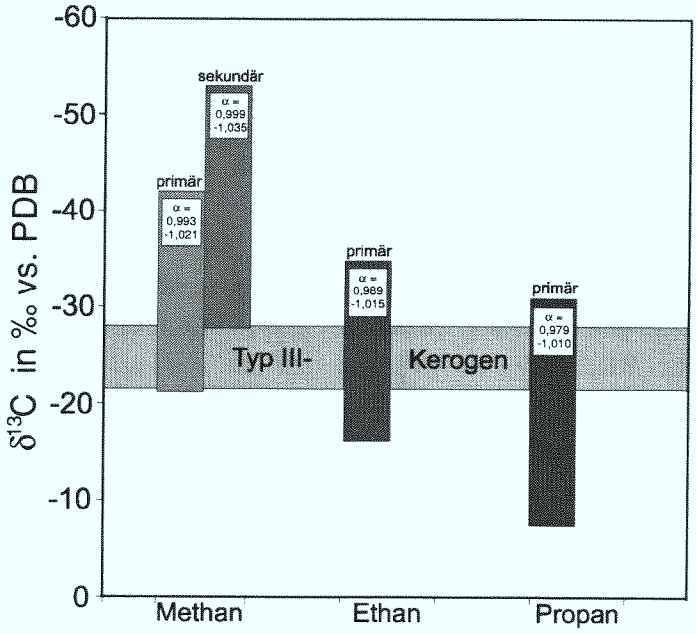


Abb. 4.5: Isotopische Zusammensetzung einiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus Typ III-Kerogen in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl und dem thermogenen Bildungsprozeß (primäres/sekundäres Cracken), zusammengestellt aus FABER (1987), PING et al. (1988) und CARPENTIER et al. (1996). Angegeben ist die Bandbreite des Fraktionierungsfaktors α für jedes Produkt.

Bei der thermogenen Gasbildung haben der Abspaltungsort am organischen Molekül und Bildungsmechanismen wie das primäre und sekundäre Cracken wesentlichen Einfluß auf die Isotopie. Typ III-Kerogen hat eine typische stabile Kohlenstoffisotopie von -22 bis -28 ‰ (CRAIG 1953, COLOMBO et al. 1968a). Daraus durch primäres Cracken gebildetes Methan hat bei einer Reife des Ausgangsmaterials von 0,5 % VR_r eine isotopische Zusammensetzung von -32 bis -40 ‰. Diese Werte steigen kontinuierlich bis zu Methan-Isotopendaten von -23 bis -26 ‰ bei einer Reife der Ausgangssubstanz von 2,5 % VR_r (STAHL 1977, FABER 1987). Ethan verändert seine Isotopie im gleichen Reifeintervall von -25 auf -17 ‰ (BERNER 1989). Entsteht Methan durch sekundäres Cracken

aus Erdöl, so ist es weiter an ^{13}C verarmt (WILLI 1983). CARPENTIER et al. (1996) sehen hier einen Effekt von -1 bis -3 ‰, während SCHOELL (1980) und WHITICAR (1990, 1993) für das Methan eine Bandbreite dieses Verarmungseffektes von 0 bis zu -15 ‰ zulassen.

Die Unterschiede in der isotopischen Zusammensetzung von Methan, Ethan und Propan können prinzipiell zwei möglichen Ursachen zugeschrieben werden. Erstens kann bereits die Kohlenstoffisotopie im organischen Ausgangsmaterial nicht-statistisch verteilt gewesen sein, zweitens ist es nicht auszuschließen, daß im Zuge der Inkohlung die von TISSOT & WELTE (1984) beschriebenen Umstrukturierungen in den organischen Molekülen eine nicht-statistische Isotopenverteilung initiiert oder verstärkt haben. ROSSMANN et al. (1991) haben an rezenten Gefäßpflanzen gezeigt, daß innerhalb von Glukosemolekülen verschiedene Kohlenstoffpositionen sich um bis zu 10 ‰ in ihren $\delta^{13}C$-Werten unterscheiden. Damit ist eine ungleichmäßige, nicht-statistische Verteilung der Kohlenstoffisotope im Pflanzenmaterial bewiesen, nach ROSSMANN et al. (1991) mit einem Trend von ^{13}C-reichen Zonen im Molekülinneren hin zu isotopisch leichteren Bereichen am Molekülaußenrand. BÉHAR & VANDENBROUCKE (1987) gehen in einem vereinfachten Modell davon aus, daß bei der thermalen Degradation von Typ I/II-Kerogen Alkane durch Abspaltung von Alkyl-Gruppen aus dem organischen Material entstehen. Unter der Voraussetzung der Übertragbarkeit dieses Modells auf Typ III-Kerogen und unter Einbeziehung der Beobachtungen von ROSSMANN et al. (1991) ist zu vermuten, daß mit länger werdender Alkyl-Kette an einem organischen Molekül die dem Molekülzentrum nächsten Kohlenstoffatome dieser Kette ^{13}C-reicher werden. Dieses Modell kann den mit steigender Kohlenstoffzahl zunehmenden ^{13}C-Anteil der Alkane erklären (CHUNG et al. 1988). Zu seiner Verifizierung wären jedoch ähnlich den von ROSSMANN et al. (1991) durchgeführten Untersuchungen Analysen der Isotopenverhältnisse einzelner struktureller Kohlenstoffpositionen in fossilem organischen Material erforderlich.

Eine Temperaturänderung wirkt sehr verschieden auf die Eigenbewegung von Isotopomeren, da sich diese in ihrer Molekülmasse unterscheiden. So überrascht nicht die starke Temperaturabhängigkeit der Isotopieeffekte sowohl bei Reaktionen im Gleichgewicht als auch im Ungleichgewicht. Steigende Temperaturen verkleinern die Differenz in der BROWN'schen Molekularbewegung der Isotopomere (HABERLANDT 1991). Folglich verringert sich der Umfang von Isotopenfraktionierungen mit steigender Temperatur (STERN et al. 1968).

Druckänderungen können bei Isotopomeren zu Fraktionierungen führen, da sie unterschiedliche Dichten besitzen. Beim Wassermolekül kann die Differenz bis zu 11 % ausmachen (HOEFS 1997). Isotopisch leichtere Kohlenwasserstoffe nehmen nach BARTELL & ROSKOS (1966) größere Volumina ein, so daß sie bei einer Erhöhung des Gesamtdruckgefälles in einem System schneller migrieren als ihre isotopisch schwereren Analoga. Während CLAYTON et al. (1975) diesen Effekt des Druckes für gering erachten, beschreiben GARLICK et al. (1971) in Hochdruck-Eklogiten (19 kbar) für das $^{18}O/^{16}O$-Verhältnis in Silikaten einen Druck-Isotopieeffekt von 5 ‰ ($\alpha = 0{,}995$).

Isotopieffekte bei der bakteriellen Kohlenwasserstoffbildung

Die typischen Isotopensignaturen für die beiden bakteriellen Methanbildungsprozesse der CO_2-Reduktion und der Acetatfermentation sind bereits im Kapitel 4.3.2 erläutert worden. Hier werden Isotopieeffekte vorgestellt, die durch variable Bildungsbedingungen auftreten.

Die einzelnen Prozesse der bakteriellen Methangenese können zu isotopisch deutlich verschiedenem Methan führen. Während bei der Acetatfermentation nach BURKE (1993) eine ^{13}C-Abreicherung des Eduktes der einzige Prozeß ist, der die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung des Produktes Methan beeinflußt, haben bei der CO_2-Reduktion eine Veränderung der Wasserstoff-Konzentration, ein Wechsel der beteiligten Bakterienarten und Schwankungen in den Zersetzungsraten des organischen Materials isotopieverändernde Wirkung.

Nach BURKE (1993) ist im Laborversuch generiertes Methan um bis zu 150 ‰ an D gegenüber natürlich gebildetem Methan verarmt. Der Grund liegt in der im Labor um bis zu fünf Größenordnungen höheren Wasserstoffkonzentration (gelöst in Wasser) im Vergleich zur Natur. Dies gestattet den methanogenen Bakterien, selektiv das leichtere Proton gegenüber Deuterium umzusetzen. So haben BALABANE et al. (1987) im Labor mit Wasserstoffmengen von 1 mMol/l gearbeitet, während in marinen Flachwassersedimenten die Wasserstoffkonzentrationen bei 10 bis 100 nMol/l liegen (CONRAD 1989). In Wiederkäuermägen wird ebenfalls ein recht leichtes Methan produziert. SMOLENSKI & ROBINSON (1988) wiesen in Mägen domestizierter Kühe an Wasserstoff 1 bis 8 µMol/l nach. Die methangenerierende Bakterienart ist ebenfalls von Bedeutung. Das von DANIELS et al. (1980) verwendete *Methanobacterium thermoautotrophicum* produziert etwas Deuterium-reicheres Methan als das von BALABANE et al. (1987) eingesetzte *Methanobacterium formicicum*. Daneben steigt mit der organischen Zersetzungsrate, zu messen etwa am Eutrophierungsgrad eines Gewässers, die Konzentration im Wasser dissoziierten Wasserstoffs, wie GOODWIN et al. (1988), CONRAD (1989) und PAUSS et al. (1990) belegen. Dies führt nach BURKE (1993) zu einer verstärkten Verarmung des Methans an Deuterium (Abb. 4.6).

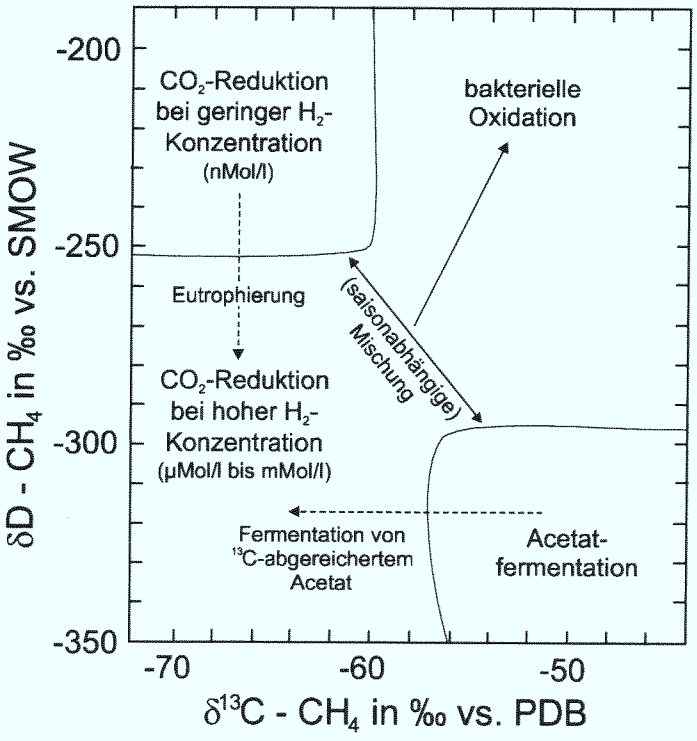


Abb. 4.6: Abhängigkeit der stabil-isotopischen Zusammensetzung bakteriellen Methans in marinen und Süßwasser-Sedimenten, nach BALABANE et al. (1987), CONRAD (1989) und BURKE (1993).

4.3.4.2 Sekundäre Isotopieeffekte in Kohlenwasserstoffen

Zu sekundären Isotopieeffekten kommt es in physiko- und biochemischen Prozessen, sowie bei der Mischung isotopisch verschiedener Gase. Zur ersten Gruppe zählen die Ad- und Desorption, Diffusion und Advektion, Lösung und Entgasung, Phasenübergänge und die bakterielle Oxidation. Mit Ausnahme der Gasmischung beruhen die sekundären Isotopieeffekte auf massenbedingten Fraktionierungen.

Physiko- und biochemische Prozesse

Die physikalische Anlagerung von Isotopomeren an eine Oberfläche (Adsorption) erfolgt in vielen Fällen für Moleküle mit schweren Isotopen schneller als für solche mit leichten. Dieses findet seine Ursache in der BROWN'schen Molekularbewegung, einem quantenstatistischen Effekt, und gilt etwa für $^{3}He/^{4}He$ (YARIS & SAMS 1962) sowie $^{16}O/^{18}O$ (GUNTER & GLEASON 1971). Dieser Prozeß kann überlagert werden von einem quantenmechanischen Effekt, der Dispersionswechselwirkung. Ungleiche Ladungsverteilungen in einem Molekül induzieren einen momentanen Dipol in einem Nachbarmolekül, wobei das Ausmaß des Effektes wesentlich von dem Abstand der Moleküle abhängt. YARIS & SAMS (1962) kommen aufgrund theoretischer Überlegungen zu dem Schluß, daß der quantenmechanische gegenüber dem quantenstatistischen Effekt bei dem Isotopenpaar $^{1}H/D$ überwiegt. GUNTER & GLEASON (1971) zeigen im Rahmen von Adsorptionsversuchen an verschiedenen gaschromatographischen Säulen gleiches für die Isotope $^{12}C/^{13}C$. Eine freie Phase gasförmiger Kohlenwasserstoffe wird beim Durchströmen einer Gaschromatographiesäule an den Isotopen D und ^{13}C angereichert. Diese Ergebnisse werden von ALEKSEYEV et al. (1972) und WINGERNING (1975) an natürlichen Adsorbenzien, Steinkohlen, für die Isotope $^{12}C/^{13}C$ **nicht** bestätigt. WINGERNING (1975) hat adsorbiertes Methan vollständig von Steinkohlen aus dem Ruhrkarbon desorbieren lassen. Bei der Desorption der letzten 10 bis 20 % des Methans schlägt der negative Isotopietrend in sein Gegenteil um, da das fest adsorbierte $^{13}CH_4$ nun ebenfalls desorbiert. Diese Trendumkehr wird mit zunehmender Reife von der Gaskohle ($\Delta\delta^{13}C$ = 17‰) zum Anthrazit ($\Delta\delta^{13}C$ = 30‰) noch forciert. Von Steinkohlen desorbieren Isotopomere der Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Masse langsamer.

Treibende Kraft für den Transport einer Gasphase sind Druckdifferenzen. Der Gasfluß erfolgt entweder diffusiv auf der Grundlage von Partialdruckunterschieden oder advektiv bei einem Gefälle im Gesamt-Gasdruck. ALEKSEYEV et al. (1972) vermuten, daß der diffusive Transport von ^{12}C schneller als der von ^{13}C erfolgt. SCHLÖMER (1998) bestätigt diese Vermutung durch Diffusionsexperimente an Tonsteinen. Methan zeigt dort einen diffusiven Isotopieeffekt von IE_D = -1,56 bis -2,77 ‰, während dieser Effekt beim Ethan aufgrund der geringeren Massenunterschiede der Isotopomere etwas reduziert ist, auf IE_D = -0,84 bis -1,62 ‰. Ein advektiver Gasfluß hingegen erlaubt keine Massendifferenzierungen und führt zu keiner Isotopenfraktionierung. Dieses berichten ALEKSEYEV et al. (1972) aus dem Donbass-Becken, und es kann durch eigene Ergebnisse (Kap. 8.3.2, Tab. 8.6) aus dem Ruhrbecken unterstützt werden.

Die Löslichkeit von Methan in Wasser führt nach GALIMOV (1967) zu einer Anreicherung des leichteren Isotopomeres in der wässrigen Phase, da Moleküle mit dem Isotop ^{12}C wasserlöslicher als solche mit ^{13}C seien. Während FUEX (1980) in diesem Prozeß den Hauptgrund für Isotopenfraktionierungen bei der Migration gasförmiger Kohlenwasserstoffe sieht, können COLOMBO et al. (1966) keinen an die Wasserlöslichkeit gebundenen Isotopieeffekt ausmachen.

Die Lithologie des Gasmuttergesteins bzw. des durchwanderten Gesteins kann indirekt auf die isotopische Zusammensetzung von Gasen Einfluß ausüben, da einige Gesteinstypen eine Anzahl der bereits aufgeführten Fraktionierungsprozesse steuern. Minerale mit großer Oberfläche wie Tone oder auch organisches Material können adsorptiv wirken (SCHLÖMER & KROOSS 1997). Geringpermeable Gesteine erhöhen den Lagerstättendruck, reduzieren die Gastransportraten und begünstigen eine fraktionierend wirkende diffusive Migration gegenüber dem advektiven Fluß. Damit können etwa in klastisch-terrestrischen Sedimentabfolgen Isotopieeffekte in Tonsteinen und Kohlen eher auftreten als in Silt-, Sandsteinen und Konglomeraten.

Zwei bedeutende methanabbauende Prozesse sind zu nennen, welche beide zu einer Anreicherung von $^{13}CH_4$ in der Restluft führen – die photochemische Reaktion mit OH-Radikalen in der Atmosphäre und die bakterielle Methanoxidation im ungesättigten Boden. So berichten DAVIDSON et al. (1987) von einem kinetischen Isotopieeffekt von KIE = 1,010 für den Abbau von Methan durch OH-Radikale. LEBEDEV et al. (1969) und ZYAKUN et al. (1979) haben den Einfluß der bakteriellen Oxidation auf die Methanisotopie erwähnt. COLEMAN et al. (1981) identifizieren in drei Laborexperimenten einen kinetischen Isotopieeffekt des bakteriellen Methankonsums von KIE = 1,013 bis 1,025 und belegen eine noch deutlichere Anreicherung des schwereren Isotops im Rest-Methan beim Wasserstoff, mit KIE = 1,103 bis 1,325. KING et al. (1989) haben zwei Einschlußkammerversuche in der Tundra von Alaska durchgeführt. Sie erhalten Ergebnisse von KIE = 1,016 und 1,027. Jedoch haben sie für ihre Berechnungen nicht die tatsächliche Anfangskonzentration von Methan bestimmt, sondern einen Durchschnittswert von 1,78 ppm zugrunde gelegt. TYLER et al. (1994a) messen in einem Wald in New Hampshire in sechs Versuchen kinetische Isotopieeffekte von KIE = 1,017 bis 1,029, im Labor messen sie in zwölf Experimenten KIEs von 1,012 bis 1,018. Eigene Daten werden im Kap. 8.4.1.3 diskutiert.

Mischungseffekte

Eine Mischung von Kohlenwasserstoffgasen unterschiedlicher Isotopie kann primäre und sekundäre Isotopieeffekte in einzelnen Komponenten verwischen. Sie ist gebunden an Migrationsprozesse. Verschiedene Ansätze sind entwickelt worden, die konzentrative und isotopische Zusammensetzung der Einzelbestandteile aus einem Gasgemisch zu rekonstruieren. Mischungen von thermogenem mit bakteriellem Kohlenwasserstoffgas lassen sich in einer von BERNARD (1978) vorgeschlagenen Auftragung des $\delta^{13}C$-Wertes von Methan über das Konzentrationsverhältnis von Methan zu Ethan und Propan interpretieren. WHITICAR (1990) und FABER et al. (1993) nutzen die Wasserstoff- und Kohlenstoff-Isotopie dieser Gastypen zu ihrer Trennung. Anhand der von STAHL (1977) und FABER (1987) aufgestellten empirischen Reifeabhängigkeiten der $\delta^{13}C$-Werte von Methan, Ethan und Propan entwickeln BERNER & FABER (1988) Mischungsnetze zwischen diesen Typkurven. Mit dieser Methode ermitteln sie nicht nur die Mischungsverhältnisse verschiedener Primärgase, sondern bestimmen auch den Reifebereich möglicher Muttergesteine der thermogenen Einzelkomponenten. Allerdings sind Einschränkungen zu berücksichtigen. Während das Modell von BERNARD (1978) Isotopieeffekte im Zusammenhang mit der Gasmischung (CRAMER et al. 1999) und der bakteriellen Oxidation durchaus sichtbar machen kann, ist das Modell von BERNER & FABER (1988) nur bei einem Fehlen von Isotopieeffekten nach der Gasbildung einsetzbar. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, kann das letztgenannte Modell eventuell zu falschen Schlußfolgerungen führen. Wie unterschiedlich die Interpretationen gleicher Isotopiedaten bei verschiedenen Annahmen ausfallen können, zeigt das Beispiel Erdgas in Italien. Während COLOMBO et al. (1965) und COLOMBO et al. (1966) hier ^{13}C-armes Methan mit $\delta^{13}C$-Werten bis zu –75 ‰ als Folge von Migrationsfraktionierungen deuten, sehen

MATTAVELLI & NOVELLI (1988) diese Zahlen als den Beweis für die Zumischung von bis zu 82 % bakteriellem Methan zu Kohlenwasserstoffen aus thermogenen Quellen.

Einen sekundären Isotopieeffekt durch Mischung von bakteriellem Methan aus der CO_2-Reduktion und aus der Acetatfermentation beschreiben BURKE et al. (1988). Da sich beide Prozesse sowohl in ihrer Wasserstoff- als auch Kohlenstoffisotopie unterscheiden (Abb. 4.3), können sie das Methan auch in dieser Mischung nach seiner Herkunft trennen. BURKE et al. (1988) beobachten in marinen Flachwassersedimenten vor North Carolina eine Dominanz der Acetatfermentation in den Sommer- und Herbstmonaten, sowie ein Überwiegen der CO_2-Reduktion im Winter und Frühling (Abb. 4.6).

4.4 Kohlendioxid in der Geosphäre

Vorkommen

Kohlendioxid ist in der Sauerstoff-führenden Geosphäre sehr verbreitet. Es ist ein unpolares Molekül, bestehend aus einem Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatomen. Kohlendioxid ist nicht brennbar, hat unter Standardbedingungen (0 °C, 1013 hPa) mit 1,9768 g/l eine um 53 % größere Dichte als Luft und wird bei gleichem Druck und dem Unterschreiten des Sublimationspunktes von –78,48 °C in die feste Phase überführt. Mit steigendem Druck und fallender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser zu. Unter Atmosphärendruck lösen sich bei 20 °C 0,9 l CO_2 in einem Liter Wasser, bei 0 °C sind es 1,7 l CO_2. Steigt der Druck auf 25 bar, so gehen bei 20 °C 16,3 l CO_2 in Lösung (HOLLEMAN et al. 1995). Da die Temperaturen auf der Erde oberhalb –78 °C liegen, tritt Kohlendioxid in der Geosphäre nur gasförmig oder gelöst in Wasser auf. Es ist in Plutoniten, karbonatführenden Metamorphiten und kohlenstoffhaltigen Sedimenten zu finden. Kohlendioxid migriert in Gasform in der Erdkruste seinem Auftrieb folgend an die Erdoberfläche, oder es wird mit dem Grundwasser transportiert. Gelangt Kohlendioxid schließlich in die Atmosphäre, so absorbiert es UV-Licht mit den Wellenlängen 2 bis 3 µm, 4 bis 5 µm und 12 bis 15 µm (HOUGHTON et al. 1995). Damit nimmt es Einfluß auf den Wärmehaushalt der Atmosphäre und ist vermutlich das wichtigste unter den anthropogen erzeugten Treibhausgasen. Sehr verschiedene Prozesse bauen dieses photochemisch stabile Molekül ab. Die Assimilation der Pflanzen und die Lösung von Kohlendioxid im Ozeanwasser setzen einen Großteil des Kohlendioxids um. Die langfristige Fixierung in Böden und terrestrischen sowie marinen Sedimenten erfolgt über einige Jahrhunderte, so daß die Lebensdauer von Kohlendioxid in der Atmosphäre auf 50 bis 200 Jahre geschätzt wird (HOUGHTON et al. 1995).

Bildung

Das Kohlendioxid auf der Erde kann organischen oder anorganischen Ursprungs sein. Analog der Gliederung der Methangenesepfade werden diese beiden Wege der Kohlendioxidbildung hier biogen und abiogen genannt.

Abiogenes Kohlendioxid tritt in Plutoniten, Vulkaniten und Metamorphiten auf. Plutonite liefern dieses Gas aus Karbonatmineralien, aus Fluideinschlüssen und aus der Oxidation von Graphit und Carbiden. Die Kohlenstoffisotopie von Kohlendioxid aus Plutoniten liegt bei $\delta^{13}C$-Werten von +2,9 bis –18,2 ‰. Damit weicht sie deutlich von der Isotopie reduzierten Kohlenstoffs in karbonatfreien Plutoniten ab, welche bei –20 bis –28 ‰ liegt (FUEX & BAKER 1973). Mögliche Interpretationen sind

eine starke Isotopenfraktionierung (α = 0,969 bis 0,998) oder eine nachträgliche Infiltration gelöster Karbonate mit dem Grundwasser in den Pluton. Somit kann die Herkunft von Kohlendioxid in Plutoniten nicht in jedem Fall als sicher magmatisch belegt werden (FAURE 1986).

Fumarolen und abkühlende Lavaströme sind charakteristische Quellen für vulkanisches Kohlendioxid. In den Fumarolen zeigt das geothermale Kohlendioxid Kohlenstoff-Isotopiewerte von –2 bis –6 ‰. Es ist gegenüber dem mit ihm vergesellschafteten Methan deutlich an ^{13}C angereichert. In den geothermalen Quellen von Larderello (Toskana) hat Kohlendioxid eine Isotopie um –3,74 ‰, Methan zeigt Werte um –26,74 ‰ (FERRARA et al. 1963). Den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktor für beide Gase untersucht BOTTINGA (1969). Lavaströme zeichnen sich durch leichteres Kohlendioxid aus, mit $\delta^{13}C$-Werten von –14 bis –28‰ (FAURE 1986).

Die Metamorphose von Karbonaten ist die Hauptquelle für metamorph freigesetztes Kohlendioxid. Wie schon für Magmatite beschrieben, ist auch metamorph generiertes Kohlendioxid gegenüber seinem Muttergestein an ^{13}C angereichert ($\alpha < 1$), so daß in kontaktmetamorphen Gesteinen wie den Kalksilikaten die Kontaktaureole einer Intrusion anhand von $\delta^{13}C$-Daten kartiert werden kann (DEINES & GOLD 1969, SHIEH & TAYLOR 1969). Mit dem Annähern an den Magmenkörper erfolgt eine ^{13}C-Verarmung in den Metakarbonaten. Ihre Isotopie liegt zwischen 0 und –10 ‰ (DAI et al. 1996).

Sedimente können Kohlendioxid sowohl aus biogenen als auch abiogenen Quellen enthalten. Abiogen kann dieses Gas in Sulfat- und Kohlenwasserstoff-führenden Ablagerungen entstehen, wenn diese Temperaturen über 140 °C erfahren. Die dann einsetzende thermochemische Sulfatreduktion (TSR) liefert Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid, letzteres mit $\delta^{13}C$-Werten von –5 bis –15 ‰ (WORDEN et al. 1995). Sedimentäre Karbonate haben einen weitgehend biogenen Ursprung, neben dem Auftreten von Bioklasten in Karbonaten zu belegen an der identischen Kohlenstoffisotopie von Karbonatgestein und darin enthaltenen Resten schalentragender Mollusken. Beide zeigen nach KEITH et al. (1964) und KEITH & WEBER (1964) eine Bandbreite von +4,2 bis –1,7 ‰. Die biogene Herkunft organischen Materials steht außer Diskussion. Da die biogen entstandenen Karbonate und organischen Substanzen knapp 100 % des Kohlenstoffs der Erdkruste ($128{,}4 * 10^6$ Gt) enthalten (WALKER 1993), ist von einer fast ausschließlich biogenen Herkunft des aus Sedimenten stammenden Kohlendioxids auszugehen.

4.5 Biogenes Kohlendioxid

Die Freisetzung von biogenem Kohlendioxid aus Sedimentgesteinen und der auflagernden Pedosphäre erfolgt durch Degradation organischen Materials. Auf drei natürlichen Wegen kann dieses Gas auftreten, entweder bakteriell gebildet im Metabolismus von Einzellern (Kap. 4.5.2), respiratorisch als Stoffwechselprodukt aerob lebender Organismen (Mehrzeller, Kap. 4.5.3), oder thermogen als Folge eines kinetisch kontrollierten Prozesses in Sedimentbecken (Kap. 4.5.4). Jährlich setzen Mehrzeller an Land 183 Gt CO_2 frei, 220 Gt CO_2 werden terrestrisch von Bakterien produziert. Aus den Ozeanen emittieren Ein- und Mehrzeller 374 Gt CO_2/a. Im gleichen Zeitraum werden marin 385 Gt CO_2 photosynthetisch gebunden, an Land sind es 403 Gt CO_2. Die anthropogene Energienutzung führt zu außerordentlichen Kohlendioxidemissionen von 3,7 Gt CO_2/a aus der Biomassenverbrennung und von 18 Gt CO_2/a aus der Nutzung fossiler Energieträger (umgerechnet aus KILLOPS & KILLOPS 1993).

4.5.1 Phytogene Quelle biogenen Kohlendioxids

Wesentliche Quelle biogenen Kohlendioxids ist die Zersetzung überwiegend pflanzlichen organischen Materials. Da die Photosyntheseprozesse zur Bildung dieses Materials entscheidend sind für die Kohlenstoffisotopie des später emittierten Kohlendioxids, sind ihre Grundlagen hier kurz erläutert.

Autotrophe Organismen sind durch die Nutzung von Lichtenergie zur Durchführung einer endothermen Synthese in der Lage, der enzymatischen Fixierung von atmosphärischem Kohlendioxid in der Form von Kohlenhydraten. In höheren Pflanzen befinden sich im Schwamm- und Palisadengewebe der Blätter Organellen, die Chloroplasten, in denen die Farbstoffe Chlorophyll a und b die Synthese von Einfachzuckern katalysieren. Nach BEYER & WALTER (1988) hat die Bildung von Glucose folgende Stöchiometrie:

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{h\upsilon} C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \quad \Delta G^0 = +2830kJ/mol \qquad \text{Gleichung 4.18}$$

Die Kohlendioxidfixierung (Carboxylierung) kann über zwei Enzyme erfolgen, die Ribulose-1,5-Biphosphat Carboxylase/Oxygenase (RUBISCO) und die Phosphoenolpyruvat Carboxylase (PEPC). Der größte Teil der Pflanzen in den gemäßigten Klimazonen setzt nur das Enzym RUBISCO ein. Die Carboxylierung erfolgt über den Calvin-Benson-Zyklus. Da die erste intermediäre Komponente dieses Reaktionsweges aus drei Kohlenstoffatomen besteht, werden diese Pflanzen unter dem Begriff „C3-Pflanzen" zusammengefaßt (BASSHAM 1971). Vor allem in den Tropen und Subtropen treten Pflanzen auf, bei denen das Enzym PEPC die Kohlendioxidfixierung übernimmt und dem Enzym RUBISCO vorgeschaltet ist. In diesem auch Hatch-Slack-Zyklus genannten Reaktionsweg enthält das erste Zwischenprodukt vier Kohlenstoffatome, daher werden diese Pflanzen als „C4-Pflanzen" bezeichnet (TROUGHTON et al. 1971, SMITH & BROWN 1973). Eine dritte Carboxylierungsvariante wird von Kakteen, Halophyten und Crassulaceen eingeschlagen. Sie nutzen zeitlich versetzt beide Enzyme, PEPC in der Nacht und RUBISCO am Tage. Da an diesem Stoffwechsel zahlreiche organische Säuren beteiligt sind, werden sie „CAM-Pflanzen" (Crassulacean Acid Metabolism) genannt (GRIFFITHS 1988, BORLAND 1996).

4.5.2 Bakterielles Kohlendioxid

An organischem Material, welches sich auf oder in einem Boden befindet, ist mit der Zeit eine deutliche Massenabnahme zu beobachten. ALLISON & MURPHY (1962) belegen an amerikanischen Eichen, daß innerhalb Jahresfrist 24,9 bis 38,1 % des Holzes in einem sandigen Lehm in Kohlendioxid und Wasser überführt werden. FOGEL & CROMACK (1977) beschreiben das C/N-Verhältnis im organischen Material als sicheres Maß für den Fortgang der Mineralisation. Ein C/N-Verhältnis von 150 bis 160 im Holz sinkt innerhalb einiger Jahre auf Werte zwischen 10 und 15.

Grund für diese Veränderung ist der mikrobielle Abbau organischen Materials, der in seiner Geschwindigkeit von der Bakteriendichte, der Zusammensetzung des organischen Materials, von den mineralischen Bodenkomponenten, von der Bodenfeuchte, der Temperatur und der Bodenpermeabilität abhängt (TATE 1987). Der bakterielle Abbau zu Kohlendioxid beginnt mit der Glukose, die innerhalb von 14 Tagen zu 60 bis 80 % abgebaut ist, gefolgt etwa von Polysacchariden, welche diesen Mineralisationsumfang nach 84 Tagen erreichen (CHESHIRE et al. 1969). Am Abbau der Zellulose beteiligt sind die Enzyme Invertase, Xylanase, Cellulase und Amylase, deren Aktivität in den oberen 5 cm des Bodens bis zu einem Faktor 5 größer ist als in tieferen Bodenschichten (DUXBURY & TATE 1981). TATE (1987) fand Aminosäuren in Lehmböden nach 84 Tagen zu 68 bis 99 % mineralisiert. Wesentlich widerstandsfähiger ist das Lignin, welches je nach Zusammensetzung eine im Vergleich zur Zellulose 4- bis 10-fache Verweildauer im Boden aufweist (CRAWFORD et al. 1977). Die am Ligninabbau beteiligten Enzyme Polyphenoloxidase und Peroxidase stammen nicht nur aus Bakterien, sondern auch aus Bodenpilzen (ANDER & ERIKSSON 1976).

Die starke Temperaturabhängigkeit der bakteriellen Aktivität im Boden zeigt sich an einem ausgeprägten Tages- und Jahresgang der Kohlendioxidemissionen aus Böden, der sogenannten Bodenatmung (vgl. Kap. 8.1.2). So mißt RICHTER (1986) über einem mitteleuropäischen Podsol im Juni ein Emissionsminimum von 4,32 g CO_2/(m²*d) kurz vor Sonnenaufgang, während bei mittäglicher Hitze die Ausgasung auf 14,16 g CO_2/(m²*d) ansteigt. Der Jahresgang zeigt darüber hinaus noch eine Variation mit der Bodenart. Während schnell zu erwärmende Sandböden ihr Emissionsmaximum im Mai erreichen und dieses bedingt durch sommerliche Austrocknung schnell wieder absinkt, verschiebt sich das Emissionsmaximum mit abnehmender Korngröße und damit träger werdender Bodenerwärmung bis in den August in Lehmböden.

Neben der Bildung durch Oxidation organischer Feststoffe kann bakterielles Kohlendioxid auch entstehen durch mikrobielle Umsetzung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch methylotrophe Bakterien. Manche dieser Organismen leben fakultativ, andere obligat methylotroph. Erstere Gruppe ist in praktisch allen aeroben Böden verbreitet. FOSTER (1962) listet 30 fakultativ methylotrophe Gattungen mit insgesamt 70 Arten auf, darunter die Gattungen *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus* und *Pseudomonas*. Einzelne Arten sind zur Oxidation von Alkanen mit bis zu 16 Kohlenstoffatomen befähigt (FOSTER 1962). Eine Gruppe der obligat methylotrophen Mikroben, die methanotrophen Bakterien, oxidieren ausschließlich Alkane zu Kohlendioxid. Hierzu zählen die Gattungen *Methylobacter*, *Methylomonas*, *Methylococcus* und *Methylosinus* (GREEN 1993). Der Energiegewinn für den Stoffwechsel ist deutlich und beträgt für die Umsetzung von Methan nach BEYER & WALTER (1988):

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta G^0 = -803kJ / mol \qquad \text{Gleichung 4.19}$$

4.5.3 Respiratorisches Kohlendioxid

Gut untersucht bei den höheren Pflanzen ist die Respiration der Bäume. Diese Decarboxylierungsreaktionen erfolgen auf zwei verschiedenen Wegen, der Dunkelatmung und der Photorespiration. Die Dunkelatmung läuft über die beiden Enzyme Isocitrat-Dehydrogenase und 2-Oxyglutarat-Dehydrogenase in den Mitochondrien. Wie bei rein heterotrophen Organismen werden auch hier in den Mitochondrien Kohlenhydrate mit Sauerstoff zu Kohlendioxid veratmet, bei gleichzeitiger Nutzung der freigesetzten Energie zum Aufbau des Energiespeichers Adenosintriphosphat (ATP). Die Photorespiration in den Chloroplasten führt zu einer CO_2-Abspaltung am Glycin und dient der Zuführung von C_2-Körpern in den Photosynthesestoffwechsel. Daher ist die Photorespiration auch nur bei Tageslicht zu beobachten (GILLON et al. 1998).

4.5.4 Thermogenes Kohlendioxid

Thermogenes Kohlendioxid entsteht durch Abspaltung von Carboxylgruppen aus organischem Material, hier betrachtet für Typ III-Kerogen. Dieser geochemische Prozeß beginnt bereits in der biochemischen Phase der Inkohlung, mit einem Maximum der Kohlendioxidentstehung bei 0,3 bis 0,7 % VR_r (HIGGS 1986). Die Haupt-Kohlendioxidbildung erfolgt vor und zeitgleich mit der Erdölgenese. Dieses Gas läßt den Lagerstättendruck steigen und kann zur Öffnung von Mikroklüften führen. Darin sehen KILLOPS et al. (1996) die Begründung für eine aus einigen Kohlen zu beobachtende Ölexpulsion. Das genaue Reifefenster der Kohlendioxidbildung aus Typ III-Kerogen wird von verschiedenen Autoren unterschiedlich angesiedelt. Während PATTEISKY (1950a,b) noch eine Kohlendioxidgenese bis zu einer Reife von 2,5 % VR_r vermutet, können JÜNTGEN & KLEIN (1975) auf der Grundlage von Pyrolyseversuchen ein Ende der Kohlendioxidabspaltung bei Erreichen einer Reife von 1,4 % VR_r (24 % FB) belegen. Zu gleichem Ergebnis kommt HIGGS (1986), beschreibt jedoch für ein Reifefenster (0,4 bis 4 % VR_r) regional ein quantitativ sehr unterschiedliches Bild. Während er in US-amerikanischen Karbonkohlen eine Kohlendioxidproduktion von bis zu 160 m^3/t C_{org} erwartet, schreibt er rheinischen Braunkohlen nur 75 m^3 CO_2/t C_{org} zu. Er sieht Unterschiede in den Molekülstrukturen und in dem COOH-Gehalt als Gründe für diese Diskrepanz. HENNESSY (1987) quantifiziert den Gehalt an funktionalen Gruppen in Kohlen verschiedener Reife. Er belegt auf chemisch-analytischem Wege das Ende der Kohlendioxidgenese in den Fettkohlen bei einer Reife um 1,4 % VR_r, da in diesem Stadium die Carboxylgruppen restlos umgesetzt sind.

4.6 Isotopie des biogenen Kohlendioxids

Die Kohlenstoffisotopie des biogenen Kohlendioxids ist nicht so aussagekräftig in Bezug auf Bildungsprozeß oder Degradationseinfluß wie die Kohlenstoffisotopie der Kohlenwasserstoffe, weil Kohlendioxid das Oxidationsprodukt einer Vielzahl organischer Substanzen ist, deren Isotopiesignale sich in diesem einen Gas mischen.

Hatten NIER & GULBRANSEN (1939) sowie MURPHEY & NIER (1941) ermittelt, daß pflanzliches organisches Material sich kohlenstoffisotopisch deutlich von Karbonaten unterscheidet, so stellten zahlreiche spätere Autoren (WICKMAN 1952, CRAIG 1953, HALL 1967) auch merkliche Isotopieunterschiede zwischen verschiedenen Pflanzen fest. BENDER (1968, 1971) konnte erstmals belegen, daß diese Unterschiede auf dem von den Pflanzen eingeschlagenen Photosyntheseweg beruhen: C3-, C4- und CAM-Pflanzen differieren isotopisch voneinander. Der Mechanismus der Carboxylierung bestimmt wesentlich die Kohlenstoffisotopie des pflanzlichen organischen Materials.

RUBISCO wirkt stark isotopiediskriminierend, nach CAEMMERER & EVANS (1991) und O'LEARY et al. (1992) in einem Umfang von ε_E = -30,5 ‰ bzw. -29 ‰. Es resultiert eine Isotopenverschiebung $\Delta^{13}C_E$ durch das Enzym RUBISCO. Sie schwankt mit dem Konzentrationsverhältnis von Kohlendioxid in der Atmosphäre C_{atmo} und in den sub-stomatalen Blatthohlräumen C_{Blatt}. Sie ist temperaturunabhängig (CHRISTELLER et al. 1976). FARQUHAR et al. (1982) berechnet sie als:

$$\Delta^{13}C_E = \varepsilon_E \cdot \frac{C_{Blatt}}{C_{atmo}} \qquad \text{Gleichung 4.20}$$

PEPC hingegen diskriminiert nicht direkt, da sie das Kohlendioxid nicht molekular wie RUBISCO, sondern in Form des HCO_3^--Ions umsetzt (GILLON et al. 1998). Für die Lösung von CO_2 in H_2O zu HCO_3^- allerdings ist eine temperaturabhängige Fraktionierung nachgewiesen (MOOK et al. 1974). Sie sinkt mit steigender Temperatur, beträgt bei 20 °C -6,3 ‰, bei 30 °C -5,2 ‰ und führt zu einer entsprechenden indirekten Fraktionierung bei Einsatz der PEPC.

Der diffusive Transport von atmosphärischem Kohlendioxid durch die Stomata in das Blattinnere führt zu einer ^{13}C-Verarmung im gaserfüllten Blattraum, weil $^{12}CO_2$ schneller diffundiert als $^{13}CO_2$. Dieses kann abhängig vom Kohlendioxid-Konzentrationsverhältnis innerhalb und außerhalb eines Blattes in eine Diffusionsfraktionierung ε_D von -4,4 ‰ münden (CRAIG 1954, O'LEARY 1981). Die Isotopenverschiebung $\Delta^{13}C_D$ aus diesem Transportprozeß berechnet sich als:

$$\Delta^{13}C_D = \varepsilon_D \cdot \left(1 - \frac{C_{Blatt}}{C_{atmo}}\right) \qquad \text{Gleichung 4.21}$$

Letzter Einflußfaktor für die Isotopie des organischen Pflanzenmaterials $\delta^{13}C_{OPM}$ ist die isotopische Zusammensetzung des Quellmaterials, des atmosphärischen Kohlendioxids, welche sich von 1956 bis 1978 von -7,1 auf -7,6 ‰ verändert hat (KEELING et al. 1979). So resultiert $\delta^{13}C_{OPM}$ aus einem Quellterm $\delta^{13}C_{atmo}$, aus einem Transportterm $\Delta^{13}C_E$ und aus einem Assimilationsterm $\Delta^{13}C_D$. Daneben werden Einflüsse der Dunkelatmung und Photorespiration auf den $\delta^{13}C_{OPM}$–Wert diskutiert.

$$\delta^{13}C_{OPM} = \delta^{13}C_{atmo} + \Delta^{13}C_D + \Delta^{13}C_E \qquad \text{Gleichung 4.22}$$

In Abhängigkeit vom Kohlendioxid-Konzentrationsverhältnis C_{Blatt}/C_{atmo} ergeben sich theoretische Kohlenstoffisotopiewerte für pflanzliches Material von –7,1 bis –38,1 ‰. Nachgewiesen in der Natur sind –19 bis –34 ‰ für C3-Pflanzen, -8 bis –22 ‰ für C4-Pflanzen und –12 bis –30 ‰ für CAM-Pflanzen (Abb. 4.7, DEINES 1980). Die Photosynthesetätigkeit der Pflanzen verursacht einen Tagesgang der Kohlendioxidkonzentration und seiner isotopischen Zusammensetzung. KEELING (1958, 1961) und LANCASTER (1990) beobachten die höchste Konzentration und die leichtesten $\delta^{13}C$–Werte in der Nacht. Dieses ist der Kohlendioxidemmission aus der pflanzlichen Dunkelatmung zuzuschreiben (Kap. 4.5.3). Die Kohlendioxidkonzentration sinkt bei Sonnenaufgang, mit geringer Verzögerung steigt der ^{13}C-Gehalt atmosphärischen Kohlendioxids im Vormittagsverlauf an.

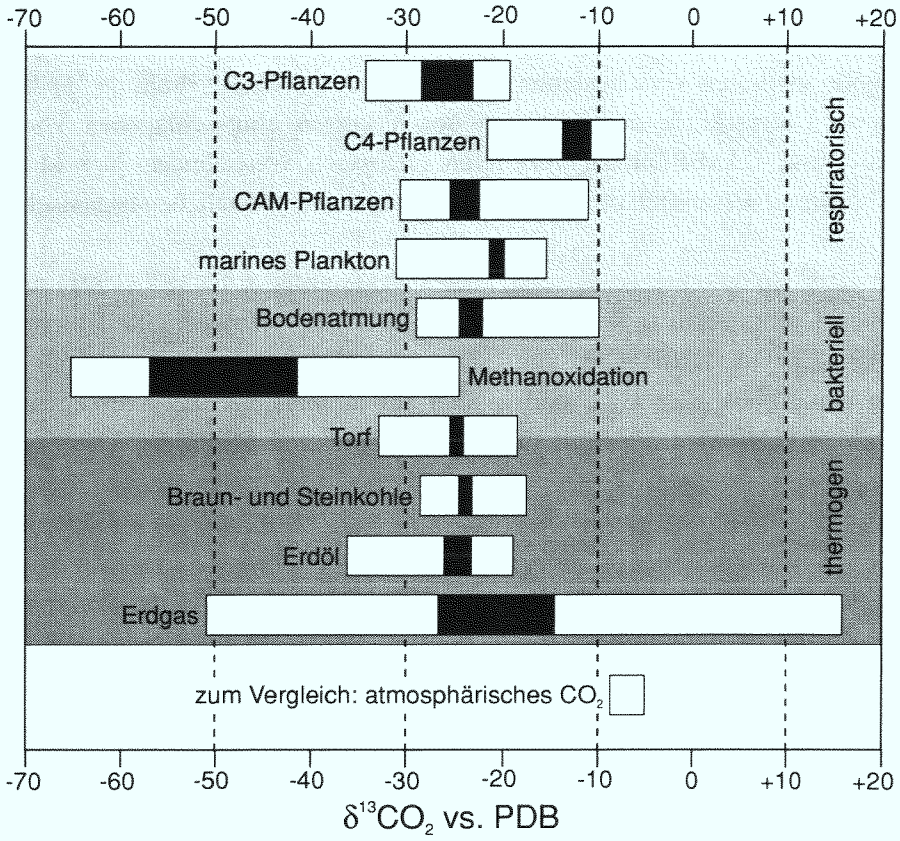


Abb. 4.7: Kohlenstoffisotopische Zusammensetzung des organischen Materials und daraus generierten Kohlendioxids aus bakteriellen, respiratorischen und thermogenen Quellen, zusammengestellt aus BENDER *(1968, 1971),* CRAIG *(1953),* DEINES *(1980),* GALIMOV *(1966),* LEBEDEV *et al. (1969),* SILVERMAN & EPSTEIN *(1958),* STAHL *(1968) und* WICKMAN *(1952, 1956). Schwarz markiert sind die Häufigkeitsmaxima.*

C3-Pflanzen emittieren deutlich leichteres Kohlendioxid als C4-Pflanzen, weil erstere in ihrem Photosynthesestoffwechsel für die Carboxylierung alleinig das stark diskriminierende Enzym RUBISCO einsetzen, während letztere davor das isotopisch kaum fraktionierende Enzym PEPC schalten. CAM-Pflanzen zeigen Isotopiesignale der beiden Pflanzengruppen C3 und C4, da ihre Kohlendioxidaufnahme Art- und Tageszeit-spezifisch über beide oder eines der genannten Enzyme läuft (vgl. Kap. 4.5.1). Die bakterielle Bodenatmung setzt überwiegend Kohlendioxid der Isotopie –21 bis –25 ‰ frei, da dieses der isotopischen Zusammensetzung der pflanzlichen Hauptkomponenten, Zellulose und Lignin, entspricht (BUCHMANN et al. 1998). Kohlendioxid aus der Methanoxidation kann je nach Methanherkunft (thermogen/bakteriell) eine sehr variable Isotopie zeigen (WHITICAR & FABER 1986, WHITICAR 1996). Kohlendioxid entsteht aus Torfen sowohl bakteriell als auch thermogen, aus Braun- und Steinkohlen überwiegend thermogen. Ein schwacher Reifetrend vom Torf zu den Kohlen hin zu einer ^{13}C-Anreicherung auch im Kohlendioxid ist in Abb. 4.7 zu erkennen.

4.6.1 Isotopieeffekte bei der Kohlendioxidbildung

Analog der Gliederung in Kap. 4.3.4 ist bei der biogenen Kohlendioxidbildung von primären Isotopieeffekten zu sprechen, während sekundäre Isotopieeffekte postgenetisch eine Rolle spielen. Da Kohlendioxid aus sehr verschiedenen Quellen stammen kann und seine Herkunft in einem Gasgemisch sich vielfach nicht sicher bestimmen läßt, werden hier ausschließlich primäre Isotopieeffekte erläutert.

4.6.1.1 Bakterielle Isotopieeffekte

Die mikrobielle Bildung von Kohlendioxid erfolgt isotopisch selektiv. Das leichte Isotop ^{12}C wird im bakteriellen Stoffwechsel bevorzugt umgesetzt. So ist das Produkt Kohlendioxid isotopisch leichter als das Restsubstrat. Hauptort der bakteriellen Kohlendioxiderzeugung ist der terrestrische Boden, in dem festes organisches Material degradiert wird. Kohlenwasserstoffe können bakteriell zu Kohlendioxid umgesetzt werden. Dieses geschieht lokal in Kohlenwasserstofflagerstätten (TUCKER & HITZMAN 1994, 1996). Ebenfalls isotopenfraktionierend ist die mikrobielle Oxidation von atmosphärischem Methan im Boden (EHHALT & SCHMIDT 1978, WHITICAR & FABER 1986, TYLER et al. 1994a).

Die mikrobielle Oxidation von Methan bakterieller (CO_2-Reduktion, Acetatfermentation) und thermogener Herkunft zu Kohlendioxid ruft Fraktionierungen hervor. Daraus resultierende Isotopieeffekte, angegeben als Fraktionierungsfaktor α zwischen dem Kohlenstoff in dem Edukt Methan und dem Produkt Kohlendioxid, zeigt Abb. 4.8.

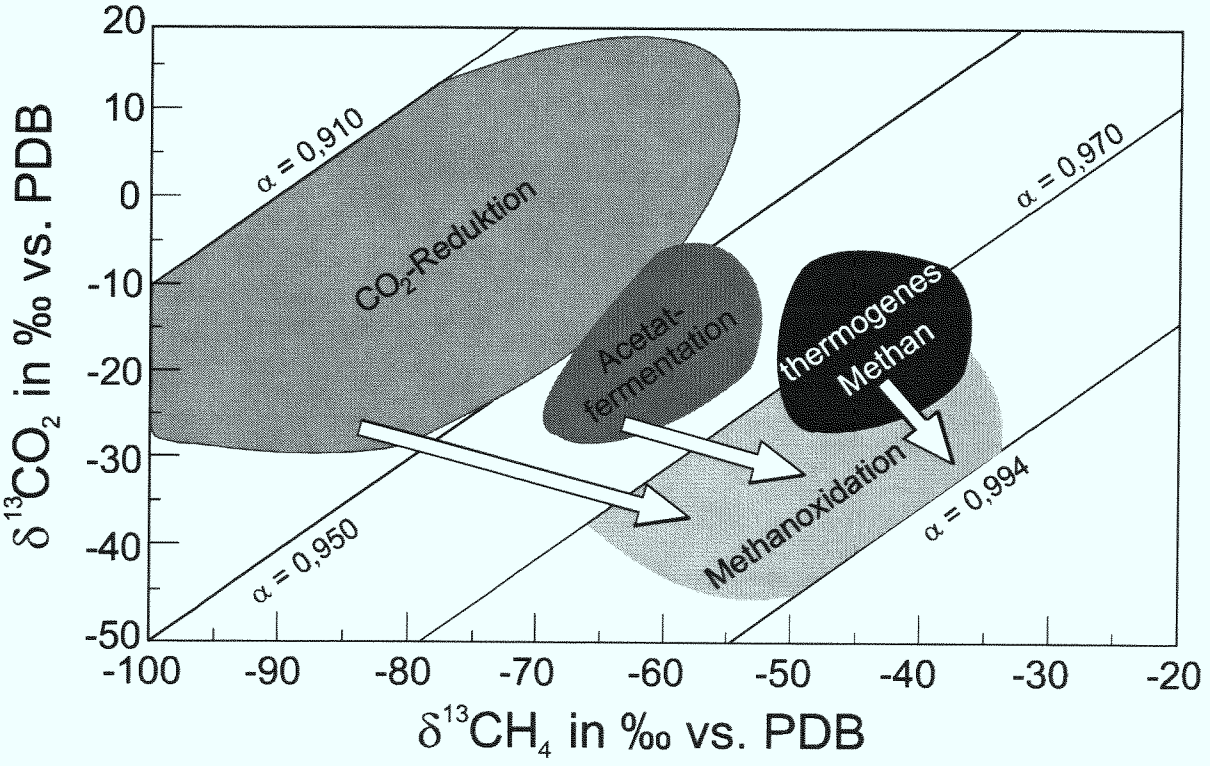


Abb. 4.8: Isotopieeffekte der bakteriellen Methanoxidation zu Kohlendioxid, zusammengestellt aus DEINES (1980), WHITICAR & FABER (1986), KING et al. (1989) und CRAMER (1997). Weiße Pfeile geben die Richtung des Isotopieshifts an. Nach erfolgter Oxidation mündet die Isotopie des Rest-Methans und des Kohlendioxids in dem blaßgrau umrissenen Feld.

4.6.1.2 Phytogene Isotopieeffekte

Phytogene Isotopieeffekte bei der Emission von Kohlendioxid aus Pflanzen beruhen auf Unterschieden in der isotopischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und auf Fraktionierungsprozessen bei der Veratmung des organischen Substrates. Die Stoffwechsel-bedingten Isotopieunterschiede sind bereits in Kap. 4.5.1 erläutert worden.

Die Atmung der Pflanzen erfolgt über decarboxylierende Enzyme im Zuge der Dunkelatmung und der Photorespiration (Kap. 4.5.3). Für die Dunkelatmung schließen LIN & EHLERINGER (1997) einen Isotopieeffekt aus. Anders verhält es sich mit der Photorespiration, deren fraktionierende Wirkung von einigen Autoren beschrieben wird. Ihre Ergebnisse unterscheiden sich allerdings deutlich. ROONEY (1988) schätzt die Fraktionierung durch Photorespiration anhand von Freilandversuchen auf +7 ‰. O'LEARY et al. (1992) gehen von 0 bis +4 ‰ aus, während IVLEV (1996) nach Laborexperimenten von +7,8 bis -16,2 ‰ spricht. So bleibt die Richtung und das genaue Ausmaß der photorespiratorischen Fraktionierung unklar. Die bisherigen Resultate zeigen, daß sie mit der Pflanzenart, der photosynthetischen Aktivität und klimatischen Einflüssen schwankt (GILLON et al. 1998).

5 Proben und Methoden

5.1 Proben

Physische Grundlage dieser Dissertation sind eine Vielzahl von Proben, deren Analyse die Datenbasis für spätere Interpretationen lieferte. Herangezogen wurden Gesteinsproben (Kap. 5.1.1), Bodenproben (Kap. 5.1.2) und Gasproben (Kap. 5.1.3).

5.1.1 Gesteinsproben

Festgesteinsproben wurden entnommen aus Kohleflözen, dem karbonischen Nebengestein und dem Deckgebirge. Insgesamt wurden drei Explorationsbohrungen der Deutschen Steinkohle AG, Essen (DSK, Ruhrkohle AG) und zwei Bohrungen der Deutschen Montan Technologie GmbH, Essen (DMT) beprobt. Die drei DSK-Bohrungen werden hier IF2, S1 und P2 genannt, die zwei DMT-Bohrungen GBD1 und GBB2. Ihre geographische Position ist Abb. 5.1 zu entnehmen.

Aus der Bohrung IF2 wurden 55 Kernproben gewonnen, davon 38 Kohleproben und 17 Proben klastischen Nebengesteins. Das Deckgebirge wurde 14 mal beprobt, elf dieser Proben waren gemeißelt, drei gekernt. 30 gekernte Karbonproben stammen aus der Bohrung S1, darunter sechs Kohleproben. Der Bohrung P2 wurden elf Proben karbonischen Nebengesteins entnommen. Aus der Bohrung GBD1 kommen neun Karbonproben, davon zwei aus Kohleflözen, weitere zwei aus dem Kreide- und eine Probe aus dem Quartär-Deckgebirge. Schließlich stammen von den sechs GBB2-Proben fünf aus dem Karbon und eine aus dem Quartär. Bei einer der Karbonproben handelt es sich um Kohle. Außerhalb von Bohrungen wurden Gesteinsproben gewonnen untertage in der Grube der Sophia-Jacoba GmbH, Hückelhoven (ein Anthrazit, ein Tonsiltstein) und übertage im Geologischen Garten der Stadt Bochum, im Muttental bei Witten (je eine Steinkohle), im Tagebau Hambach und in der Sandgrube Kreuzau (je eine Braunkohle). Die genaue stratigraphische Position dieser Gesteinsproben ist in Anhang 5.I aufgeführt.

5.1.2 Bodenproben

In der Niederrheinischen Bucht und dem Ruhrbecken wurden 124 ungestörte Bodenproben auf terrestrischen und semiterrestrischen Böden gewonnen. Sie wurden auf ihren Wassergehalt und die Porosität hin untersucht. 56 von ihnen wurden zur Korngrößenanalyse und zur Bestimmung von k_f-Werten herangezogen.

5.1.3 Gasproben

Aus der Bohrung IF2 wurden 15 Bohrkerne kontrolliert desorbiert. Das aus den Gesteinsproben über bis zu drei Monaten aufgefangene Gas wurde konzentrativ und isotopisch untersucht. Daneben wurden eine Vielzahl von Atmosphärenproben gewonnen, sowie Gasproben aus insgesamt 860 Einschluß-

kammerversuchen entnommen. Die Einschlußkammergase stammen sowohl aus Orten ohne meßbaren Gasaustausch zwischen Pedo- und Atmosphäre, als auch von Gasemissions- und Gaskonsumptionspunkten. Gasproben wurden über einen Zeitraum von 30 Monaten gesammelt.

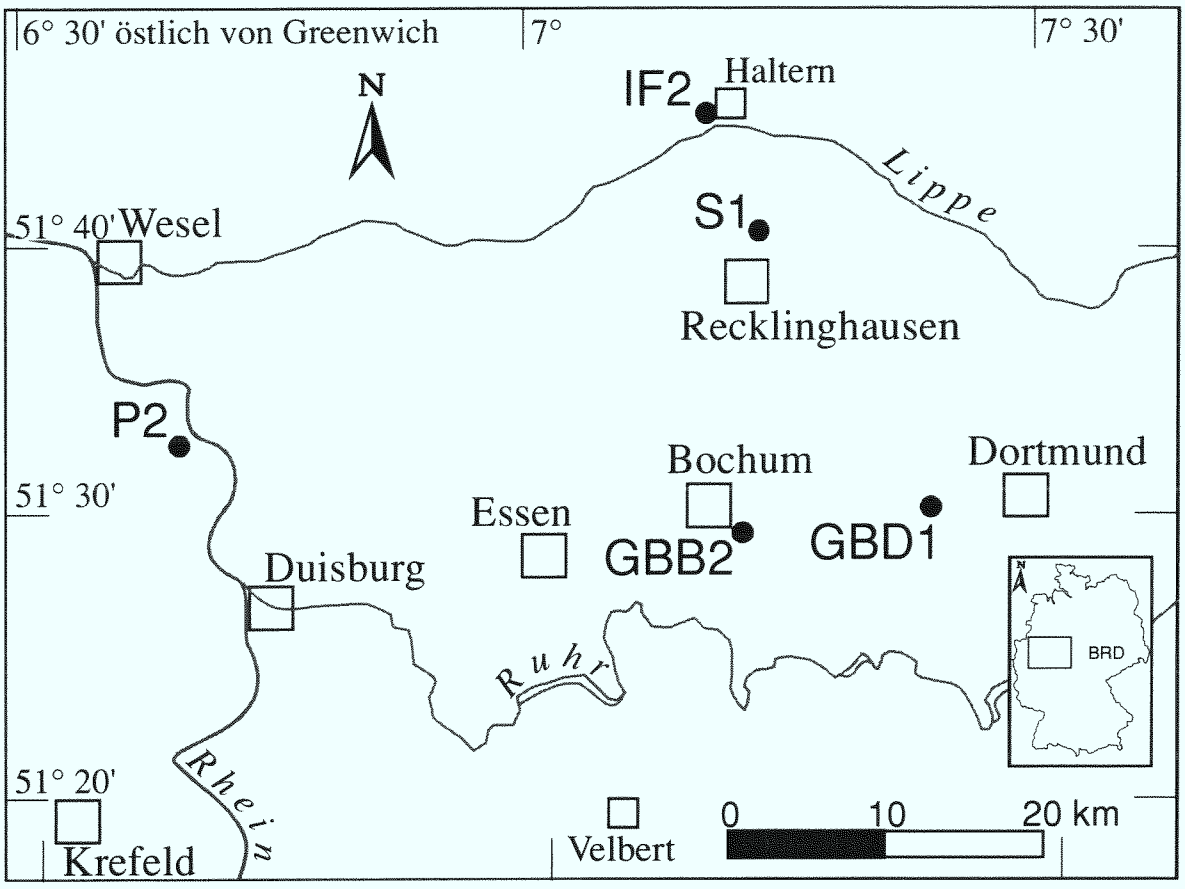


Abb 5.1: Geographische Position der fünf beprobten Bohrungen im Ruhrbecken.

5.2 Methoden

5.2.1 Organisch-geochemische Methoden

5.2.1.1 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Die Gehalte an Gesamt-Kohlenstoff (TC = Total Carbon) und organischem Kohlenstoff (TOC = Total Organic Carbon) in einem Gestein wurden mit einem Kohlenstoff-Schwefel-Analysator der Firma LECO (USA), Typ CS 225, bestimmt. Die Proben wurden vorweg 30 Sekunden in einer Scheibenschwingmühle gemahlen. Abhängig vom geschätzten Kohlenstoffanteil wurden dann bis zu 100 mg Gesteinspulver in einen Keramiktiegel eingewogen. Die Probe wurde mit 1 g Kupfer als Verbrennungsbeschleuniger versetzt und im Sauerstoffstrom innerhalb von 30 Sekunden auf etwa 1200 °C erhitzt und oxidiert. Die Menge des hierbei generierten Kohlendioxids wurde in einem Infrarot-Spektrometer bestimmt und über einen Standard auf Kohlenstoffgehalte umgerechnet. Für eine reine TOC-Bestimmung wurde das Gesteinspulver vorweg mit 5 ml 25%iger Salzsäure

entkarbonatisiert. Anschließend wurde es im Keramiktiegel mit destilliertem Wasser gespült, in einem Sandbad bei 200 °C etwa eine Stunde getrocknet, um dann wie oben beschrieben verbrannt zu werden. Die Messungen wurden an jeder Probe für den TC- und TOC-Gehalt jeweils zweifach durchgeführt, um ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

Der Karbonatgehalt einer Probe in $CaCO_3$-Äquivalenten (Gew.-%) ist aus der Differenz zwischen gemessenem TC- und TOC-Gehalt (je in Gew.-%) zu ermitteln:

$$CaCO_3 - Anteil = \frac{(TC - TOC) \cdot 100{,}09}{12{,}01} \qquad [Gew.-\%] \qquad \text{Gleichung 5.1}$$

Diese Methode differenziert nicht zwischen verschiedenen Karbonaten. Sollte eine Probe Dolomit anstatt Calcit führen, sind die berechneten Karbonatanteile um bis zu 8 % zu hoch.

5.2.1.2 Herstellung von Kerogenkonzentraten

Das kohlige Material karbonischer Gesteine in den Untersuchungsgebieten konnte ohne Aufkonzentrierung petrographisch angesprochen und seine Vitrinitreflexion bestimmt werden. Anders war die Situation bei Sedimenten aus dem postkarbonischen Deckgebirge. TOC-Gehalte unterhalb 0,8 Gew.-% machten es erforderlich, das unlösliche, dispers verteilte organische Material (Kerogen) chemisch anzureichern, um seine Reife messen zu können.

Hierzu wird etwa 100 g grob gemahlene Probe in einem Teflonbehälter (SAVILLEX®) mit 25%iger Salzsäure versetzt und in einem Sandbad auf 70 °C erhitzt, um die Karbonate zu entfernen. Der entkarbonatisierte Rückstand ist anschließend durch mehrfaches Spülen mit destilliertem Wasser zu neutralisieren. Dann wird die Probe bei 70 °C mit einem Gemisch aus der Salzsäure und 48%iger Flußsäure versetzt, um Silikate zu lösen. Die Säurereste werden durch erneutes Spülen bis zur Neutralisation entfernt. Nach jedem Arbeitsgang ist die Probe zu zentrifugieren, um einen Kerogenverlust beim Abdekantieren der Säuren und des Wassers zu verhindern. Es verbleiben Sulfide (Pyrit, Markasit) und Kerogen als unlösliche Bestandteile im trockenen Probenrückstand.

5.2.1.3 Rock-Eval Pyrolyse

Die Rock-Eval Pyrolyse wurde von ESPITALIÉ et al. (1977) vorgestellt und hat sich zu einem weltweit genutzten Standardverfahren zur Charakterisierung potentieller Kohlenwasserstoff-Muttergesteine entwickelt. Es dient der Bestimmung des Kerogentyps, des verbliebenen Kohlenwasserstoff-Bildungspotentials und der thermischen Reife des in einer Probe enthaltenen organischen Materials. Hierzu wird eine pulverisierte Probe unter Sauerstoffabschluß in einer Heliumatmosphäre aufgeheizt. Die dabei freigesetzten kohlenstoffhaltigen Gase werden qualitativ und quantitativ erfaßt. Eingesetzt für diese Messungen wurde das Gerät ROCK-EVAL II der Firma DELSI INSTRUMENTS (Frankreich).

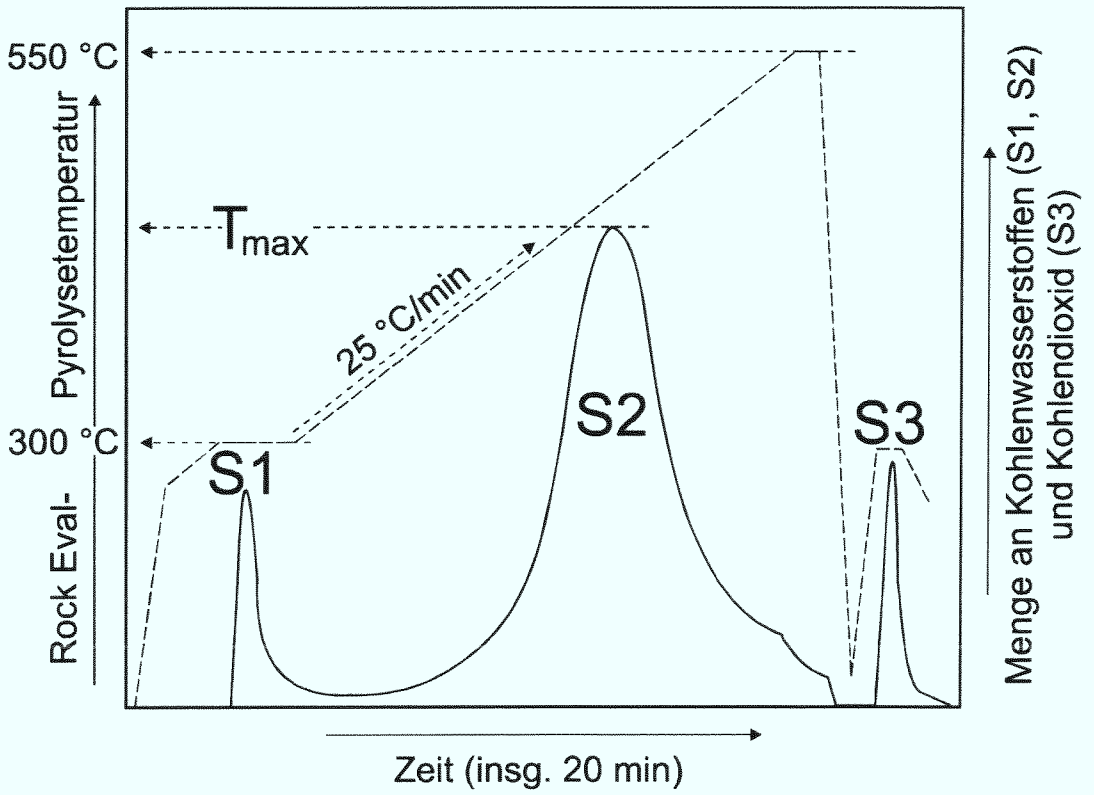


Abb. 5.2: Verlauf einer Rock-Eval Pyrolyse und Darstellung der wesentlichen ermittelbaren Parameter. Erläuterung im Text.

Die Pyrolyse erfolgt in drei Aufheizschritten (Abb. 5.2). In einer ersten Stufe wird die Probe innerhalb von wenigen Sekunden auf 300 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wird für drei Minuten gehalten, und freie und adsorptiv gebundene Kohlenwasserstoffe bis zur Kohlenstoffzahl (C-Zahl) 31 werden mobilisiert, die in einem Flammenionisationsdetektor (FID) als S1-Peak aufgezeichnet werden. Im direkt anschließenden zweiten Schritt wird die Probe über zehn Minuten mit einer linearen Heizrate von 25 °C/min auf 550 °C erhitzt. Dabei verdampfen Kohlenwasserstoffe mit C-Zahlen zwischen 31 und 40, während größere Moleküle gecrackt werden (ESPITALIÉ et al. 1985). Es wird das in der geologischen Vergangenheit der Probe nicht umgesetzte Kohlenwasserstoff-Bildungspotential thermisch realisiert. Die freigesetzten Kohlenwasserstoffe werden mit einem FID als S2-Peak erfaßt (Abb. 5.2). Die Temperatur, bei der die Freisetzungsrate der Pyrolyseprodukte ein Maximum erreicht, registriert die ROCK-EVAL II-Software als T_{max}. Sie ist ein Indikator für die thermische Reife organischen Materials. Je reifer eine zu untersuchende Probe, desto höher steigt bei der Pyrolyse die Temperatur maximaler Kohlenwasserstoffgenese. Nach Erreichen von 550 °C wird die Temperatur auf 50 °C gesenkt. Während der gesamten Pyrolyse wurde die Hälfte der gebildeten Gase über eine Molekularsiebsäule geleitet und bis 390 °C generiertes Kohlendioxid kontinuierlich auf ihr gesammelt. Jetzt wird diese Säule auf 300 °C aufgeheizt, das Kohlendioxid freigesetzt und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors als S3-Peak aufgezeichnet. Die Kalibrierung des Pyrolysegerätes erfolgt regelmäßig nach sechs Proben durch Messung zweier Standards.

Die drei bei der Rock-Eval Pyrolyse generierten Gaspeaks haben folgende Aussagekraft: Während der geologischen Versenkungsgeschichte einer Probe in ihr generierte und einmigrierte Kohlenwasserstoffe können über den S1-Peak abgeschätzt werden. Nach Aufzeichnung des S1-Peaks sind diese Kohlenwasserstoffe aus der Probe entfernt. So ist eine Meßwertverfälschung bei den späteren Analyseschritten (S2, S3) durch eventuell eingewanderte organische Fluide zu verhindern. Die S1-

und S2-Peaks erlauben Abschätzungen zum realisierten und verbleibenden Kohlenwasserstoff-Genesepotential eines Muttergesteins. Der Quotient aus S1 und der Summe aus S1 und S2 läßt Aussagen zur Reife des organischen Materials und zum Umfang von Migrationsprozessen zu. Die Temperatur des S2-Peakmaximums (T_{max}) ist ein Indikator für den Reifegrad. Schließlich ermöglicht das Verhältnis des S2- bzw. des S3-Peaks zum TOC-Gehalt der Probe (HI- und OI-Wert) eine Bestimmung des Kerogentyps. Der HI-Wert (Hydrogen Index) gibt die Menge der bei der Pyrolyse generierten Kohlenwasserstoffe (KW) normiert auf den TOC an, der OI-Wert (Oxygen-Index) beschreibt entsprechendes für das Kohlendioxid (CO_2):

$$HI = \frac{S2 \cdot 100}{TOC} \qquad \left[\frac{mg\ \ KW}{g\ \ TOC}\right] \qquad \text{Gleichung 5.2}$$

$$OI = \frac{S3 \cdot 100}{TOC} \qquad \left[\frac{mg\ \ CO_2}{g\ \ TOC}\right] \qquad \text{Gleichung 5.3}$$

VAN KREVELEN (1961) hat Kerogene nach ihrem H/C- und O/C-Verhältnis in Typen gegliedert. ESPITALIE et al. (1977) konnten ein lineares Verhältnis zwischen H/C und HI, sowie zwischen O/C und OI belegen. Damit können HI- und OI-Werte einer Probe unabhängig von einer Elementaranalyse zur Bestimmung ihres Kerogentyps genutzt werden.

Eine wichtige Einschränkung der Aussagekraft von Rock-Eval-Daten ist zu machen. Diese Methodik analysiert das komplette organische Material einer Probe, ohne nach dessen Herkunft unterscheiden zu können. Enthält eine Probe authigene und detritische, oftmals bereits reifere organische Substanz, so geben die Pyrolysedaten ein Mischsignal wieder, welches nur bei Kenntnis anderer Kenndaten und des größeren regionalen Rahmens einer Probe zu interpretieren ist (vgl. Kap. 6.1.1 und Kap. 6.1.2).

5.2.1.4 Pyrolyse im offenen System

Die Pyrolyse ist ein Verfahren zur Simulation der natürlichen Kerogenreifung unter beschleunigten Bedingungen in einem Laborexperiment. Entgegen der Übersetzung dieses griechischen Begriffs (pyros-Feuer, lysein-lösen) erfolgt die künstliche Reifung der Probe unter Abwesenheit von Sauerstoff und Feuer, da dieses auch den natürlichen Gegebenheiten entspricht. Eine Probe wird in einer Inertgasatmosphäre erhitzt. Die Veränderungen an der Probe werden kontinuierlich oder nur am Versuchsende untersucht. Verschiedene Pyrolysemethoden finden Anwendung. Es ist möglich, eine Probe unter konstanter Temperatur zu halten (isotherme Pyrolyse), oder mit variabler oder konstanter Aufheizrate zu erwärmen (nicht-isotherme Pyrolyse). Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist die thermische Behandlung der Pyrolyseprodukte. Sie können entweder in einem kontinuierlichen Trägergasstrom unmittelbar nach ihrer Bildung aus dem heißen Reaktionsraum abgeführt werden (Pyrolyse im offenen System, SCHAEFER et al. 1990, KROOSS et al. 1995), oder bis zum Versuchsende in diesem Reaktionsraum verbleiben und eventuell weiter aufgespalten werden (Pyrolyse im geschlossenen System, SCHENK et al. 1997a).

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war die Rekonstruktion der Gasbildungsgeschichte in Kohlen. Dazu wurde ein Pyrolyse im offenen System unter nicht-isothermen Bedingungen mit linearer Heizrate durchgeführt. Das offene System ermöglichte die direkte qualitative und quantitative Analyse der gebildeten Gase, sowie die Zuordnung zur jeweiligen Genesetemperatur. Die konstante Heizrate vollzieht den prinzipiellen Verlauf des Temperaturanstiegs bei der Absenkung von Sedimenten nach (JÜNTGEN & VAN HEEK 1970), wobei die experimentelle Heizrate jedoch ihr natürliches Äquivalent um den Faktor 10^{11} bis 10^{13} übersteigt.

Aufbau der Anlage

Der Aufbau der Pyrolyseanlage ist der Abb. 5.3 zu entnehmen. Wesentlicher Bestandteil ist ein liegender Einzonen-Laborofen, welcher mit einem Quarzglasrohr bestückt ist. Das Quarzglasrohr wird nach dem Einführen des Probentiegels an seinem Eingang mit einem Kleinflansch verschlossen. Dieser Flansch enthält je einen Durchlaß für inertes Trägergas und für den Temperaturfühler des Thermostaten. An seinem verjüngten Ausgang ist ein 1/16''-Edelstahlrohr in das Quarzglasrohr eingeklebt. Dieses Rohr ist an ein 6-Wege-Ventil angeschlossen, welches alternativ die Einleitung des Pyrolysegases oder eines Eichgasgemisches in das Analysensystem ermöglicht. Über ein nachfolgendes 10-Wege-Ventil wird das zu analysierende Gasgemisch auf zwei Probenschleifen verteilt und von dort getrennt jeweils auf eine gepackte Porapak Q-Säule (∅ 1/8'', Länge 1 m) für die Kohlendioxidmessung und auf eine gepackte Molekularsiebsäule 13X (∅ 1/8'', Länge 1 m) für die Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Methan- und Kohlenmonoxid-Analyse geführt. Beide Trennsäulen befinden sich in einem Gaschromatographie(GC)-Ofen (Fabrikat: HP, 5890, Series II) mit konstanter Temperatur von 85 °C. Die Detektion der Eluate von der Molekularsiebsäule erfolgt über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), die Kohlendioxidanalyse über einen massenselektiven Detektor (MSD) des Fabrikates HP 5972 Series. Erfaßt und verarbeitet werden die Daten von dem MULTICHROME®-Chromatographie-Datensystem und einem Personalcomputer.

Eichung der Messungen

Vor dem Beginn jedes Experimentes erfolgt eine Eichung der Apparatur mit einem Eichgasgemisch. Rechnergesteuert wird über das 6-Wege-Ventil Eichgas auf das 10-Wege-Ventil gegeben (Abb. 5.3). Von hier wird alle zwei Minuten der Probenschleifeninhalt in die gaschromatographische Analytik gespült, chromatographiert, detektiert, mit dem MULTICHROME®-Chromatographie-Datensystem erfaßt und schließlich in einer Tabellenkalkulation bearbeitet. Die Masse des aufgegebenen Eichgases $m_{Eichgas}$ ergibt sich nach:

$$m_{Eichgas} = \frac{P_{Labor} \cdot V_{Eichgasschleife} \cdot M_{Eichgas} \cdot V_{Anteil(Eichgas)}}{R \cdot T_{Labor} \cdot 10^6 \cdot 10^6} \qquad [g] \qquad \text{Gleichung 5.4}$$

Hier sind $P_{Labor}\,[Pa]$ und $T_{Labor}\,[K]$ die Druck- und Temperaturbedingungen im Labor, $R\,[J/(mol \cdot K)]$ die allgemeine Gaskonstante, $V_{Eichgasschleife}\,[ml]$ das Volumen der Eichgasschleife (2 ml), $M_{Eichgas}\,[g/mol]$ die molare Masse des Eichgasmoleküls und $V_{Anteil(Eichgas)}\,[vpm]$ der volumetrische Anteil der betrachteten Eichgaskomponente in der Eichgasmischung (s. rechten Rand der Abb. 5.3). Die Menge der bei jeder Eichmessung aufgegebenen Eichgaskomponente betrug unter Druck- und Temperaturbedingungen im Labor von 1013 hPa und 296 K 133.0 ng Stickstoff, 67.3 ng Methan, 119.8 ng Kohlenmonoxid und 183.2 ng Kohlendioxid.

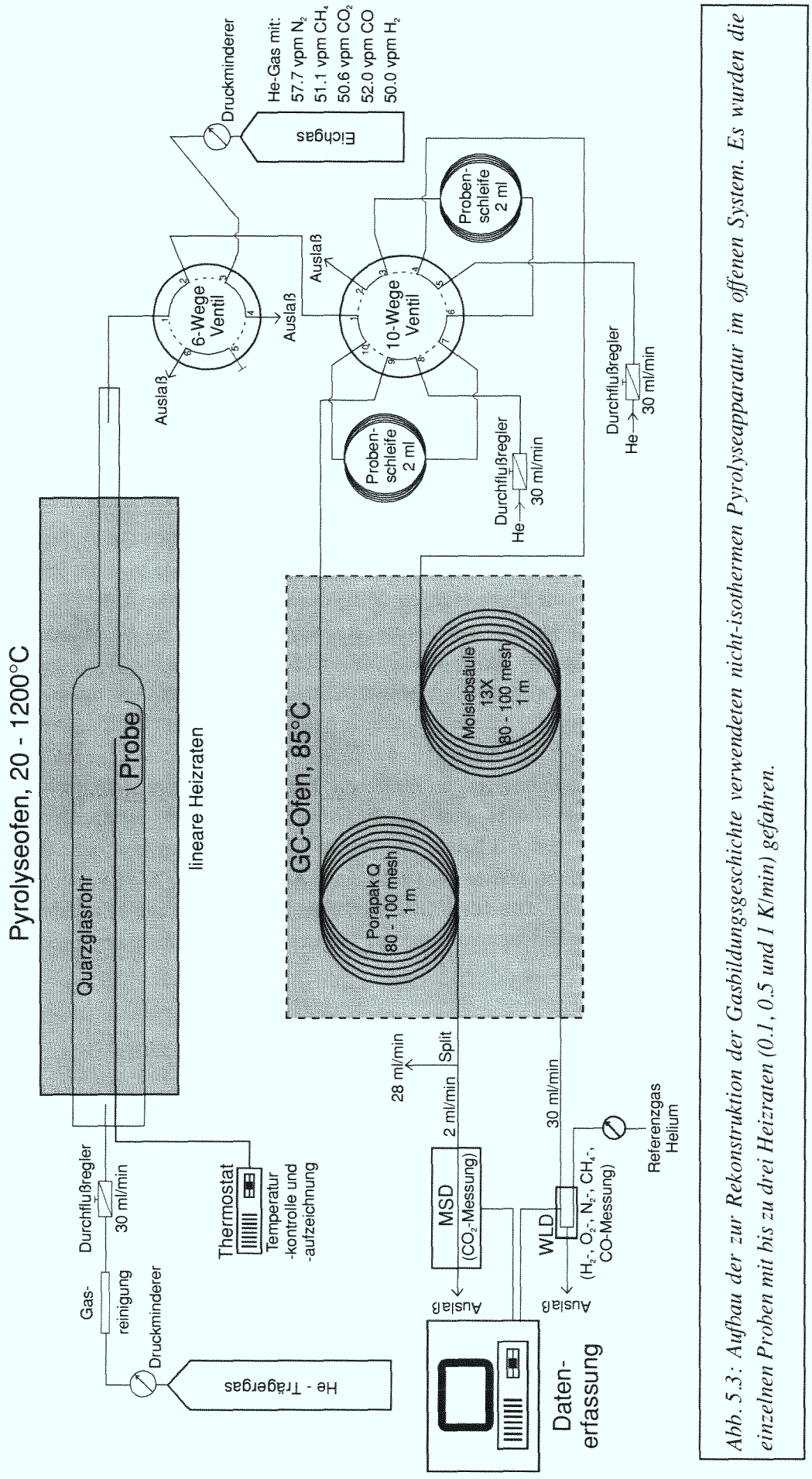


Abb. 5.3: Aufbau der zur Rekonstruktion der Gasbildungsgeschichte verwendeten nicht-isothermen Pyrolyseapparatur im offenen System. Es wurden die einzelnen Proben mit bis zu drei Heizraten (0.1, 0.5 und 1 K/min) gefahren.

Jede Eichgaskomponente erzeugt im Chromatogramm eine chromatographische Peakfläche $A_{Eichgassignal}\,[\mu V \cdot s]$. Dieses Eichgassignal wird zur Berechnung des Eichgasfaktors EF herangezogen:

$$EF = \frac{m_{Eichgas}}{V_{Eichgasschleife} \cdot A_{Eichgassignal}} \qquad \left[\frac{g}{ml \cdot \mu V \cdot s}\right] \qquad \text{Gleichung 5.5}$$

Mit Hilfe des Eichgasfaktors EF (Gleichung 5.5) kann die im Experiment gebildete Gasmenge direkt in eine Gasgeneserate GGR (Gleichung 5.6) umgerechnet werden.

Durchführung

Pyrolyseexperimente im offenen System wurden an Material jeder Probe mit drei unterschiedlichen Heizraten in einem Temperaturbereich von 20 bis 1200 °C durchgeführt. Die Menge des für einen Pyrolyseversuch zu verwendenden Probenmaterials schwankte mit dem TOC-Gehalt der Probe und der gewählten Heizrate. Erfahrungswerte hatten gezeigt, daß für eine verläßliche Detektion von Methan bei Heizraten von 1 und 0.5 K/min mindestens 30 mg C_{org} einzuwiegen waren, während bei 0.1 K/min aufgrund der langsameren Produktbildungsrate über 150 mg C_{org} erforderlich waren. Das mit einer Scheibenschwingmühle aufgemahlene Probenmaterial wurde in einen Quarzglastiegel eingewogen und dieser in einem Quarzglasrohr plaziert. Das Quarzglasrohr wurde mitsamt Probentiegel in den Pyrolyseofen geschoben, bis die Probe etwa die Mitte des Ofens erreichte (Abb 5.3). Mit einem Reaktorträgergasstrom von 30 ml Helium/min wurde das Quarzglasrohr einige Stunden luftfrei gespült. Ließen sich bei einer Testanalyse keine Sauerstoff- und Stickstoffreste im Abgas des Reaktors mehr nachweisen, wurde gleichzeitig sowohl ein voreingestelltes Heizprogramm mit linearer Heizrate gestartet, als auch die Aufzeichnung der Chromatogramme beider Detektoren (WLD und MSD) und des Temperatur-Zeit-Verlaufs. Ebenfalls begonnen wurde eine Stoproutine, welche die komplette Ventilschaltung und Datenaufzeichnung nach Erreichen der gewünschten Maximaltemperatur (1200 °C) unterbrach. Die Flußrate des Helium-Trägergasstroms verblieb zu jedem Zeitpunkt bei 30 ml/min. Bei Heizraten von 1 und 0.5 K/min wurde der Trägergasstrom aus dem Reaktor in Intervallen von zwei Minuten beprobt. Dieses entsprach einer Analyse alle 2 °C (1 K/min) bzw. alle 1 °C (0.5 K/min). Bei einer Heizrate von 0.1 K/min war eine Intervallmessung alle zehn Minuten (1 °C) ausreichend. Analog war die Datenpunktdichte der Temperaturaufzeichnung angepaßt.

Auswertung

Voraussetzung für die Erstellung der Gasbildungskurven verschiedener gasförmiger Produkte ist die Kenntnis der Gasgeneserate GGR als Funktion der Temperatur:

$$GGR = \frac{A_{Pr\,obensignal} \cdot EF \cdot FR}{m_{Pr\,obe} \cdot HR \cdot 10^3} \qquad \left[\frac{mg_{Pr\,odukt}}{g_{Edukt} \cdot K}\right] \qquad \text{Gleichung 5.6}$$

Es sind $A_{Pr\,obensignal}\,[\mu V \cdot s]$ die gemessene Peakfläche eines gasförmigen Produktes aus der Probe, $EF\,[g/(ml \cdot \mu V \cdot s)]$ der Eichgasfaktor (Gleichung 5.5), $FR\,[ml/\min]$ die gemessene Flußrate des Trägergases Helium, $m_{Pr\,obe}\,[g]$ die ursprüngliche Probenmasse und $HR\,[K/\min]$ eine von insgesamt drei verwendeten linearen Heizraten.

Sedimentäres organisches Material ist ein komplexes Gemisch aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffverbindungen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen. Während der Pyrolyse werden infolge der thermischen Zersetzung des organischen Materials gasförmige Kohlenwasserstoffe und anorganische Gase freigesetzt. Solch ein Produkt entsteht aus einer Vielzahl von Einzelreaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, deren Heizratenabhängigkeit hier mit einem einzigen reaktionskinetischen Modell beschrieben wird. Ist diese Heizratenabhängigkeit bekannt, kann die Produktbildung auf geologische Heizraten extrapoliert werden. So erlauben Pyrolysedaten eine Rekonstruktion natürlicher Vorgänge unter geologischen Bedingungen.

Die reaktionskinetische Auswertung der Bildungskurven erfolgt nach einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung erster Ordnung (JÜNTGEN 1964, JÜNTGEN & VAN HEEK 1970). Diese Gleichung beschreibt die Bildungsrate eines Produktes als Funktion der Konzentration der Edukte c_{Edukte} und einer reaktionsindividuellen Geschwindigkeitskonstante k:

$$\frac{dc_{Produkt}}{dt} = -k \cdot c_{Edukte} \qquad \left[\frac{Masse}{Masse \cdot Zeit}\right] \qquad \text{Gleichung 5.7}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k wird durch die ARRHENIUS-Gleichung beschrieben in Abhängigkeit von einem prä-exponentiellen Frequenzfaktor A, der Aktivierungsenergie E_A, der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \qquad \left[\frac{1}{\min}\right] \qquad \text{Gleichung 5.8}$$

Der Frequenzfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A werden aus experimentellen Daten ermittelt. Dabei wird nach Überlegungen von UNGERER & PELET (1987) und SCHAEFER et al. (1990) die Vielzahl thermischer Zerfallsreaktionen aus dem Experiment reduziert auf wenige pauschale Pseudoreaktionen, die sich in ihren Aktivierungsenergien E_A unterscheiden, jedoch einen konstanten Frequenzfaktor A besitzen. Die gemessene Summenkurve eines Produktes wird beschrieben als Linearkombination von i unabhängig voneinander ablaufenden Parallelreaktionen erster Ordnung mit jeweils eigenen Werten für E_A, jedoch einem konstanten Frequenzfaktor A. Letztgenannter Faktor verliert somit einen Bezug zu reaktionskinetischen Theorien und nimmt lediglich die Rolle eines mathematischen Optimierungsfaktors ein (SCHAEFER et al. 1990).

JÜNTGEN (1964) und SCHENK et al. (1997b) beschreiben die Gasgenese für nicht-isotherme Reaktionen erster Ordnung in der Form:

$$\frac{dm}{dT} = \sum_{i=1}^{n} m_i \cdot \frac{A}{HR} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T} - \frac{A}{HR} \cdot I_i\right)} \qquad \left[\frac{g}{K}\right] \qquad \text{Gleichung 5.9}$$

$$\text{mit} \quad I_i = \int_0^T e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \cdot dT \approx \frac{R \cdot T^2}{E_A} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \qquad \text{Gleichung 5.10}$$

Es bedeuten hierbei:

m	Masse	$[g]$

T	absolute Temperatur	$[K]$
HR	Heizrate	$[K/\min]$
n	begrenzte Anzahl paralleler Reaktionen	[ ]

Nach VAN HEEK & JÜNTGEN (1968) besteht ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Temperaturlage des Bildungsmaximums T_{max} eines Gases während einer Pyrolyse und den reaktionskinetischen Größen A und E_A:

$$\frac{R \cdot T_{max}^2}{E_A} = \frac{HR}{A} \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T_{max}}} \qquad \text{Gleichung 5.11}$$

Nach dem Logarithmieren und Umstellen der Gleichung 5.11 erhält man folgende Beziehung:

$$\ln\left(\frac{HR}{T_{max}^2}\right) = \frac{-E_A}{R \cdot T_{max}} + \ln\left(\frac{R \cdot A}{E_A}\right) \qquad \text{Gleichung 5.12}$$

Trägt man nun in halblogarithmischer Darstellung $\ln\left(\frac{HR}{T_{max}^2}\right)$ gegen $\frac{1}{T_{max}}$ auf, so läßt sich aus der negativen Steigung ζ der resultierenden Geraden die Aktivierungsenergie E_A (Gleichung 5.13) und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate der Frequenzfaktor A (Gleichungen 5.14a,b) bestimmen. Denn es gilt:

$$\zeta = \frac{-E_A}{R} \qquad \text{Gleichung 5.13}$$

$$\frac{HR}{T_{max}^2} = \frac{R \cdot A}{E_A} \qquad \text{Gleichung 5.14a}$$

$$A = \frac{HR \cdot E_A}{T_{max}^2 \cdot R} \qquad \text{Gleichung 5.14b}$$

Der Frequenzfaktor A wird somit berechnet aus der Verschiebung der T_{max}-Werte mit einer Variation der Heizrate HR.

Die Auswertung der Gasgenesekurven erfolgte mit dem von Dr. B. M. KROOSS und Dr. D. HANEBECK entwickelten Programm PYRKIN. Integrale werden hier über den SIMPSON-Algorithmus gelöst (mündl. Mitteilung Dr. B. M. KROOSS). Die Ergebnisse sind dargelegt im Kap. 6.4.

5.2.1.5 Kohlenstoffisotopie des organischen Materials

Die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope ($^{13}C/^{12}C$) des organischen Materials wurden mit einem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Optima) der Firma MICROMASS (Manchester, UK)

bestimmt. Das Massenspektrometer war an einen Elementaranalysator NA 1500 NC der Firma FISONS gekoppelt, mit dessen Hilfe der organische Kohlenstoff in CO_2-Meßgas überführt wurde. Zur Vorbereitung der Analyse wurden Proben entkarbonatisiert und neutralisiert. Dabei wurde in jedem Fall darauf geachtet, daß ein pH-Wert von 7 nicht überschritten wurde. Dies hätte andernfalls bei unreifen Proben < 0,5 % VR_r durch das Lösen von Huminen zu einem Teilverlust der organischen Substanz geführt. Nach der dreitägigen Gefriertrocknung wurde Probenmaterial mit einer C_{org}-Menge von 1 bis 2 mg in Zinnfolie verpackt und auf das automatische Probenaufgabesystem („Probenkarussell") des Elementaranalysators gegeben. Das Verbrennungssystem des Elementaranalysators bestand aus einem Oxidations- bzw. Verbrennungsofen und einem Reduktionsofen. Es wurde von einem kontinuierlichen Helium-Trägergasstrom durchflossen. Der Verbrennungsofen war mit Chrom- und Kobaltoxid als Katalysatoren gefüllt. Das Probenaufgabesystem ließ rechnergesteuert je eine Probe pro Analysengang in den Verbrennungsofen fallen. Jede Probe wurde in diesem 1050 °C heißen Ofen unter Sauerstoffzugabe zu Kohlendioxid verbrannt. Im zweiten, mit Kupfer-Spänen gefüllten Quarzrohr wurden Stickoxide bei 650 °C zu Stickstoff reduziert und überschüssiger Sauerstoff aus dem Probengas entfernt. Schließlich wurde das Probengas bei Raumtemperatur über eine Wasserfalle durch eine gepackte 2 m-Porapak-Säule geführt, um danach fokussiert mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert zu werden. Über einen Split wurde mit einer Flußrate von 0,3 ml/min das Trägergas-CO_2-Gemisch auf das Massenspektrometer gegeben und das Kohlenstoffisotopenverhältnis des Kohlendioxids bestimmt. Geeicht wurde mit einem Graphit- und einem Zellulosestandard.

5.2.2 Charakterisierung von Böden

5.2.2.1 Probenahme

Ungestörte Bodenproben wurden mit Hilfe von Edelstahl-Stechzylindern genommen, die in den Boden getrieben und vorsichtig wieder ausgegraben wurden. Das entnommene Bodenvolumen entsprach dem Innenvolumen des Stechzylinders. Durch das Einschlagen der Zylinder in den Boden kam es zu einer Komprimierung des Untergrundes, die zu einem relativen Fehler von maximal 2 % bei der Volumenbestimmung führte. Alle Zylinder hatten einen Innendurchmesser von 80 mm und eine Höhe von 60 oder 120 mm (Abb. 5.4). Somit lag das beprobte Bodenvolumen bei 301,6 oder 603,2 cm³. Um leichter in den Boden einzudringen, war der Zylinderrand an einer Seite mit einem Grat versehen.

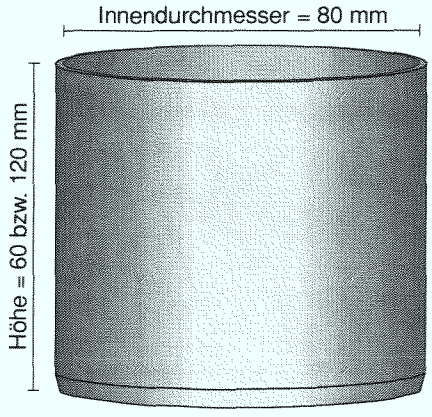


Abb. 5.4: Abmaße der verwendeten Stechzylinder.

5.2.2.2 Porositätsbestimmungen an Böden

Die Transporteigenschaften poröser Medien werden bestimmt von der Porosität und der Porenradienverteilung. Die Porosität Φ ist eine skalare Größe und ist definiert als der Quotient aus dem Porenvolumen V_P und dem Gesamtvolumen V_G eines porösen Mediums:

$$\Phi = \frac{V_P}{V_G} \qquad [\ ] \qquad \text{Gleichung 5.15}$$

Der gesamte Porenraum eines porösen Mediums wird „Gesamtporosität" genannt. Für die Transporteigenschaften ist dabei die Unterscheidung zwischen nicht miteinander verbundenen Poren (isolierte Poren) und untereinander verbundenen Poren wichtig (Abb. 5.5). Letztere ermöglichen einen Fluidtransport und werden in ihrer Gesamtheit unter dem Begriff „effektive Porosität" oder „Nutzporosität" zusammengefaßt. Da ein Boden nicht konsolidiert ist und sein Gefüge Bewegungen unterliegen kann, besteht die Porosität eines Bodens im wesentlichen aus dauerhaft oder zeitweilig miteinander verbundenen Poren. Ein Standardverfahren zur Porositätsbestimmung von Böden ist die Dichtemethode. Sie bestimmt die absolute Porosität einschließlich der isolierten Poren. Weil letztere in einem Boden weitgehend fehlen, ist die Dichtemethode zuverlässig für die Bestimmung des Transportparameters „effektive Porosität" in Böden (HARTGE 1971).

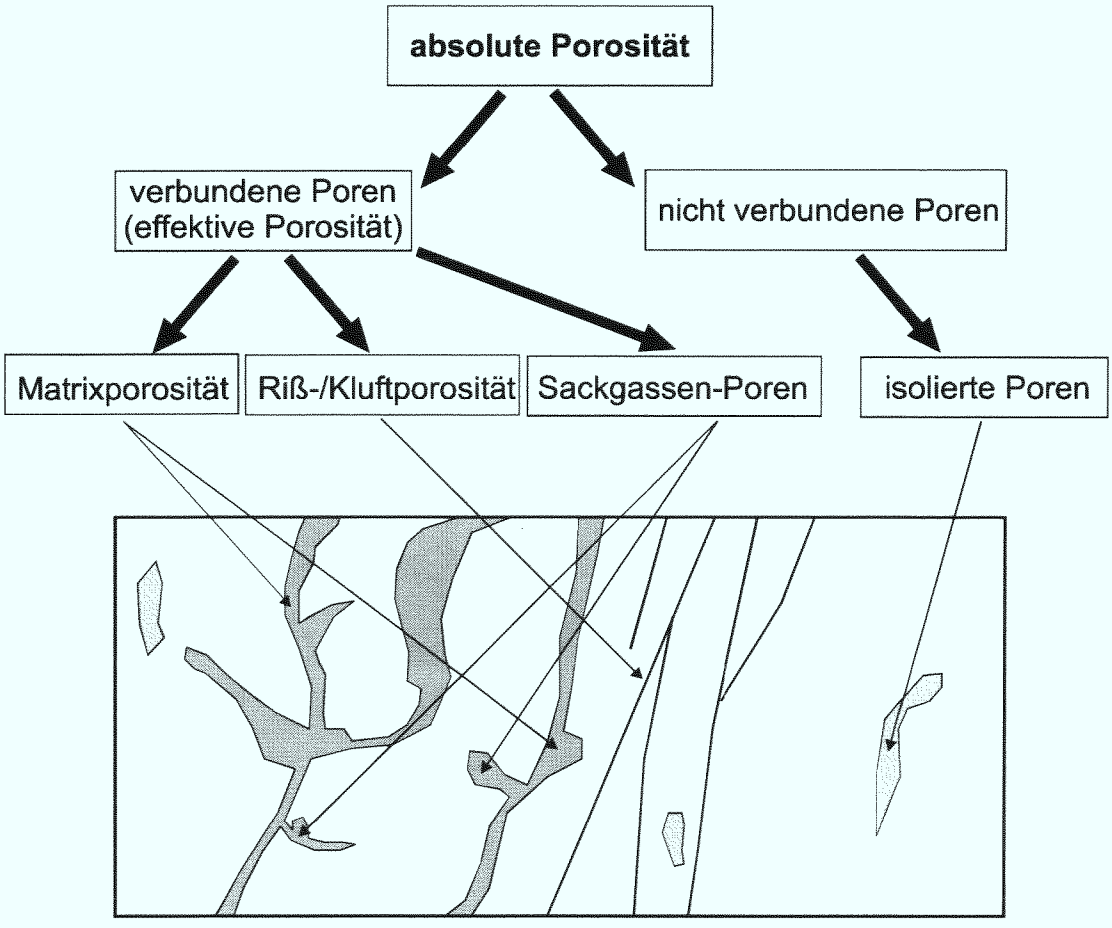


Abb. 5.5: Gliederung der Porosität in Böden und Gesteinen

Dichtemethode

Zur Bestimmung der absoluten Porosität Φ eines Bodens mit der Dichtemethode müssen die Bodendichte (Rohdichte) und die Korndichte (Reindichte, Matrixdichte) bekannt sein. Die Bodendichte ρ_B ist der Quotient aus dem Bodengewicht m_B und dem Bodenvolumen V_B:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} \qquad \left[\frac{g}{cm^3}\right] \qquad \text{Gleichung 5.16}$$

Die Korndichte ρ_K ist der Quotient aus der Trockenmasse m_d und dem reinen Mineralkornvolumen V_K (ausschließlich des vorhandenen Porenraumes):

$$\rho_K = \frac{m_d}{V_K} \qquad \left[\frac{g}{cm^3}\right] \qquad \text{Gleichung 5.17}$$

Die Trockenmasse wurde bestimmt durch Trocknung des Bodens bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz nach DIN 18121 (1976). Das Kornvolumen ist über ein Pyknometer zu ermitteln, welches das durch eine Probe verdrängte Fluidvolumen registriert. Zwei Pyknometer-Verfahren sind üblich, entweder die Verdrängung von Wasser nach DIN 18124 (1989) und DIN 52102 (1988) oder die Verdrängung einer Gasphase. KRETZSCHMAR (1991) beschreibt ein Luftpyknometer, im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Multi-Pyknometer der Firma QUANTACHROME eingesetzt. Betrieben wurde es mit Helium, da dieses Gas sich fast ideal verhält und bis in Mikroporen (10^{-10} m) eindringt. Grundlage des Meßverfahrens ist das allgemeine Gasgesetz. Das Verhältnis der Drucke zweier idealer Gasphasen bei gleicher Temperatur entspricht dem Verhältnis ihrer Volumina.

In einem ersten Schritt wurde das Volumen einer Referenzzelle V_{RZ} mit Hilfe einer Stahlkugel bekannten Volumens ermittelt. Das Volumen der Probenzelle V_{PZ} berechnete sich aus diesem Referenzvolumen, aus dem Gasdruck in der Referenzzelle P_1 und aus dem Druck P_2 nach dem Verbinden von Proben- und Referenzzelle:

$$V_{PZ} = V_{RZ} \cdot \left[\frac{P_1}{P_2} - 1\right] \qquad \left[cm^3\right] \qquad \text{Gleichung 5.18}$$

Anschließend wurde in die Probenzelle eine gemahlene Probe (100 bis 150 g) eingebracht und die Zelle verschlossen. Helium wurde in die Referenzzelle eingelassen bis zu einem Druck P_{RZ} von etwa 0,12 MPa (17,4 psi). Die Probenzelle stand zu diesem Zeitpunkt noch unter Atmosphärendruck. Danach wurde ein Verbindungsventil zwischen Referenz- und Probenzelle geöffnet. Nach Einstellung des Druckausgleichs zwischen beiden Zellen konnte der Druck P_{PZ} abgelesen werden. Aus dem Druckverhältnis P_{RZ}/P_{PZ}, dem Volumen der Referenzzelle V_{RZ} und dem Volumen der Probenzelle V_{PZ} berechnet sich schließlich das Kornvolumen der Probe V_K:

$$V_K = V_{PZ} - V_{RZ} \cdot \left[\frac{P_{RZ}}{P_{PZ}} - 1\right] \qquad \left[cm^3\right] \qquad \text{Gleichung 5.19}$$

Grundlage für diese Gleichung ist folgender Zusammenhang: Je nach Dichte des in die Probenzelle eingefüllten Probenmaterials verändert sich das Restvolumen in der Probenzelle. Je höher die Probendichte, desto geringer die relative Abnahme des Restvolumens und desto geringer der sich in der Probenzelle aufbauende Heliumdruck P_{PZ}.

Mit Gleichung 5.19 ist dann die Korndichte in Gleichung 5.17 zu berechnen. Die Ergebnisse der Gleichungen 5.16 und 5.17 liefern schließlich die absolute Porosität Φ:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_K} \qquad [\ ] \qquad \text{Gleichung 5.20}$$

5.2.2.3 Weitere hydraulische Bodenparameter

Aus der Korngrößenverteilung eines Sedimentes lassen sich für den Fluidtransport wichtige Parameter ableiten wie repräsentative Korndurchmesser, die Ungleichförmigkeit und k_f-Werte. Die Korngrößenverteilung wurde bestimmt nach DIN 18123 (1983). Etwa 1000 g der Bodenproben wurden naß gesiebt mit Siebweiten der Größen 6.3 mm, 2 mm, 1 mm, 0.63 mm und 0.2 mm. Die feineren Siebfraktionen wurden getrennt mit einem Laser-Partikel-Sizer *analysette 22* der Firma FRITSCH (Idar-Oberstein). Hierzu wurde 1 g Probe in Suspension mit einem niedrigenergetischen Laserstrahl beschossen. Das resultierende Laser-Beugungsbild erlaubt Rückschlüsse auf die Korngrößen, da der Streuwinkel des Laserlichtes von der Größe der Einzelpartikel abhängt. Die Massenanteile der einzelnen Kornfraktionen einer Probe werden aufsummiert und Kornverteilungskurven erstellt. Aus diesen Kurven kann die Korngröße abgelesen werden, an der beginnend bei kleinen Korngrößen 10 % des Siebdurchgangs erreicht sind. Da die feinkörnigen 10 % des Gesamtgemenges für die hydraulische Leitfähigkeit eines Bodens entscheidend sind, wird die Korngröße mit 10 % Siebdurchgang „wirksame Korngröße" d_{10} genannt (HÖLTING 1992). HAZEN (1893) fand eine empirische Beziehung zwischen d_{10} und dem k_f-Wert:

$$k_f = C \cdot d_{10}^2 \qquad \left[\frac{cm}{s}\right] \qquad \text{Gleichung 5.21}$$

$$\text{mit} \quad C = \frac{0.7 + 0.03 \cdot T}{86.4} \qquad \left[\frac{1}{cm \cdot s}\right] \qquad \text{Gleichung 5.22}$$

Es sind:
T = Wassertemperatur in °C
d_{10} = wirksame Korngröße in mm

Die Heterogenität einer Korngrößenverteilung ist auszudrücken als Ungleichförmigkeitsgrad U:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \qquad \text{Gleichung 5.23}$$

Die ursprüngliche HAZEN-Formel (Gleichung 5.21 und 5.22) gilt nur für Ungleichförmigkeitsgrade von $U < 5$. Sie wurde von BEYER (1964) an Sandproben für Ungleichförmigkeitsgrade bis $U = 20$

angepaßt und von SEILER (1973) schließlich erweitert für glaziofluviatile Sedimente bis $U = 110$. Der Faktor C ist damit eine Funktion des Ungleichförmigkeitsgrades U und zeigt bei $U = 17$ einen Richtungswechsel seiner mathematischen Abhängigkeit, weil bis zu $U = 17$ die Porosität und Durchlässigkeit eines Lockersedimentes sinkt, um danach erneut anzusteigen. Entsprechend den Vorschlägen von SEILER (1973) wurde in der Gleichung 5.21 zur k_f-Wert-Berechnung bei einem Ungleichförmigkeitsgrad $U < 17$ die wirksame Korngröße d_{10} zugrundegelegt, bei höheren Ungleichförmigkeitsgraden d_{25} (Abb. 5.6).

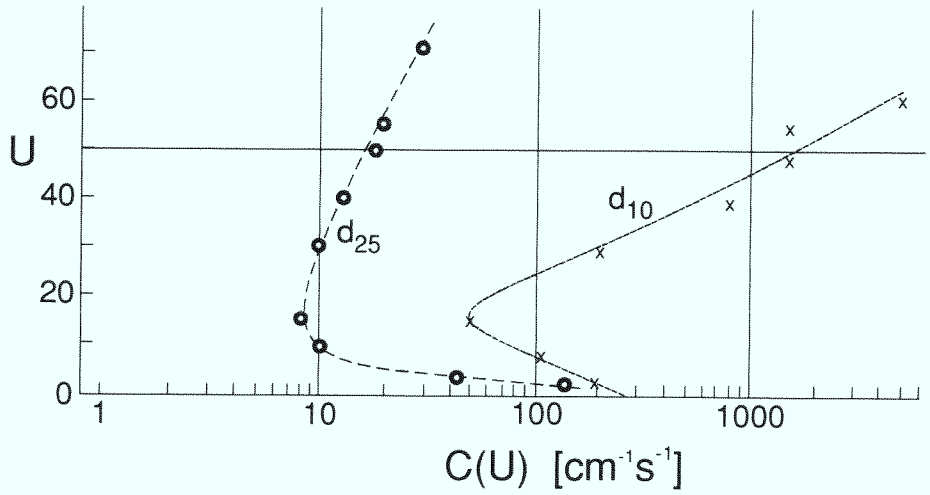


Abb. 5.6: Abhängigkeit des Proportionalitätsfaktors C von der Ungleichförmigkeit U bei k_f-Wert-Berechnungen nach SEILER (1973).

Die folgende Abb. 5.7 zeigt die Bandbreite der Kornsummenkurven, daraus resultierender Ungleichförmigkeitsgrade und k_f-Werte für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Bodenproben. Es zeigt sich, daß mit zunehmender durchschnittlicher Korngröße auch der k_f-Wert ansteigt. Der Grad der Sortierung ist sehr unterschiedlich. So zeigt ein schlecht sortierter Auenlehm, bestehend aus Hochflut- und Stillstandsgewässer-Sedimenten, einen Ungleichförmigkeitsgrad von $U = 13{,}8$, während ein sehr gut sortierter mariner Sand (Halterner Sande) einen Wert von $U = 1{,}8$ aufweist.

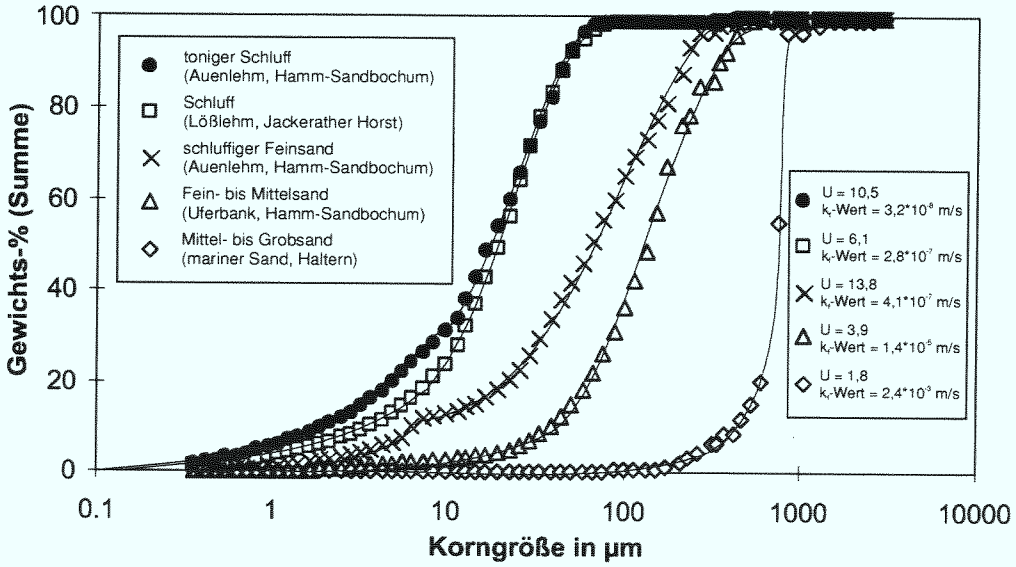


Abb. 5.7: Einige Kornsummenkurven von in dieser Arbeit analysierten Bodenproben. Die Korngrößen sind logarithmisch aufgetragen.

5.2.3 Gasbeprobung im Gelände

Es wurden eine Reihe von verschiedenen Gerätschaften eingesetzt, um ober- und unterirdisch im Gelände Gasproben zu sammeln und diese dann im Labor zu analysieren. Die einzelnen Meßsysteme werden hier vorgestellt.

5.2.3.1 Einschlußkammer

Zur Ermittlung von Gasaustauschraten zwischen Atmo- und Pedosphäre und zur Erfassung möglicher räumlicher und zeitlicher Schwankungen in dem Transportmuster wurden in jedem Testfeld Einschlußkammern entlang eines Profils oder in Form eines Rasters aufgestellt. Die verwendeten Einschlußkammern ähnelten prinzipiell den von LUNDEGARDH (1922) erstmals beschriebenen Vorrichtungen zur Messung von Kohlendioxidemissionen aus Böden. In jüngerer Zeit wurden Einschlußkammern von FLESSA et al. (1995) in Süddeutschland eingesetzt, von CRAMER (1997) im Westen Sibiriens und von CONEN & SMITH (1998) in Schottland.

Eine Einschlußkammer ist eine Vorrichtung, die mit ihrer offenen Seite einige Zentimeter in der Geländeoberfläche versenkt wird und zur Atmosphäre hin verschlossen ist. Die Konzentrationen verschiedener Gase in der Kammer werden über einen längeren Zeitraum beobachtet, indem Gasproben aus dem Kammerinnenvolumen entnommen und analysiert werden. Die zeitabhängigen Konzentrationsveränderungen geben Aufschluß über Gasaustauschraten.

Die verwendeten Einschlußkammern bestanden aus einem stählernen Ring mit 28 cm Durchmesser, dessen konisch zulaufende Unterseite 40 bis 80 mm tief in den Boden getrieben wurde. Der Ring trug an seiner Oberkante eine 20 mm tiefe und 8 mm breite Nut, die mit Wasser gefüllt wurde. In diesen Wassergraben wurde gasdicht eine Acrylglashaube versenkt (Abb. 5.8). Sie wurde in Höhen von 115 mm (Typ Ia), 161 mm (Typ Ib), 170 mm (Typ Ic) und 220 mm (Typ II) verwendet (Tab. 5.1) und war so ausreichend hoch, um die Vegetation innerhalb einer Einschlußkammer unbeschädigt zu lassen. Dieses war wichtig, da nach WHITING & CHANTON (1992) Methanemissionen aus Mooren zu über 90 % über das Gefäßsystem der Pflanzen erfolgen können. Zur Messung von Ausgasungsraten über Gewässern wurden Einschlußkammern mit einem Stahlgürtel umgeben, an dem ein 5 cm dicker STYROPOR®-Ring fixiert wurde. So ausgerüstet waren die Kammern schwimmfähig. Das Gesamtvolumen der Kammern betrug das 215 bis 280 fache des entnommenen Probenvolumens. Auf dieses große Verhältnis der Volumina wurde geachtet, um Sogeffekte während der Probenahme durch einen sich in der Kammer aufbauenden Unterdruck zu vermeiden. In den Fällen starker Methanemission (> 10g/(m²*d)) wurde das Gas im Kammerinneren mit einem Ventilator homogenisiert (Abb. 5.8). So war gewährleistet, daß bei jeder Beprobung eine für das gesamte Kammerinnere repräsentative Gasprobe genommen wurde.

Es wurden insgesamt vier Einschlußkammern eingesetzt, die in zwei Typen zu klassifizieren waren (Tab. 5.1). Beide Typen unterschieden sich in der Gestaltung des Stahlringes und des Anschlusses für die Probenahme. Typ I bestand aus einem 120 mm hohen Stahlring, welcher in 80 mm Höhe von einem 6 mm-Stahlrohr durchbrochen wurde (Abb. 5.8). Das Rohr war nach innen durch einen

Teflonschlauch verlängert, um Gasproben direkt aus dem Kammerzentrum zu nehmen. Typ II bestand aus einem 200 mm hohen Stahlring, welcher in 130 mm Höhe von sechs 10 mm Rohren durchbrochen wurde. Diese Rohre enthielten außen einen Kleinflansch, welcher den Rohrdurchmesser von 10 auf 6 mm reduzierte. Der Kammertyp II erlaubte eine zeitgleiche Entnahme von bis zu sechs Proben. Nach außen waren die Rohre beider Typen durch je einen 3-Wege-Hahn der Firma WHITEY (Ohio) gegen die Außenluft isoliert. Diesem Hahn vorgeschaltet war ein Verbindungsstück, an welches Probengefäße angeschlossen werden konnten und welches mit einem Septum ausgestattet war (Abb. 5.8). Vor einer Beprobung wurde dieses Totvolumen im Verbindungsstück mit einer 10 ml-Spritze evakuiert. Dann wurde über das 3-Wege-Ventil der Weg zum Inneren der Einschlußkammer freigegeben, um anschließend das Ventil des evakuierten Probengefäßes zu öffnen und so Gas aus der Kammer direkt in den Probenbehälter zu füllen. Nach dem Schließen beider Ventile wurde der befüllte gegen einen evakuierten Probenbehälter ausgetauscht. Das Vakuum in den Probenbehältern lag bei einem Druck < 1 Pa (< 10^{-2} mbar). An jedem Standort wurden über einen Zeitraum von 0,5 bis 3 h etwa vier Proben je halbe Stunde genommen.

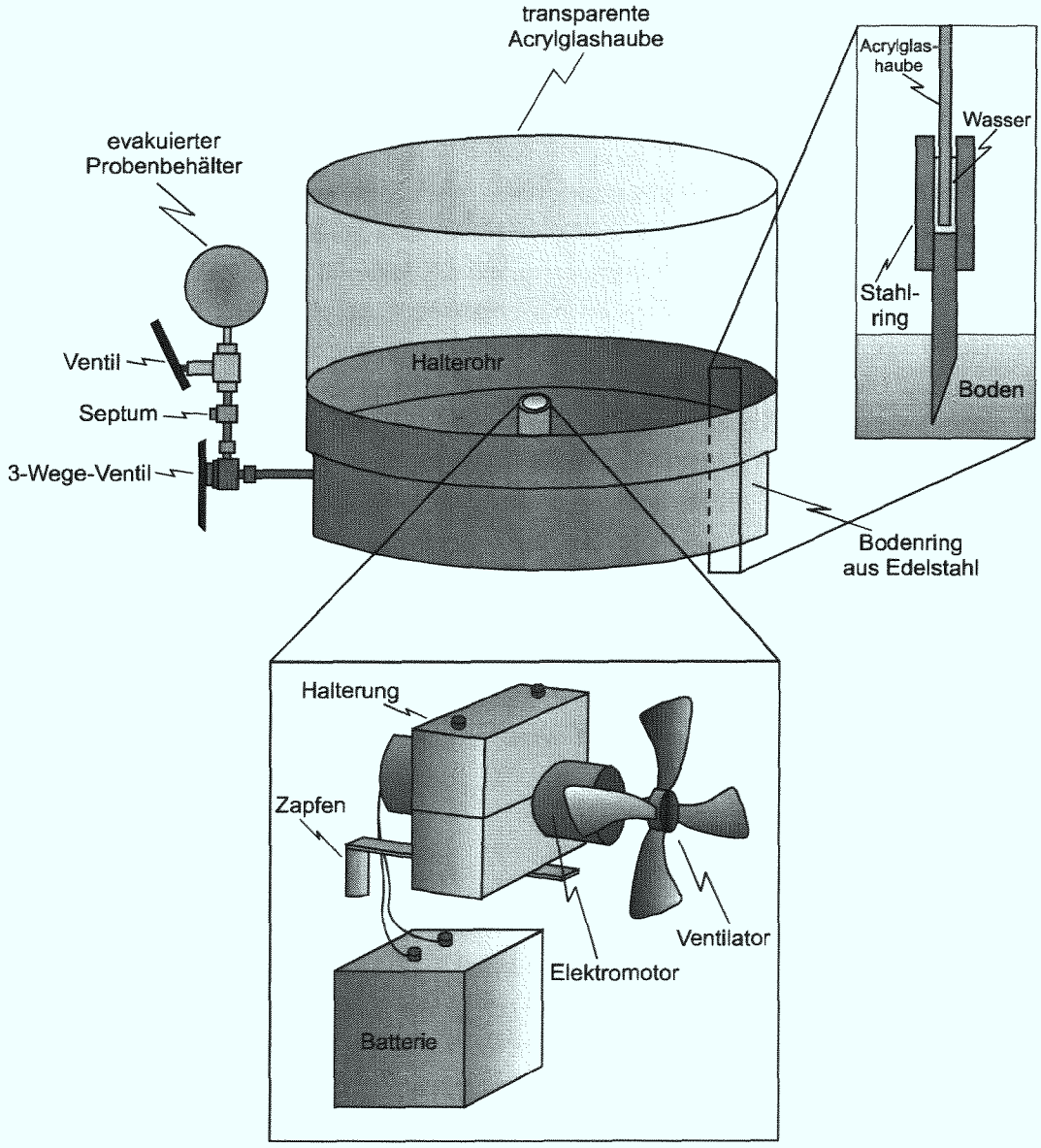


Abb. 5.8: Schematischer Aufbau einer Einschlußkammer mit einem Ventilator zur Homogenisierung von Gaskonzentrationen in der Kammer und mit einer Entnahmevorrichtung für Gasproben.

Einschlußkammer	Typ Ia	Typ Ib	Typ Ic	Typ II
Innendurchmesser Stahlring (mm)	284	284	284	276
Höhe Stahlring (mm)	120	120	120	200
Volumen Stahlring (dm^3)	7,495	7,495	7,495	11,966
Innendurchmesser Haube (mm)	287	287	287	287
Höhe Haube (mm)	115	170	220	161
Volumen Haube (dm^3)	7,440	10,998	14,232	10,433
Gesamtvolumen Einschlußkammer (dm^3)	**14,935**	**18,493**	**21,727**	**22,399**

Tab. 5.1: Maße der verwendeten Einschlußkammern. Wegen der Teilversenkung der Kammern in den Boden lagen die Kammervolumina während der Versuche unter den hier aufgeführten Werten.

Lichtdurchlässigkeit der Acrylglashaube

Bei der Konstruktion der Einschlußkammer war zu berücksichtigen, daß die natürlichen Lichtverhältnisse an der Grenzfläche Pedo-/Atmosphäre auch innerhalb der Kammer weitgehend ungestört blieben. Daher wurde für die Acrylglashauben das Material PLEXIGLAS GS 232 der Firma RÖHM GmbH (Darmstadt) verwendet. Es ist ein gegossenes Acrylglas mit einer Wandstärke von 6 mm, bestehend aus Polymethylmethacrylat. Sichtbares Licht läßt es nach Firmenangaben zu 92 % hindurch, während UV-Licht (< 380 nm) vollständig reflektiert wird. Damit hat die Acrylglashaube während eines Einschlußkammerversuches praktisch keinen Einfluß auf die pflanzliche Photosyntheseaktivität. Der UV-abhängige, photochemische Methanabbau über OH-Radikale in der Luft wird gleichzeitig in der Einschlußkammer verhindert. Wird in der Kammer ein Methankonsum gemessen (Kap. 8.3), kann er folglich nur auf Gasaustauschprozesse mit dem Untergrund zurückgeführt werden. Doch selbst wenn eine Kammerabdeckung gewählt werden würde, die durchlässig für UV-Licht wäre, könnte die Beeinflussung eines Einschlußkammerversuches durch den photochemischen Abbau von Methan ausgeschlossen werden, denn dieser Prozeß ist sehr langsam. Er erfolgt in einem Umfang von 0,34 ng/(l*d) (bei einer Verweildauer von Methan in der Atmosphäre von 10 Jahren) und liegt damit um fünf Größenordnungen unter der bakteriellen Abbaugeschwindigkeit von Methan im Boden.

5.2.3.2 Bodengassonde

An der Geländeoberfläche zu messende Gasemissionen oder -konsumptionen können ihr Signal im Boden hinterlassen. Mit Hilfe einer Bodengassonde der Firma GCA (Lehrte, Abb. 5.9) konnten dem Nutzporenraum oberflächennaher Ablagerungen Gasproben entnommen werden, um sie auf ihren Kohlenwasserstoff- und Kohlendioxidgehalt zu überprüfen. Die Bodengassonde bestand aus zwei Edelstahlrohren mit einem Außendurchmesser von je 6 mm, von denen das obere Rohr ein Fallgewicht und zwei gefederte Stopper besaß, um damit das untere Rohr in den Untergrund zu treiben. Für das untere Rohrstück wurden je nach gewünschter Maximaltiefe der Bodengasbeprobung

Rohre von 0,6 bis 1,5 m Länge verwendet. Die untere Rohröffnung wurde vor jeder Sondierung mit einem Blindniet versehen, um das Eindringen von Bodenmaterial beim Vortrieb zu verhindern. Die obere Öffnung der Bodengassonde war mit einem Silikonseptum verschlossen, durch das mit Hilfe einer 100 ml-Spritze Gasproben entnommen werden konnten. Hatte das unterste Ende der Bodengassonde die gewünschte Tiefe erreicht, wurde sie um ein bis zwei Zentimeter gehoben, damit der Blindniet die untere Rohröffnung freigab (Abb 5.9). Dann wurden je nach verwendeter Länge der Sonde 10 bis 20 ml Gas mit einer Spritze über das Septum angesaugt und verworfen, um atmosphärische Luft aus dem Sondenrohr zu entfernen und Bodengas nachströmen zu lassen. Anschließend wurden 100 ml Bodengas mit einer Spritze über die Bodengassonde dem Boden entnommen und über ein Verbindungsstück mit Septum in einen evakuierten Probenbehälter gefüllt (Abb 5.9).

Die Beprobung erwies sich in tonig-schluffigen Böden mit hohem Wassergehalt als problematisch. Zum Ansaugen von Bodengas mußte hier manuell ein großer Unterdruck geschaffen werden. Dabei konnte nasses Sediment das Sondenrohr zusetzen oder sogar Grundwasser bzw. Kapillarwasser im Rohr aufsteigen. In diesen Einzelfällen mußte auf eine Bodengasbeprobung verzichtet werden. Bodengasproben wurden wasserungesättigten Böden oberhalb des Grundwasserspiegels entnommen.

Eine mögliche Fehlerquelle ergab sich aus der Probenahme, da keine punktuelle Bodengasgewinnung möglich war. Mit der Bodengassonde wurden 100 ml Bodengas angesaugt. Wies ein Boden eine gaserfüllte Porosität von 0,45 auf bei einer Gesamtporosität von 50 %, so wurde ein Bodengesamtvolumen von 444 ml beprobt. Nahm mit größerer Tiefe der Wassergehalt des Bodens zu und folglich die gaserfüllte Porosität ab, so erhöhte sich das beprobte Bodengesamtvolumen weiter, bei einer gaserfüllten Porosität von 0,3 auf 667 ml.

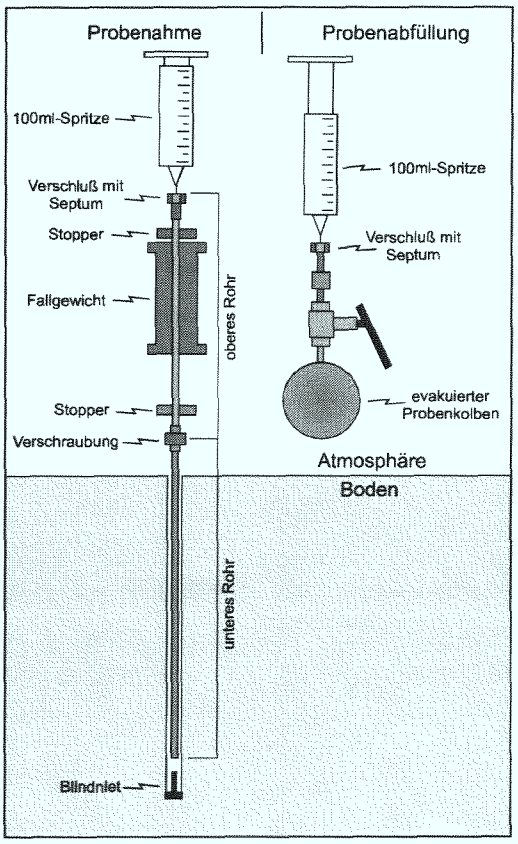


Abb. 5.9: Schematische Skizze der verwendeten Bodengassonde und der Arbeitsschritte zur Probenabfüllung.

5.2.3.3 Gasglocke

In einzelnen Gewässern trat Gas zu Tage. Um dieses Gas frei von Luft beproben zu können, wurde ein Edelstahl-Probenkolben oder eine Gasmaus (Kap. 5.2.3.4) über eine Kunststoff-Schelle mit einem 800 ml-Glasbecher verbunden. Unterhalb der Schelle setzte eine Stativklemme an. Sie war mit einer Teleskopstange mit bis zu 4 m Länge verbunden, um auch vom Gewässerufer weit entfernt aufsteigende Gasblasen auffangen zu können. Diese Gasglocke wurde in inverser Stellung im Gewässer versenkt, um jegliches Totvolumen bis zum Probengefäß mit Wasser zu fluten. Unterhalb des Gewässerspiegels wurde die Gasglocke dann in die aufrechte Position (Abb. 5.10) gedreht und im Wasser über aufsteigenden Gasblasen positioniert. Hatte sich im Dach des Glasbechers eine für eine Beprobung ausreichende Gasmenge angesammelt, wurde die Gasglocke an das Ufer gezogen. Das Ventil des evakuierten Probengefäßes (Probenkolben oder Gasmaus) wurde geöffnet (Abb. 5.10), nach erfolgtem Druckausgleich geschlossen und durch ein weiteres evakuiertes Probengefäß ausgetauscht.

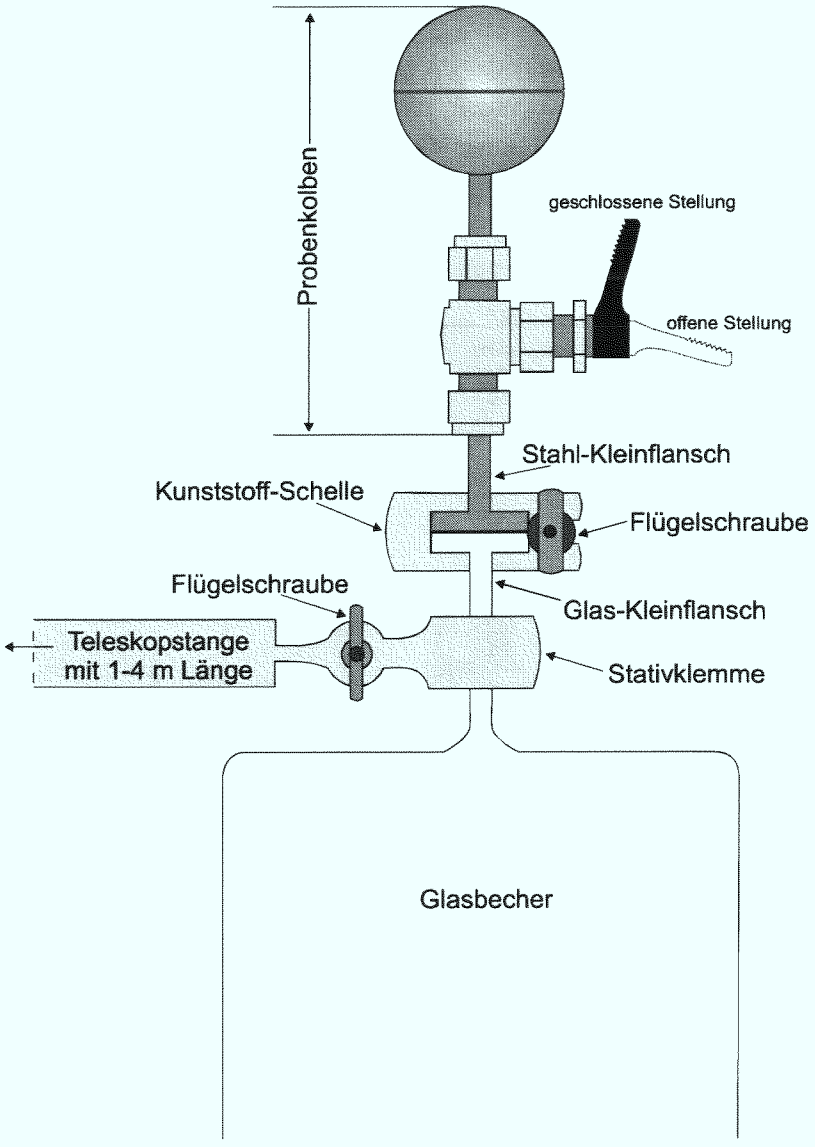


Abb. 5.10: Aufbau einer Gasglocke zur Beprobung von in Gewässern aufsteigendem Gas. Ihren Einsatz im Gelände zeigt Bild 2 im Anhang 8.I.

5.2.3.4 Probengefäße

Weil die gewünschten Analysen nicht online während eines Einschlußkammerversuches oder während einer Bodengasbeprobung durchgeführt werden konnten, war es erforderlich, Proben im Gelände zu nehmen und sicher in das Labor zu transportieren. Zwei Arten von Probenbehältern wurden verwendet. Edelstahlbehälter für die Lagerung von Gaschromatographieproben und Glasgefäße zum Transport von Proben für die Isotopen-Massenspektrometrie.

Edelstahl-Probenkolben

Die Edelstahlbehälter bestanden aus zwei gepreßten Stahlhalbkugeln (Hersteller: Metalldrückerei SCHMITT, Hürth) mit einem Außendurchmesser von 46 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm. Beide Halbkugeln wurden zu einer Kugel verschweißt und diese an einer Stelle durchbohrt. Dort wurde ein 30 mm langes 6 mm-Edelstahlrohr angeschweißt. An dieses Rohr wurde über Verbinder der Firma SWAGELOK (Ohio) ein Kipphebelventil B-1GS6MM aus Messing der Firma WHITEY (Ohio) angeschlossen. Insgesamt hatten diese Probenkolben ein Innenvolumen von 69,1 cm³ (Abb. 5.11).

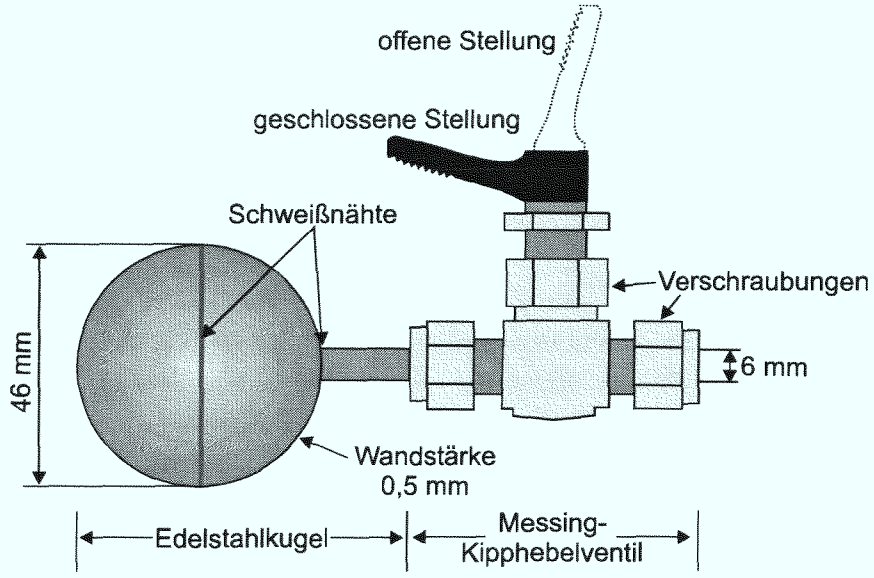


Abb. 5.11: Probenkolben aus Edelstahl zur Entnahme von Luft- und Bodengas-Proben für die gaschromatographische Analytik.

Gasmäuse

Die Glasgefäße waren sog. Gasmäuse, hergestellt in der Glasbläserei des Forschungszentrums Jülich. Sie bestanden aus einem Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 40 mm, welches sich beidseitig verjüngte auf ein 6 mm-Glasrohr. Beidseitig schlossen sich Glashähne NS/12 der Firma FAUST (Köln) mit einem Durchlaßdurchmesser von 2 mm an. Hinter den Glashähnen waren beidseitig je 30 mm eines 6 mm-Glasrohres angefügt. Die Gasmäuse hatten ein Innenvolumen von 150 ml (Abb. 5.12).

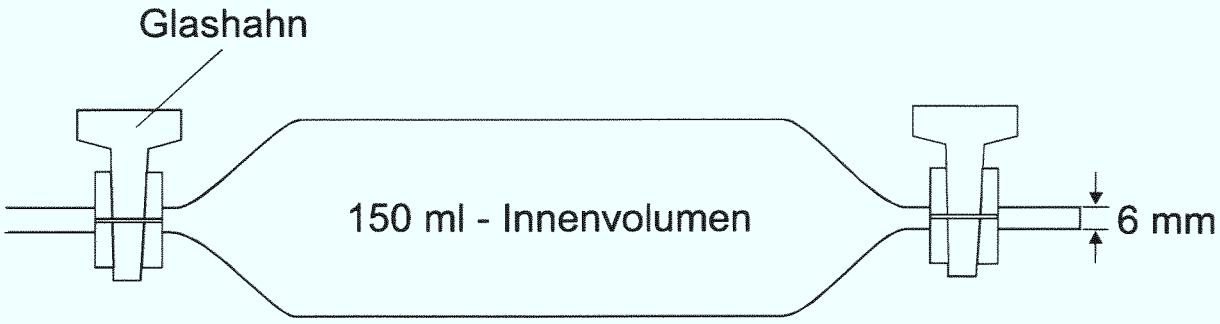


Abb. 5.12: Gasmaus zur Entnahme von Luft- und Bodengas-Proben für die Isotopenanalytik.

5.2.4 Gasanalytik

5.2.4.1 Gaschromatographie

Die Konzentrationsbestimmungen von Kohlenwasserstoffen (Methan bis Butan) und Kohlendioxid in Gasproben erfolgte an einem Gaschromatographen HP5890, Serie II, der Firma HEWLETT PACKARD. Herzstück des Gaschromatographen (GC) war eine Kapillarsäule Poraplot Q der Länge 10 m mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm. Diese Säule war belegt mit Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, in einer Partikelgröße von 20 µm. Angeschlossen waren ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) für die Kohlendioxid-Detektion und ein Flammenionisationsdetektor (FID) für die Kohlenwasserstoff-Messung. Trägergas war Helium.

Betriebsbedingungen

Helium als Träger- und Referenzgas wurde mit einem Druck von 10 PSI (68,95 kPa) aufgegeben, Wasserstoff mit 15 PSI (103,42 kPa) und Druckluft mit 39 PSI (268,89 kPa). Aus diesen Einstellungen resultierte ein kontinuierlicher Heliumfluß von 3,5 ml/min über die Kapillarsäule, ergänzt durch einen Hilfsgasstrom von 1,5 ml Helium/min (Abb. 5.13). Der Helium-Referenzgasstrom betrug 17,7 ml/min, so daß insgesamt ein Heliumstrom von 22,7 ml/min den WLD passierte. Hinter diesem Detektor wurden als Verbrennungsgase für den FID noch 28,7 ml Wasserstoff/min und 400 ml Druckluft/min eingesetzt, so daß der FID von insgesamt 451,4 ml Gas/min durchflossen wurde (Abb. 5.13). Betrieben wurde der WLD bei 120 °C, der FID bei 150 °C. Für die Detektion atmosphärischer Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen erwies sich eine Temperatur des GC-Ofens von –25 °C als optimal. Gekühlt wurde mit Flüssigstickstoff. Reine Kohlenwasserstoffmessungen höherer Konzentration am FID wurden bei einer Temperatur des GC-Ofens von +50 °C vorgenommen. Diese höhere Temperatur führte zu einer deutlichen Verkürzung der Retentionszeiten der Kohlenwasserstoffe.

Durchführung

Einzelne Probengefäße wurden mit geschlossenem Kipphebelventil (Abb. 5.13) an ein Probeneinlaßsystem angeschlossen, welches anschließend von einer Vakuumpumpe der Firma LEYBOLD HERAEUS (Typ Mini A) auf ein Vakuum von 100 Pa (1 mbar) evakuiert wurde. Währenddessen strömte das Trägergas über ein 6-Wege-Ventil direkt auf die Kapillarsäule. War der gewünschte Unterdruck erreicht, wurde die Vakuumpumpe durch Schließen des Ventils II (Abb. 5.13)

vom System getrennt. Jetzt konnte entweder durch Öffnen des Kipphebelventils die Gasprobe in die evakuierte Probenschleife (150 µl) expandiert werden oder durch Öffnen des Ventils I (Abb. 5.13) Eichgas aufgegeben werden. Nach erfolgtem Druckausgleich wurde das entsprechende Ventil geschlossen. Um den Unterdruck vor der Probeneinspeisung, um die Dichtigkeit der Verbindungen und um den sich einstellenden Gleichgewichtsdruck nach der Probenaufgabe kontrollieren zu können, war an das Probeneinlaßsystem ein Manometer der Firma KELLER (Typ MANO GAUGE IM80043 SN2093) gekoppelt. Der Gasdruck in der Probenschleife wurde in der Auswertung für die Volumenkorrektur verwendet. Nach Umschalten des 6-Wege-Ventils spülte das Trägergas die Probe in der Probenschleife schließlich über die Trennsäule nacheinander auf beide Detektoren (Abb. 5.13). Da Kohlendioxid nach Methan von der Trennsäule eluierte, wurde bei einer Analyse dieser beiden Gase nach etwa 1,5 min die Aufzeichnung des Detektorsignals vom FID zum WLD umgeschaltet. Zwei Beispiele für resultierende Chromatogramme sind aufgeführt in Abb. 5.14.

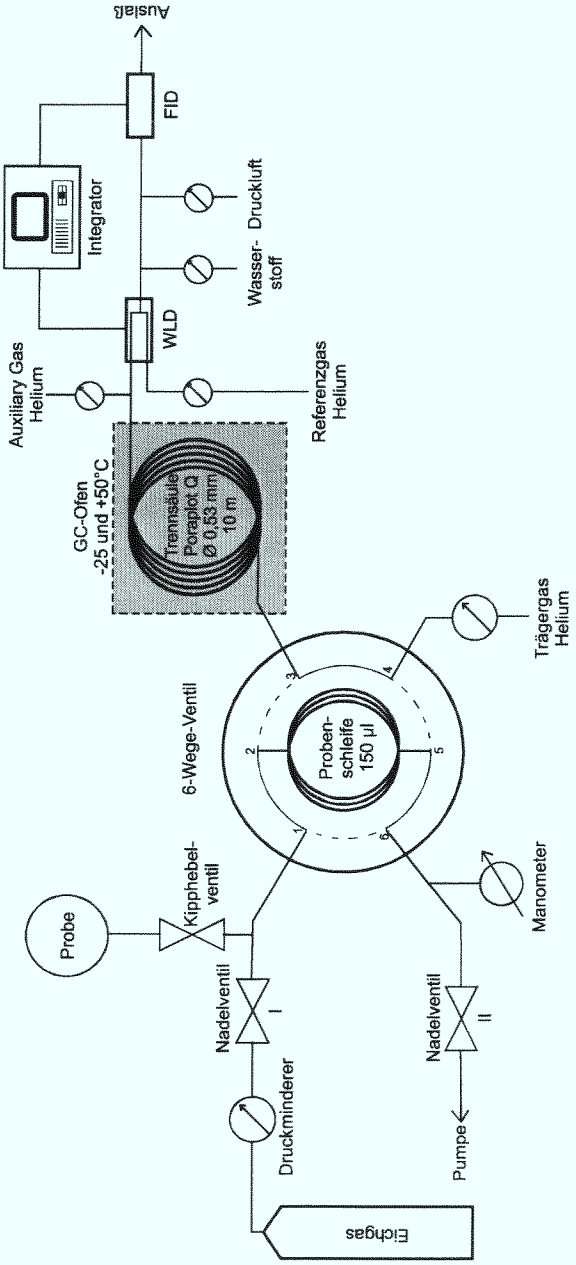


Abb. 5.13: Schematischer Aufbau der gaschromatographischen Analytik. Schaltung des 6-Wege-Ventils zum Zeitpunkt der Probenaufgabe.

Eichung

Die Eichung des Analysensystems erfolgte mit Kalibrationsgasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die zu messenden Methanproben umfaßten einen Konzentrationsbereich von sechs Größenordnungen, daher wurden Methaneichgase mit Konzentrationen von 2,146 vpm, 9,81 vpm, 200 vpm, 490 vpm, 2,01 Vol.-% und 99,5 Vol.-% eingesetzt. Der erstgenannte Standard war geeicht gegen den Standard SRM Nr. 1658 des National Bureau of Standards (NBS, USA), die übrigen fünf Gase waren von den Herstellerfirmen (LINDE, MESSER-GRIESHEIM) kalibriert worden. Ethan wurde geeicht gegen 9,96 vpm und 496 vpm, Propan gegen 10,2 vpm und 500 vpm. Das Kohlendioxid wurde kalibriert gegen 351 vpm und 2,04 Vol.-%. Zur Bestimmung des Nullpunktes wurde reines Helium (99,9999 Vol.-%) eingesetzt. Die Linearität der Kalibration reichte über drei Größenordnungen; die Ergebnisse waren sehr gut reproduzierbar. Beispielhaft sei die Linearität für Methan in Abb. 5.15 gezeigt. Die Standardabweichung fünf identischer Methanproben atmosphärischer Konzentration betrug ±6 vpb, die Nachweisgrenze von Konzentrationsveränderungen lag bei 15 bis 20 vpb.

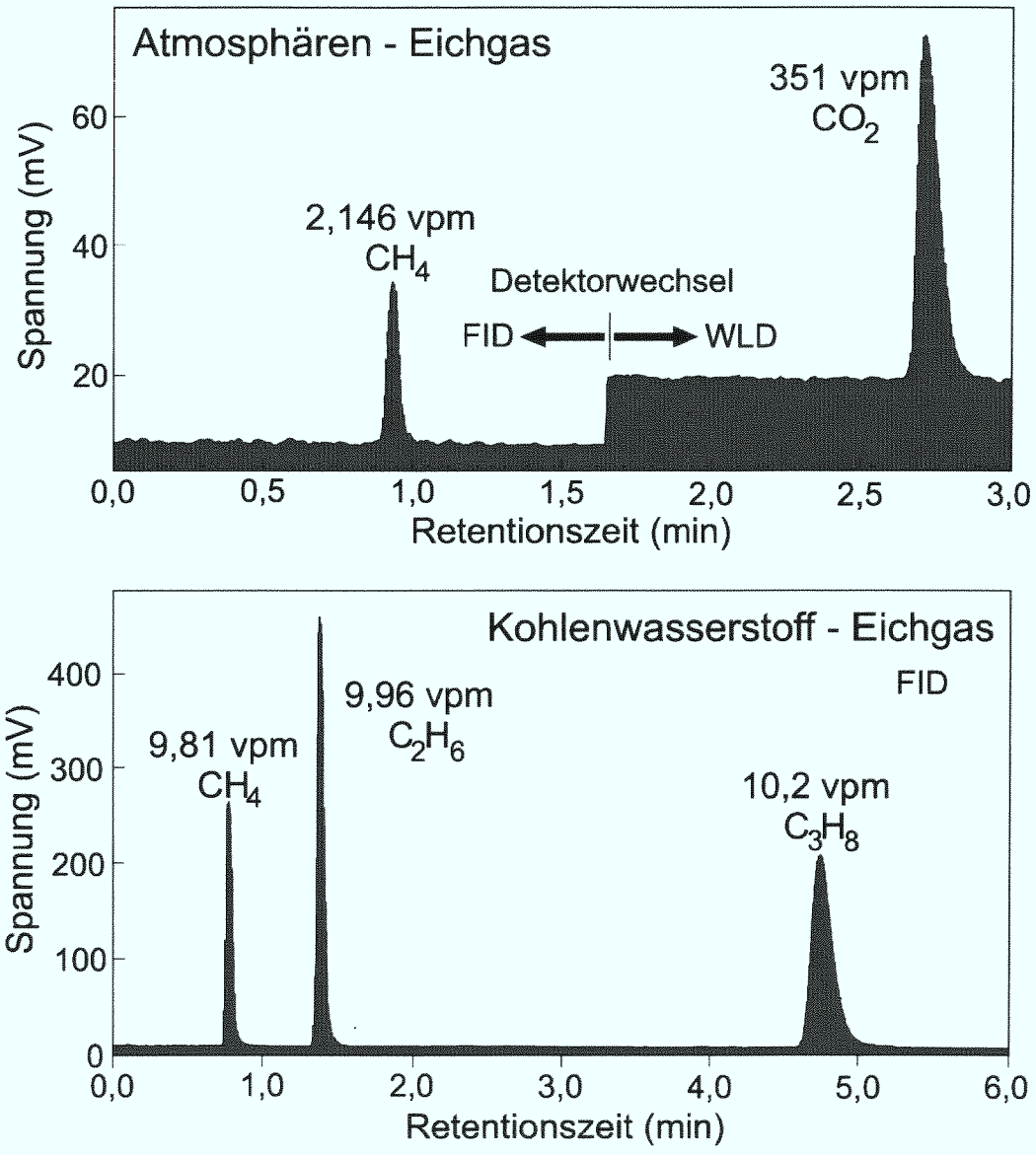


Abb. 5.14: Zwei charakteristische Gaschromatogramme für die Analyse von Atmosphärenproben und von Gasen höherer Kohlenwasserstoffkonzentration.

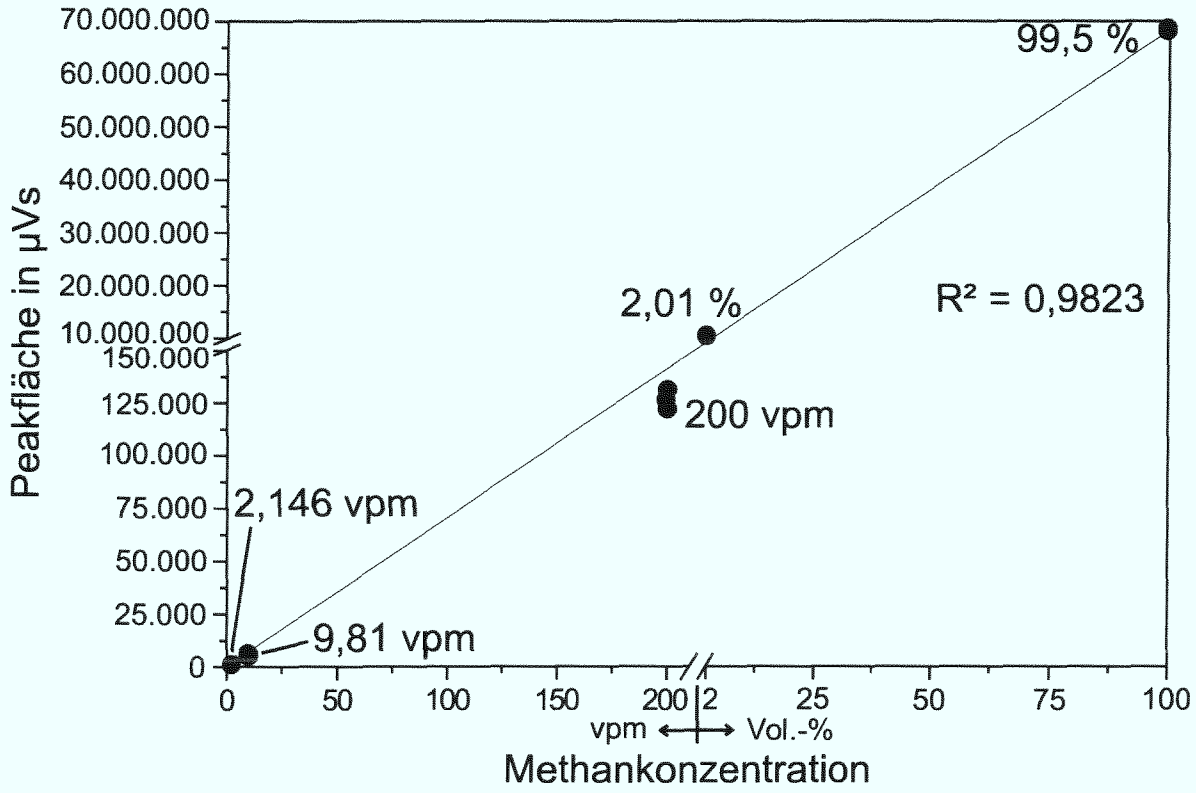


Abb. 5.15: Linearität der Methan-Eichmessungen bei der gaschromatographischen Analytik.

5.2.4.2 Precon-C-IRMS

Einführung

Die Entwicklung der Analytik von stabilen Isotopen an Gasen hat eine lange Geschichte. ASTON (1919) kann erstmals das Isotop ^{22}Ne mit einem Massenspektrometer nachweisen, doch es dauerte weitere fast 60 Jahre, bis eine online-Verbrennung und isotopische Vermessung der Kohlenstoffisotopie von Methan möglich wurde. MATTHEWS & HAYES (1978) koppeln einen Verbrennungsofen und einen Gaschromatographen an ein das Isotopenverhältnis messendes Massenspektrometer (IRMS) und können Methan in Konzentrationen von einigen Prozent isotopisch vermessen. Der Anstieg der atmosphärischen Methankonzentration und eine Diskussion um dessen Ursache ließ eine isotopische Vermessung von Methan in Konzentrationen von 1 bis 2 vpm in den Blickpunkt wissenschaftlichen Interesses rücken. LOWE et al. (1991) benötigen für eine solche Analyse 50 l atmosphärische Luft. BRAND (1995) beschreibt die erste Precon-Anlage, welche eine Kohlenstoff-Isotopiebestimmung von Methan an nur 100 ml Luft ermöglicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prototyp einer Aufkonzentriereinheit (Precon) der Firma MICROMASS (Manchester, UK) eingesetzt, der online mitsamt einer Verbrennungseinheit (engl.: C = combustion) an ein Isotopen-Massenspektrometer (IRMS) der Firma MICROMASS (Typ Optima) gekoppelt war. Daher wird die komplette Anlage hier unter dem Kürzel **Precon-C-IRMS** geführt. Sie wurde für die kohlenstoffisotopische Vermessung von Kohlendioxid und Methan in atmosphärischen Konzentrationen eingesetzt.

Durchführung

Für die isotopische Kohlendioxidanalyse wird eine mit einer Probe gefüllte 150 ml-Gasmaus über CAJON®-Verbindungsstücke in die Precon-Anlage eingespannt. Das mit Luft gefüllte Totvolumen an den Enden der Gasmaus wird gespült und durch Helium ersetzt. Anschließend werden manuell die Glashähne der Gasmaus geöffnet und die Probe mit einem Heliumstrom von 60 ml/min in die Precon-Einheit überführt. Das Probengas wird zur Entwässerung über Magnesiumperchlorat geleitet und vor dem Einfrieren in ein Expansionsvolumen befördert. Hier werden 5,8 ml des Probengases aufgefangen, während der Rest über Ventil VX in die Laborluft entlassen wird (Abb. 5.16). Nach einer Minute wird die mit dem Probengas gefüllte Kühlfalle durch Schalten von Druckluftventil VC in dem mit Flüssigstickstoff gefüllten Kryobehälter Nr. 2 versenkt. Kohlendioxid wird kryofokussiert. Anschließend werden für fünf Sekunden im backflush-Verfahren Luftreste aus der Probe mit einer Flußrate von 100 ml/min über das Ventil VW ausgeblasen. Durch Schalten des 6-Wege-Ventils wird Trägergas aus einer zweiten Heliumquelle über die Kühlfalle Nr. 2 geleitet. Diese Falle wird aus dem Kühlbad gehoben, auf 100 °C erwärmt, das verdampfte Kohlendioxid mit dem Heliumstrom in die Kühlfalle Nr. 3 mit kleinerem Volumen überführt und erneut eingefroren (Abb. 5.16). Nach 2 min erfolgt das Aufheizen der dritten Falle. Das aufgetaute Kohlendioxid wird durch eine 100 µm-Kapillare über eine Nafion-Membran geleitet und im Helium-Gegenstrom getrocknet. Auf einer 25 m langen Poraplot Q-Kapillarsäule (0,32 mm Innendurchmesser) wird das Kohlendioxid zu einem Peak fokussiert. Es verläßt nach einer Retentionszeit von vier Minuten über eine weitere Kapillarleitung die Precon-Einheit, um mit einem kontinuierlichen Heliumfluß in das Massenspektrometer zu gelangen und vermessen zu werden (Abb. 5.16). Die Ventilsteuerung erfolgte über die Software TRACEGAS 1.62 der Firma MICROMASS (UK). Insgesamt dauert eine Kohlendioxidanalyse zehn Minuten.

Das Verfahren zur isotopischen Methanvermessung (Abb. 5.17) unterscheidet sich bis nach der Verbrennung des Gases deutlich von einer Kohlendioxidanalyse, während die weiteren Schritte identisch sind mit dem Ablauf einer Kohlendioxidmessung. Nachdem eine 150 ml-Gasmaus in die Precon-Einheit eingespannt und die Atmosphäre an den Gasmausenden durch Helium ersetzt worden ist, werden die Glashähne der Gasmaus manuell geöffnet und die Probe mit einem Trägergasstrom von 60 ml/min in die Precon-Einheit überführt. Das Probengas wird über drei chemische Fallen geleitet und dort entwässert, das Kohlendioxid aufgefangen und das Kohlenmonoxid in dem Probengas zu Kohlendioxid oxidiert (Abb. 5.17). Letztgenanntes Kohlendioxid wird in der Kühlfalle Nr. 1 fixiert, während das methanhaltige Probengas einen 1000 °C-heißen und 40 cm langen Ofen durchströmt. Die Oxidation des Methans erfolgt in einem Keramikrohr mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm, welches drei miteinander verdrillte Drähte enthält: einen Kupferdraht als Reagenz, sowie einen Nickel- und einen Platin-Draht als Katalysatoren, jeweils mit einem Durchmesser von 0,1 mm. Der Ofen ist mindestens zwölf Stunden vor Beginn der ersten Methanmessung auf seine Temperatur gebracht und von Sauerstoffgas durchströmt worden, um das Kupfer zu oxidieren. Direkt vor Analysebeginn wurde der Sauerstoffffluß von 15 ml/min unterbunden. So vorbereitet, erlaubt der Ofen eine vollständige Oxidation des Methans zu Kohlendioxid bei einem kontinuierlichen Heliumfluß von 20 ml/min durch dieses Verbrennungsrohr. Nach Verlassen des Ofens wird das Verbrennungsprodukt Kohlendioxid in der Kühlfalle Nr. 2 für fünf Minuten eingefroren. Der sich anschließende Verfahrensweg ist identisch mit der Kohlendioxidanalyse. Auch bei der Methanmessung werden in einer backflush-Schaltung Luftreste für fünf Sekunden über das Ventil VW ausgeblasen. Anschließend wird das Kohlendioxid mit einem zweiten Heliumstrom in die Kühlfalle Nr. 3 befördert, um von dort auf einer Kapillarsäule fokussiert und im Massenspektrometer vermessen zu werden (Abb. 5.17). Eine Methan-Messung nimmt zwanzig Minuten in Anspruch.

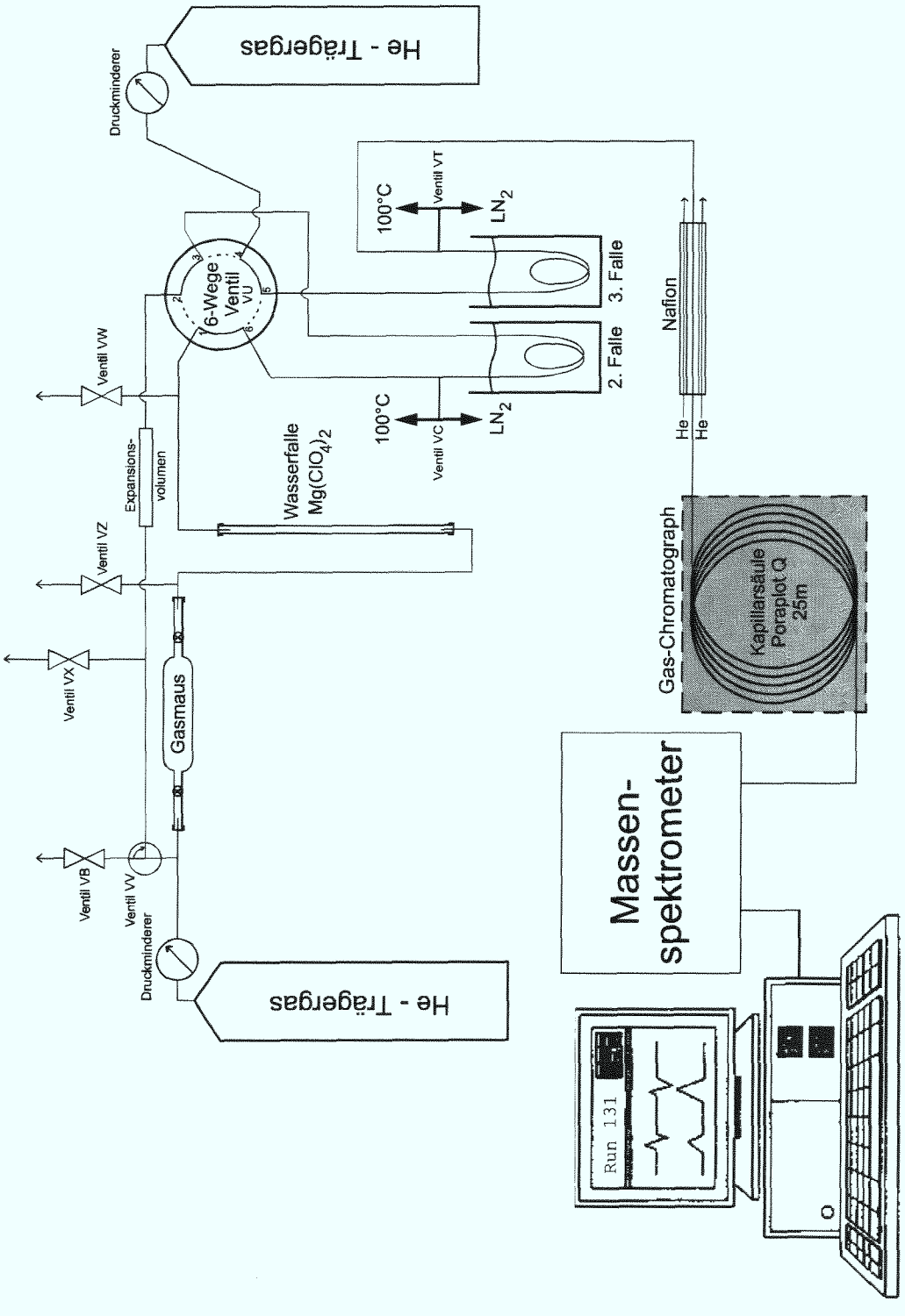


Abb. 5.16: Aufbau der Precon-C-IRMS-Einheit für die Kohlendioxidmessung. Ventilschaltung zum Zeitpunkt der Probenaufgabe. Die Ventilnamen entsprechen den in der Anlagensteuerung verwendeten Kürzeln. LN_2 = Flüssig-Stickstoff.

Eichung

Die Ergebnisse der kohlenstoffisotopischen Gasvermessung wurden geeicht gegen den internationalen Standard PDB (CRAIG 1957). Er enthält die Kohlenstoffisotope in einem Verhältnis von $^{13}C/^{12}C$ = 0,0112372 (BRAND 1996). Da dieser Standard heute nicht mehr verfügbar ist, wurden gemäß internationaler Praxis an dem Originalmaterial geeichte, interne Standards verwendet. Es handelt sich um Kohlendioxid mit einem Isotopiewert von $\delta^{13}C$ = -5,15 ‰ vs. PDB und um Methan, für dessen Isotopenzusammensetzung in zwei unterschiedlichen Labors unabhängig voneinander ein $\delta^{13}C$-Wert von -39,10 ‰ bestimmt wurde.

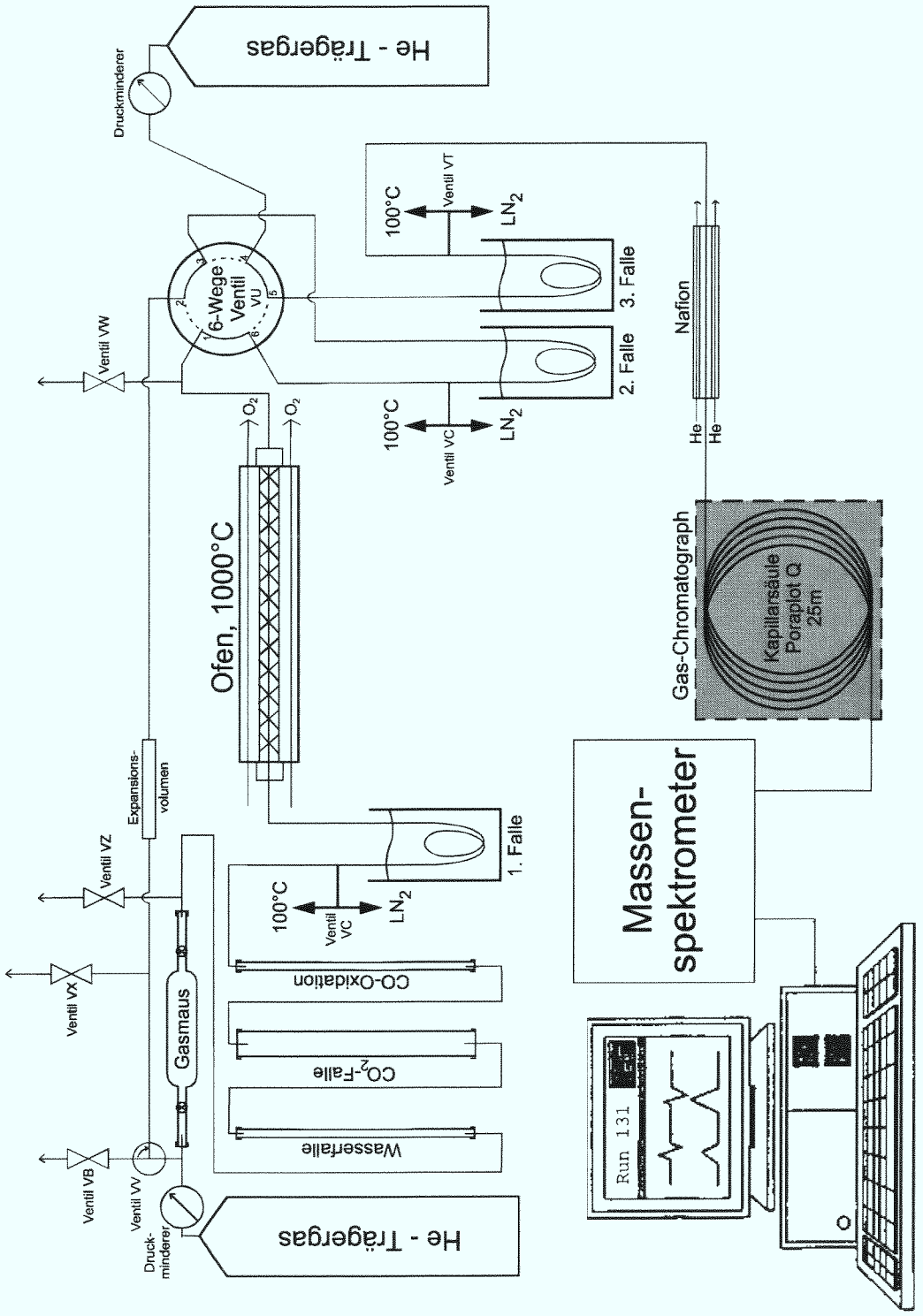


Abb. 5.17: Aufbau der Precon-C-IRMS-Einheit für die Methananalytik. Ventilschaltung zum Zeitpunkt der Probenaufgabe. Die Ventilnamen entsprechen den in der Anlagensteuerung verwendeten Kürzeln. LN_2 = Flüssig-Stickstoff.

Auswertung

Das aus einer Precon-Anlage in das Massenspektrometer gelangte Kohlendioxid wird ionisiert, entsprechend seinem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt und registriert. Für die Masse 46 wurde die von CRAIG (1957) vorgeschlagene Korrektur des $\delta^{13}C$-Wertes vorgenommen. Die $\delta^{13}C$-Werte von fünf an einem Standort gleichzeitig genommenen Gasproben zeigten eine Standardabweichung von 0,08 bis 0,2 ‰ bei Kohlendioxidmessungen und 0,15 bis 0,4 ‰ bei Methananalysen.

Es wurde kontrolliert, ob die Precon-Anlage selbst einen fraktionierenden Einfluß auf die Isotopie von Kohlendioxid und Methan ausübt. Denkbar wären eine unvollständige Kryofokussierung oder eine unvollkommene Methanverbrennung. Das Kohlendioxid-Eichgas wurde daher einmal über die Precon-Anlage und einmal unter Umgehung dieser Einheit auf das Massenspektrometer aufgegeben. In beiden Fällen kam es zu Abweichungen vom Standardisotopiewert von maximal ±0,15 ‰. Testanalysen mit dem Methan-Standardgas, welches über die Precon-Anlage in das Massenspektrometer geleitet wurde, ergaben Standardabweichungen von bis zu ±0,3 ‰. Damit lagen die Abweichungen innerhalb der Analysegenauigkeit. Eine gaschromatographische Messung der Abluft des Precon-Verbrennungsofens konnte Methan nur in geringen vpb-Spuren nachweisen. So war ein isotopenfraktionierender Einfluß der Probenaufbereitung in der Precon-Anlage auf das Analysenergebnis ausgeschlossen.

5.2.4.3 Gasinhaltsbestimmungen

Die rezenten Gasinhalte von Kohlen in-situ sind von wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse. Da Kohlen bei Druckentlastung Gas desorbieren und die Druckverhältnisse in einem Untertagebau bereits gegenüber dem natürlichen Zustand vermindert sind, war mit untertage gewonnenen Kohlen der natürliche Gasinhalt einer Kohlenlagerstätte nicht zu rekonstruieren. Die Bestimmung des Gasinhaltes mußte daher an Kohlen erfolgen, die vom Bergbau praktisch unbeeinflußt waren. Solche Proben konnten aus der unterirdischen Abbaufront vorgelagerten Explorationsbohrungen gewonnen werden. Zwei unterschiedliche Verfahren der direkten Gasinhaltsbestimmung an Bohrkernen werden in Deutschland eingesetzt, eine Methode der DEUTSCHEN MONTANTECHNOLOGIE, Essen („DMT-Methode") und ein Verfahren nach BERTARD et al. (1970), hier „BERTARD-Verfahren" genannt. GASCHNITZ (2000) hat die Aussagegrenzen der DMT-Methode eingehend diskutiert. In dieser Arbeit wurde das BERTARD-Verfahren angewendet, in einer nach KISSEL et al. (1973) modifizierten Form.

Durchführung

An einem Bohrplatz, der Bohrung IF2, wurde ein Bohrkern von mehreren Kilogramm Gewicht **direkt** nach der Förderung gewogen und in einem gasdichten PVC-Zylinder verstaut (Abb. 5.18). Um das Totvolumen in diesem 50 bis 100 cm langen Behälter gering zu halten, wurde er nach dem Probeneinsatz mit Quarzkies aufgefüllt. Der Behälter wurde **sofort** danach mit einem Schraubdeckel gasdicht verschlossen und in einem auf 45 °C temperierten Wasserbad versenkt. Die Temperatur entsprach den Reservoirbedingungen. In dem Schraubdeckel befand sich ein Entnahmestutzen (Abb. 5.18), der anfänglich in Abständen von zehn Minuten geöffnet wurde, um kontrolliert Gas abströmen und den Druck im Behälter nicht deutlich über 5 bar ansteigen zu lassen. Mit abnehmender Desorptionsgeschwindigkeit konnten auch die Beprobungsabstände vergrößert werden. Nach einem Tag konnten die Beprobungsabstände auf einige Stunden erweitert werden, nach einem Monat auf zwei Tage. Die Desorption wurde als beendet betrachtet, wenn es nach zwei bis drei Monaten an sechs aufeinanderfolgenden Tagen zu keiner Entgasung mehr kam.

Das ausströmende Gas wurde in eine mit entgastem Salzwasser gefüllte Gasmaus (Abb. 5.12) geleitet. Das Wasser wurde von dem Gas verdrängt in einen zur Atmosphäre offenen Ausgleichsbehälter , eine Bürette (Abb. 5.18). Nachdem sich die Wasserspiegel in Gasmaus und Bürette nivelliert hatten

(„Gesetz der kommunizierenden Röhren"), stand das desorbierte Flözgas in der Gasmaus unter atmosphärischem Druck. An der Bürette konnte das verdrängte Volumen abgelesen werden (Abb. 5.18). Weil der Luftdruck, die Lufttemperatur und der Desorptionszeitraum registriert wurden, konnte das desorbierte Gasvolumen zeitabhängig bestimmt werden.

Nach Beendigung der Entgasung wurde die Gesteinsprobe dem Desorptionsbehälter entnommen und in einer gasdichten Scheibenschwingmühle aufgemahlen. Dabei desorbiertes und austretendes Restgas wurde über einen Schlauch in einen wassergefüllten Behälter geleitet und das verdrängte Volumen abgelesen. Das registrierte Restgasvolumen war jedoch vernachlässigbar gering.

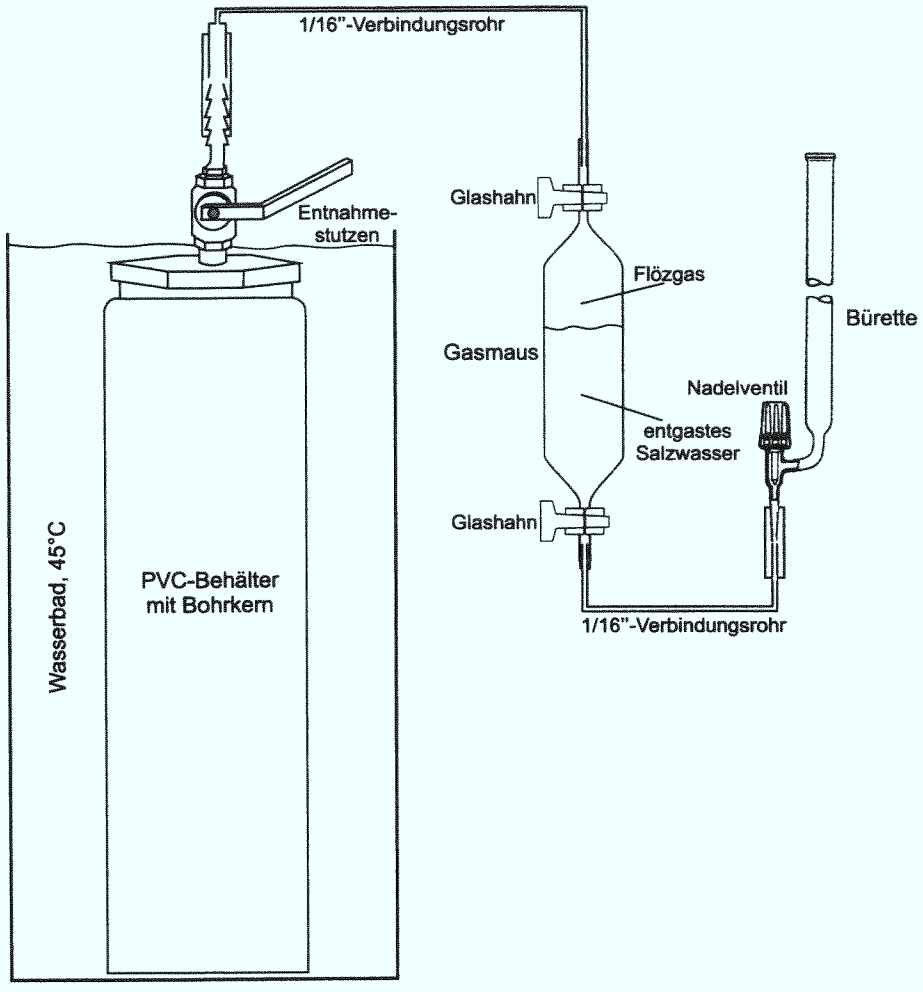


Abb. 5.18: Anlage zur Gasinhaltsbestimmung an Bohrkernen. Die Desorption von Flözgas aus Kohle- und Nebengesteinsproben erfolgte über zwei bis drei Monate im Wasserbad bei 45 °C.

Auswertung

Die Abschätzung des Gasverlustes vor der gasdichten Verpackung einer Probe unterliegt einigen Unsicherheiten. KISSEL et al. (1973) vermuten ein Einsetzen der Gasdesorption bei einem Anheben des Bohrkerns im Bohrloch über die halbe ursprüngliche Probenteufe. Aus dem Ruhrbecken ist bekannt, daß der natürliche Gasdruck in Kohleflözen bei maximal 35 bar liegt. Ein Start der Desorption sollte erst nach einem Unterschreiten dieses Druckes eintreten. Bei der hier beprobten Bohrung IF2 war das Bohrloch mit Spülflüssigkeit gefüllt, die eine Dichte zwischen 1,3 und 1,7 g/cm³ aufwies. Folglich hat der Bohrlochdruck den Probengasdruck bei einer Teufe geringer als 350 m

unterschritten. Das Kernziehen aus dieser Teufe an die Tagesoberfläche dauerte fünf bis sechs Minuten. Diese Minuten plus der Zeitspanne, welche die Probe unverpackt an der Tagesoberfläche gelegen hatte, trugen bei zur Zeitspanne t_{BO}, dem Zeitraum der Desorption des Gasvolumens V_{BO} vor der Probenverpackung. Der genaue Umfang des Gasverlustes vor der Probenverpackung schwankt jedoch mit dem Gasinhalt, der Porosität, der Schlechtendichte in einer Kohle, der Bohrkernzerkleinerung und den Spülflüssigkeitsverlusten während einer Bohrung.

An der Tagesoberfläche erfolgt die Desorption nach DIAMOND & LEVINE (1981) etwa doppelt so schnell wie im Bohrloch. Entsprechend wurde bei der Berechnung des Entgasungszeitraumes t_{BO} im Bohrloch und an der Tagesoberfläche die Desorptionszeit t_O an der Tagesoberfläche doppelt gewichtet gegenüber dem Desorptionszeitraum t_B im Bohrloch:

$$t_{BO} = \frac{t_B}{2} + t_O \qquad [\text{min}] \qquad \text{Gleichung 5.24}$$

Der Gesamtdesorptionszeitraum t_G war die Summe aus der Zeit t_{BO} und der Desorptionszeit t_D im PVC-Behälter:

$$t_G = t_{BO} + t_D \qquad [\text{min}] \qquad \text{Gleichung 5.25}$$

Nach BERTARD et al. (1970) und KISSEL et al. (1973) ist das Desorptionsvolumen in der ersten Stunde nach Desorptionsbeginn proportional der Quadratwurzel der Desorptionszeit. Folglich wurde das Volumen des während der Bohrung und an der Tagesoberfläche verlorenen Gases V_{BO} graphisch ermittelt in einer Darstellung des im Gasbehälter aufgefangenen Desorptionsvolumens V_D gegen $\sqrt{t_G}$. Der lineare Anstieg dieses Graphen wurde in die Vergangenheit extrapoliert. Der Punkt $\sqrt{t_G} = 0$ wurde auf die Ordinate projiziert. Dort konnte das Gasvolumen V_{BO} abgelesen werden.

Das Gesamtgasvolumen V_G einer Probe setzte sich zusammen aus dem während der Bohrung und an der Tagesoberfläche entwichenen Gas V_{BO}, dem nach der Bohrkernförderung kontrolliert aus der Probe desorbierten Gas V_D und dem Restgas V_R, welches bei Atmosphärendruck an der Probenoberfläche adsorbiert blieb.

$$V_G = V_{BO} + V_D + V_R \qquad \left[dm^3 \;\; Gas \right] \qquad \text{Gleichung 5.26}$$

Der Quotient aus dem Gesamtgasvolumen V_G und der Bohrkernmasse m_G, erweitert auf eine Masse von einer Tonne, ergab schließlich den Gesamtgasinhalt GGI einer Probe:

$$GGI = \frac{V_G}{m_G} \qquad \left[\frac{m^3 \;\; Gas}{t \;\; Gestein} \right] \qquad \text{Gleichung 5.27}$$

6 Gasbildung

Die thermogene Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe erfolgt aus organischem Material und unterscheidet sich in ihrem Umfang je nach Kerogentyp und Reife des organischen Materials (VAN KREVELEN 1961, ESPITALIÉ et al. 1977, TISSOT & WELTE 1984). Daher wird hier in einem ersten Schritt das organische Material charakterisiert. Anschließend werden die Gesamtmengen organischer Substanz bilanziert und Ergebnisse von Pyrolyseversuchen an kohligem Material vorgestellt und reaktionskinetisch ausgewertet. In einem letzten Schritt werden in Kombination mit der Versenkungsgeschichte die gebildeten Gasmengen für diskrete Zeitabschnitte rekonstruiert. Das in den Untersuchungsgebieten thermogen gebildete Gas wird hier unter dem Begriff „Flözgas" zusammengefaßt, unabhängig von seinem Bildungsort (Kohleflöz, dispers verteiltes organisches Material), da sich diese Gase gemischt haben und nicht voneinander zu unterscheiden sind.

6.1 Charakterisierung des organischen Materials

Geläufige Methoden zur Untersuchung organischen Materials sind die Bestimmung der Reife, des TOC-Gehaltes und die Rock-Eval-Pyrolyse, erläutert im Kap. 5.2.1. Proben aus fünf Bohrungen im Ruhrbecken wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Diese Bohrungen umfassen große Teile des flözführenden Karbons, von den Witten-Schichten (Westfal A1) bis zu den Horst-Schichten (Westfal B2). Die Bohrungen sind in allen typischen geologischen Situationen des Ruhrbeckens positioniert: in der Zone des (oberflächennah) ausstreichenden Oberkarbons im südlichen Ruhrbecken (Bohrungen GBB2, GBD1), im Bereich des für das westliche Ruhrbecken charakteristischen Deckgebirges mit permischen bis quartären Einheiten (Bohrung P2) und in dem zentralen und östlichen Ruhrbecken. Dort lagern kretazische Sedimente unterschiedlicher Mächtigkeit diskordant auf karbonischen Gesteinen verschiedenen Alters (Bohrungen S1 und IF2).

6.1.1 Die Reife des organischen Materials

Die Reife des organischen Materials in fünf untersuchten Bohrungen des Ruhrbeckens ist in Form von Inkohlungsprofilen dargestellt (Abb. 6.1). Vitrinitreflexionsdaten belegen Reifegradienten von 0,08 (Bohrung GBB2), 0,055 (GBD1), 0,06 (P2), 0,11 (S1) und 0,06 % VR_r/100 m (IF2). Dieses entspricht bereits publizierten Inkohlungsgradienten für das Ruhrbecken (TEICHMÜLLER et al. 1979, BUNTEBARTH et al. 1982a,b, KARG 1998) und spiegelt die Inkohlung des flözführenden Oberkarbons im Zuge der permokarbonischen Versenkung wider, ohne einen Einfluß von Intrusivkörpern zu zeigen.

Beim Übertritt aus dem Karbon in das auflagernde Deckgebirge vollzieht sich ein Inkohlungssprung, der nach vorliegenden Daten im gesamten Ruhrbecken auftritt (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1971a, BÜKER 1996, KARG 1998). Aus dem Deckgebirge der Bohrung P2 fehlen Reifedaten. Da diese Bohrung eine Versenkungsgeschichte ähnlich der Bohrung Isselburg 3 (bei Wesel) erfahren hat, ist für den Kupferschiefer (nahe Zechsteinbasis) der Bohrung P2 die aus Isselburg 3 publizierte Reife von 0,57 % VR_r (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1971a) übernommen worden (Abb. 6.1). Ergebnisse von PÜTTMANN et al. (1989) und SCHWARK & PÜTTMANN (1990) bestätigen eine großräumig konstante

Reife des Kupferschiefers. Ein ähnlicher Inkohlungssprung vollzieht sich in der Bohrung IF2 beim Übergang Karbon (0,93 % VR_r) in die Kreide (*minimus*-Grünsand des Alb, 0,63 % VR_r).

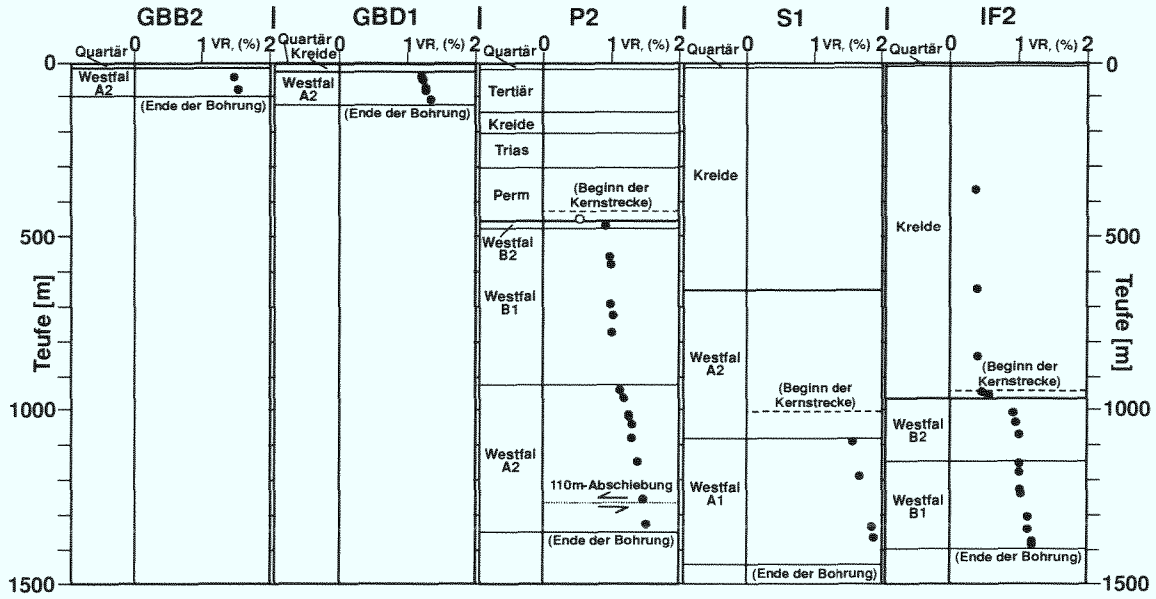


Abb. 6.1: Inkohlungsprofile von fünf Bohrungen im Ruhrbecken. Die Reifedaten der Bohrungen P2 und S1 stammen von der Ruhranalytik GmbH, Herne. Die Inkohlung der Zechsteinbasis Bohrung P2 ist übertragen aus der Bohrung Isselburg 3. Die übrigen Daten sind eigene Messungen. Dabei wurde die Inkohlung der Kreide in der Bohrung IF2 an Kerogenkonzentraten bestimmt.

Die einzelnen Steinkohlenflöze in der Bohrung IF2 zeichnen sich durch ein enges Reifeintervall aus. VR_r-Werte schwanken kaum um einen Mittelwert. Die Standardabweichung ist sehr gering (Tab. 6.1). Die Vitrinitreife nimmt weitgehend linear mit der Teufe zu. In Kerogenkonzentraten aus dem kretazischen Deckgebirge hingegen streuen die VR_r-Daten sehr deutlich (Abb. 6.2). Oberhalb der Karbonoberfläche bei –959,93 m folgt in der Bohrung IF2 über einem 20 cm-Basiskonglomerat der *minimus*-Grünsand (Mittelalb). Darin liegen die VR_r-Werte breit gestreut zwischen 0,3 und 1,7 %. Eine bimodale Verteilung ist angedeutet (Abb. 6.2). Dieser Trend verstärkt sich im überlagernden Flammenmergel (Mittel-Oberalb). Nur zwei Meter über der Karbonoberfläche ist das Verteilungsmuster der Reifedaten deutlich bimodal. Es lassen sich zwei Populationen organischen Materials abgrenzen. Die Grenze zwischen beiden Gruppen liegt im Deckgebirge durchschnittlich bei 0,7 % VR_r. Eine Population reiferen organischen Materials mit einem Mittelwert von 1,10 % VR_r ist als aufgearbeitetes, karbonisches Kerogen zu interpretieren, während eine zweite Population unreiferer Substanz (durchschnittlich 0,61 % VR_r) kreidezeitlicher Herkunft sein kann. Eventuell führt diese zweite Population auch Anteile jüngerer Karbonablagerungen (Westfal C), die in einem Umkreis von wenigen Kilometern an der Karbonoberfläche anstehen (NORDHAUS 1985). Zum Zeitpunkt der Entstehung des Flammenmergels lag die (Insel-) Küste nur 1 bis 2 km nördlich der Bohrung IF2. Dort befand sich eine topographische Höhe, das Holtwick-Hoch, über die erst im Oberalb das Meer transgredierte (JORDAN 1985).

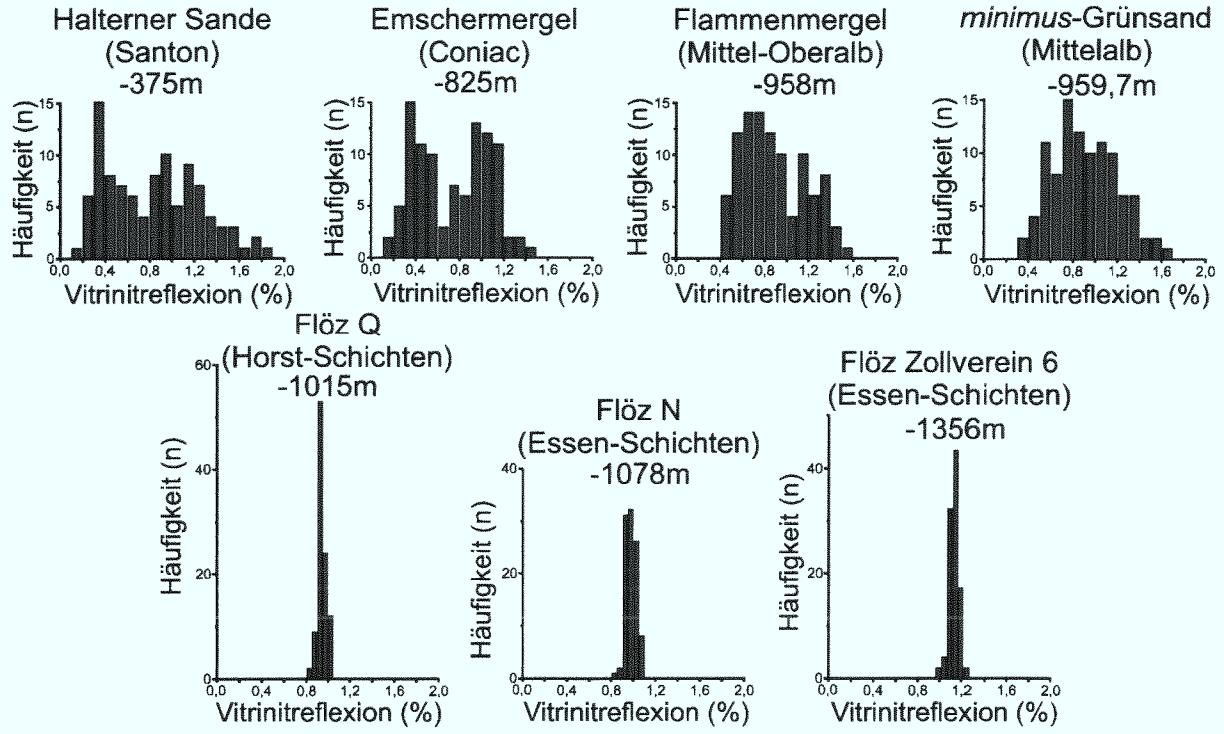


Abb. 6.2: Histogramme der Vitrinitreflexion in der Bohrung IF2, zentrales Ruhrbecken. Es wurden jeweils 100 Messungen durchgeführt. Das Bohrprofil zeigt Abb. 6.1. Statistische Daten in Tab. 6.1.

Stratigraphie	Teufe [m]	TOC [Gew.-%] n = 3	Vitrinit-reflexion der Gesamtprobe [%]	Standard-abweichung (Gesamtprobe)	mittl. Vitrinit-reflexion der Population >0,7 %	mittl. Vitrinit-reflexion der Population <0,7 %
Halterner Sande	-375 m	0,7	0,78	0,53	1,17	0,44
Emscher-mergel	-825 m	0,8	0,72	0,46	1,05	0,41
Flammen-mergel	-958 m	0,9	0,82	0,32	1,10	0,61
minimus-Grünsand	-959,7 m	0,9	0,88	0,32	1,10	0,63
Flöz Q	-1015 m	75,6	0,93	0,019	---	---
Flöz N	-1078 m	83,4	0,98	0,057	---	---
Flöz Zollverein 6	-1356 m	78,5	1,11	0,044	---	---

Tab. 6.1: TOC-Gehalte der Gesamtproben und Reifedaten von Kerogenproben aus der Bohrung IF2.

Die Bimodalverteilung der Vitrinitreflexionswerte ist auch in dem Kerogen jüngerer Kreideablagerungen der Bohrung IF2 durchgängig zu finden (Abb. 6.2). Die unreifere Population zeigt VR_r-Werte von 0,41 % und 0,44 %. Dies ist eine geringere Reife als im Flammenmergel (0,61 %). Es handelt sich hier um ein kretazisches Kerogen mit einer im Gegensatz zum Flammenmergel geringen/fehlenden Beimengung karbonischen organischen Materials. Die stärkste Streuung erreicht eine Probe aus den Halterner Sanden (Teufe –375 m). VR_r-Daten von 0,16 bis 1,81 % werden verzeichnet. Die reife Kerogenpopulation stammt aus dem Karbon oder älteren Schichten, eingeschwemmt aus einem 10 bis 20 km südlich liegenden Festland. Einzelne

Kerogenpartikel mit einer Reife bis 1,81 % VR_r können entweder als Hinweis auf die diverse räumliche und zeitliche Herkunft des organischen Detritus (Karbon, Devon) gedeutet werden, oder sie sind ein Hinweis auf das santone Ablagerungsmilieu. Die Halterner Sande entstanden in sauerstoffreichem, gezeitenbewegten Wasser mit reicher Meeresfauna (ARNOLD 1964). Muschelfunde (*Pecten faujasii*) in der Bohrung IF2 belegen dies. Diese Ablagerungsbedingungen mögen zu einer prä-sedimentären Oxidation des herantransportierten paläozoischen Kerogens geführt haben.

Vitrinitreflexionsmessungen in der Bohrung IF2 zeigen, daß zu jedem Zeitpunkt in der Kreide kretazisches und aufgearbeitetes paläozoisches organisches Material sedimentiert wurden. Letzteres belegt eine ständige Exposition paläozoischer (karbonischer) Gesteine an der Landoberfläche, die während der Kreidezeit fast ausnahmslos südlich der Bohrung lag. Die geringe Reife der Kreidesedimente beweist, daß die Inkohlung der paläozoischen Schichten mindestens prä-kretazisch erfolgte. LOMMERZHEIM (1994) hat die Möglichkeit zweier Kerogenpopulationen in kretazischen Sedimenten nicht beachtet. Dies führt ihn zu dem Schluß einer post-karbonischen Nachinkohlung. Dieser Prozeß ist jedoch für das Ruhrbecken bis in den Raum Ahaus-Ochtrup unwahrscheinlich. Nördlich davon verliert sich der Inkohlungssprung zwischen Karbon und Deckgebirge (mündliche Mitteilung Dr. C. BÜKER, RWTH Aachen). Dort kann es auch zu jüngeren (post-karbonischen) Flözgasbildungen gekommen sein.

6.1.2 Pyrolyse-Daten (Rock-Eval)

Die Methode der Rock-Eval-Pyrolyse wurde im Abschnitt 5.2.1.3 erläutert. Es wurden insgesamt 85 Proben mit einem TOC-Gehalt >0,3 % für die Rock-Eval-Pyrolyse ausgesucht. Material aus Braunkohleflözen und einem Anthrazit der Niederrheinischen Bucht sowie aus den fünf unter Kap. 6.1.1 beschriebenen Bohrungen im Ruhrbecken wurde verwendet.

Die Rock-Eval-Pyrolyse erlaubt eine Zuordnung aller untersuchter Proben zum Kerogen Typ III (Abb. 6.3). Die ermittelten HI-Werte liegen zwischen 215 mg HC/g TOC für das Flöz Mathilde 3 (1,28 % VR_r) aus der Bohrung GBD1 und 4,1 mg HC/g TOC für Flöz Groß Mühlenbach (2,18 % VR_r) aus dem Bergwerk Sophia Jacoba. Dieser reifeabhängige Trend ist Ausdruck der Kohlenwasserstoff-abspaltung im Zuge der Inkohlung (VAN KREVELEN 1961, TISSOT & WELTE 1984).

Kohlenwasserstoffe entstehen aus organischem Material; daher nehmen die HI-Werte mit sinkenden TOC-Gehalten ab. Diese Trends sind im HI-T_{max}-Diagramm abzulesen (Abb. 6.3). In kleinen Reifeintervallen von bis zu 0,3 % VR_r sind – etwa in Proben der Bohrung IF2 – Abweichungen von dem Reifetrend der HI-Werte zu beobachten, weil sich diese Kohleproben geringfügig in ihrer Mazeralzusammensetzung unterscheiden (unveröff. Diplomarbeit DENNEBERG (1998), RWTH Aachen). Generell dominieren Vitrinite. Doch weil Liptinite wesentlich zur Kohlenwasserstoffbildung beitragen (JÜNTGEN & KARWEIL 1966a), zeigen liptinitreiche Kohlen teilweise etwas höhere HI-Werte (vgl. LITTKE et al. 1989).

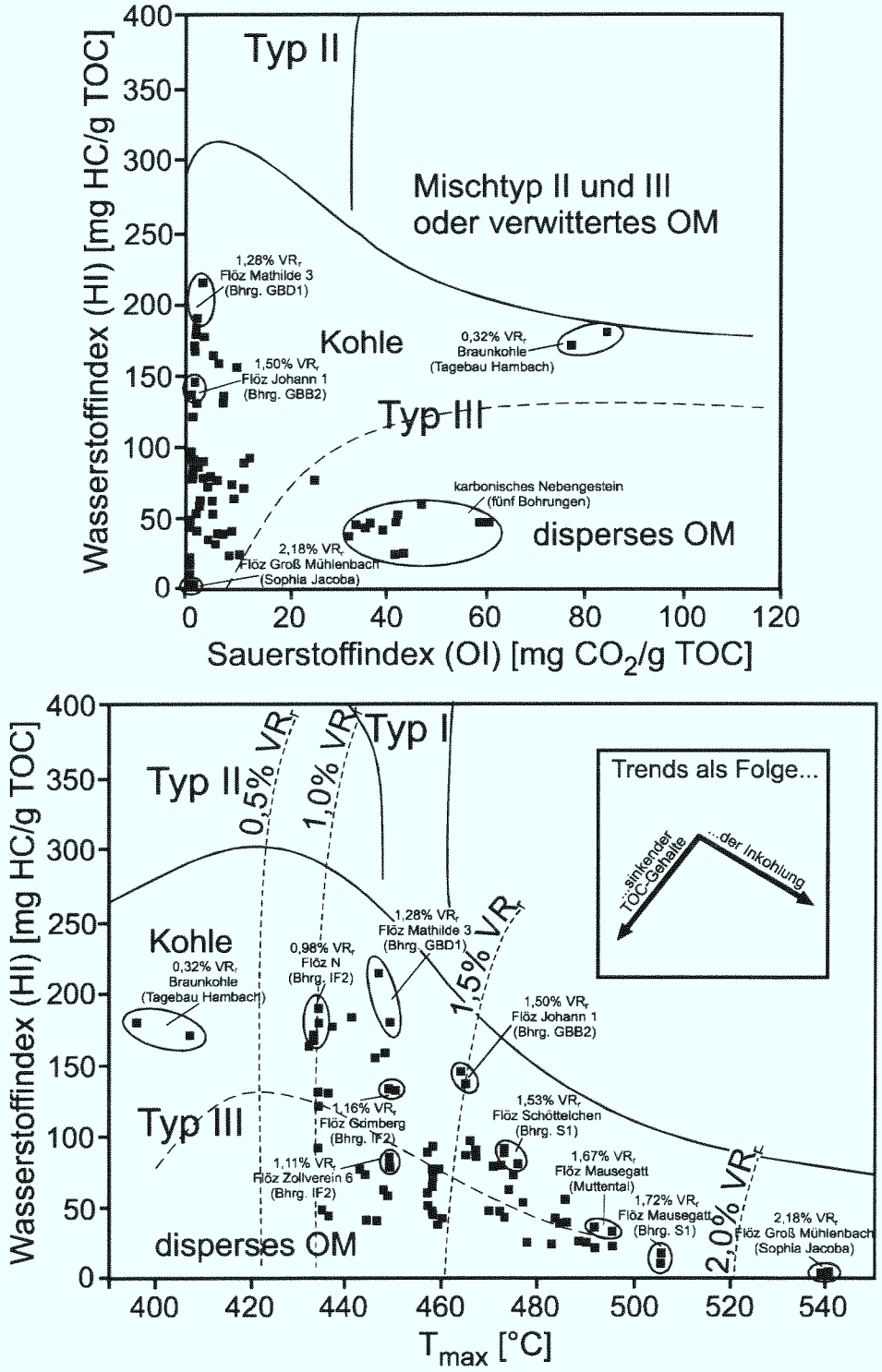


Abb. 6.3: Ausgewählte Ergebnisse der Rock Eval-Pyrolysen, dargestellt in einem HI/OI- und einem HI/T_{max}-Diagramm. Verändert nach ESPITALIÉ *et al. (1977) und* ESPITALIÉ *(1986). Reife der Proben: 0,2 bis 2,18 % VR_r. OM = organisches Material, HC = Kohlenwasserstoffe. HI/OI = Hydrogen / Oxygen Index.*

Die OI-Werte streuen zwischen 0,6 mg CO_2/g TOC für den Anthrazit und 84,4 mg CO_2/g TOC für eine unverwitterte Braunkohle (0,32 % VR_r). Auch dieser Unterschied ist Zeichen der Stoffabspaltung während fortschreitender Inkohlung. Das CO_2-Bildungspotential der Braunkohle wird bis zur Fettkohle weitgehend umgesetzt (HUNT 1991, GASCHNITZ 2000).

6.2 Bilanzierung der Menge organischen Kohlenstoffs im Karbon

Organisches Material ist Ausgangssubstanz für die Gasbildung. Eine Quantifizierung der generierten Gasmengen verlangt die Kenntnis der Massen organischen Materials, seiner heutigen Reife und seiner Verteilung im flözführenden Oberkarbon. In einem ersten Schritt erfolgt die Betrachtung der Verteilung organischer Substanz getrennt nach Gesteinslithologien. In einem zweiten Schritt wird die Teilhabe organischen Materials an einzelnen Formationen bestimmt. Dabei ist aufgrund stratigraphischer Unterschiede zwischen dem Ruhrbecken und den einzelnen Bergbaurevieren der Niederrheinischen Bucht zu unterscheiden. Diese Bilanzierung ist detaillierter als jene von Gaschnitz (2000) und wird abschließend mit ihr verglichen.

Die TOC-Gehalte verschiedener Lithologien sind für das Ruhrbecken bereits von CONZE (1984), LOMMERZHEIM (1988), SCHEIDT (1988), SCHEIDT & LITTKE (1989) und GASCHNITZ (2000) betrachtet worden. Eigene TOC-Messungen an 75 Proben aus fünf übertägigen Bohrungen und aus der Zeche Sophia Jacoba kommen zu sehr ähnlichen Ergebnissen (Tab. 6.2). Die höchsten TOC-Gehalte weisen naturgemäß die Steinkohlenflöze auf. Ihre mit der Inkohlung zunehmenden Anteile an organischem Kohlenstoff sind TAYLOR et al. (1998) entnommen. Wurzelböden und Brandschiefer enthalten ebenfalls viel organisches Material. Bei den fluviatilen Sedimenten sinken die TOC-Gehalte mit steigender Korngröße und damit zunehmender Gewässerturbulenz von den Tonsilt- über die Grobsilt- zu den Sandsteinen. Ausnahmen bilden Konglomerate, die aufgrund von Kohlegeröllen TOC-reicher sein können, sowie marin-brackische Horizonte wegen ihrer geringeren Ablagerungsgeschwindigkeit.

Gestein	TOC Gew.-%	TOC Vol.-%
Flammkohlen	77 – 80	59,2 – 60,2
Gasflammkohlen	80 – 83	60,2 – 61,9
Gaskohlen	83 – 85	61,9 – 62,5
Fettkohlen	85 – 87	62,5 – 63,5
Eßkohlen	87 – 89	63,5 – 64,4
Magerkohlen	89 – 90	64,4 – 65,2
Anthrazit	90 – 93	65,2 – 66,4
Wurzelböden	19,5	15,0
Tonsiltsteine	2,9	2,2
Grobsiltsteine	2,2	1,7
Sandsteine	1,7	1,3
Konglomerate	4,9	3,8
marin-brackische Horizonte	3,9	3,0

Tab. 6.2: TOC-Gehalte verschiedener Gesteinslithologien im flözführenden Oberkarbon des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht. Die TOC-Gehalte wurden in Gew.-% gemessen und über die reifeabhängigen Kohledichten nach DRYKACZ et al. (1984) in Vol.-% umgerechnet.

Die Menge des thermogen gebildeten Methans ist abhängig von dem Typ, der Reife und der Menge des organischen Materials in einem Sedimentbecken. Im Ruhrbecken und der Niederrheinischen Bucht besteht dieses Material fast ausschließlich aus Kerogen Typ III. Die Menge an Organika in beiden Untersuchungsgebieten ist die Summe aus der Masse der organischen Substanz in Kohleflözen und des dispers verteilten organischen Materials. Es errechnet sich die Masse organischen Kohlenstoffs in

einem Flöz M_K unter einer horizontalen Bezugsfläche F aus dem Produkt dieser Fläche, der Flözmächtigkeit h_K, dem volumetrischen C-Anteil der Kohle TOC_K und der Kohlendichte σ_K:

$$M_K = F \cdot h_K \cdot TOC_K \cdot \sigma_K \qquad \text{Gleichung 6.1}$$

Die Masse des dispers verteilten organischen Materials M_{DOM} im Nebengestein der Flöze ist das Produkt aus der betrachteten Horizontalfläche F, aus der Schichtmächtigkeit h_S, aus dem volumetrischen TOC-Anteil TOC_{OM} und aus der Dichte der Organika σ_{OM}:

$$M_{DOM} = F \cdot h_S \cdot TOC_{OM} \cdot \sigma_{OM} \qquad \text{Gleichung 6.2}$$

6.2.1 Organischer Kohlenstoff im Karbon des Ruhrbeckens

Das flözführende Ruhrkarbon wird in sieben Formationen gegliedert (Kap. 3.1.1.2, Abb. 3.3), deren organisches Material im südlichen Ruhrbecken präkinematisch inkohlt wurde (JUCH 1991). Dort nimmt die Reife mit dem stratigraphischen Alter zu. Nach Norden ist lokal eine synkinematische Inkohlung auszumachen (JUCH 1991). Doch auch hier liegt ein weitgehend linearer Zusammenhang zwischen stratigraphischer Position und Vitrinitreflexion vor, wie SCHEIDT & LITTKE (1989) zeigen können. Daher wird hier für jede Formation eine mittlere Reife festgelegt (Tab. 6.3).

Dank intensiver bergbaulicher Tätigkeit sind die Gesteinslithologien in ihrer horizontalen und vertikalen Verbreitung sehr genau bekannt und von FIEBIG (1954, 1957, 1960, 1961, 1970) in Richtschichtenschnitten verallgemeinernd zusammengefaßt worden. Diese Gesteinsprofile wurden hier zur Grundlage der TOC-Bilanzierung gemacht. Die Bestandsaufnahme erfolgte für jede Formation getrennt nach den in Tab. 6.2 gelisteten Lithologien. Das flözführende Oberkarbon umfaßt durchschnittlich 3120 m (HAHNE & SCHMIDT 1982). Davon nimmt das Namur C (Sprockhövel-Schichten) mit 415 Schichteinheiten 660 m ein, das Westfal A1 (Witten-Schichten) mit 115 Lithologiewechseln 410 m, das Westfal A2 (Bochum-Schichten) mit 291 Schichten 620 m, das Westfal B1 (Essen-Schichten) mit 235 Schichteinheiten 425 m, das Westfal B2 (Horst-Schichten) mit 222 Schichten 340 m, das Westfal C1 (Dorsten-Schichten) mit 338 einzelnen Einheiten 425 m und das Westfal C2 (Lembeck-Schichten) mit 206 Lithologiewechseln 240 m. Diese Gliederung in über 1800 Schichteinheiten ist präziser als jene von GASCHNITZ (2000) mit 900 Einheiten.

Die Häufigkeit einzelner Gesteinstypen in den Formationen (Tab. 6.3) zeichnet den Werdegang dieses Vorlandbeckens nach. Im Namur C und Westfal A1 sind marine Ingressionen mit 2,1 bzw. 3,4 Vol.-% noch relativ häufig, Kohleflöze sind nicht häufig. Fortschreitende Verlandungen führen zu einem Maximum der Flözbildung im Westfal A2, welches zu 7,8 Vol.-% aus Flözkohlen besteht. Der Anteil der Sandsteine sinkt vom Namur C (37,8 Vol.-%) bis zum Westfal B1 (12,5 Vol.-%) kontinuierlich. Durch zunehmenden Sedimenteintrag entstehen ab dem Westfal B2 mächtige Sandsteine mit einem Anteil von bis zu 56,1 Vol.-% im Westfal C2. Das Zurückdrängen der Küstenlinie nach Norden läßt marine Horizonte bedeutungslos werden, gleichzeitig gewinnen Konglomerate einen Anteil von bis zu 2,3 Vol.-%. Insgesamt hat das flözführende Oberkarbon nach dem Richtschichtenschnitt vor der syn- und postorogenen Erosion knapp 216,4 t TOC pro m² Grundfläche enthalten. Davon waren 29 % auf das Westfal A2 (Bochum-Schichten) konzentriert. Nach BÜKER (1996) und KARG (1998) wurden im

gesamten Ruhrbecken auch noch Westfal D und Stefan sedimentiert, deren TOC-Gehalte und Reife jedoch wegen fehlender rezenter Vorkommen unbekannt sind.

Die Mächtigkeiten der Formationen und ihre Gehalte an organischem Kohlenstoff schwanken im Ruhrbecken, wie von STRACK & FREUDENBERG (1984), SCHMITZ (1988) und STRACK (1989) aufgezeigt. Mit Ausnahme des Westfal A1 sind die Einheiten im Südosten mächtiger als im Nordwesten. In gleicher Richtung nimmt im Westfal B und C der Anteil grobklastischer Sedimente zu, bei einem Rückgang der Kohleführung. Nach DROZDZEWSKI (1992) ist für die südlichen zwei Drittel des Ruhrbeckens ein mittlerer Kohleanteil von 4 % anzusetzen. Für das nördliche Drittel wird ein halbierter durchschnittlicher Kohleanteil von 2 % vermutet (DROZDZEWSKI 1992). Extrapoliert auf eine Gesamtfläche des Ruhrbeckens von 8.500 km² ergibt sich daraus prä-erosiv eine Gesamtmenge organischen Kohlenstoffs im Ruhrbecken von 1.839 Mrd. Tonnen.

Formation		Kohle	Wurzel-boden	Ton-siltstein	Grob-siltstein	Sand-stein	Konglo-merat	mariner Horizont	Durch-schnitt % VR_r	TOC-gesamt [t/m²]
Namur C	[m]	5,41	4,16	158,33	227,11	249,35	1,91	13,73	1,80	25,6
	Vol.-%	0,82	0,63	23,99	34,41	37,78	0,29	2,08		
Westfal A1	[m]	10,25	19,97	91,39	140,51	131,94	2,08	13,86	1,60	30,3
	Vol.-%	2,50	4,87	22,29	34,27	32,18	0,51	3,38		
Westfal A2	[m]	48,30	8,06	180,11	194,00	180,17	5,33	4,03	1,30	59,4
	Vol.-%	7,79	1,30	29,05	31,29	29,06	0,86	0,65		
Westfal B1	[m]	26,86	9,13	217,86	115,77	53,25	0	2,13	1,10	36,9
	Vol.-%	6,32	2,15	51,26	27,24	12,53	0	0,50		
Westfal B2	[m]	17,33	4,83	65,76	85,31	155,38	7,75	3,64	0,90	24,5
	Vol.-%	5,10	1,42	19,34	25,09	45,70	2,28	1,07		
Westfal C1	[m]	18,02	8,20	87,42	119,26	187,68	2,93	1,49	0,80	26,8
	Vol.-%	4,24	1,93	20,57	28,06	44,16	0,69	0,35		
Westfal C2	[m]	8,38	3,40	53,47	36,46	134,69	3,60	0	0,70	12,8
	Vol.-%	3,49	1,42	22,28	15,19	56,12	1,50	0		

Tab. 6.3: Häufigkeit verschiedener Gesteinslithologien im flözführenden Oberkarbon des Ruhrbeckens, mittlere Vitrinitreife des organischen Materials und TOC-Gesamtmenge pro m² Grundfläche. Berechnet nach FIEBIG (1954, 1957, 1960, 1961, 1970), BUNTEBARTH et al. (1982b), TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1984), TEICHMÜLLER et al. (1984), SCHEIDT & LITTKE (1989) und JUCH (1991).

Die hier vorgenommene Bilanzierung des rezent erhaltenen organischen Kohlenstoffs liegt um etwa 10 % unter den von GASCHNITZ (2000) berechneten Mengen. Dies ist nicht verwunderlich, da GASCHNITZ (2000) die größere Menge des ursprünglich abgelagerten organischen Materials berechnet, diese Menge sich aber inkohlungsbedingt um durchschnittlich 10 bis 15 % reduziert hat. Folglich kommen beide Modelle zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Das eigene Modell ermittelt unter Berücksichtigung des Masseverlustes maximal um 5 % höhere Werte. Wie ein Vergleich der Lithologieanteile zeigt, erfaßt die eigene, sehr differenzierte Gliederung des Ruhrkarbons Tonsiltsteine und deren TOC genauer als in dem Ansatz nach GASCHNITZ (2000). Dies begründet die etwas höher (und vermutlich präziser) berechnete Menge organischen Kohlenstoffs in dieser Arbeit.

6.2.2 Organischer Kohlenstoff im Karbon der Niederrheinischen Bucht

Die Bilanzierung des organischen Kohlenstoffs in der Niederrheinischen Bucht gestaltet sich schwieriger als im Ruhrbecken, da erstens die Stratigraphie und Inkohlung des flözführenden Oberkarbons in der Niederrheinischen Bucht heterogener ist (vgl. Kap. 3.2.1.1), zweitens der ehemals bergbaulich aufgeschlossene Bereich kleiner ist und drittens in der Konsequenz kein Richtschichtenschnitt wie im Ruhrbecken existiert. Daher erfolgt eine Betrachtung des organischen Kohlenstoffs hier beschränkt auf und getrennt für die drei Bergbaureviere, das Inde-, Wurm- und Erkelenzer Revier.

Die Inkohlung des Karbons im Inde-Revier ist auf der Nordflanke der Inde-Mulde höher als auf der Südflanke, da dieser südliche Teil frühzeitig in die Hebungsbewegungen der variszischen Orogenese einbezogen wurde. Die wenigen Kohlen des Namur A liegen als Anthrazit vor (BOUCKAERT & HERBST 1960), in jüngeren Schichten sinkt die Inkohlung bis zum Westfal A2 auf das Gaskohlenstadium (WREDE & ZELLER 1988). Das erhaltene flözführende Oberkarbon zeichnet das Herannahen der variszischen Faltungsfront nach, denn Sandsteine und Konglomerate im Namur A und B zeugen von einem hohen Geländerelief. Marine Horizonte verlieren im Namur rasch an Bedeutung. In den jüngsten erhaltenen Schichten, dem Westfal A2 (Binnenwerke), steigt der Kohlenanteil auf 3,9 Vol.-%. Nach KARG (1998) war das gesamte Inde-Revier bis ins Stefan Sedimentationsraum. Die Menge organischen Materials der erodierten Einheiten (Westfal B bis Stefan) muß unbekannt bleiben. Die verbliebenen 1500 m Ablagerungen führen 59,1 t TOC/m² Grundfläche. Das entspricht auf einer bergbaulich genutzten Fläche von 60 km² (nach WREDE & ZELLER 1988) einer Gesamtmenge von 3,5 Mrd. Tonnen organischen Kohlenstoffs.

Die Wurm-Mulde weist wie die Inde-Mulde breit gefächerte Inkohlungsdaten auf, die vom Anthrazit (Namur C) bis zur Gaskohle (Westfal B2) reichen (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1947, BABINECZ 1982). Es dominieren Ton- und Grobsiltsteine. Kohlereich sind das Westfal A2 bis Westfal B2 mit Kohleanteilen zwischen 4 und 5 % (WREDE & ZELLER 1988). Das Wurm-Revier war nach KARG (1998) bis ins Stefan Ablagerungsgebiet. Westfal C bis Stefan wurden weitgehend erodiert. Die erhaltenen und bergbaulich erschlossenen 1550 m Sediment enthalten 102,1 t TOC/m² Grundfläche. In dem 250 km² umfassenden Wurm-Revier entspricht dies einer Gesamtmenge organischen Kohlenstoffs von 25,5 Mrd. Tonnen.

Die Intrusion eines permokarbonischen Plutons setzte das flözführende Oberkarbon auf dem Erkelenzer Horst einer thermischen Belastung aus, welche die Inkohlung auf 2,3 bis 2,9 % VR_r im Westfal A1 trieb und in den jüngsten erhaltenen Einheiten, dem Westfal B1, auf 1,8 bis 2,2 % VR_r (Daten Sophia Jacoba GmbH). Die von KARG (1998) postulierte Sedimentation bis ins Stefan ist nicht in Form von Ablagerungen erhalten. Gegenüber der Wurm-Mulde gewinnen die Tonsiltsteine weiter an Bedeutung. Die Hauptmenge organischen Kohlenstoffs findet sich im Westfal A2 und Westfal B1 mit einem Flözanteil um 4 Vol.-% (WREDE et al. 1983). Durch Bohrungen untersucht sind etwa 1150 m Ablagerungen. Sie führen 75,7 t TOC/m² Grundfläche. Diese Menge läßt sich für das Erkelenzer Revier (70 km²) auf 5,3 Mrd. Tonnen organischen Kohlenstoffs hochrechnen.

Diese Bilanzierung ermittelt für das Ruhrbecken, das Erkelenzer und Wurm-Revier pro 1000 m Gesteinssäule ähnliche durchschnittliche TOC-Mengen, die sich untereinander nur zwischen 1 und 9 % unterscheiden. Das Inde-Revier hingegen weist um bis zu 40 % geringere TOC-Anteile auf – ein weiterer Beleg für seine in Kap. 3.2.1.1 dargelegte sedimentologische Sonderentwicklung.

6.3 Überlegungen zur Quantifizierung der Gasbildung

Im Zuge der Inkohlung kommt es zur Abspaltung verschiedener Gase aus dem organischen Material durch thermogene Prozesse, die in Kap. 4.2.1.2 erläutert werden. Die Quantifizierung von gebildeten Gasmengen gestaltet sich schwierig, da es in geologischen Zeiträumen zu Gasverlusten kommt. Rezente Gasmengen in einem Muttergestein sind nur Reste der Gesamtmenge. Es existieren zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze zur Rekonstruktion gebildeter Gasmengen. Ein (mathematischer) Weg läuft über die Massenbilanzierung, eine (experimentelle) Möglichkeit sind Pyrolyseversuche.

6.3.1 Der Ansatz der Massenbilanzierung

Grundlage für die Massenbilanzierung sind Elementaranalysedaten. Ein abgespaltenes Molekül hinterläßt Spuren in der Gesamtzusammensetzung des Ausgangsmaterials. Den größten Anteil inkohlungsbedingt abgespaltener Moleküle aus Typ III-Kerogen machen die Fluide Methan, Wasser und Kohlendioxid aus (KOSLOV & TOKAREW 1960). Den Einfluß ihrer Abgabe auf die Elementarzusammensetzung von Kohlen hat VAN KREVELEN (1961) in einem H/C-O/C-Diagramm festgehalten. JÜNTGEN & KARWEIL (1966a) bilanzieren eine Gasbildung von 200 m³ Methan/t C_{org}, 75 m³ Kohlendioxid/t C_{org} und 10 m³ Stickstoff/t C_{org} für die Reifestadien von der Flammkohle bis zum Meta-Anthrazit. In ihren Ergebnissen stimmen sie weitgehend überein mit Berechnungen von MOTT (1942, 1943) und PATTEISKY (1950a,b). PATIJN (1964) spricht von 140 m³ Methan und 130 m³ Kohlendioxid. Nicht berücksichtigt in diesen Szenarien ist die Bildung von Wasser, die einen Großteil des Sauerstoffs aus dem organischen Material entfernt. Unter Einbeziehung von Wasser bilanzieren KRÖGER & HORTIG (1966) neben der Genese von 200 m³ Methan/t C_{org} noch 60 m³ Wasser /t C_{org} und nur 30 m³ Kohlendioxid/t C_{org}.

KROOSS et al. (1995) berechnen nach Daten von STACH et al. (1982) und KRÖGER & HORTIG (1966) eine Methangenese von 292 bis 329 m³/t C_{org} (initial) unter der Voraussetzung fehlender Wasserentstehung. Das Wasser berücksichtigend, bilanzieren KROOSS et al. (1995) für Ruhrkohlen in dem Reifeintervall von 0,75 bis 3,2 % VR_r eine Methanbildung von 172 m³ STP/t C_{org}. Sie halten eine Methanbildung im Umfang von 150 bis 200 m³/t C_{org} (initial) für realistisch, GASCHNITZ (2000) nimmt für Ruhrkohlen 150 m³/t C_{org} an.

6.3.2 Der Ansatz der Pyrolyseexperimente

Die Quantifizierung von Gasmengen über die nicht-isotherme Pyrolyse beruht im wesentlichen auf Arbeiten von JÜNTGEN & KARWEIL (1966a), HANBABA et al. (1968), JÜNTGEN & HEEK (1970) und JÜNTGEN & KLEIN (1975). Letztere ermitteln für Ruhrkohlen eine Methanbildung von 100 m³/t C_{org}, eine Wasserabspaltung von 48 m³/t C_{org}, eine Kohlendioxidgenese von 20 m³/t C_{org}, eine Kohlenmonoxidentstehung von 15 m³/t C_{org}, höhere Kohlenwasserstoffe im Umfang von 10 m³/t C_{org} und Stickstoffmengen von 8 m³/t C_{org}. HIGGS (1986) bestimmt für eine US-amerikanische, paläozoische Kohle eine Methanbildung von 170 m³/t im Reifeintervall 0,3 bis 2,9 % VR_r und für eine miozäne Kohle aus Deutschland 225 m³ Methan/t C_{org} im Inkohlungsbereich von 0,4 bis 3 % VR_r.

BEHAR et al. (1995) berechnen für eine australische Gymnospermen-Kohle eine Methanbildung von 103 m³/t C_{org} und für eine liptinitreiche Kohle aus Borneo 200 m³ Methan/t C_{org}. Für oberkretazische Kohlen aus Colorado bestimmen TANG et al. (1986) eine Methangenese von 60 m³/t C_{org} für einen Reifeabschnitt von 0,31 bis 1,61 % VR_r. Kerogenkonzentrate eines permischen Torbanites (SAXBY et al. 1986), sowie kretazischer und tertiärer Kohlen (LU & KAPLAN 1990) wurden im geschlossenen System pyrolysiert. Hierbei wurde in einem Reifeintervall von 0,3 bis 2,0 % VR_r eine sehr geringe Methanbildung von bis zu 10 m³/t C_{org} gemessen.

Diese Literaturzusammenstellung zeigt die große Variationsbreite der Ergebnisse für Pyrolyseexperimente. Die Gründe für unterschiedliche Resultate liegen an folgenden Punkten:

- Unterschiede im Probenmaterial in Zusammensetzung und Reife
- variierende Probenaufbereitung (unveränderte/gemahlene Proben, Kerogenkonzentrate)
- verschiedene Pyrolysetechnik (im offenen oder geschlossenen System, nicht-/isotherm)
- Abweichungen in den Aufheizraten

Der Einfluß des Probenmaterials auf die Pyrolyseergebnisse zeigt sich bei JÜNTGEN & KLEIN (1975). Sie verwenden Proben ab einer Reife von 0,75 % VR_r und übersehen so einen Teil der Gasbildung. HIGGS (1986), der den Beginn der Methangenese bei 0,4 bis 0,5 % VR_r ansiedelt, beobachtet bis zu dieser Reife bereits eine Bildung von 30 m³ Methan/t C_{org}. SAXBY et al. (1986) und LU & KAPLAN (1990) trennen vor der Pyrolyse das Kerogen vom Bitumen und stellen Kerogenkonzentrate her. Dabei verlieren sie einen Großteil des organischen Materials ihrer Proben, gleichzeitig einen Teil des Methangenesepotentials, so daß der Grund für die von ihnen beobachtete sehr geringe Methanbildung in der Probenaufbereitung zu suchen ist. LILLACK (1992) beobachtet bei der nicht-isothermen Pyrolyse im offenen System oberhalb 550 °C eine Wasserstoffentstehung, bedingt durch eine bevorzugte Spaltung von C-H gegenüber C-C-Bindungen (BÉHAR et al. 1995). Diese reduziert die Methanbildung um einen Faktor 3-5 und führt KROOSS et al. (1995) zu dem Schluß, die Pyrolyse im offenen System nicht für eine quantitative Bestimmung der Gasbildung in Kohlen heranziehen zu können.

In dieser Arbeit wurde trotzdem die nicht-isotherme Pyrolysetechnik herangezogen, da sie der einzige Weg ist, reaktionskinetische Daten zu ermitteln. Diese Daten sind zwingend erforderlich, um in Verbindung mit der Versenkungsgeschichte von Sedimentbecken die Zeiträume der Methanbildung zu bestimmen. Bisher wurde von JUCH (1991) vermutet, daß das Flözgas ein ausschließlich karbonisches Alter hat, während LOMMERZHEIM (1988, 1991a, 1994) zusätzlich eine post-karbonische bis rezente Gasbildung postulierte. Der hier eingeschlagene Weg erlaubte, den bisher bestehenden Disput aufzulösen und das Alter der Flözgasbildung genau zu bestimmen (Kap. 6.4.1, 6.4.2, 6.4.3.1).

Mit sinkender Heizrate nähert sich ein Laborexperiment (geringfügig) der geologischen Aufheizrate, gleichzeitig steigt die Methanausbeute (HANBABA 1967, HANBABA et al. 1968). Die für eine Massenbilanzierung herangezogenen Elementaranalysedaten beschreiben Kohlen, die ein Produkt geringer geologischer Aufheizraten sind. So verwundert es nicht, daß eine Gasbilanzierung über Pyrolyseexperimente zu kleineren gebildeten Methanmengen kommt als über den Ansatz der Massenbilanzierung. Eine quantitativ höhere Aussagekraft hat die Massenbilanzierung. Ihre Ergebnisse werden daher hier für eine Quantifizierung der Methanbildung genutzt (Kap. 6.4.3.2).

6.4 Rekonstruktion der thermogenen Methanbildung

6.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Der Fortgang des Inkohlungsprozesses ist mit den Faktoren Temperatur und Zeit positiv korreliert (KARWEIL 1956, TEICHMÜLLER 1968, BOSTICK 1971). Ein bestimmtes Inkohlungsstadium kann bei hoher Temperatur in kurzer Zeit und bei relativ niedriger Temperatur in langer Zeit erreicht werden. Das Ziel eines Pyrolyseexperimentes ist es, einen natürlichen Inkohlungsvorgang im Labor bei hohen Temperaturen beschleunigt innerhalb weniger Tage zu simulieren, um so Informationen zur Gasbildung in geologischen Zeiträumen zu erhalten.

Typ III-Kerogen durchläuft bei der Inkohlung die Reifestadien der Braunkohle, Steinkohle und des Anthrazits. Dabei werden Wasser, Kohlendioxid, Methan, andere Kohlenwasserstoffe und Stickstoff abgespalten (JÜNTGEN & KLEIN 1975, TISSOT & WELTE 1984). Die Bildung von Methan wird hier simuliert. Kohlen aller für die Methanbildung wesentlichen Reifestadien wurden pyrolysiert (Tab. 6.4). Es handelte sich um fünf karbonische Steinkohlen aus dem Ruhrbecken und eine miozäne Braunkohle aus der Niederrheinischen Bucht. Letztgenannte Probe wurde verwendet, um einerseits die fossile Methanbildung aus karbonischem organischen Material im Braunkohlestadium zu simulieren, da Braunkohleproben aus dem Unterkarbon des Moskauer Beckens mit einer ähnlichen Florenzusammensetzung wie die Ruhrkohlen nicht zugänglich waren. Andererseits erlauben Pyrolyseversuche an dieser Braunkohle Aussagen zur thermogenen Methanbildung in Braunkohlen der Niederrheinischen Bucht.

lfd. Nr.	Proben-Nummer	Probenbezeichnung	VR_r [%]	T_{max} [°C]	TOC [Gew.-%]	HI-Wert [mg HC/ g TOC]	Heizraten (Pyrolyse) [K/min]
1	E 47680	Weichbraunkohle (Tagebau Hambach)	0,32	401	44,7	180	0,1; 0,5; 1,0
2	E 47687	Gasflammkohle (Bhrg. IF2)	0,93	433	75,6	133	0,1; 0,5; 1,0
3	E 47690	Gaskohle (Bhrg. IF2)	1,16	448	78,0	121	0,5
4	E 47981	Fettkohle (Bhrg. S1)	1,53	472	82,2	90	0,1; 0,5; 1,0
5	E 47986	Fettkohlen-Geröll in einem Konglomerat (Bhrg. S1)	1,54	476	4,6	63	0,5
6	E 48008	Magerkohle (Bhrg. S1)	1,95	505	72,4	11	0,1; 0,5; 1,0

Tab. 6.4: Reife, Rock-Eval-Daten und gefahrene Heizraten der in Pyrolyseexperimenten eingesetzten Kohleproben. Bhrg. = Bohrung.

Die Methangenesekurven zeigen mit zunehmender Reife eine Einengung der Kurvenbreite auf ein kleineres Temperaturintervall (Abb. 6.4, Tab. 6.5). Gleichzeitig verschiebt sich das Temperaturmaximum der Methangenesekurven $T_{Pyr,max}$ in höhere Temperaturbereiche, so bei Heizraten von 0,5 K/min von 450 °C bei einer Weichbraunkohle (Probe 1 in Abb. 6.4) zu 480 °C bei einer Magerkohle (Probe 6), wenn auch mit Abweichungen von diesem Trend. Neben dem Temperaturoptimum der Methanbildung ist in den Methangenesekurven eine „Schulter" ausgebildet. Sie ist in der Probe 1 bei Temperaturen unterhalb $T_{Pyr,max}$ entwickelt; mit zunehmender Reife liegt sie bei Temperaturen über $T_{Pyr,max}$.

Die reifeabhängige Verschiebung von $T_{Pyr.max}$ zu höheren Temperaturen, die Verschlankung der Genesekurven und die Verlagerung der „Schultern" in den Kurven sind Ausdruck der Entfernung labiler, niedrig-energetischer Verbindungen im Kerogen mit zunehmender Umsetzung des natürlichen Kohlenwasserstoff-Genesepotentials. Mit fortschreitender Inkohlung steigt der Grad der Aromatisierung und Kondensation des organischen Materials (BÉHAR et al. 1995) und stabilisiert das makromolekulare Gerüst der Kohlen (SCHENK & HORSFIELD 1996). Die Methanbildung erfolgt an einer Vielzahl von Positionen im organischen Material der Kohlen, nach Modellvorstellungen von JÜNTGEN (1964), JÜNTGEN & KLEIN (1975) und SCHAEFER et al. (1990) in Form paralleler Einzelreaktionen. Auch die „Schultern" in den Genesekurven sind das Resultat der Überlagerung zahlreicher Einzelreaktionen. Die sich mit zunehmender Reife zu höheren Temperaturen verschiebende Position dieser „Schulter" (Abb. 6.4) kennzeichnet die Verlagerung der Methanabspaltung von niedrig- zu höherenergetischen Molekülpositionen. Ein Trend hin zu einem abnehmenden Methangenesepotential mit ansteigender Reife ist nach den Ergebnissen der Rock-Eval-Pyrolyse (HI-Werte) zu erwarten (Tab. 6.4). Die Weichbraunkohle ist jedoch in ihrer Methanbildung im Pyrolyseofen reduziert, da ein Großteil des Kohlenstoffs in Kohlenmonoxid umgesetzt wurde. Probe 3 besitzt ein niedrigeres Potential zur Methanbildung als Probe 2, da sie einen höheren Inertinitanteil besitzt. Allochthones, prä-sedimentär oxidiertes organisches Material kann besonders hohe Inertinitgehalte enthalten (SCHEIDT & LITTKE 1989). Dies mag ein Grund für die reduzierte Methangenese der Probe 5 (Kohlegeröll) sein. Deutlich ist der Reifetrend im Genesepotential zwischen Probe 4 (1,53 % VR_r) und Probe 6 (1,95 % VR_r) abzulesen.

Die bei den Pyrolyseversuchen gebildeten Gesamtmengen an Methan (Tab. 6.5) entsprechen denen vergleichbarer Proben von KROOSS et al. (1995). Sie streuen zwischen 30,7 $m^3/t\ C_{org}$ in einer Magerkohle (Probe 6) und 57,1 $m^3/t\ C_{org}$ in einer Fettkohle (Probe 4). Wie LILLACK (1992) bei nicht-isothermen Pyrolysen im offenen System an Kerogen Typ II zeigen konnte, wird oberhalb 550 °C im wesentlichen Wasserstoff generiert, der hier nicht gemessen wurde. KROOSS et al. (1995) weisen darauf hin, daß in einem natürlichen System bei Freisetzung dieses Wasserstoffs in Form von Methan die Methanausbeuten um den Faktor 3 bis 5 steigen. Daher erlauben die hier gemessenen Methangenesekurven bei der Übertragung auf ein Sedimentbecken gesicherte qualitative Aussagen zum Zeitraum der Methanbildung.

	Methan			
Probe	Beginn [°C]	$T_{Pyr.max}$ [°C]	Ende [°C]	Summe $m^3/t\ C_{org}$
1	270	450	790	33,8
2	320	475	750	55,7
3	320	440	720	36,2
4	330	440	720	57,1
5	360	480	720	31,4
6	370	480	720	30,7

Tab. 6.5: Lage charakteristischer Wendepunkte in den Genesekurven von Methan, und Summe der Methanbildung bei nicht-isothermer Pyrolyse im offenen System. Heizrate: 0,5 K/min.
1 $m^3/t\ C_{org}$ = 1 $cm^3/g\ C_{org}$.

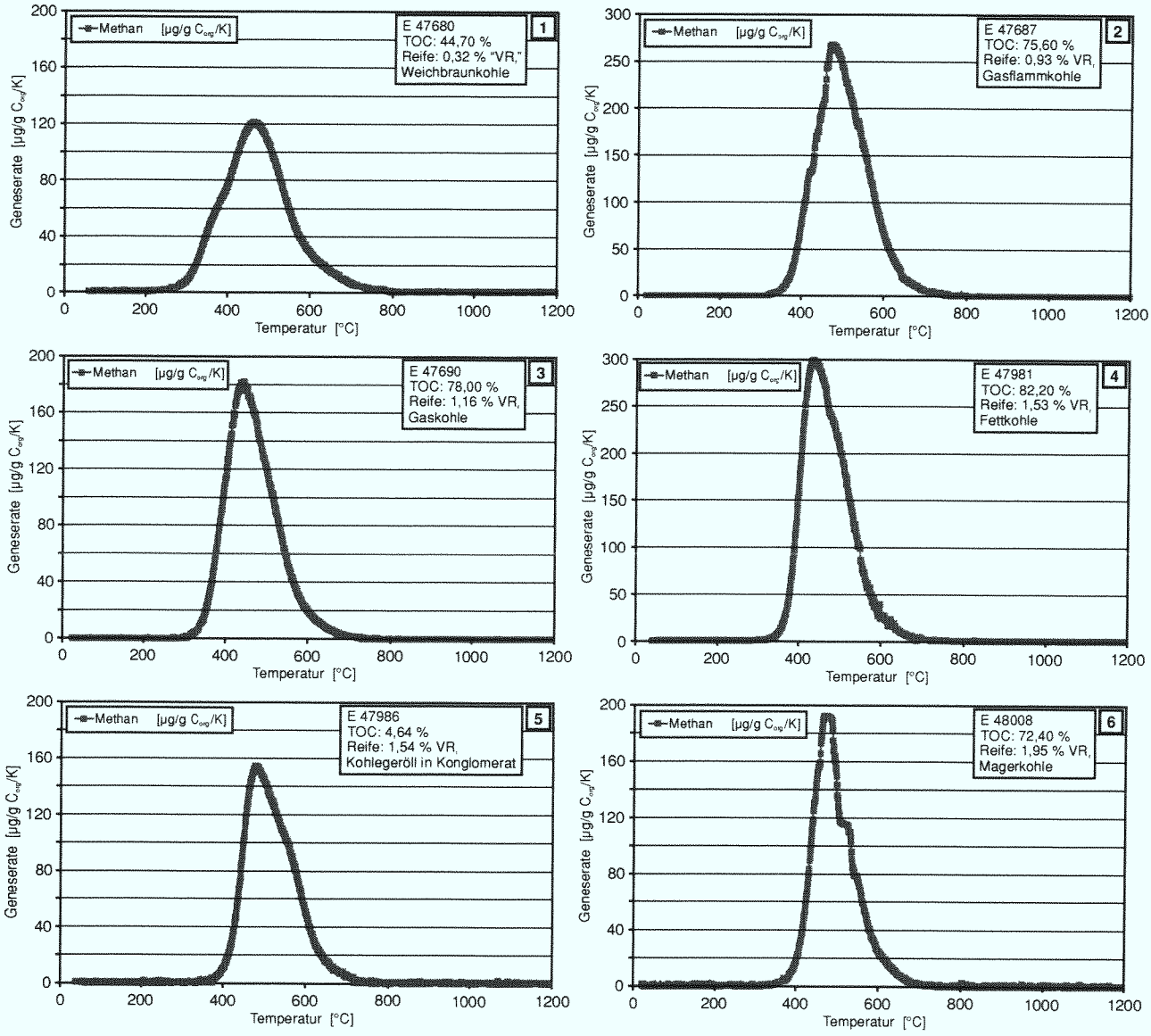


Abb. 6.4: Temperaturabhängige Methan-Bildungsgeschwindigkeit in sechs Kohleproben unterschiedlicher Reife aus dem Ruhrbecken, bei einer Heizrate von 0,5 K/min. Zu beachten ist die abweichende Skalierung der Proben 2 und 4. Kennwerte der Genesekurven in Tab. 6.5.

6.4.2 Reaktionskinetische Auswertung

Vier Kohleproben im Reifeintervall 0,32 bis 1,95 % VR_r wurden im offenen System mit drei Heizraten (0,1; 0,5 und 1,0 K/min) pyrolysiert. Aus je drei experimentellen Methan-Genesekurven wurden Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren berechnet, welche die Methanbildung im Labor nachvollziehen. In einigen Fällen sind mehrere Ergebnispaare aus dem Frequenzfaktor A und zugehörigen Aktivierungsenergien E_A möglich. Dann wurde jenes Ergebnispaar selektiert, welches die geringsten Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Genesekurven liefert und somit den Ablauf zahlreicher paralleler Einzelreaktionen mathematisch zutreffend beschreibt. Die experimentelle und modellierte Methanbildung zeigt Abb. 6.5. Die Abb. 6.6 führt die der Modellrechnung zugrunde liegenden Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren für alle vier Proben auf.

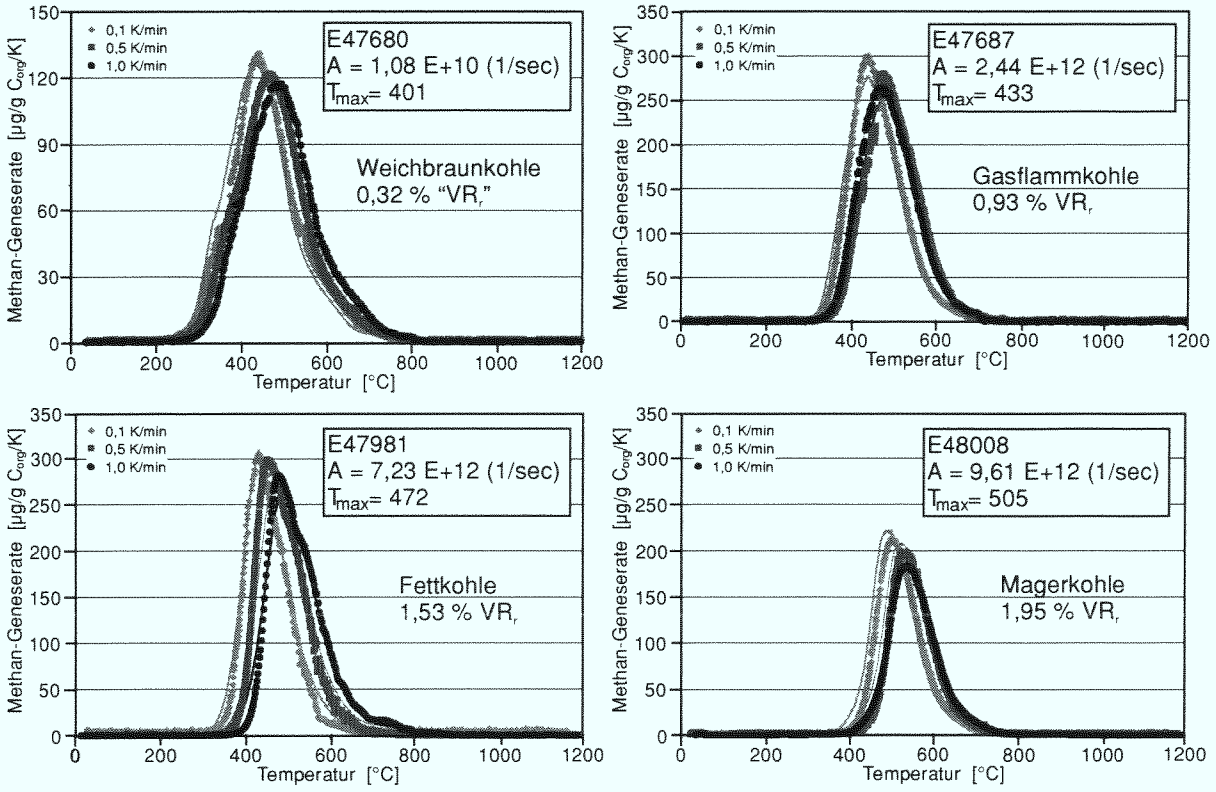


Abb. 6.5: Methan-Bildungsgeschwindigkeiten aus drei Kohleproben bei Laborheizraten von 0,1, 0,5 und 1,0 K/min (in jedem Diagramm dargestellt von links nach rechts). Die höchsten Genesekurven wurden bei der kleinsten Heizrate aufgezeichnet. Datenpunkte geben Laborergebnisse wieder. Durchgezogene Linien sind die mit den in Abb. 6.6 dargestellten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren modellierten Bildungsabläufe. T_{max}-Werte stammen aus der Rock-Eval-Pyrolyse. Zu beachten ist die von den anderen Proben abweichende Skalierung der Weichbraunkohle.

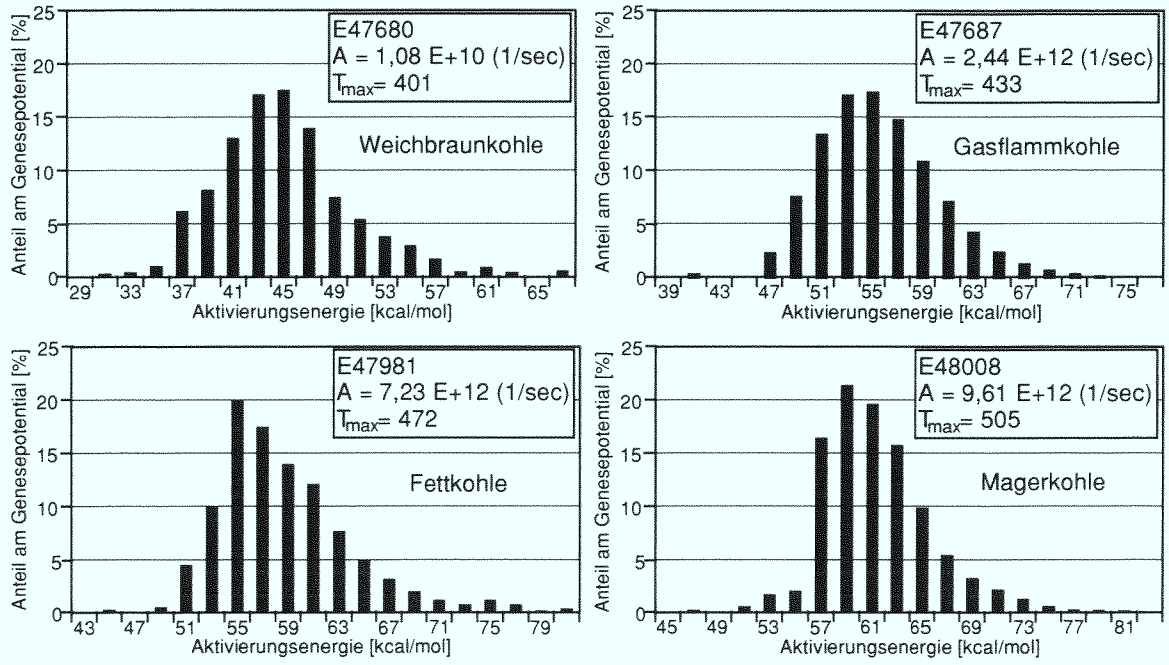


Abb. 6.6: Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren für die Methanbildung aus Kohlen im Reifeintervall 0,32 bis 1,95 % VR_r. T_{max}-Werte stammen aus der Rock-Eval-Pyrolyse.

Die berechneten Aktivierungsenergieverteilungen für die Methanbildung aus Kohlen erstreckt sich in den vier Proben von 31 bis 81 kcal/mol, mit einer Verteilung über ein Intervall von etwa 30 kcal/mol in jeder Einzelprobe. Diese breite Streuung entspricht Ergebnissen von LILLACK (1992), KROOSS et al. (1995), CRAMER et al. (1998), NEUNZERT (1998) und SCHAEFER et al. (1999). Sie spiegelt die Heterogenität der Reaktionsplätze im Typ III-Kerogen wider, verglichen mit der engeren Aktivierungsenergieverteilung im Typ I- und Typ II-Kerogen (UNGERER & PELET 1987, SCHAEFER et al. 1990, SCHENK et al. 1997a,b, DIECKMANN et al. 1998, DIECKMANN 1999).

Die Methan-Genesekurven jeder Probe zeigen eine mit abnehmender Laborheizrate im Umfang zunehmende Methanbildung (Abb. 6.5), die sich bei Übertragung dieser Ergebnisse auf geologische Heizraten weiter zugunsten des Methans verschiebt (HANBABA et al. 1968). Die aus Abb. 6.4 für eine Heizrate (0,5 K/min) abzulesende Einengung des Temperaturintervalls der Methanbildung im Zuge der Inkohlung ist auf alle Heizraten übertragbar (Abb. 6.5). Gleichfalls ist mit zunehmender Inkohlung eine (allmähliche) Konzentration auf eine geringere Anzahl von Aktivierungsenergien zu verzeichnen (Abb. 6.6). Beide Punkte belegen eine reifeabhängige Homogenisierung der Kerogenstruktur, die zu einer Fokussierung der Methanabspaltungen auf die im Inkohlungsprozeß noch verbliebenen Reaktionsplätze führt. Das Reaktionsmaximum verschiebt sich von einer Aktivierungsenergie von 45 kcal/mol in der Weichbraunkohle hin zu 59 kcal/mol in der Magerkohle, bei gleichzeitigem Anstieg des Frequenzfaktors von $1{,}08*10^{10}$ (1/sec) auf $9{,}61*10^{12}$ (1/sec). Dies erklärt den bei Pyrolyseexperimenten zu beobachtenden Anstieg der Maximaltemperatur der Methanbildung mit der Reife. Die Abspaltung eines Methanmoleküls verlangt wachsende Energiemengen im Laufe der inkohlungsbedingten Umstrukturierung. Damit ist für eine kontinuierliche Methangenese aus Kohlen eine fortschreitende Inkohlung erforderlich.

6.4.3 Methanbildung im Ruhrbecken

Nachdem die Kinetik der Methanbildung für verschiedene Kohlen des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht bekannt ist, kann in Kombination mit der Temperaturgeschichte der Kohlen der Zeitraum und Umfang der Methanabspaltung aus dem organischen Material bestimmt werden. Die Temperaturgeschichte eines Sedimentbeckens kann sehr wechselhaft sein. Oft werden vereinfachend für die Berechnungen konstante geologische Heizraten herangezogen. Diese betragen zwischen 0,53 K/Ma (10^{-12} K/min) und 53 K/Ma (10^{-10} K/min). Auf die Gasbildung aus Typ III-Kerogen wurden sie etwa von TANG et al. (1986), KROOSS et al. (1995) und SCHAEFER et al. (1999) angewendet.

6.4.3.1 Zeitraum der Methanbildung

Die Heizraten im Ruhrbecken schwanken seit seiner Anlage im Karbon erheblich. Nach Daten von BÜKER (1996) und KARG (1998) betrugen sie 10 bis 13 K/Ma während der maximalen Versenkung an der Wende Karbon/Perm und 0 bis 0,5 K/Ma in den Stagnationsphasen der Trias und der Unterkreide. Um die Methangenese realistisch zu rekonstruieren, wurde die wechselhafte Temperaturgeschichte des Ruhrbeckens der kinetischen Modellierung zugrunde gelegt.

Drei der Kohlen, deren Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren in der Abb. 6.6 vorgestellt wurden, stammen aus dem Ruhrbecken. Sie sind mit Reifen zwischen 0,93 und 1,95 % VR_r repräsentativ für die Inkohlung des Ruhrkarbons. Ihre aus der Beckensimulationsstudie von BÜKER (1996) abgeleitete Temperaturgeschichte und die differentiale und integrale Methanbildung sind in der Abb. 6.7 gezeigt. Die von BÜKER (1996) rekonstruierte nach-permzeitliche Temperaturgeschichte des Ruhrbeckens basiert auf dem rezenten stratigraphischen Aufbau des Deckgebirges und auf Apatit-Spaltspurdaten. GASCHNITZ (2000) vermutet aufgrund rezenter Gasinhalte der Steinkohlen abweichend von BÜKER (1996) eine kretazische Versenkung, welche im östlichen Ruhrbecken die triassisch-jurassische Absenkung übertroffen habe. Unabhängig von beiden Modellen ist die permokarbonische Temperatur des flözführenden Oberkarbons nach dem Perm nicht mehr übertroffen worden, so daß es aus reaktionskinetischen Gründen zu keiner jüngeren Flözgasbildung kommen konnte (Abb. 6.7a,b,c). Das rezent noch im Ruhrbecken vorhandene Kohlegas hat ein permokarbonisches Alter. In der geologischen Zukunft des Ruhrbeckens ist eine erneute thermogene Gasbildung unwahrscheinlich, da dieses Sedimentbecken innerhalb eines konsolidierten Kontinents mit einer Krustenmächtigkeit um 30 km liegt (ZIEGLER 1990). Die Wiederholung bzw. das Übertreffen der permokarbonischen Versenkung ist bei einer so beträchtlichen Kontinentalkruste wegen ihrer im Vergleich zum Erdmantel geringeren Dichte aus isostatischen Gründen nicht zu erwarten (vgl. FRISCH & LOESCHKE 1993).

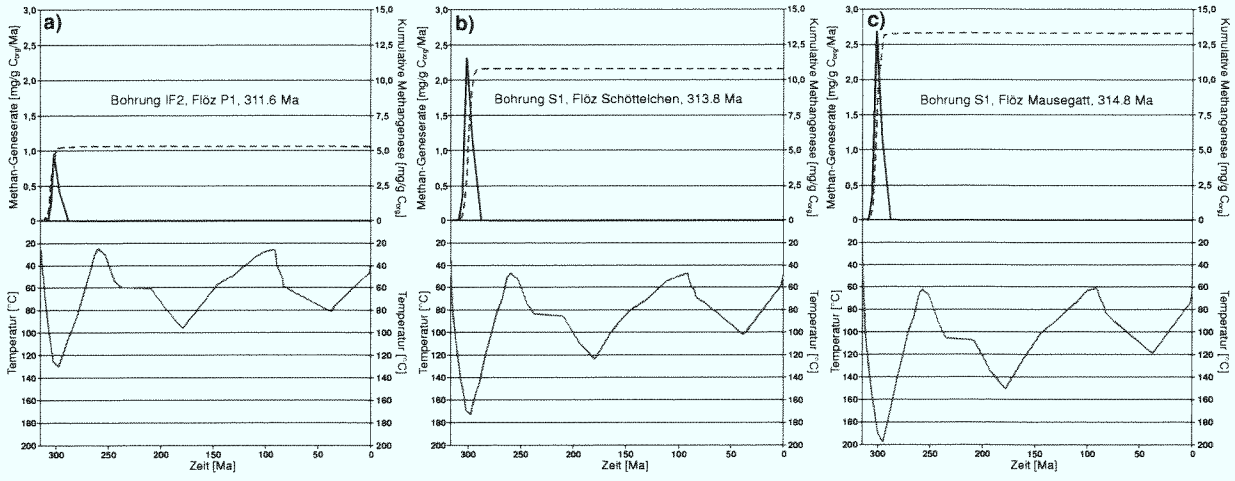


Abb. 6.7a,b,c: Temperaturgeschichten des Flözes P1 (0,93 % VR_r, Horst-Schichten, Bohrung IF2), des Flözes Schöttelchen (1,53 % VR_r, Bochum-Schichten, Bohrung S1), des Flözes Mausegatt (1,95 % VR_r, Witten-Schichten, Bohrung S1), ihre Methan-Bildungsraten und kumulative Methanabspaltungen. Berechnet in Anlehnung an Modellierungsergebnisse von BÜKER (1996).

6.4.3.2 Quantifizierung und zeitliche Auflösung der Methanbildung

Eine Quantifizierung der Flözgasmengen ist aus den in Kap. 6.3 genannten Gründen über eine Massenbilanzierung möglich, nicht über Pyrolyseergebnisse. KROOSS et al. (1995) halten eine thermogene Methangenese aus Typ III-Kerogen von 150 bis 200 m³/t für realistisch. GASCHNITZ (2000) berechnet auf Grundlage umfangreicher Elementaranalysedaten von Steinkohlen aus dem Ruhrbecken eine Methanbildung von 150 m³/t, die im Reifeintervall 0,65 bis 2,3 % VR_r erfolgt. In diesem Ansatz ist die Abspaltung höherer Kohlenwasserstoffe nicht berücksichtigt. Da ihr rezenter Anteil in den Flöz- und Grubengasen des Ruhrbeckens aber mit unter 1 Vol.-% vernachlässigbar ist,

wird hier eine Methanabspaltung von bis zu 150 m³/t für die Ruhrkohlen angesetzt. Alle Volumina werden unter Standardbedingungen (STP) angegeben (0 °C, 1013,25 hPa).

LITTKE (1987) und SCHEIDT (1988) beobachten um 3 bis 10 % geringere Vitrinitreifen in Sandsteinen und Tonsiltsteinen gegenüber Kohleflözen. Dieses könnte als Anzeichen einer geringeren Gasbildung aus dispersem organischen Material im Vergleich zu Kohleflözen gewertet werden. Im Gegensatz dazu berichtet WEHNER (1968) von um 25 % höheren Methan-Geneseraten aus dispersem als aus in Flözen vorliegendem organischen Material und führt dieses auf katalytische Effekte der Minerale im Nebengestein zurück. Eigene Pyrolyseexperimente konnten keinen gerichteten Unterschied im Gasgenesevermögen (pro g C_{org}) aufzeigen. Somit wird hier nicht zwischen der Gasbildung aus dispersem organischen Material und aus Kohlen differenziert.

Aus den in Pyrolyseversuchen gewonnen Kinetikdaten (Kap. 6.4.2) lassen sich Zeitraum und Geschwindigkeit der Methanbildung berechnen. Die Ergebnisse für das Flöz Mausegatt (untere Witten-Schichten, Abb. 6.7c) wurden als repräsentativ für die Witten-Schichten betrachtet und entsprechend ihrer höheren Reife auf die Sprockhövel-Schichten extrapoliert. Die Kinetikdaten des Flözes Schöttelchen (untere Bochum-Schichten, Abb. 6.7b) wurden auf die Methangenese in den gesamten Bochum-Schichten übertragen. Die Methanbildung in den Essen-Schichten wurde aus den Kinetikdaten der Flöze P1 und Schöttelchen (Abb. 6.7a und b) berechnet. Der Verlauf der Methanabspaltung im Flöz P1 (untere Horst-Schichten, Abb. 6.7a) wurde auf die Horst-Schichten übertragen und in die Dorsten- und Lembeck-Schichten projiziert. Reifedaten wurden der umfangreichen Literatur entnommen. Die gebildeten Methanvolumina wurden abhängig vom Inkohlungsfortschritt jeweils für einzelne Zeitintervalle von je 1 Ma berechnet. Dabei wurde vereinfachend in Anlehnung an die Massenbilanzierung von GASCHNITZ (2000) für das Reifeintervall von 0,7 bis 1,5 % VR_r eine Methanabspaltung von 11 m³/0,1 % ΔVR_r angesetzt, für den Bereich von 1,5 bis 2,3 % VR_r eine Methanbildung von 7,75 m³/0,1 % ΔVR_r. Daraus resultierte bei Erreichen einer Reife von 2,3 % VR_r eine Methangenese von insgesamt 150 m³/t organisches Material. Diese Mengen fließen in die zeitabhängige Quantifizierung der Methangenese ein. Einige für die Modellierung wesentliche Größen faßt Tab. 6.6 zusammen. Einzelergebnisse für alle sieben Formationen des Ruhrkarbons sind in Abb. 6.8 gezeigt, die Summe der Methangenese stellt Abb. 6.9 für jedes Zeitintervall dar.

Formation	Mächtigkeit [m]	Durchschnitt % VR_r	TOC-gesamt [t/m² Grundfläche]	Zeitraum der Methanbildung [Ma]	anteilige Methanmenge [m³ STP/t TOC]	gesamte Methanmenge [m³ STP/m²]
Namur C	660	1,8	25,6	312-294	133,0	3404,8
Westfal A1	410	1,6	30,3	311-292	125,4	3799,6
Westfal A2	620	1,3	59,4	309-289	80,6	4787,6
Westfal B1	425	1,1	36,9	307-288	61,6	2273,0
Westfal B2	340	0,9	24,5	306-290	40,6	994,5
Westfal C1	425	0,8	26,8	304-290	22,9	613,7
Westfal C2	240	0,7	12,8	301-290	16,7	213,8

Tab. 6.6: Mächtigkeiten, Reife, wahrscheinlicher Zeitraum der Methangenese, TOC- und Methanmengen für den Richtschichtenschnitt durch das Ruhrkarbon. Volumina: unter STP-Bedingungen.

Der Zeitraum der Methanbildung erstreckt sich über 24 Ma, von 312 bis 388 Ma. Prinzipiell ist in jeder Formation eine über die Zeit glockenförmig an- und abschwellende Methanbildung zu beobachten. Die Methangenese startet in Gesteinen des Namur C und greift mit der Versenkung auf

jüngere Einheiten über. Einheiten des Namur C und Westfal A1 haben bedingt durch ihre hohe Reife einen Anteil von 21,2 bzw. 23,6 % an der gesamten Methanbildung. Den Hauptanteil trägt jedoch das Westfal A2 (29,8 %), verursacht sowohl durch seine große Mächtigkeit als auch durch seinen Kohlereichtum. In den nachfolgenden Einheiten sinkt mit der Reife des organischen Materials der Beitrag zur Methanbildung. Gemäß der für das Flöz P1 (Abb. 6.7a) berechneten Methanabspaltung endet in Sedimenten des Westfal B2, C1 und C2 die Methanbildung bereits kurz vor Ende der Methangenese in Gesteinen des Westfal B1, weil diese jüngsten Ablagerungen um 290 Ma bereits wieder deutlich aus dem Temperaturfeld der thermogenen Methangenese gehoben wurden.

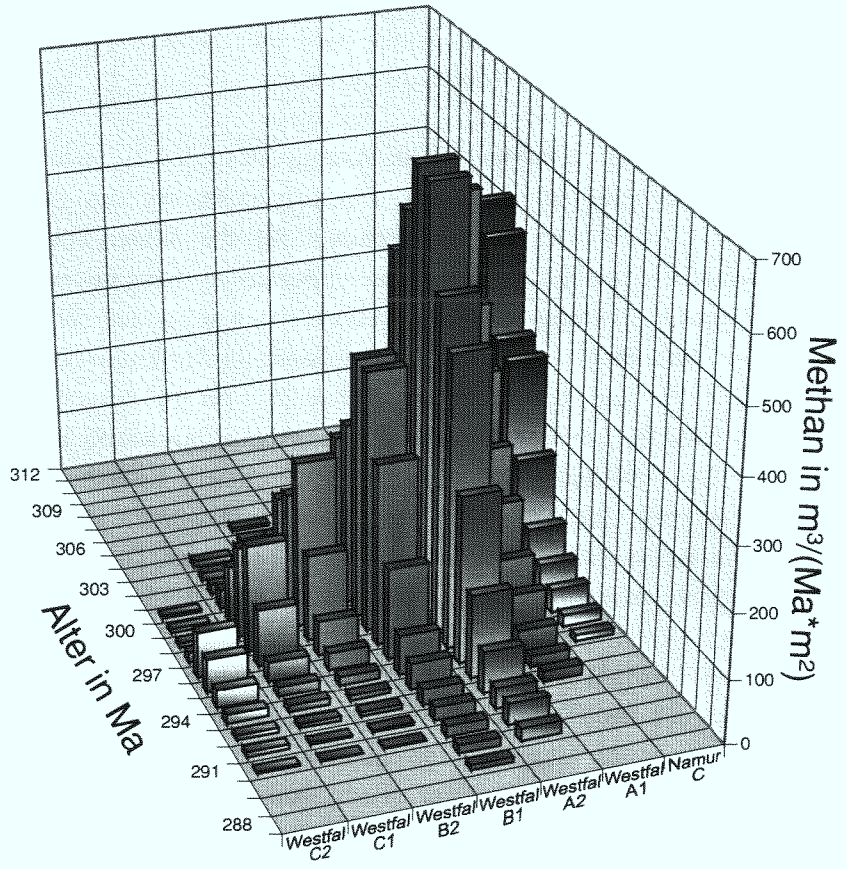


Abb. 6.8: Zeitlicher Ablauf der permokarbonischen Methanbildung im Ruhrkarbon (differentielle Darstellung pro Ma), berechnet für den Richtschichtenschnitt (FIEBIG 1954, 1957, 1960, 1961, 1970).

Insgesamt summiert sich die Methanbildung in dem Richtschichtenschnitt des Ruhrkarbons auf 16.087 m³/m² Grundfläche. Gemäß Kap. 6.2.1 sind für das nördliche Drittel des Ruhrbeckens um 50 % reduzierte TOC-Mengen anzusetzen. Wenn diese Reduzierung alle 7 Formationen gleichermaßen betrifft, vermindern sich auch die Gasmengen um die Hälfte. Damit berechnet sich für das Ruhrbecken (8.500 km²) eine thermogene Methanbildung von 100.000 bis 110.000 km³ (STP).

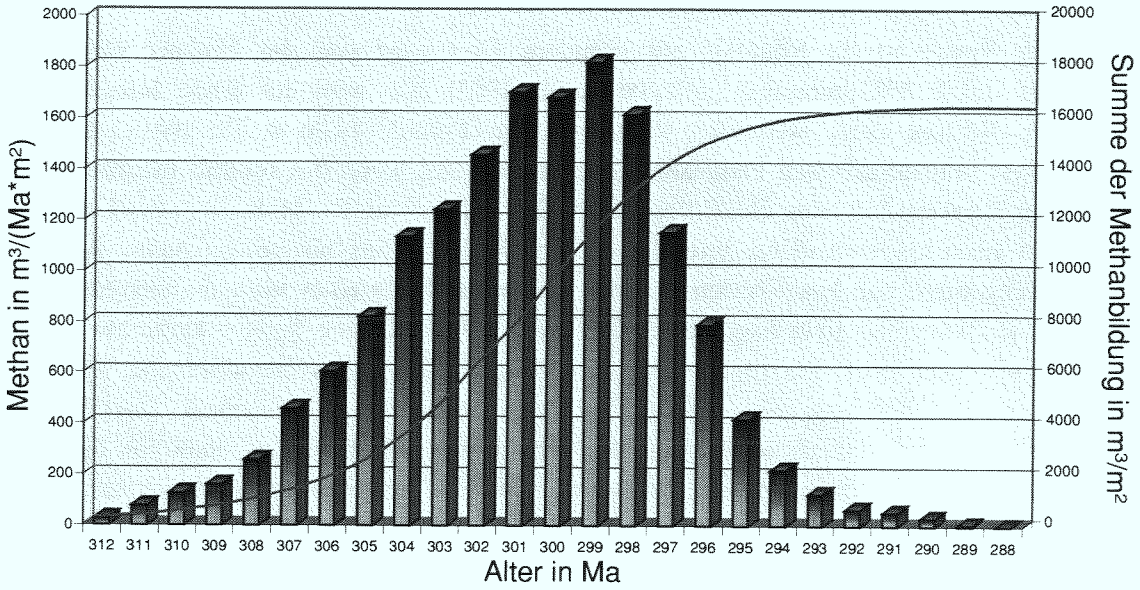


Abb. 6.9: Teilsummen pro Ma und Gesamtsumme der thermogenen Methanbildung im Ruhrkarbon für den Zeitraum 312 bis 288 Ma. Volumina sind unter STP (0 °C und 1013,25 hPa) angegeben.

6.4.4 Methanbildung in der Niederrheinischen Bucht

Die karbonischen Sedimente in der Niederrheinischen Bucht erfuhren als Teil der subvariszischen Saumsenke eine dem Ruhrbecken sehr ähnliche permokarbonische Versenkung. Nach BÜKER et al. (1994) erreichten die Heizraten Werte von 10 bis 14 K/Ma. In Teufen größer 3,7 km stiegen die Temperaturen auf über 200 °C. Diese Heizraten und Temperaturen wurden zumindest außerhalb des Erkelenzer Horstes in der Folgezeit nicht mehr erzielt. Die resultierende Temperaturgeschichte wird in der Abb. 6.10 exemplarisch für die Bohrung Floverich2E-1 (Wurm-Revier) gezeigt. Die post-karbonische Geschichte wurde KNAPP (1988), KNAUFF (1988) und BÜKER et al. (1994) entnommen.

Die Methanbildung wurde auf der Grundlage der in Abb. 6.6 vorgestellten Kinetikdaten für das Ruhrbecken modelliert. Eine Übertragbarkeit dieser Kennwerte auf Kohlen des Aachen-Erkelenzer Reviers ist wegen der ähnlichen Kohlenpetrographie zulässig. Daraus folgt ein permokarbonisches Alter für das Flözgas im Wurm- und Inde-Revier. Eine spätere Bildung ist auszuschließen.

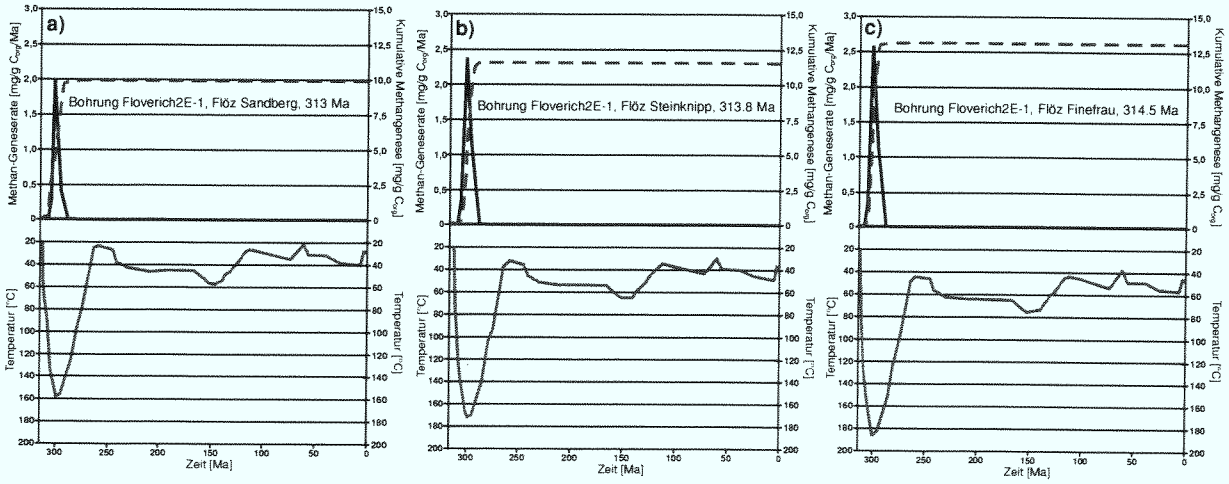


Abb. 6.10a,b,c: Temperaturgeschichten dreier Flöze aus dem Westfal A1 und A2 der Bohrung Floverich2E-1 (BÜKER et al. 1994), ihre Methan-Bildungsraten und kumulative Methanabspaltungen.

Im Erkelenzer Revier ist die Situation etwas anders. Dort wird eine das Umland übersteigende Inkohlung bis 2,9 % VR_r gemessen (WREDE et al. 1983). Sie wird auf einen Intrusionskörper zurückgeführt (BOSUM 1965, WREDE & ZELLER 1988). TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1971b) gehen von einer jungvariszischen Platznahme des Plutons aus, wenn das rezente Inkohlungsmuster auch mit einer jüngeren Intrusion zu erklären ist (mündl. Mitteilung Dr. H. KARG). Falls es zu einer magmatischen Intrusion kam, dann hatte sie ein post-karbonisches bis prä-campanes Alter, denn campanes Deckgebirge auf dem Erkelenzer Horst besitzt die Reife einer Weichbraunkohle (WREDE 1985). Unter der Annahme einer jungvariszischen Intrusion würde eine Temperaturzufuhr zeitgleich mit der permokarbonischen Maximalversenkung erfolgen. Die daraus resultierende Temperaturgeschichte und Methanbildung zeigt Abb. 6.11 für den Schacht Sophia Jacoba 8. Das Flözgas im Erkelenzer Revier hätte danach ein rein permokarbonisches Alter, wie es auch für die übrigen Untersuchungsgebiete festzustellen ist. Allerdings ist ein jüngerer Inkohlungsschub, der die variszischen Maximaltemperaturen überschreiten und so eine erneute Methanbildung ermöglichen würde, nicht vollständig auszuschließen.

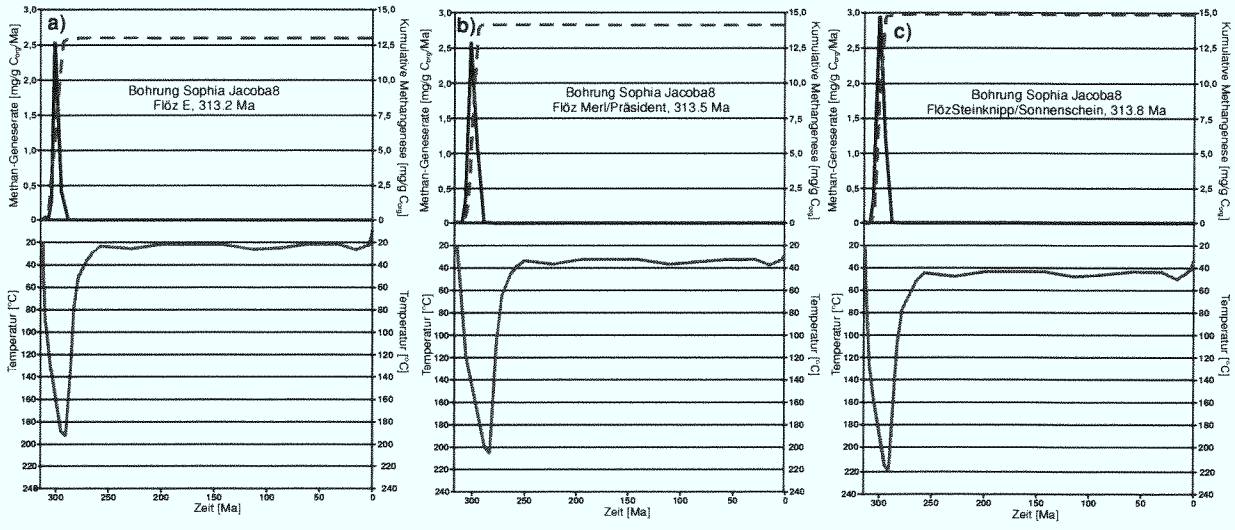


Abb. 6.11a,b,c: Temperaturgeschichten dreier Flöze aus dem Westfal A2 der Bohrung Sophia Jacoba 8 (KARG 1998), ihre Methan-Bildungsraten und kumulative Methanabspaltungen.

Eine Quantifizierung und zeitliche Auflösung der Methanbildung, so wie sie für das Ruhrbecken vorgenommen wurde, ist für die Niederrheinische Bucht wegen des nicht sicheren Intrusionszeitpunktes im Erkelenzer Revier nicht eindeutig durchzuführen. Daher wird an dieser Stelle davon Abstand genommen.

7 Gasmigration

In diesem Kapitel wird unter Zuhilfenahme von Literaturdaten die fossile Methanmigration in der Gasphase im Ruhrbecken bilanziert. Zur Bestimmung der rezenten Migration in karbonischen Gesteinen wurde eine Explorationsbohrung auf ihre Gasinhalte und die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung der Gase hin untersucht, ergänzt durch Literaturdaten zu Gasinhalten des Deckgebirges. Die Migration von Methan gelöst in Wasser wurde auf der Grundlage von Literaturangaben zur Hydrogeologie und Wasserzusammensetzung bilanziert.

7.1 Migration von Methan in der Gasphase

7.1.1 Grundlagen der Gasspeicherung und Gasmigration

Ist das Methan einmal aus sedimentärem organischen Material abgespalten, kann es – wenn es sich nicht in Lösung befindet - seinem Auftrieb folgend Richtung Erdoberfläche migrieren. Dieser Prozeß wird modifiziert durch die Gasspeicherung und verschiedene Migrationsmechanismen. Die Gasspeicherung erfolgt in organischem Material großteils **ad**sorptiv, durch einen **An**lagerung einer fluiden Phase an die Oberfläche organischer Substanz. Untergeordnet ist jedoch auch eine **Ab**sorption zu beobachten. Diese **Ein**lagerung eines Fluides in das organische Material läßt das Volumen der organischen Substanz anschwellen. Die Gasmigration kann diffusiv und advektiv erfolgen.

Kohliges organisches Material besitzt große Oberflächen von bis zu 350 m²/g. Klastische Gesteine hingegen verfügen nur über deutlich kleinere Oberflächen, die mit zunehmender Korngröße abnehmen. So weisen Sandsteine Oberflächen von lediglich 2 bis 5 m²/g auf (GAN et al. 1972, REUCROFT & PATEL 1983). Die große Oberfläche organischen Materials ist Ausdruck seiner komplex-porösen Struktur und verleiht ihm eine große Speicherkapazität für Fluide wie Methan. Die Porendurchmesser erstrecken sich über acht Größenordnungen und reichen von 0,1 nm bis über 1 mm. Mit zunehmender Größe der Poren sinkt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Daher fördern große Poren eher die Migration einer Gasphase, während kleine Poren einen wesentlichen Beitrag zur Bindung von Gas leisten. Die unterste Grenze der Porengröße, welche die Adsorption eines Gases ermöglicht, wird von der Molekülgröße des zu speichernden Gases selbst gesetzt. Methan besitzt einen effektiven Moleküldurchmesser von 0,38 bis 0,41 nm (BEYER & WALTER 1988, ATKINS 1996). Folglich sind kleinere Poren für die Methanadsorption ungeeignet.

Der Porenraum von Kohlen wird nach IUPAC (1972) gegliedert in Makro-, Meso- und Mikroporen. Makroporen umfassen Hohlräume mit einem Durchmesser >50 nm, Mesoporen solche mit 2 bis 50 nm, und Mikroporen messen <2 nm im Durchmesser. Mikroporen sind auf Reste erhaltener pflanzlicher Zellstrukturen zurückzuführen, wie rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von HARRIS & YUST (1976), HARPALANI & MCPHERSON (1986a,b), HARPALANI (1987), HARPALANI & ZHAO (1991) und GAMSON et al. (1993) gezeigt haben. Makroporen hingegen bestehen überwiegend aus einem Netz von Haupt- (face cleats) und Nebenschlechten (butt cleats), welche im Zuge der diagenetischen Kompaktion, Entwässerung und Kohlenwasserstoffgenese entstanden sind. Über 90 Vol.-% der Poren messen <100 nm. Die Größenverteilung dieser Poren kann in einigen Kohlen

bimodal sein mit Maxima bei den Mikro- und Makroporen (GAN et al. 1972), in den meisten Kohlen jedoch steigt der Anteil am gesamten Porenvolumen mit sinkendem Porendurchmesser exponentiell (GAN et al. 1972, PYRAK-NOLTE 1991a,b,c, 1992, 1994, SCHIEFERSTEIN 1995). An US-amerikanischen Steinkohlen konnten MONTEMAGNO & PYRAK-NOLTE (1995a,b) und PYRAK-NOLTE (1997) einen Konnektierungsgrad der Makroporen über 200 nm von 22 bis 76 % feststellen. Diese Poren stehen für einen raschen Transport von Methan zur Verfügung.

Der Transport von Fluiden aus Kohlen ist zu gliedern in eine primäre und eine sekundäre Migration. Unter dem Begriff „primäre Migration" werden die Prozesse Fluiddesorption und Migration aus der Kohle in das Nebengestein zusammengefaßt. „Sekundäre Migration" bezeichnet die weitere, auftriebsgesteuerte Bewegung eines Fluids wie Methan durch das Nebengestein bis in ein Reservoir bzw. bis an die Erdoberfläche (MANN et al. 1997). Die Migration beginnt mit der Desorption von Methan von der Kohlenoberfläche in eine Pore. Bei Abwesenheit einer Gesamtdruckdifferenz erfolgt dieser Transport diffusiv, abhängig von dem Größenverhältnis einer Pore zum diffundierenden Teilchen auf vier Wegen (PETERS & JÜNTGEN 1965, SCHILLING 1965). Erstens kann es durch Festkörperdiffusion in kleinen Porenkanälchen geschehen, deren kleinste Durchmesser gerade oberhalb derer der transportierten Teilchen liegen. Zweitens ist eine Oberflächendiffusion möglich, ausgelöst durch ein Abwechseln von Ad- und Desorption von Methanmolekülen an der Kohleoberfläche. In Meso- und kleinen Makroporen dominiert der dritte Weg, die Kapillardiffusion (KNUDSEN-Diffusion). Hier ist der Porendurchmesser kleiner oder gleich der mittleren freien Weglänge des transportierten Gases, so daß Moleküle häufiger mit der Porenwand als miteinander kollidieren. In Makroporen >60 nm wirkt vor allem der vierte Prozeß, die molekulare (freie) Diffusion. Der Porendurchmesser übersteigt die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, daher stoßen diese eher mit ihresgleichen als mit der Porenwand zusammen. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird durch einen Druckanstieg reduziert (DUFOUR-Effekt), während eine Temperaturzunahme die Teilchenbewegung und somit die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht (SORET-Effekt, ATKINS 1996). In breiten Makroporen wirken Gesamtdruckunterschiede. Dort geht die Diffusion in eine Advektion über, welche mit zunehmender Spaltenweite der Makroporen vom laminaren in ein turbulentes Fließen wechselt.

7.1.2 Porositäten und Permeabilitäten

Die Gasmigration erfolgt im Porenraum der Sedimente, wenn diese Hohlräume miteinander verbunden sind. Kenngröße für den Umfang des Porenraumes eines Ablagerungsgesteins ist seine Porosität. Ein Maß für die Transportbeeinflussung eines Fluides durch ein Sediment ist dessen Permeabilität.

Die Gesamtporosität kohligen organischen Materials wechselt mit der Mazeralzusammensetzung und der Reife. Vitrinitreiche Kohlen führen einen hohen Anteil an Mikroporen, während Inertinite durch einen hohen Gehalt an Meso- und Makroporen eine höhere Porosität besitzen. Mit fortschreitender Inkohlung wird die Porosität organischen Materials gesenkt, von anfänglich um 50 Vol.-% auf 2,5 bis 6 Vol.-% im Reifeintervall 1,1 bis 1,3 % VR_r (Abb. 7.1). Nach Durchlaufen dieses Minimums steigt die Porosität allmählich an auf bis zu 10 Vol.-% (GRÜNEKLEE et al. 1969, TODA et al. 1971, DEBELAK & SCHRODT 1979, MURCHISON 1991, PYRAK-NOLTE et al. 1993, KILLOPS et al. 1996). Die Verringerung der Porosität betrifft fast ausschließlich Meso- und Makroporen, während Mikroporen einem kompaktionsbedingt wachsenden Streß weitgehend widerstehen (CHODOT 1961). Neben der Kompaktion ist es die Bildung von Bitumen, welches bis zu einer Reife von 1,2 % VR_r viele Poren

verschließt. Der thermische Zerfall des Bitumens verursacht einen Porositätsanstieg oberhalb 1,2 % VR_r (Abb. 7.1). Dabei steigt mit der Inkohlung der Anteil der Mikroporen von 30 % in Flammkohlen auf 75 % im Anthrazit (GAMSON et al. 1993). Die kompaktionsbedingte Porositätsreduktion ist jedoch irreversibel (WÜBBEN 1987).

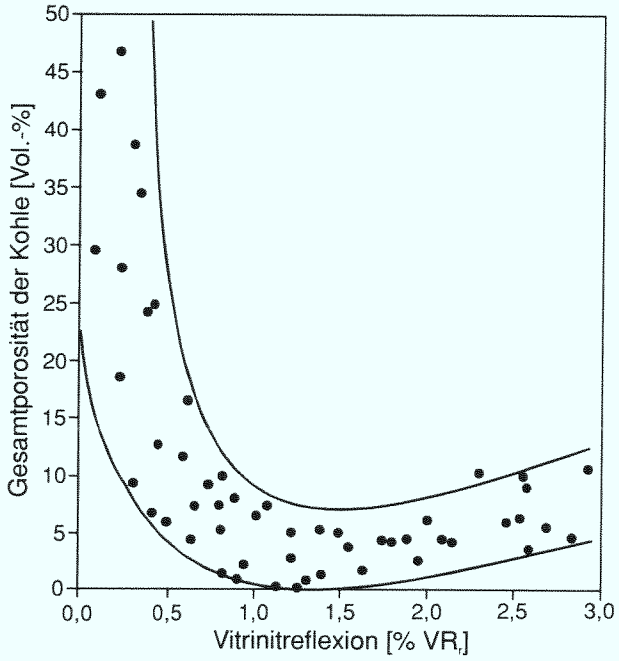


Abb. 7.1: Entwicklung der Gesamtporosität von Kohlen in Abhängigkeit von ihrer Reife, zusammengestellt aus BERKOWITZ (1979), KILLOPS et al. (1996) und GASCHNITZ (2000).

Die Porositätsentwicklung in organischem Material korreliert nicht direkt mit seiner Permeabilität. Die Durchlässigkeit in ihrer Lagerung ungestörter Steinkohleflözen liegt bei 10^{-3} bis 10^{-4} mD (MEINERS 1987, HARPALANI & SCHRAUFNAGEL 1990). Hauptsächlich sinkt die Permeabilität mit dem bei der Versenkung steigenden Druck (HARPALANI & MCPHERSON 1986b, MCKEE et al. 1987). Daneben sinkt sie wegen der mit der Inkohlung zunehmenden Isolierung relativ häufiger werdender Mikroporen (GAMSON et al. 1993). Wird Gas aus einer Kohle desorbiert, so vergrößert sich ihre Gaspermeabilität. Zwar erhöht eine Desorption den effektiven Streß, doch das gleichzeitige Schrumpfen des kohligen Materials überkompensiert diesen Trend und mündet faktisch in einer Drucksenkung (HARPALANI & SCHRAUFNAGEL 1990). In einer Desorptionsphase korreliert der Anstieg der Kohlepermeabilität mit dem Fortschreiten der Gasdesorption linear (HARPALANI & CHEN 1993). Eine Zerstörung der petrographischen Kohlestruktur durch tektonische oder bergbaubedingte (Abbau, CBM-Bohrung) Beanspruchung steigert die Permeabilität um Größenordnungen (MCKEE et al. 1987, MEINERS 1987).

Die Kohlepermeabilitäten und solche der permischen bis quartären Deckgebirgsgesteine sind in der Tab. 7.1 aufgeführt. Post-karbonische Sedimente besitzen um bis zu 10 Größenordnungen höhere Permeabilitäten als die Steinkohlen. Damit erweisen sich die karbonischen Kohlen, das Muttergestein für Flözgas, als der effektivste Speicher dieses Gases. Von den post-karbonischen Gesteinen zeigen solche aus dem Perm und der Kreide die geringsten Durchlässigkeiten (ENGELHARDT 1960, FÜCHTBAUER 1962, BENNER et al. 1998) und verlangsamen den Gastransport an die Erdoberfläche. Daten für triassische und jurassische Gesteine sind hinzugefügt, da ihre fossile Verbreitung über die rezenten Vorkommensgrenzen hinausging (BÜKER 1996, KARG 1998). Wenn die Permeabilitäten

dieser weitgehend erodierten Sedimente denen in Tab. 7.1 entsprachen, dann hatten sie keine Gasspeicherfunktion. Dieses gilt in gesteigerter Form für tertiäre und quartäre Ablagerungen.

Gestein		Permeabilität [mD]	Permeabilität [m²]	hydraulische Leitfähigkeit [m/s]	Literatur
Karbon	SK-Poren	10^{-5} bis 10^{-9}	10^{-20} bis 10^{-24}	10^{-13} bis 10^{-17}	GAMSON et al. (1996)
	SK-Schlechten	1 bis 50	10^{-15} bis $5*10^{-14}$	10^{-8} bis $4,9*10^{-7}$	GAMSON et al. (1996)
	SK gesamt	10^{-3} bis 10^{-4}	10^{-18} bis 10^{-19}	10^{-11} bis 10^{-12}	MEINERS (1987)
	SK abbaubeeinflußt	0,79 bis 3,0	$7,9*10^{-16}$ bis $3*10^{-15}$	$7,75*10^{-9}$ bis $2,9*10^{-8}$	MEINERS (1987)
	Sandstein	$3*10^{-3}$ bis 1,3	$3*10^{-18}$ bis $1,3*10^{-15}$	$2,9*10^{-11}$ bis $1,3*10^{-8}$	RIECKMANN (1971) SCHMITZ (1983)
	Ton-siltstein	$9*10^{-3}$ bis $4,3*10^{-2}$	$9*10^{-18}$ bis $4,3*10^{-17}$	$8,8*10^{-11}$ bis $4,2*10^{-10}$	KROOSS & LEYTHAEUSER (1988)
Perm	Zechstein-Karbonat	0,1 bis 35	10^{-16} bis $3,5*10^{-14}$	10^{-9} bis $0,34*10^{-6}$	ENGELHARDT (1960), FÜCHTBAUER (1962)
	Rotliegend-Sandstein	$2*10^{-3}$ bis 100	$2*10^{-18}$ bis 10^{-13}	$1,96*10^{-11}$ bis $0,98*10^{-6}$	RIECKMANN (1971)
Trias	Rhät-Sandstein	1,36	$1,36*10^{-15}$	$1,33*10^{-8}$	ENGELHARDT (1960)
Jura	Lias-Sandstein	35 bis 1.570	$3,5*10^{-14}$ bis $1,57*10^{-12}$	$3,4*10^{-7}$ bis $1,5*10^{-5}$	ENGELHARDT (1960)
	Dogger-Sandstein	105 bis 3.250	$1,05*10^{-13}$ bis $3,25*10^{-12}$	$1,03*10^{-6}$ bis $3,19*10^{-5}$	ENGELHARDT (1960)
Kreide	Grünsande	10 bis 1000	10^{-14} bis 10^{-12}	10^{-7} bis 10^{-5}	BENNER (unveröff.)
	labiatus-Mergel	100 bis 6.000	10^{-13} bis $6*10^{-12}$	10^{-6} bis $5,9*10^{-5}$	BENNER (unveröff.)
Tertiär	Liegend-sande	2.040 bis 7.140	$2,04*10^{-12}$ bis $7,14*10^{-12}$	$2*10^{-5}$ bis $7*10^{-5}$	BERGMANN (1999)
	Frimmersdorfer Sand	3.060 bis 10.200	$3,06*10^{-12}$ bis $1,02*10^{-11}$	$3*10^{-5}$ bis 10^{-4}	BERGMANN (1999)
	Neurather Sande	714 bis 61.200	$7,14*10^{-13}$ bis $6,12*10^{-11}$	$7*10^{-6}$ bis $6*10^{-4}$	BERGMANN (1999)
	Hauptkies-serie	30.600 bis 204.000	$3,06*10^{-11}$ bis $2,04*10^{-10}$	$3*10^{-4}$ bis $2*10^{-3}$	BERGMANN (1999)
Quartär	Haupt-terrasse	20.400 bis 714.000	$2,04*10^{-11}$ bis $7,14*10^{-10}$	$2*10^{-4}$ bis $7*10^{-3}$	BERGMANN (1999)
	Löß	0,1 bis 10	10^{-16} bis 10^{-14}	10^{-9} bis 10^{-7}	BENNER (unveröff.)

Tab. 7.1: Permeabilitäten karbonischer bis rezenter Gesteine der Niederrheinischen Bucht und des Ruhrbeckens, ergänzt durch Daten aus NW-Deutschland. SK = Steinkohle

7.1.3 Adsorptionskapazitäten von Kohlen

Die Adsorptionskapazitäten von Kohlen gegenüber Methan verändern sich mit der Petrographie, dem Inkohlungsgrad, der Oberfläche, dem Wassergehalt des organischen Materials, dem Lagerstättendruck und der Temperatur. Die Faktoren Petrographie und Reife sind seit dem Ende der permokarbonischen Maximalversenkung konstant. Der Einfluß wechselnder Drücke auf eine Änderung der Oberfläche ist nach der Maximalversenkung vernachlässigbar (REUCROFT & PATEL 1983). Der Wassergehalt

unterliegt im Zuge der Inkohlung einer drastischen Reduzierung, bleibt jedoch bei stabiler Reife aufgrund der geringen Permeabilität der Kohlen weitgehend unverändert. Daher kann der rezente Wassergehalt als seit der permischen Beckeninversion stabil betrachtet werden. Er hat einen negativen Effekt auf die Adsorptionskapazität einer Kohle, welche gegenüber einer trockenen Kohle um 10 bis 70 % reduziert ist. Diese Minderung ist bei sauerstoffreichen, unreifen Kohlen ausgeprägt und verliert während der Inkohlung an Umfang. Sie beträgt oberhalb eines Kohlenstoffgehaltes von 70 % (Mattbraunkohle) zwischen 10 und 20 % (JOUBERT et al. 1973, 1974).

Wesentlichen Veränderungen während der Beckengeschichte unterlagen die Größen Lagerstättendruck und -temperatur. Aus diesem Grund wird die Adsorptionsgeschichte hier im Lichte dieser beiden Faktoren betrachtet. Die Adsorptionskapazitäten von Kohlen sind in Laborversuchen untersucht worden für rezent in der Lagerstätte beobachtete Druck- und Temperaturbedingungen bis 5 MPa und 50 °C (JÜNTGEN & LANGHOFF 1964a,b, SCHILLING 1965, DREIER 1966, GEBERT et al. 1966, JÜNTGEN & KARWEIL (1966b), SCHILLING et al. 1966, GRÜNEKLEE et al. 1969, KIM 1977). Einzeldaten existieren für extremere Druckbedingungen bis 14 bzw. 140 MPa bei 25 °C (JOLLY 1968, RUPPEL et al. 1972, 1974). Umfassend hat GASCHNITZ (2000) die Adsorptionskapazitäten von trockenen Ruhrkohlen zwischen 35 und 180 °C und zwischen 1 und 20 MPa untersucht. Eine Druckerhöhung steigert danach die Adsorptionskapazität, während ein Temperaturanstieg antagonistisch wirkt. Es zeigen inertinitreiche Kohlen geringe Adsorptionskapazitäten bis 18 m³/t, während sie in Vitrainproben auf bis zu 30 m³/t und in Sapropelkohlen (liptinitreich) auf bis zu 40 m³/t steigen. Da die Steinkohlen in den Untersuchungsgebieten vitrinitdominiert sind, wird in dieser Arbeit nur mit Vitrinitdaten gerechnet. Dieses führt nach GASCHNITZ (2000) je nach Kohlenpetrographie zu einer Unterschätzung der Adsorptionskapazität von bis zu 10 % bzw. zu einer Überschätzung von bis zu 4 %.

In der Abb. 7.2 sind die Daten zur Adsorptionskapazität von karbonischen Kohlen (GASCHNITZ 2000) kombiniert mit der Versenkungsgeschichte des östlichen Ruhrbeckens nach BÜKER (1996). Der Teufenkorrelation sind hydrostatische Druckverhältnisse zugrunde gelegt. Abhängig von Druck und Temperatur erreicht die Adsorptionskapazität in einer Teufe von etwa 1 km ihr Maximum, um darunter und darüber abzufallen. Gesteine des flözführenden Oberkarbons passierten in der geologischen Vergangenheit diese Schwelle maximaler Adsorptionskapazität mehrfach, so daß es zu einigen Zyklen von Flözgas-Mobilisierungsphasen und -Adsorptionszeiten gekommen sein muß. Die einzelnen Phasen erfolgten je nach stratigraphischer Position in verschiedenen Schichten zu unterschiedlichen Zeiten, so daß aufwärts migrierendes Gas auf seinem Weg mehrfach de- und adsorbiert werden konnte.

Die Adsorptionsdaten zeigen, daß das während der permokarbonischen Versenkung gebildete Methan von bis zu 133 m³/t C_{org} (Tab. 6.6) zum Bildungszeitpunkt zu 18 bis 100 % von dem kohligen Muttergestein adsorbiert werden konnte. Die Beckeninversion im Unterperm ließ in den Ablagerungen des Namur C und Westfal A die Adsorptionskapazitäten steigen, während diese im Westfal B und C sanken (Abb. 7.2). Dies eröffnete die Möglichkeit der Oberflächenemission von kohlebürtigen Gasen im Perm. Mit der erneuten Versenkung ab dem Oberperm drehten sich die unterschiedlichen Trends in der Änderung der Adsorptionskapazität um. Diese Versenkung erreichte an der Wende Jura/Kreide ihre maximale Teufe. Es kann zu einer Gasmobilisierung durch Überschreitung der Porenspeicherkapazitäten gekommen sein. Mit der erneuten Hebung des Oberkarbons an und nahe an die Erdoberfläche gelangte das jüngere erhaltene Oberkarbon in Bereiche einer maximalen Adsorptionskapazität unter 10 m³/t. Die oberkretazische und tertiäre Versenkung des Ruhrkarbons hingegen reduzierte die Speicherfähigkeit der tieferlagernden Flöze und kann zu einer Flözgasmobilisierung

geführt haben, die von den auflagernden Flözen aufgefangen wurde. So läßt sich der rezent zu messende Gasstau unter dem kretazischen Deckgebirge im östlichen Ruhrbecken erklären.

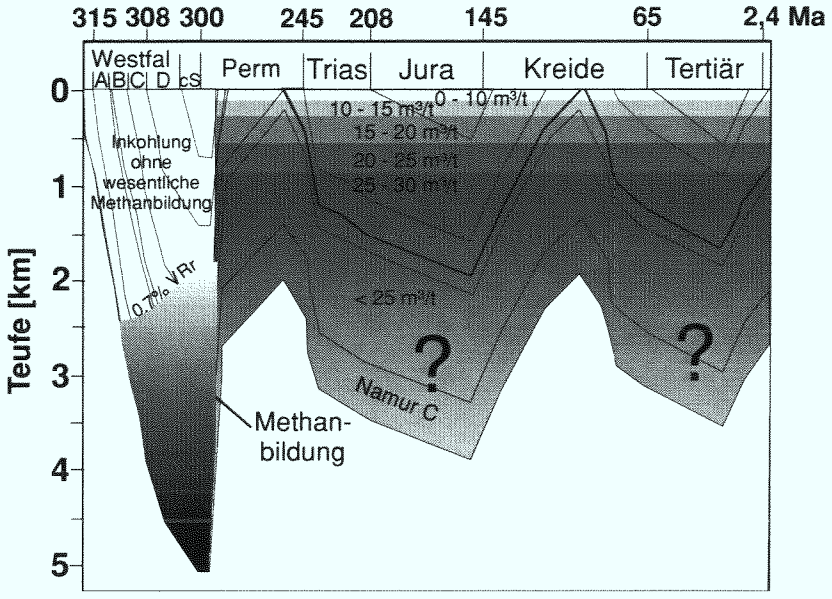


Abb. 7.2: Teufenabhängige Veränderung der maximalen Methan-Adsorptionskapazität vitrinitreicher, trockener Kohlen im östlichen Ruhrbecken unter hydrostatischem Druck, nach Daten von GASCHNITZ (2000). Gesondert sind die Bereiche unreifen organischen Materials und thermogener Methanbildung im Permokarbon eingezeichnet. Da Meßwerte für Teufen über 2 km nicht existieren, sind Adsorptionskapazitäten in diesen Teufen mit einem Fragezeichen gekennzeichnet. Die Teufenabhängigkeit der Adsorptionskapazitäten wird mit der Zeit konstant gehalten, weil die Wärmeflüsse sehr wahrscheinlich ebenfalls stabil waren (58-65 mW/m², BÜKER 1996).

7.1.4 „Fossile Migration" – das Modell

Rezent ist ein Teil des thermogen gebildeten Methans in den Steinkohlen des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht erhalten geblieben und überwiegend adsorptiv in den Kohlen gespeichert. Eine kontinuierliche Migration von Flözgas an die Erdoberfläche kann an einzelnen natürlichen Störungen nachgewiesen werden (Kap. 8.4.3.2.1). Diese rezente Situation ist nicht unverändert auf die geologische Geschichte zu übertragen, wie in diesem Kapitel gezeigt wird. Unter Berücksichtigung des zeitlichen Verlaufs der Gasbildung, der Adsorptionskapazitäten organischen Materials und des gaserfüllten Porenvolumens der Sedimente sind Aussagen zur Migration in Gasphase und zur Flözgasemission in die fossile Erdatmosphäre möglich. Diese Bilanz wird nur für das Ruhrbecken unternommen. Dort sind die vorhandenen Daten umfangreicher als in der Niederrheinischen Bucht.

Zeitraum und Umfang der Flözgasbildung sind im Kap. 6 erläutert worden. Die Methanbildung in jeder Formation wurde für dieses bilanzierende Modell in kleineren Profilabschnitten berechnet. So konnten die Zeit der Methangenese, das Adsorptionsverhalten der Flöze und die Porenspeicherkapazitäten der Ablagerungen präziser gefaßt werden. Die sechs Formationen vom Namur C bis zum Westfal C1 wurden in je einen unteren, mittleren und oberen Teil gegliedert, das Westfal C2 wegen seiner geringen Mächtigkeit nur in einen unteren und oberen Abschnitt. Diesen Einzelteilen ist jeweils ein Drittel (bzw. die Hälfte) der in einer Formation gebildeten Gasmenge (vgl. Tab. 6.6) zugewiesen

worden. Für jeden Abschnitt wurde eine Temperatur- und Versenkungsgeschichte des Karbons berechnet, anhand Vitrinitreflexionsdaten der Bohrungen IF2 und S1 im zentralen Ruhrbecken. Dazu wurde jeder Abschnitt einem repräsentativen Flözniveau zugeordnet (Tab. 7.2, Anhang 7.I).

Formation		Flözniveau
Westfal C2	ob.	Tristan
	unt.	Odin
Westfal C1	ob.	Nibelung
	mittl.	Hagen
	unt.	Baldur
Westfal B2	ob.	Ägir
	mittl.	R
	unt.	O
Westfal B1	ob.	L
	mittl.	Zollverein1
	unt.	Viktoria1
Westfal A2	ob.	Katharina
	mittl.	Wilhelm
	unt.	Sonnenschein
Westfal A1	ob.	Plaßhofsbank
	mittl.	Finefrau
	unt.	Mausegatt
Namur C	ob.	Sarnsbank
	mittl.	Wasserbank
	unt.	Sengsbank

Tab. 7.2: Gliederung der Formationen des Ruhrkarbons in verschiedene Abschnitte, und ihnen zugeordnete Flözniveaus. Numerische Ergebnisse der Bilanz „Fossile Migration" liefert Anhang 7.I.

Einer Emission von kohlebürtigen Gasen in die Atmosphäre steht das Porenvolumen der Flöze, der Nebengesteine und des post-karbonischen Deckgebirges entgegen, welches migrierendes Gas aufnehmen und eine Emission einschränken bzw. verzögern kann. Die Porosität wird während der Diagenese kompaktionsbedingt reduziert. Diese Verminderung geschieht abhängig von der Lithologie mit unterschiedlicher Geschwindigkeit und in einem verschiedenen Ausmaß. Abb. 7.3 zeigt die Verringerung der Porosität im Zuge der permokarbonischen Versenkung des Molassetroges. Die Porositätsentwicklungen von Kohlen, Siltsteinen und Sandsteinen sind Daten von ENGELHARDT (1960), KARRENBERG & MEINICKE (1962), GAN et al. (1972), MENYESCH (1978), MCKEE et al. (1987), MCDONALD & SCHMIDT (1992) und KUNZ (1994) entnommen (Abb. 7.3). Die Hauptkompaktion erfolgt auf den ersten beiden Versenkungskilometern. Die durchschnittlichen Porositäten steigen von den Kohlen zu den Silt- und Sandsteinen. Für jede dieser drei Lithologien wurde ein durchschnittlicher mathematischer Zusammenhang zwischen Teufe und Porosität berechnet (Abb. 7.3), der in diesem Modell zur Kompaktionsberechnung herangezogen wurde. Nach Durchlaufen der permokarbonischen Maximalversenkung wurden die Porositäten in diesem Modell konstant gehalten. Eine erneute Steigerung der Porosität im Zuge einer Gesteinshebung kann vereinzelt in Tonsteinen auftreten (NEUZIL 1993). Da diese Lithologie hier fehlt, ist dieser Punkt nicht relevant. Post-variszische Mineralisationen (JOCHUM 1996, 1999) und Zementationen (KARRENBERG & MEINICKE 1962), welche die Gesteinsporositäten post-diagenetisch verminderten, sind nur von sehr lokaler Bedeutung und vernachlässigbar.

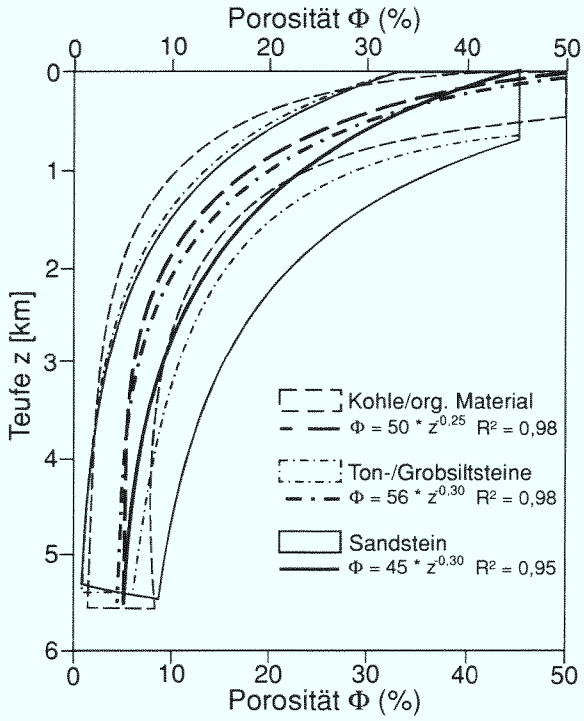


Abb. 7.3: Entwicklung der Porositäten von Kohlen, Siltsteinen und Sandsteinen während der permokarbonischen Versenkung des variszischen Molassetroges. Berechnet nach Daten von ENGELHARDT (1960), KARRENBERG & MEINICKE (1962), GAN et al. (1972), MENYESCH (1978), MCKEE et al. (1987), MCDONALD & SCHMIDT (1992) und KUNZ (1994).

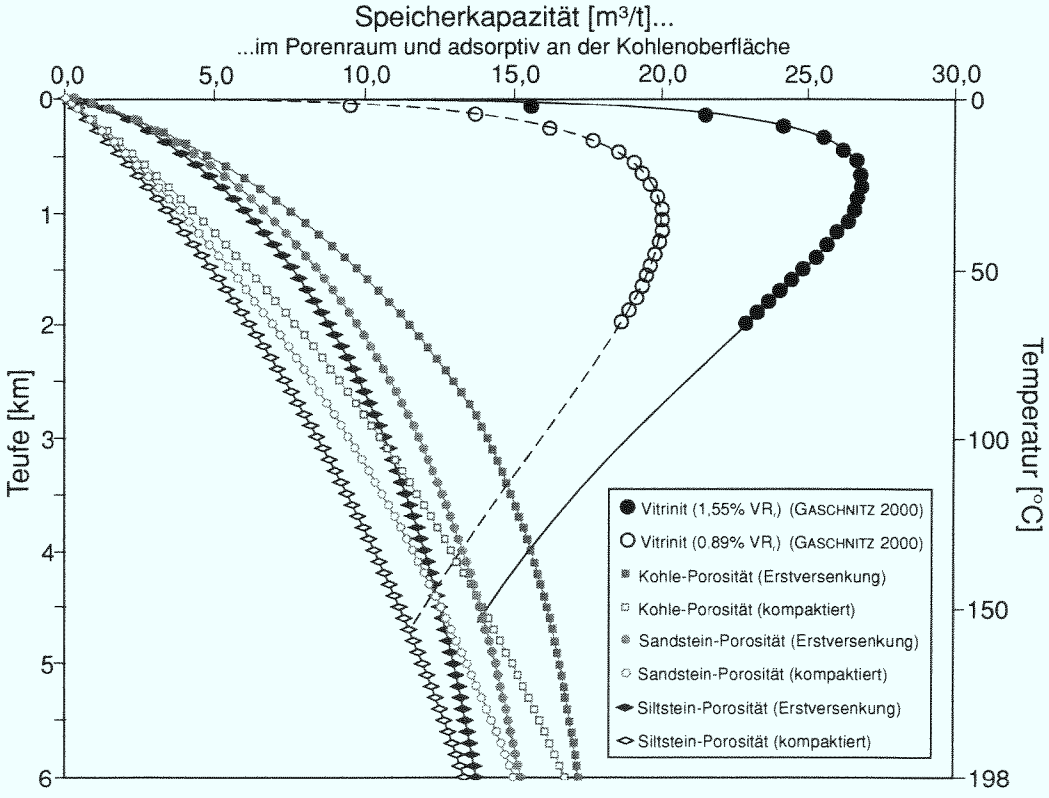


Abb. 7.4: Korrelation der Adsorptionskapazität von Kohlen (nach GASCHNITZ 2000) und der Porenspeicherkapazität verschiedener Gesteine mit der Tiefe. Das Porenspeichervermögen wurde berechnet für eine Oberflächentemperatur von 10 °C, einen (mathematisch gemittelten) geothermischen Gradienten von 33 °C/km und hydrostatische Druckverhältnisse (10 MPa/km).

Adsorptionskapazitäten wurden für die Flöze in jedem Abschnitt einer Formation getrennt ermittelt. Temperaturen konnten der Temperaturgeschichte entnommen werden. Aus den Versenkungstiefen waren die hydrostatischen Drücke abzulesen. Jedem Datenpaar aus Temperatur und Druck wurde eine Adsorptionskapazität nach Daten von GASCHNITZ (2000) zugeordnet. Typische Datensätze zeigt Abb. 7.4. Da diese Werte an trockenen Kohlen gemessen wurden, der natürliche Wassergehalt die Adsorptionskapazität von Kohlen jedoch um mindestens 10 % reduziert (JOUBERT et al. 1973, 1974), wurden die Adsorptionskapazitäten pauschal um 10 % vermindert. Eine fortschreitende Inkohlung erhöht generell die Adsorptionskapazitäten organischen Materials. Daher wurde bei der spätkarbonischen Erstversenkung der Flöze mit geringeren Adsorptionskapazitäten gerechnet als zu späteren Zeiten. Porenspeicherkapazitäten einer Lithologie und Teufe hingegen lagen bei der Erstversenkung über den Werten späterer Zeitpunkte (Abb. 7.4).

Die in der Abb. 7.4 dargestellten Speicherkapazitäten erlauben, das in jedem Gestein maximal zu speichernde Flözgasvolumen für jeden Zeitpunkt der geologischen Vergangenheit abzuleiten. In dem hier verwendeten Modell wurde mit einem Ein-Phasen-Fluß des Flözgases im Porenraum gerechnet. Eine mögliche Wassersättigung wurde vernachlässigt, da ihre Variation mit der Lithologie, der Versenkung und dem Kapillardruck nur numerisch zu modellieren ist. Der Porenraum der Sedimente wird bei der Erstversenkung deutlich reduziert und bleibt danach weitgehend stabil. Folglich wurde die Teufenabhängigkeit der Porenspeicherkapazität für Kohlen, Silt- und Sandsteine getrennt für den Fall der Erstversenkung und für spätere Situationen berechnet (Abb. 7.4). Charakteristische Kohleporositäten variieren im Ruhrbecken rezent zwischen 3,5 und 8 % (SCHILLING 1965, MEINERS 1987). Hier wurden nach erfolgter Kompaktion und Inkohlung pauschal 5 % angesetzt. Für kompaktierte Sandsteine wurde ein Mittelwert von 4,5 % und für Siltsteine ein Durchschnitt von 4 % festgelegt (vgl. KUNZ 1994). Nach Daten des GLA (Krefeld) schwanken die rezenten geothermischen Gradienten im Ruhrbecken zwischen 26 und 43 °C/km (ohne regionalen Trend). Daraus wurde ein Mittelwert von 33 °C/km ermittelt, der in die Berechnung der Porenspeicherkapazitäten einging.

Eine Reihe von Randbedingungen wurden der Quantifizierung der Methanmigration zugrunde gelegt:

- Die Migration erfolgt ausschließlich aufwärts. Overpressure-Bedingungen, die eventuell lokal während der Flözgasbildung auftraten und auch eine abwärtsgerichtete Migration zugelassen haben könnten, wurden hier nicht berücksichtigt.
- Flözgas wird in Flözen und an dem dispers verteilten organischen Material des Nebengesteins adsorbiert. Dieses belegen eigene Befunde (Bohrung IF2, Kap. 7.1.6).
- Der Porenraum ist vollständig konnektiert, so daß Flözgas darin ungehindert migrieren kann.
- Migrationsbarrieren in Form feinklastischer Sedimente (caprocks) existieren im Ruhrkarbon nicht.
- Klüfte und tektonische Störzonen sind nur von lokaler Bedeutung und bleiben unberücksichtigt.
- Die Speicherkapazitäten übersteigende Gasmengen werden innerhalb eines Betrachtungszeitraumes (in 1 Ma-Zeitintervallen) komplett in die nächsthöhere Formation emittiert.

Eine Reihe von Bedingungen müssen erfüllt sein, um Gas aus einem Flöz, dann weiter in das Nebengestein, die nächstjüngere Formation und schließlich in die Atmosphäre aufsteigen zu lassen. Bei jedem Schritt kann ein weiterer Teil des Gases adsorptiv oder im Porenraum gespeichert werden, so daß sich die migrierende Gasmenge reduziert. Die Einzelschritte faßt Abb. 7.5 zusammen.

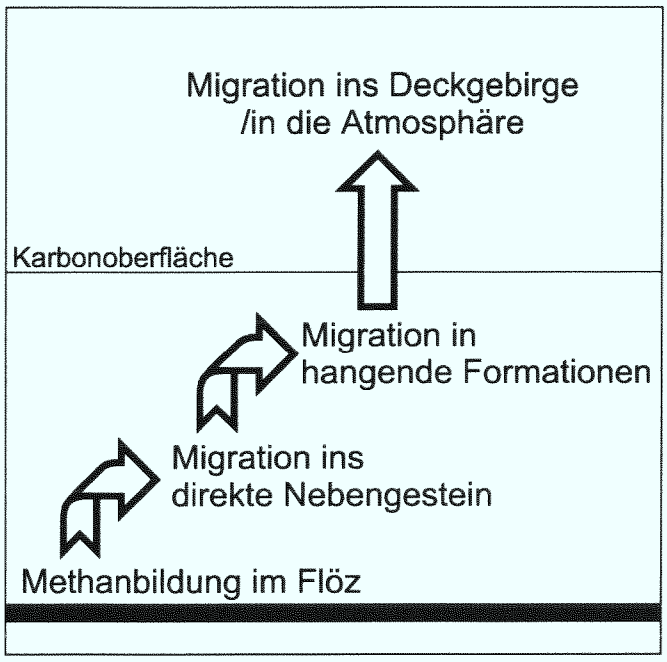


Abb. 7.5: Abfolge der Einzelschritte bis zu einer Methanausgasung in die Atmosphäre.

Migration aus einem einzelnen Flöz

Die erste Migrationsbedingung ist ein Überschuß an Flözgas in einem Flöz. Die aus einem Kohleflöz migrierende Methanmenge M_K ist die in einem Betrachtungsintervall (1 Ma) im Flöz gebildete bzw. vorhandene Menge Methan B_K abzüglich der noch verfügbaren Adsorptionskapazität der Kohle $A_{K,frei}$ und abzüglich der freien Porenspeicherkapazität dieser Kohle $P_{K,frei}$:

$$M_K = B_K - A_{K,frei} - P_{K,frei} \qquad \text{Gleichung 7.1}$$

Wenn die Bedingung $M_K > 0$ gegeben ist, dann erfolgt eine Gasemission aus dem Flöz.

Dabei ergibt sich die freie Adsorptionskapazität aus der Differenz der gesamten Adsorptionskapazität $A_{K,gesamt}$ und der bereits belegten Adsorptionsplätze $A_{K,belegt}$. Erfolgt durch Druck- und Temperaturschwankungen eine Änderung der gesamten Adsorptionskapazität, so wird die freie Adsorptionskapazität je nach Vorzeichen der Änderung um diesen Betrag $\Delta A_{K,gesamt}$ vergrößert oder vermindert:

$$A_{K,frei} = A_{K,gesamt} - A_{K,belegt} + \Delta A_{K,gesamt} \qquad \text{Gleichung 7.2}$$

Analog ist die freie Porenspeicherkapazität der Kohle $P_{K,frei}$ zu berechnen.

Migration aus einer gesamten Formation

Die zweite Migrationsbedingung ist erfüllt, wenn die Speicherkapazität der überlagernden Gesteine einer Formation (Flöze, Nebengestein) überschritten wird. Dann kann eine Ausgasung in die hangende Formation erfolgen. Die aus einer Formation aufsteigende Methanmenge M_{Fm} ist gleich der Differenz zwischen den aus Einzelflözen austretenden Gasmengen M_K einerseits und der Summe der freien Adsorptionskapazitäten $A_{K,frei}$ der Flöze und der freien Speicherkapazitäten der Nebengesteine andererseits. Letztere wurden getrennt berechnet für Sandsteine und Konglomerate ($P_{S,frei}$), sowie für Ton- und Grobsiltsteine ($P_{U,frei}$):

$$M_{Fm} = M_K - A_{K,frei} - P_{S,frei} - P_{U,frei}$$ Gleichung 7.3

Lautet das Ergebnis der Gleichung 7.3 $M_{Fm} > 0$, so erfolgt eine Methanemission aus der Formation ins Hangende.

Für die freien Porenspeicherkapazitäten $P_{S,frei}$ und $P_{U,frei}$ gilt die in Gleichung 7.2 genannte Bedingung analog.

Migration aus jüngeren Formationen bzw. aus dem Karbon ins Hangende

Steigt Flözgas aus einer Formation in jüngere Einheiten auf, so kann das Gas diese Schichten durchwandern und an die Karbonoberfläche gelangen, wenn die Adsorptions- und Porenspeicherkapazitäten dieser jüngeren Schichten gesättigt sind.

Migration an die fossile Erdoberfläche

Ergeben die Berechnungen dieses Modells eine Emission von Methan aus dem Karbon, so ist dieses noch kein Beleg für eine tatsächliche Emission in die fossile Atmosphäre. Dieses zu klären, erfordert die Kenntnis der Adsorptions- und Porenspeicherkapazitäten jüngerer Schichten. Dabei kann es sich sowohl um vermutlich abgelagertes (und kohleführendes?) Westfal D und Stefan gehandelt haben (siehe BÜKER 1996, KARG 1998), als auch um (teils erhaltene) Sedimente des Perm bis Quartär. Das Methan-Speichervermögen dieser Einheiten muß unbekannt bleiben. Eventuell zeitweilig vorhandenes organisches Material aus dem Westfal D und Stefan trat sicher in geringeren Mengen als im erhaltenen flözführenden Oberkarbon auf, da das Klima trockener und wüstenhafter wurde (SCHEIDT & LITTKE 1989). Ebenso war die Vitrinitreife dieses Materials und damit seine Adsorptionskapazität geringer. Die Permeabilitäten überlagernder Sedimente, auch der gering-permeablen Grünsande und Mergel der Kreide, waren alle höher als die der erhaltenen Karbon-Steinkohlenflöze (Tab. 7.1). Es hat im Ruhrbecken (und dem aufliegenden Münsterländer Becken) nie bessere Flözgasspeichergesteine gegeben als das flözführende Oberkarbon selbst. Daher ist davon auszugehen, daß Flözgas, welches in geologischer Zeit diese oberkarbonischen Gesteine verlassen hat, auch in großen Teilen bis in die fossile Erdatmosphäre vordringen konnte.

7.1.5 Ergebnisse des Modells „Fossile Migration"

Es konnten drei Zeiträume in der geologischen Vergangenheit des Ruhrbeckens bestimmt werden, in denen es sehr wahrscheinlich zu Methanemissionen aus einzelnen Formationen des flözführenden Oberkarbons kam. Dieses waren die Wende Karbon/Perm (304 bis 298 Ma), das späte Perm (ca. 250 Ma) und die Wende Unter-/Oberkreide (100 bis 90 Ma, Alb und Cenoman). Die erste Ausgasungswelle setzte während der thermogenen Flözgasbildung zum Zeitpunkt der permokarbonischen Maximalversenkung ein. Hauptgrund für die Emissionen waren die für die Fixierung großer Methanmengen zu geringen Adsorptionskapazitäten der Kohlen. Das unter hohem Druck in über 3 km Tiefe gesteigerte Porenspeichervermögen (Abb. 7.4) war vollkommen gasgesättigt, so daß neu generiertes Flözgas austrat. Dieses betraf auf jeden Fall die ältesten flözführenden Schichten des Ruhrkarbons (Namur C, Westfal A1), weil dort eine hohe Gasbildung mit geringen Adsorptionskapazitäten zusammenfiel (Abb. 7.6). Rein rechnerisch war das Porenvolumen der Gesteine des Westfal A2 ausreichend, um die dort generierten Gasmengen während ihrer Bildung aufzunehmen. Im

Gegensatz dazu trat wenig zeitverzögert vor etwa 299 Ma im Westfal B2 eine Gasübersättigung ein, da diese feinkörnige Formation mit einem hohen Anteil an Tonsiltsteinen über keine ausreichende Porenspeicherkapazität verfügte. Die Flözgasvolumina jüngerer Formationen konnten an der Wende Karbon/Perm theoretisch vollständig adsorbiert bzw. im Porenraum gespeichert werden. Ein Teil des Gases älterer Einheiten nahmen ebenfalls die Gesteine des Westfal B2 bis C2 auf. Wegen der spätvariszischen Zerblockung des Gebirges dürfte jedoch der größte Teil des mobilisierten Gases aus dem Namur C bis Westfal B1 in die Atmosphäre gelangt sein.

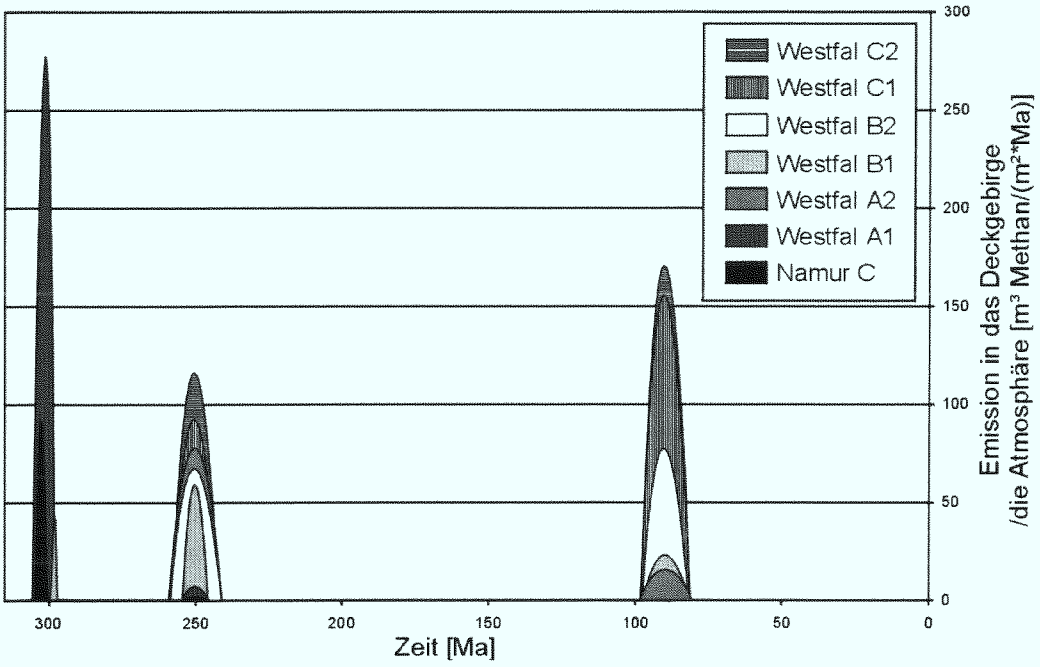


Abb. 7.6: Zeitraum der Migration von Flözgas aus den einzelnen Formationen des Ruhrkarbons in jüngere Einheiten. Aufgrund der spätvariszischen Zerblockung karbonischer Gesteine ist zu erwarten, daß ein Großteil dieses mobilisierten Gases nicht nur überlagerndes Karbon und das Deckgebirge, sondern auch die fossile Atmosphäre erreicht hat. Datengrundlage: Versenkungsgeschichte des Ruhrbeckens nach BÜKER (1996) und Adsorptionskapazitäten nach GASCHNITZ (2000).

Flözgas wurde nach der permokarbonischen Versenkung nicht mehr generiert. Trotzdem kam es im späten Perm und an der Wende Unter-/Oberkreide zu zwei weiteren Ausgasungsphasen, weil durch zwei Beckeninversionen die Speicherkapazitäten das Gasaufkommen unterschritten. Besonders die Einheiten vom Westfal A2 bis C2 wurden in Teufen flacher als 1 km gehoben. Dies reduzierte ihre Adsorptionskapazitäten nach eigenen Berechnungen gegenüber vor-Inversionszeiträumen um 20 bis 90 %, das Porenspeichervermögen war um 10 bis 60 % vermindert (Abb. 7.4). Die Beiträge einzelner Formationen zu diesen Emissionsereignissen unterscheiden sich nach diesem Modell stark.

Im Oberperm (um 250 Ma) trugen das Namur C und Westfal A1 nur untergeordnet zu den Ausgasungen bei (Abb. 7.6). Von den Einheiten Westfal A2 bis B2 lieferte das Westfal A2 aufgrund seines Kohlereichtums die größten Gasmengen. In diesem Modell waren wesentliche Gaslieferanten vor 250 Ma das Westfal C1 und C2, da sie wegen ihrer stratigraphischen Position in die geringsten Teufen gehoben wurden. An der Wende Unter-/Oberkreide ist das Bild ähnlich. Auch hier stammen die aufsteigenden Flözgasmengen hauptsächlich aus den jüngsten Formationen (Westfal B2 bis C2), wie Abb. 7.6 zeigt. Die Entwicklung von Methanbildung, Speicherung und Emission ist für jeden einzelnen Abschnitt (insgesamt 20) der sieben Ruhrkarbon-Formationen im Anhang 7.I aufgelistet.

Die mit dem Modell „Fossile Migration" berechneten Emissionsmengen betragen zwischen 4 % (Namur C) und 95 % (Westfal C2) der dort gebildeten Methanmengen. Tatsächlich sind aus dem unteren flözführenden Oberkarbon (Namur C bis Westfal B2), welches maximal 15 m³ Flözgas/t enthält (HINDERFELD et al. 1993), jedoch über 80 % des ursprünglich generierten Gases entwichen. Aus diesen Zahlen geht eine Unterschätzung der Ausgasungen aus dem Namur C bis Westfal B2 hervor. Dies liegt an der natürlichen Ausgasung über Kluftsysteme, welche aufgrund ihrer Variabilität nicht in das Modell „Fossile Migration" aufzunehmen war. Andererseits überschätzen die berechneten Ausgasungen für das Westfal C1 und C2 die Emissionen aus diesen jüngsten erhaltenen Einheiten, denn rezent ist noch eine Gasmenge von bis zu 50 % der in ihnen gebildeten Methanvolumina erhalten. Diese höheren Gasinhalte stammen wahrscheinlich aus einer nachträglichen Migration von Gasen aus älteren Formationen in die Gesteine des Westfal C1 und C2.

Insgesamt gibt das Modell „Fossile Migration" nur die Untergrenze der zu vermutenden fossilen Ausgasungsmengen an. Der Grund ist in der konservativen Philosophie des Modells zu suchen. Es läßt eine Ausgasung aus einer Formation erst zu, wenn die Speicherkapazitäten der trockenen Gesteine vollständig gesättigt sind. In der Realität kommt es bereits früher zur Ausgasung, weil erstens die Porenräume teilweise wassergesättigt sind. Dieses reduziert den verfügbaren Speicherraum. Zweitens treten Gesamtdruckunterschiede im System auf, die ein advektives Fließen induzieren. In der Folge füllt ein in einen Porenraum strömendes Gas diesen nicht aus, sondern steigt seinem Auftrieb folgend weiter auf. Die Geschwindigkeit und der Umfang der Advektion hängt stark von Kluftweiten und Druckunterschieden ab (vgl. Kap. 8.4.3.2), deren fossile Ausmaße unbekannt sind.

Das Modell „Fossile Migration" erlaubt Aussagen zu Emissionszeiträumen in der geologischen Vergangenheit. Die tatsächlichen Ausgasungsmengen waren gegenüber den in Abb. 7.6 dargestellten Mengen einerseits reduziert durch die partielle oder vollkommene Wassersättigung des Porenraumes, die einen der Gasmigration widerstrebenden Kapillardruck aufbaute. Andererseits ist entlang von Störungen ein advektiver Gasaufstieg anzunehmen, der quantitativ über den hier modellierten Methanmengen liegen konnte. Vergleiche zwischen den gebildeten Methanmassen in Gesteinen des Westfal A1 und A2 (Tab. 6.6) und den nach Daten von PATTEISKY (1952, 1955b, 1959) dort vorhandenen Volumina erlauben festzustellen, daß die tatsächlichen Ausgasungen aus diesen Formationen insgesamt um einen Faktor 5 bis 20 über den Schätzungen des Modells „Fossile Migration" lagen.

Für das Flözführende der Niederrheinischen Bucht ist zur Zeit der Maximalversenkung an der Wende Karbon/Perm ebenfalls von Ausgasungen in das Deckgebirge und die Atmosphäre auszugehen. Jüngere Emissionsereignisse sind anzunehmen, aber ihr genauer Zeitraum aufgrund der unsicheren mesozoischen Versenkungsgeschichte nicht faßbar. Besonders im Bereich des Erkelenzer Horstes ist die Anwendung des Modells „Fossile Migration" mit Unsicherheiten behaftet. Wenn es dort, wie von KARG (1998) modelliert, zu einem Intrusionsereignis kam, so kann dieses im Permokarbon oder etwa in der Unterkreide (analog zum Bramscher Intrusiv) erfolgt sein. Das resultierende Inkohlungsmuster wäre in beiden Fällen identisch (mündl. Mitteilung Dr. H. KARG), die Auswirkungen auf Zeiträume der Gasbildung, Gasmigration und Gasemission jedoch sehr unterschiedlich. Wenn es unter dem Erkelenzer Horst zu einer post-variszischen Plutonintrusion gekommen sein sollte, so kann es durch eine erneut einsetzende Gasbildung und durch die Aufheizung der Gesteine, welche die Adsorptions- und Porenspeicherkapazitäten senkt, zu einer Gasübersättigung gekommen sein. Für diesen Fall wäre am Erkelenzer Horst ein post-variszisches Emissionsereignis zu fordern.

7.1.6 Rezente Migration

Im Gegensatz zur fossilen Flözgasmigration ist der gegenwartsnahe Gastransport einer direkten Beobachtung zugänglich, abzulesen an den Gasinhalten der Steinkohleflöze, des karbonischen Nebengesteins und des post-karbonischen Deckgebirges. Diese Gasinhalte sind ein Produkt aus Gasbewegungen, welche im Zeitraum von der Gegenwart bis einige Millionen Jahre zurück in der Vergangenheit abliefen. Hier werden einige rezente Gasinhaltsprofile vorgestellt und diskutiert.

7.1.6.1 Migration in karbonischen Gesteinen

Die rezenten Gasinhalte der Ruhrkohlen zeigen prinzipiell zwei regional sehr unterschiedliche Trends. Es ist der seit den 1970er Jahren explorierte und bebaute Bereich des Ruhrbeckens zu gliedern in einen gasarmen westlichen und einen gasreichen östlichen Teil, getrennt durch den Blumenthal-Sprung. TRESKOW (1985), KAFFANKE (1988), HINDERFELD et al. (1993) und KUNZ (1999) prägen für beide Gasprovinzen die Begriffe der **niederrheinischen** und **westfälischen Charakteristik**. Ein „niederrheinisches" Gasprofil zeichnet sich durch eine 100 bis 400 m messende, weitgehend gasfreie Zone unterhalb der Karbonoberfläche aus, unter der die Gasinhalte bis auf 12 m³/t steigen können. Ein „westfälisches" Gasprofil wird gekennzeichnet durch eine Gasakkumulation bis etwa 200 m unter der Karbonoberfläche mit Gasinhalten zwischen 4 und 14 m³/t. Darunter sinken die Gasinhalte, um 400 bis 800 m unter dem Deckgebirge ein zweites Maximum anzustreben. Im Detail sind viele Unterschiede in den inzwischen fast 500 bekannten vertikalen Gasinhaltsprofilen festzustellen. HINDERFELD et al. (1993) grenzen insgesamt 14 Typen von Gasinhaltsprofilen aus. GASCHNITZ (2000) hat diese Vielzahl auf insgesamt fünf Profiltypen reduziert und strukturellen Hoch- und Tiefpositionen zugeordnet, zwei für die niederrheinische und drei für die westfälische Charakteristik. Insgesamt ist die Einteilung nach GASCHNITZ (2000) eine gute, stark vereinfachte Leitlinie, die jedoch keine Allgemeingültigkeit besitzt. Daher werden die fünf Profiltypen in dieser Arbeit durch einen neuen, sechsten Profiltyp **„altes Revier"** für den Bereich des stillgelegten Bergbaus im südlichen Ruhrbecken ergänzt. Dort fehlt ein Deckgebirge oder ist bis 100 m mächtig. Gasprofile im „alten Revier" sind gekennzeichnet durch fehlende bis geringe Gasinhalte unter 5 m³/t ohne (einheitlichen) Teufentrend.

Bohrungen GBB2 und GBD1

An zwei Bohrungen im südlichen Ruhrbecken (Abb. 5.1) wurden von der DMT (Essen) die Gasinhalte der Steinkohlenflöze bestimmt (vgl. Kap. 5.2.4.3). Beide Bohrungen wurden in der Bochumer Hauptmulde niedergebracht. Die Bohrung GBB2 durchteufte 14 m glaziale Quartärsedimente, um darunter bis in 100 m Teufe mittlere Bochum-Schichten zu erbohren. Am Standort GBD1 lagerten unter 1 m Quartär 56 m Kreidesedimente (Essener Grünsand, *labiatus*-Mergel). Darunter wurden bis in 120,15 m Tiefe obere Bochum-Schichten angetroffen. Teufenprofile der Gasinhalte zeigt Abb. 7.7.

Generell bestätigen beide Bohrungen die geringen Gasinhalte unter 5 m³/t dieser Region, wie sie schon PATTEISKY (1955b) beschreibt. In der Bohrung GBB2 variieren die Gasinhalte zwischen 2 und 3 m³/t, in der Bohrung GBD1 zwischen 3,5 und 5 m³/t. Ein Teufentrend in der Entwicklung der Gasinhalte ist nicht auszumachen. Dieses sind typische Gasprofile für das „alte Revier". Wie sich aus Gasinhaltskarten von PATTEISKY (1952, 1955b, 1959) ableiten läßt, ist dieser Gasinhaltsprofiltyp im südlichen Ruhrbecken weit verbreitet.

Gasbewegungen werden generell beeinflußt durch Permeabilitätsschwankungen aufgrund wechselnder Gesteinslithologien und wechselnder tektonischer Beanspruchung. Die Bohrprofile GBB2 und GBD1 zeichnen sich sowohl durch eine homogene Gesteinsabfolge aus Ton- und Grobsiltsteinen, als auch durch zerscherte Gesteinsgefüge aus. Die Gesteine werden durch zahlreiche Überschiebungen mit Versätzen im dm- bis m-Bereich durchschlagen. Dies nivelliert die Gaspermeabilitäten in beiden Bohrprofilen und erklärt die im Vergleich zu weiter nördlich gelegenen Gasinhaltsprofilen recht konstanten Gasinhalte.

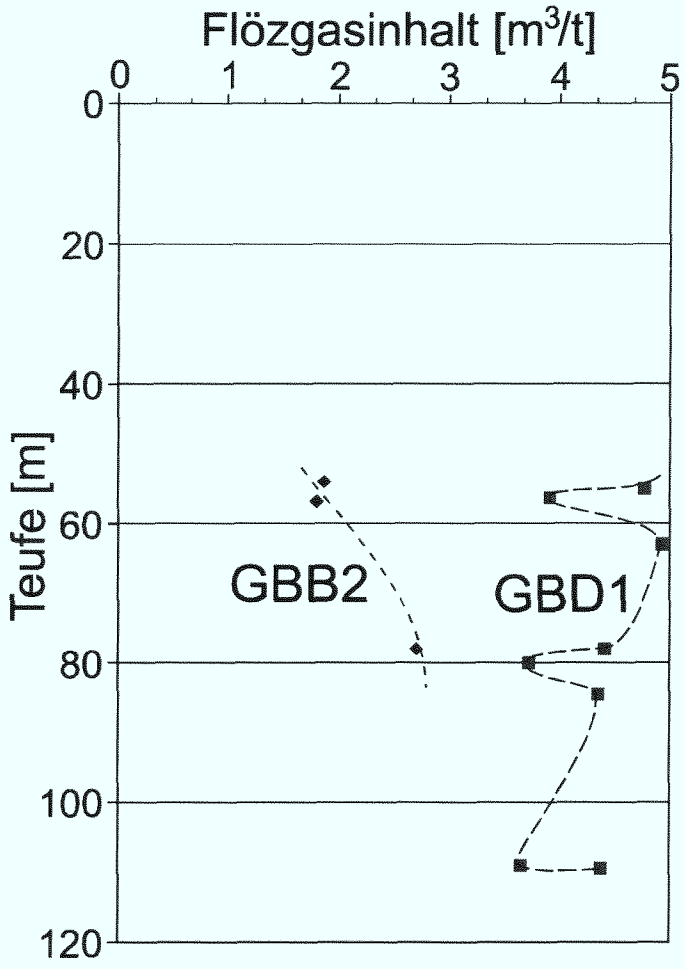


Abb. 7.7: Rezente Gasinhalte in Flözen der Bochum-Schichten. Bohrungen GBB2 und GBD1 im südlichen Ruhrbecken. Charakteristische Gasinhaltsprofile für das „alte Revier". Darstellung mit freundlicher Genehmigung der DMT (Essen).

Bohrung P2

Die Bohrung P2 ist im westlichen Ruhrbecken in der Lippe-Hauptmulde abgeteuft worden. Unter 459,57 m Deckgebirge mit Einheiten aus dem Quartär, Tertiär, der Kreide, dem Buntsandstein und Zechstein lagert flözführendes Oberkarbon. Bis in eine Teufe von 1348,60 m wurden Horst- bis Bochum-Schichten erbohrt (s. Anhang 5.I). Die Teufenabhängigkeit der Gasinhalte zeigt Abb. 7.8.

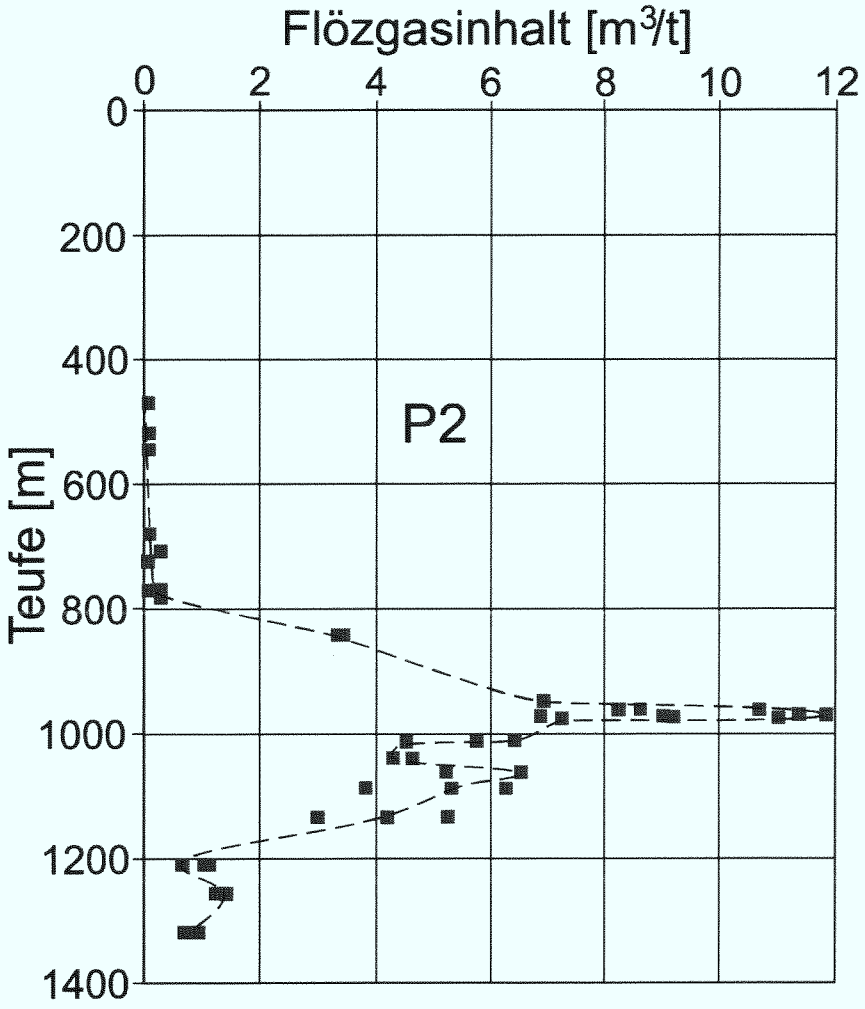


Abb. 7.8: Rezente Gasinhalte in Flözen der Horst- bis Bochum-Schichten. Bohrung P2 im westlichen Ruhrbecken. Die Gasinhalte wurden von der Ruhranalytik (Herne) gemessen. Darstellung mit freundlicher Genehmigung der Ruhrkohle AG (Essen).

Die Gasverteilung in Flözen der Bohrung P2 zeigt eine „niederrheinische Charakteristik". Sie entspricht dem Profiltyp II nach GASCHNITZ (2000), wenn auch die Gasinhalte höher sind. Die oberen 350 m der Karbonkohlen sind weitgehend gasfrei. Unterhalb 800 m steigen die Gasinhalte bis auf 11,8 m³/t in 970 m, um von dort mit zwei Unterbrechungen auf 0,8 m³/t in 1318 m Teufe abzufallen. Drei wahrscheinliche Einflußfaktoren auf diese Gasverteilung können festgehalten werden. Die Gasinhalte der oberen 350 m karbonischer Kohlen sind in die fossile Atmosphäre entgast. Diese Gasleere der obersten karbonischen Gesteine ist typisch für viele europäische Kohlelagerstätten (CREEDY 1991, HINDERFELD et al. 1993). Darunter nehmen die Gasinhalte zu. Ein Einfluß der Tektonik auf die Gasverteilung, wie es HINDERFELD et al. (1993) für andere Regionen des Ruhrbeckens beschreiben, ist hier (Abb. 7.8) nicht nachzuweisen. Abschiebungen in 990 m und in 1275 m Tiefe zeigen keinen positiven Einfluß auf die Gasmigration in Form deutlich erhöhter oder gesenkter Gasinhalte. Auffällig ist die qualitative Übereinstimmung zwischen dem Teufenprofil der Gasinhalte und den nach GASCHNITZ (2000) modellierten Adsorptionskapazitäten (Abb. 7.4). Daher ist hier von einer Kontrolle der Flözgasgehalte durch Ad-/Desorptionsprozesse im Zuge der wechselhaften Versenkungsgeschichte auszugehen.

Bohrung IF2

Im Herbst 1997 wurde im nördlichen zentralen Ruhrbecken die Explorationsbohrung IF2 abgeteuft. Unter Quartär lagert dort eine mächtige Kreide-Abfolge bis in eine Teufe von 959,93 m. Sie reicht vom Santon (Halterner Sande) bis hinab ins Mittelalb (*minimus*-Grünsand, Transgressionskonglomerat). Darunter wurden bis in eine Teufe von 1399,50 m Horst- und Essen-Schichten erbohrt (s. Anhang 5.I). Direkt am Bohrplatz konnten 20 bis 30 cm lange Bohrkerne gewonnen und das Flözgas kontrolliert aus ihnen desorbiert werden. Gasinhalte wurden nach der in Kap. 5.2.4.3 beschriebenen Technik bestimmt. Das desorbierte Flözgas bestand zu über 85 % aus Methan und zu unter 1 % aus Ethan. Die stabile Kohlenstoffisotopie dieser Gase wurde gemessen. Den Verlauf dreier typischer Desorptionskurven mit Isotopiedaten zeigt Abb. 7.9, Gasinhalte und Summenisotopie des jeweils in den ersten 1000 min desorbierten Gases sind in Abb. 7.10 dargestellt.

Zwei Steinkohlen zeigen den für Adsorptionsspeicher typischen Verlauf einer Desorptionskurve (Abb. 7.9a,b). Aufgrund der Druckentlastung im Zuge der Bohrkernförderung sinken die Adsorptionskapazitäten der Kohlen. Etwa 50 % des adsorbierten Gases entweicht bereits innerhalb der ersten 2.000 min nach Förderung. Mit der Annäherung an ein Ad-/Desorptionsgleichgewicht unter Atmosphärendruck verlangsamt sich der Ausgasungsprozeß. Weitere 30 % des gespeicherten Gases sind nach etwa 13.000 min (Abb. 7.9a) bzw. 18.000 min (Abb. 7.9b) freigesetzt. Beide Kohleproben bestanden aus je einem Stück. Damit ist die schnellere Ausgasung der Probe in Abb. 7.9a nicht auf die Probenbehandlung (Zerkleinern beim Bohrfortschritt) zurückzuführen, sondern muß auf Unterschieden in der Petrographie (der Porenstruktur) beruhen.

Einen ganz anderen Ausgasungsverlauf zeigt ein Tonsiltstein mit einem TOC-Gehalt von 2,2 % (Abb. 7.9c). Hier sind 80 % des gespeicherten Gases bereits nach 400 min ausgetreten. Auffällig ist der geringe Gasinhalt des Tonsiltsteins (0,067 m³/t), welcher nur 1 bzw. 16 % der Gasmenge in den hier vorgestellten Kohlen ausmacht. Zwei Möglichkeiten der Gasspeicherung im Tonsiltstein sind denkbar, entweder im Porenraum oder adsorptiv an der Oberfläche des organischen Materials.

Würde es sich bei dem Tonsiltstein um einen reinen Porenspeicher mit guter Konnektierung der gasführenden Poren handeln, so wäre ein augenblicklicher Austritt des Gasinhaltes aus dem Porenspeicher zu erwarten. Es würde eine rasche advektive Nivellierung von Gesamtdruckunterschieden zwischen dem Tonsiltstein und der ihn umgebenden Atmosphäre stattfinden. Zwar erfolgt die Ausgasung aus dem Tonsiltstein (Abb. 7.9c) schneller als aus den Kohleflözen (Abb. 7.9a,b), jedoch langsamer, als es aus einem Porenspeicher zu erwarten wäre. Nach dieser Beobachtung tritt in den Nebengesteinen der Steinkohlenflöze das Flözgas nur teilweise im Porenraum auf, während ein anderer Teil adsorptiv an das organische Material gebunden ist. Unter dieser Annahme steigt der Gasinhalt pro t TOC des Tonsiltsteins um 1 bis 2 Größenordnungen und gleicht damit jenem der benachbarten Flöze. Folglich unterscheiden sich die Gasinhalte von Steinkohlenflözen und benachbarter Nebengesteine kaum, wenn man die Gasmengen auf den TOC-Gehalt bezieht. Damit sind die adsorbierten Gasinhalte im flözführenden Oberkarbon des Ruhrbeckens weitgehend lithologieunabhängig, sondern schwanken mit der Druck- und Temperaturgeschichte der Gesteine.

Die Kohlenstoffisotopie von Methan und Ethan in den Steinkohlen ist während der Desorption weitgehend konstant (Abb. 7.9a,b). Zum Desorptionsende nach 60.000 min zeigt sich in beiden Proben eine leichte Drift (um 1 bis 2 ‰) hin zu ^{13}C-reicheren Gasen. Dieses stimmt überein mit

Beobachtungen von WINGERNING (1975). Eine von ihm gemessene Steigerung dieses Trends mit der Reife der Kohle ist hier nicht festzustellen.

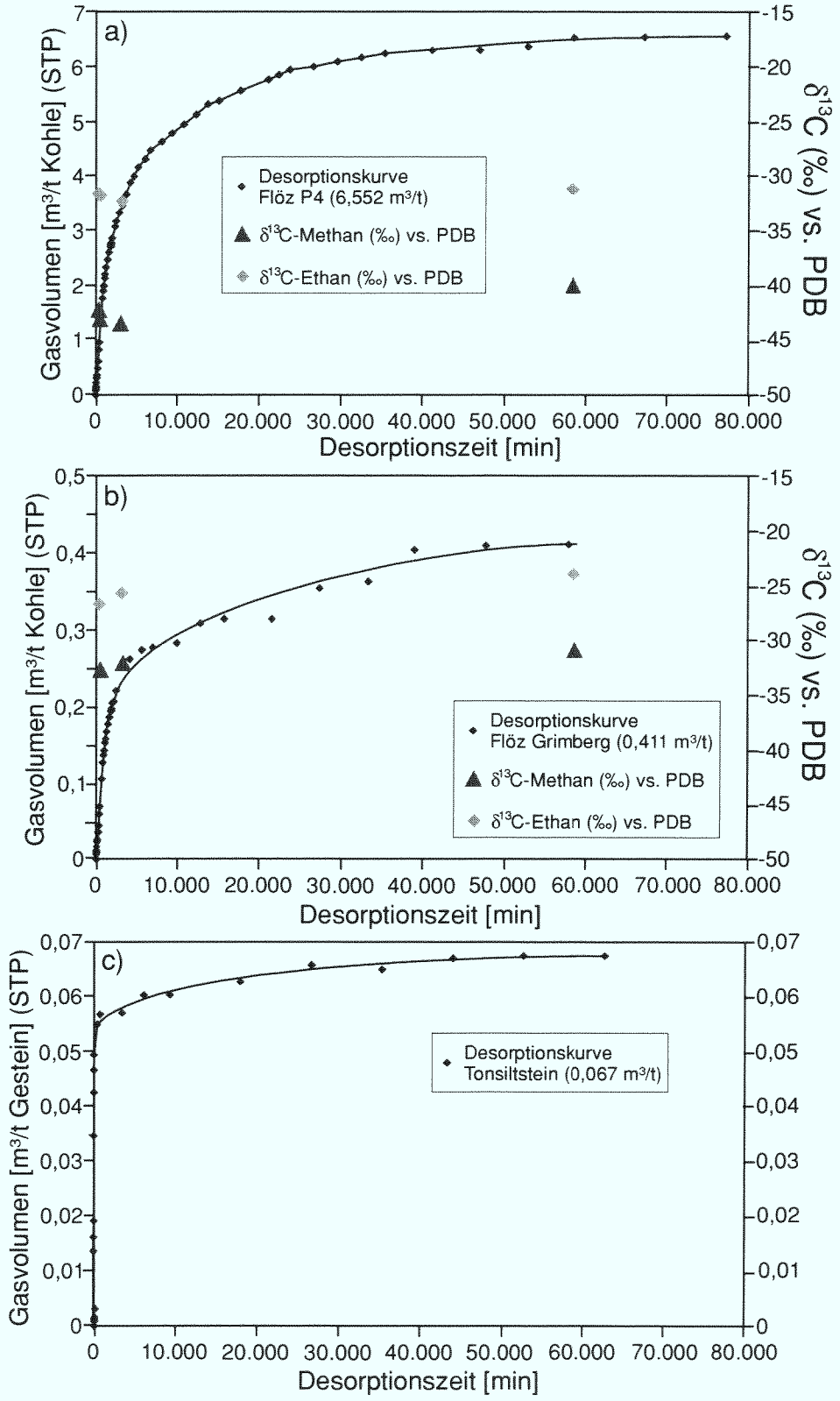


Abb. 7.9a,b,c: Ausgasungsverhalten zweier Steinkohlen und eines Tonsiltsteines aus der Bohrung IF2 und einige Daten der stabilen Kohlenstoffisotopie von Methan und Ethan. Eigene Messungen. Volumenangaben unter Standardbedingungen (STP = 0 °C und 1013,25 hPa).

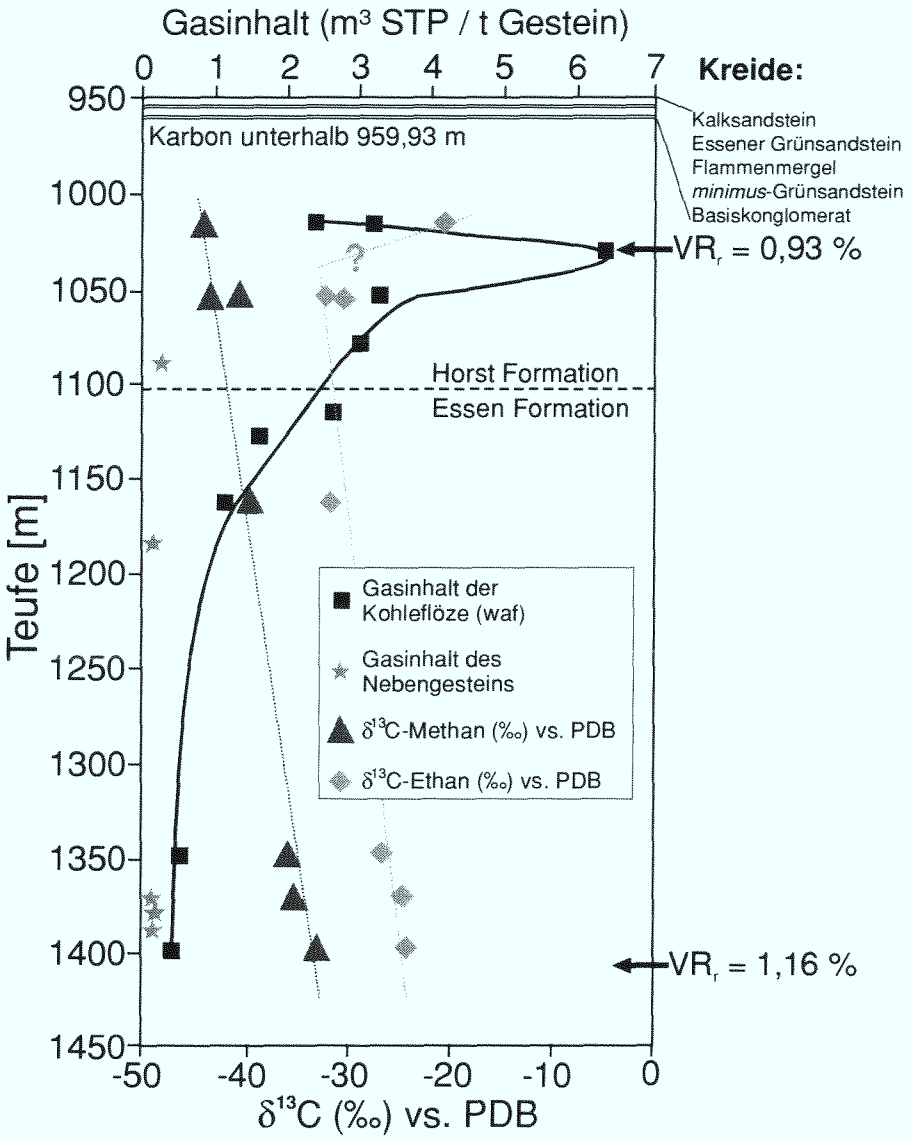


Abb. 7.10: Gasinhaltsprofil und Trend in der Kohlenstoffisotopie von Methan und Ethan in der Bohrung IF2, zentrales Ruhrbecken. Die Stratigraphien der ältesten Kreideeinheiten und des Karbons sind angegeben. Das erbohrte Reifeintervall erstreckt sich im Karbon von 0,93 bis 1,16 % VR_r. Die Probengewinnung erfolgte mit freundlicher Genehmigung der Ruhrkohle AG (Essen).

Das Gasinhaltsprofil ist typisch „westfälisch" (HINDERFELD et al. 1993) und entspricht dem Profiltyp III nach GASCHNITZ (2000). Die obersten Flöze des Karbons, 50 bis 150 m unter dem Kreide-Deckgebirge, zeichnen sich in der Bohrung IF2 durch die höchsten Gasinhalte aus (Abb. 7.10). Bis zu 6,55 m³/t werden erreicht. Darunter fallen die Gasinhalte rasch ab auf schließlich 0,4 m³/t in 1399,5 m Tiefe. Die Gasinhalte der Nebengesteine (Sandsteine, Ton- und Grobsiltsteine) sind teufenunabhängig niedrig und liegen unter 0,1 m³/t Gestein. Werden diese Gasinhalte pro t TOC berechnet, gleichen sie denen der Steinkohleflöze. Wie schon für die Abb. 7.9c erläutert, spricht dieses für eine wichtige Rolle der Adsorption auch für die Gasinhalte der Nebengesteine. In dieser Bohrung fällt die Zone erhöhter Gasinhalte gleichzeitig auch in den für hohe Adsorptionskapazitäten der Kohlen günstigsten Teufenbereich. Somit ist ein Einfluß von Adsorptionsspeicherkapazitäts-änderungen auf die Gestalt dieses Gasinhaltsprofil nicht auszuschließen.

Die stabilen Kohlenstoffisotopien von Methan und Ethan zeigen einen weitgehend ungestörten Teufentrend, in Abb. 7.10 dargestellt an der Summenisotopie der innerhalb der ersten 1000 min desorbierenden Gasmengen. In beiden Gasen steigt mit der Teufe der Anteil an ^{13}C. Vier mögliche Ursachen sind für diesen Trend auszumachen. Reifeunterschiede können ein Grund sein, da Kerogen mit fortschreitender Inkohlung ^{13}C-reicher wird (SILVERMAN & EPSTEIN 1958, DEINES 1980, GALIMOV 1988). Solch ein Reifetrend ist innerhalb eines kleinen Reifeintervalls wie des hier beprobten (ΔVR_r = 0,23 %) jedoch kaum meßbar und kann Isotopieunterschiede etwa im Methan von 8 ‰ nicht erklären. Bakterielle Methanbildung führt zu leichtem Methan und kann theoretisch durch Zumischung zu thermogenem Gas eine Methanisotopie um -43 ‰ nahe der Karbonoberfläche erzeugen. Allerdings sprechen zwei Gründe dagegen: Erstens zeigen Flözgaslagerstätten mit bakteriellem Genesebeitrag oft negativere Isotopien unterhalb -60 ‰ (SMITH & PALLASSER 1996). Zweitens könnte ein bakterieller Einfluß den Teufentrend in der Ethanisotopie nicht erklären. Bakterielle Kohlenwasserstoffoxidation scheidet als Trendursache ebenfalls aus. Dieser Prozeß würde im wesentlichen Kohlen nahe der Karbonoberfläche betreffen und damit den gemessenen Trend in der Methanisotopie genau umkehren. Eine bakterielle Methanoxidation könnte die sehr schwere Ethanisotopie von -20,7 ‰ in 1015 m Tiefe erklären (Abb. 7.10). Dieser Einzelwert ist jedoch eventuell unzuverlässig. Auch zeigen Untersuchungen des Bodengases, daß rezent der Prozeß der bakteriellen Kohlenwasserstoffoxidation auf die oberen 70 cm des Bodens beschränkt ist (Kap. 8.1.3). Die Flözgasmigration, welche mit einem Wechsel aus Ad- und Desorptionsprozessen verbunden ist, kann den gemessenen Isotopietrend verursachen. WINGERNING (1975) beobachtet bei der Desorption der letzten 10 % des Gases aus einer Kohle eine Drift um bis zu 30 ‰ hin zu ^{13}C-reicherem Methan. Da in dem Profil der Bohrung IF2 über 90 % der ursprünglich generierten Gasmengen entwichen sind, ist die Ad-/Desorptionsfraktionierung eine mögliche Erklärung. Somit stammt das Flözgas in der Bohrung IF2 rezent wohl vollständig aus tieferen Horizonten. Das isotopisch leichtere Gas nahe der Karbonoberfläche stammt danach aus früheren Desorptionsstadien tiefer liegender Flöze.

Bohrung AL 1

Im Jahr 1976 wurde südlich der Ortschaft Cappenberg im östlichen Ruhrbecken eine Explorationsbohrung abgeteuft, die am Südrand der Essener Hauptmulde unter einem kretazischen Deckgebirge von 566 m Mächtigkeit Einheiten der Essen- und Bochum-Schichten erbohrte. Während der Durchteufung des Karbons wurden mit einem FID die Gesamt-Kohlenwasserstoffgehalte in der Spülung dieser Kernbohrung bestimmt (SCHUSTER 1979, unveröffentlichter Bericht). Diese Daten erlauben qualitative Aussagen zur Flözgasverteilung in diesem sehr gasreichen Teil des Ruhrbeckens.

Das „westfälische" Gasinhaltsprofil entspricht dem Profiltyp IV nach GASCHNITZ (2000). Analog zu den vorher beschriebenen Bohrungen zeigt sich auch in der Bohrung AL 1 die starke Konzentrierung des Flözgases in den Kohleflözen (Abb. 7.11). Daneben zeigen zwei Horizonte mit erhöhten TOC-Gehalten (in 690 m und 1140 m Teufe) ebenfalls gesteigerte Adsorptionskapazitäten. Lokal findet rezent ein advektiver Gastransport statt. Das ist an den erhöhten Gasinhalten in zwei Kluftzonen (in 790 m und 885 m Teufe) abzulesen. Dieser Gastransport führt in den Flözen zu einem Gasstau unter dem Kreidedeckgebirge (Abb. 7.11). Unterhalb 1100 m wird eine zweite gasreiche Zone angefahren, die sehr wahrscheinlich auf gesteigerte Adsorptionskapazitäten zurückzuführen ist, da sie mit den Adsorptionsmaxima nach GASCHNITZ (2000) korreliert.

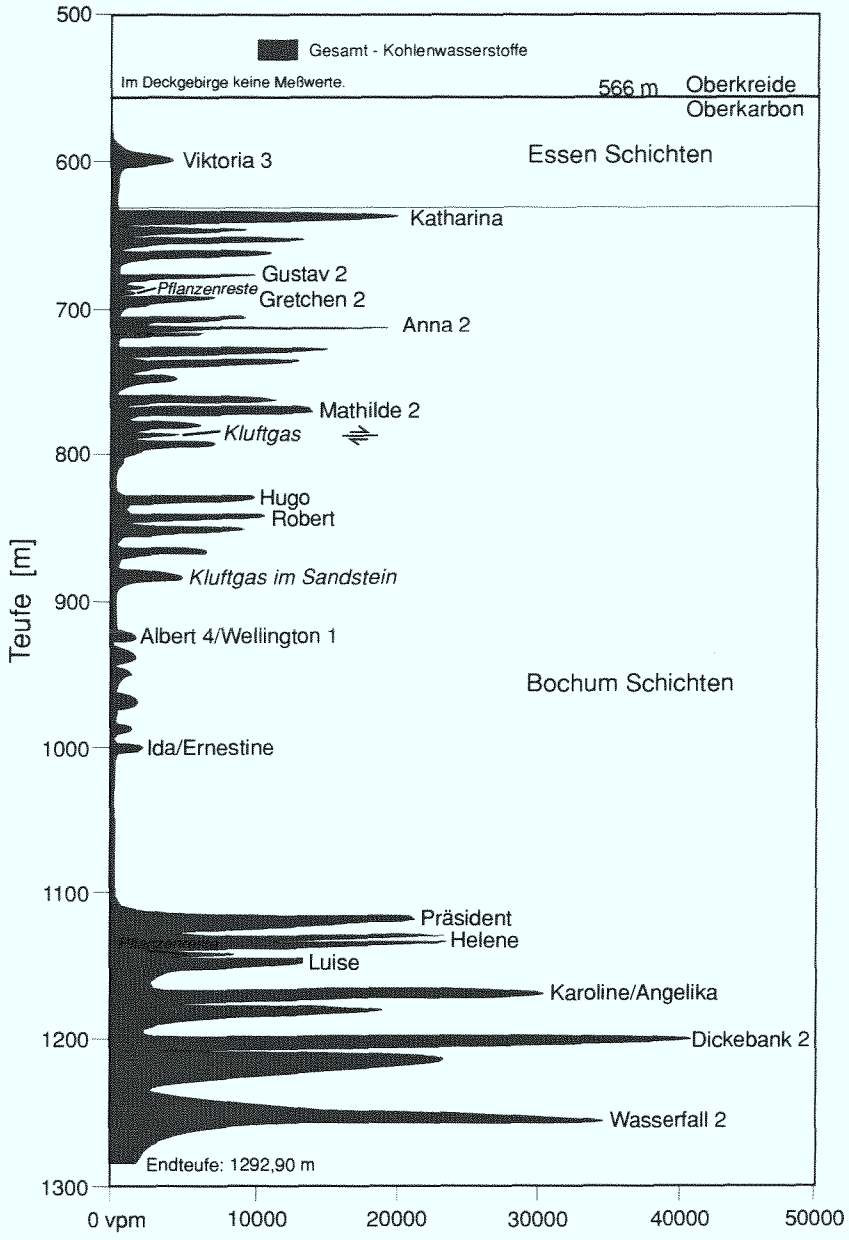


Abb. 7.11: Gasinhalte karbonischer Gesteine in der Spülung der Bohrung AL 1, mit freundlicher Genehmigung der Ruhrkohle AG (Essen). Angegeben sind einige Flöznamen.

7.1.6.2 Migration im post-karbonischen Deckgebirge

Bei einer rezent anhaltenden Migration von Flözgas aus größeren Teufen ist zu erwarten, daß ein Teil des Gases in das Deckgebirge entweicht. Dieses ist offensichtlich der Fall. Bohrungen im östlichen Ruhrbecken haben immer wieder Flözgas in einzelnen Horizonten des kretazischen Deckgebirges vorgefunden (MÜLLER 1904a,b, WEGNER 1924a,b). Das Gas tritt im Gestein des Cenoman bis Campan auf und ist konzentriert in stark geklüfteten Bereichen und in sandigen Einschaltungen (WOLANSKY 1950). Im Raum Drensteinfurt-Ahlen sind 2 bis 3 m mächtige sandige Turbiditlagen im Emschermergel bekannt, die stark ausgasen (mündl. Mittelung Dr. FRIEG, DMT Essen).

1975 wurde am Haardt-Sprung im zentralen Ruhrbecken die Bohrung SM 1 abgeteuft. Sie liegt in der Lüdinghauser Hauptmulde. Über Karbon (Bochum-Schichten) folgen 702,35 m Oberkreide (Cenoman bis Santon) und 5 m Quartär. Vorliegende Informationen zur Lithologie sind in der Abb. 7.12 angegeben. Im Deckgebirge wurden in der Bohrspülung mit einem FID die Gehalte an Methan, Ethan und Propan bestimmt (KLINGE 1980, unveröffentlichter Bericht). Gasinhaltsdaten aus dem Grundgebirge fehlen.

Den qualitativen Daten sind deutliche Unterschiede in den Gasinhalten innerhalb des Deckgebirges zu entnehmen. Methanreich sind im Cenoman der Essener Grünsand und ein Kalkstein, im Turon zwei kalkige Horizonte und besonders im oberen Coniac eine Schicht. Wenn Ethan und Propan in erhöhten Mengen auftreten, ist dieses immer gekoppelt an hohe Methangehalte. Folglich treten alle drei Gase gemeinsam auf. Dies belegt die thermogene, kohlebürtige Herkunft der Gase im Deckgebirge.

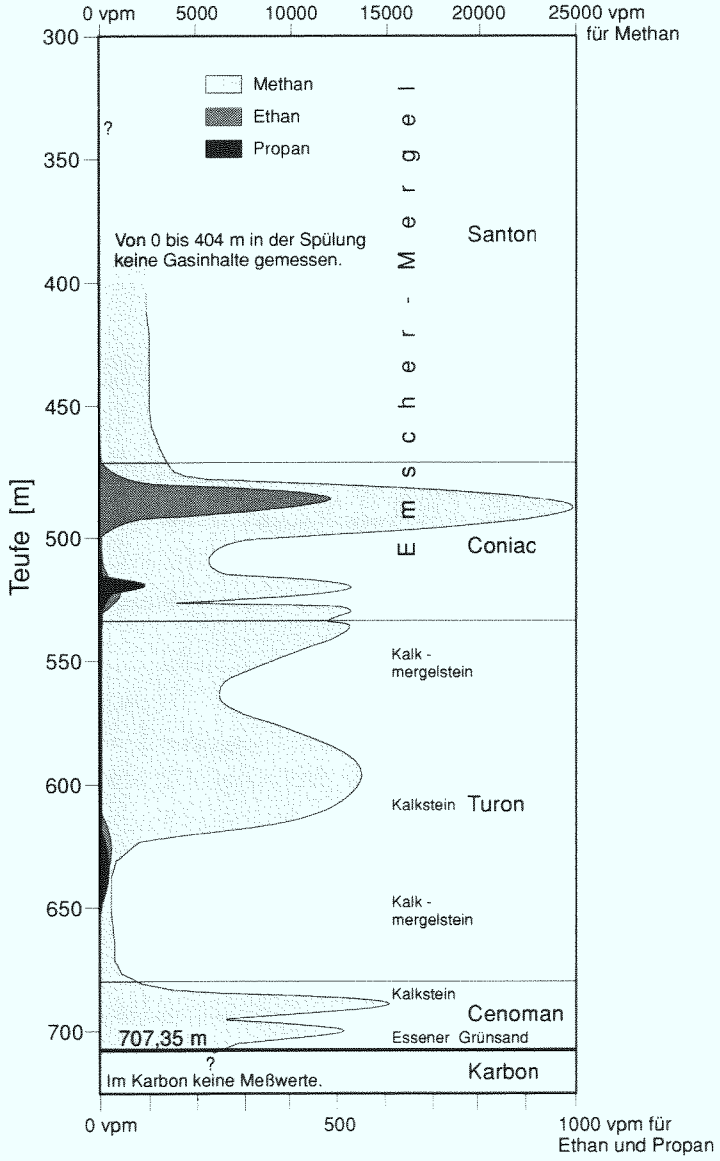


Abb. 7.12: Gasinhalte kretazischer Gesteine in der Spülung der Bohrung SM 1, mit freundlicher Genehmigung der Ruhrkohle AG (Essen). Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung für Methan einerseits und Ethan und Propan andererseits.

7.2 Migration von Methan in Wasser

Methan ist physikalisch in Wasser löslich und kann in einem Sedimentbecken mit dem Grundwasser transportiert werden. Der Berechnungsweg wird hier vorgestellt. Anschließend folgen Modellierungsergebnisse für den Methantransport im Grundwasser der Niederrheinischen Bucht. Die Berechnungen erfolgten exemplarisch in einem Teilgebiet der Niederrheinischen Bucht, der hydrogeologisch gut untersuchten Venloer Scholle.

7.2.1 Modellierung der Löslichkeit von Methan in Wasser

Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist abhängig von der Art des Gases, dem Partialdruck des Gases, der Wassertemperatur und dem Gesamtlösungsinhalt. Nach ATKINS (1996) gilt folgender Zusammenhang:

$$c_i = K_H \cdot p_i \qquad \left[\frac{mol}{m^3}\right] \qquad \text{Gleichung 7.4}$$

Dieses von W. HENRY 1803 empirisch gefundene Gesetz besagt, daß die Löslichkeit eines Gases seinem Partialdruck über der Flüssigkeit proportional ist. Dabei ist c_i die Konzentration eines gelösten Stoffes i, p_i der Druck des Gases i bzw. sein Partialdruck bei Gasgemischen und K_H ein temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor, die HENRY-Konstante. Sie unterscheidet sich je nach Gas und ist definiert als:

$$K_H = \frac{1}{\gamma \cdot R \cdot T} \qquad \left[\frac{mol \cdot s^2}{kg \cdot m^2}\right] \qquad \text{Gleichung 7.5}$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R, der Temperatur T und dem Verteilungskoeffizienten γ (ADAM et al. 1988). Der Partialdruck p_i resultiert aus dem Anteilsverhältnis R_i des Gases i an der Gesamtgasmenge, dem Gesamtdruck des Systems p_{ges} und dem Wasserdampfdruck p_{H_2O}:

$$p_i = R_i \cdot \left(p_{ges} - p_{H_2O}\right) \qquad \left[Pa = \frac{kg}{m \cdot s^2}\right] \qquad \text{Gleichung 7.6}$$

Von einer Reihe von Autoren ist die Löslichkeit von Methan in Wasser in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Salinität bestimmt worden. CULBERSON et al. (1950), CULBERSON & MCKETTA (1951), DUFFY et al. (1961), O'SULLIVAN & SMITH (1970) und SULTANOV et al. (1972) lieferten eine Datengrundlage, die HAAS (1978) nutzte zur Erstellung eines semi-empirischen Gleichungssystems für die Berechnung der Methanlöslichkeit bis 360 °C, 108 MPa und 24 Gew.-% NaCl. HAAS (1978) erhielt für den Gesamtdruck p_{ges} des Systems H_2O-CH_4 den Zusammenhang:

$$p_{ges} = p_{H_2O_{(T)}} + \exp_{10}\left(\log x_{CH_4} - a - b \cdot x_{CH_4}\right) \qquad \left[Pa = \frac{kg}{m \cdot s^2}\right] \qquad \text{Gleichung 7.7}$$

Es sind $p_{H_2O(T)}$. der Dampfdruck des flüssigen Wassers bei einer Temperatur T, und x_{CH_4} die Molkonzentration des gelösten Methans. Die Variablen a und b sind Polynomfunktionen dritter Ordnung der Temperatur.

Die Löslichkeit eines Gases in Wasser wird durch steigende Salzgehalte verringert. Somit ergibt sich die Gaslöslichkeit in einer Salzlösung y_i aus der Gaslöslichkeit in Süßwasser x_i bei gleichem Druck und Temperatur, der Ionenstärke I einer Lösung und einem von O'SULLIVAN & SMITH (1970) eingeführten Aussalzungskoeffizienten k_S.

$$\log y_i = \log x_i - k_S \cdot I \qquad \text{Gleichung 7.8}$$

Zur Modellierung der Methanlöslichkeit wurden ein von HAAS (1978) entwickeltes FORTRAN 77-Programm herangezogen, sowie Algorithmen von BATTINO (1984). HAAS (1978) verwendet einen Mittelwert für den Aussalzungskoeffizienten $k_S = 0{,}11$ ($\pm$ 0,02). COCO & JOHNSON (1981) ermitteln aus Literaturdaten eine Temperaturabhängigkeit dieses Koeffizienten, mit einem Minimum von $k_S = 0{,}076$ bei T = 151 °C. Danach überschätzt HAAS (1978) die Methanlöslichkeit um maximal 15 % bei Temperaturen unter 50 °C, während er sie zwischen 50 und 200 °C um bis zu 5 % unterschätzt. Bei höheren Temperaturen bis 250 °C wird eine um bis zu 5 % zu hohe Methanlöslichkeit berechnet.

Die Quantifizierung des Methantransportes im Grundwasser erfordert drei Schritte, erstens die Summierung von zu lösenden und gelösten Methanmengen, zweitens die Berechnung von Transportparametern und drittens schließlich die Transportquantifizierung in Abhängigkeit von der Zeit.

Die Quantifizierung des in jedem Grundwasserstockwerk zu lösenden Methans setzt die Kenntnis des Wasservolumens $V_{W,i}$ in den einzelnen Grundwasserkörpern i voraus. Unter einer horizontalen Bezugsfläche F ergibt sich das Wasservolumen eines Grundwasserkörpers als Produkt dieser Fläche, der Grundwasserstockwerksmächtigkeit h_i und der Gesteinsporosität n_i:

$$V_{W,i} = F \cdot h_i \cdot n_i \qquad [m^3] \qquad \text{Gleichung 7.9}$$

Die Gesamtmasse an lösbarem Methan m_{CH_4} in insgesamt j Grundwasserleitern ergibt sich aus der Methanlöslichkeit $x_{CH_4,i}$ in jedem Grundwasserstockwerk i multipliziert mit dem Grundwasservolumen $V_{W,i}$ jedes Grundwasserleiters. Werden Volumenänderungen des Grundwassers aufgrund von Änderungen seines Salzgehaltes vernachlässigt, so berechnet sich die maximal in einer betrachteten Sedimentabfolge zu lösende Methanmasse als:

$$m_{CH_4} = \sum_{i=1}^{j} x_{CH_4,i} \cdot V_{W,i} \qquad [g] \qquad \text{Gleichung 7.10}$$

Methan wird freigesetzt, wenn die in einem Grundwasser lösbare Methanmenge die tatsächlich gelöste Masse unterschreitet. Unter der Voraussetzung, daß zu einem Startzeitpunkt 1 unter bestimmten Druck-, Temperatur- und Salzgehalts-Bedingungen ($p_1, T_1, c_{NaCl,1}$) ein Wasser vollständig Methangesättigt ist, ergibt sich die freisetzbare Methanmasse Δm_{CH_4} gegenüber einem späteren, veränderten Szenario 2 ($p_2, T_2, c_{NaCl,2}$) als Differenz der lösbaren Methanmassen zu beiden Zeitpunkten:

$$\Delta m_{CH_4} = m_{CH_4(p_1,T_1,c_{NaCl,1})} - m_{CH_4(p_2,T_2,c_{NaCl,2})} \qquad [g] \qquad \text{Gleichung 7.11}$$

Neben der Berücksichtigung der Methanfreisetzung durch veränderte Druck-, Temperatur- und Salzgehaltsbedingungen an einem Ort ist auch die Möglichkeit einer Methanemission durch eine Ortsänderung des Grundwassers zu beachten, da ein damit einhergehender Druck- und Temperaturwechsel Einfluß auf die maximale Methanlöslichkeit im Grundwasser hat. Die Berechnung des Grundwassertransportes erfordert die Kenntnis des mittleren Durchlässigkeitsbeiwertes $k_{f,i}$ eines Grundwasserstockwerkes i, des Wasser-Durchflußvolumens $Q_{i(I)}$, welches in einer Zeit t bei einem Gefälle I durch den Grundwasserleiter-Querschnitt A fließt und das Kennen der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit $v_{W,i}$:

$$k_{f,i} = g \cdot K_i \cdot \frac{\rho_i}{\eta_i} \qquad \text{(MATTHESS \& UBELL 1983)} \qquad \left[\frac{m}{s}\right] \qquad \text{Gleichung 7.12}$$

$$Q_{i(I)} = k_{f,i} \cdot A \cdot I \qquad \text{(HÖLTING 1992)} \qquad \left[\frac{m^3}{s}\right] \qquad \text{Gleichung 7.13}$$

$$v_{W,i} = \frac{Q_{i(I)}}{A \cdot n_i} \qquad \text{(HÖLTING 1992)} \qquad \left[\frac{m}{s}\right] \qquad \text{Gleichung 7.14}$$

Beteiligte Parameter sind die dynamische Viskosität des Wassers η_i, die Gesteinspermeabilität K_i, die Erdbeschleunigung g, das hydraulische Gefälle I, die Porosität n_i und die Dichte des Wassers ρ_i.

Die Gesamtdichte des Wassers ρ_i ergibt sich aus der Summe der temperaturabhängigen Süßwasserdichte $\rho_{H_2O_{(T)}}$, des Salzgehaltes $c_{NaCl,i}$ und des gelösten Methangehaltes $x_{CH_4,i}$, alle drei Größen angegeben als Masse pro Volumen:

$$\rho_i = \rho_{H_2O_{(T)}} + c_{NaCl,i} + x_{CH_4,i} \qquad \left[\frac{t}{m^3}\right] \qquad \text{Gleichung 7.15}$$

Schließlich ist bei ursprünglicher Methansättigung des Grundwassers nach CRAMER (1997) die in einem Zeitraum t aus j Grundwasserleitern freigesetzte Methanmenge $\Delta m_{CH_4,j}$ zu berechnen, in Abhängigkeit der Löslichkeitsdifferenz $\Delta x_{CH_4,i}$, des Durchflußvolumens $Q_{i(I)}$, der Wassergesamtdichte ρ_i und der Zeit t:

$$\Delta m_{CH_4,j} = \sum_{i=1}^{j} \Delta x_{CH_4,i} \cdot Q_{i(I)} \cdot \rho_i \cdot t \qquad [g] \qquad \text{Gleichung 7.16}$$

7.2.2 Bilanzierungsannahmen

Voraussetzung für eine Bilanzierung des Methantransportes im Wasser ist die Kenntnis der lateralen und vertikalen Ausdehnung von Grundwasserkörpern, ihrer Porosität und Permeabilität, der dort herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen, der Salinität der Wässer und einer möglichen Konnektierung verschiedener Grundwasserstockwerke. Erforderlich ist ein dreidimensionales Bild der Grundwasserverhältnisse eines Sedimentbeckens. Es liegen eine Vielzahl von geologischen Karten und Schichtprofilen vor, sowie Daten zu Grundwasservorkommen, zur Grundwasserchemie, zu Druck- und Temperaturbedingungen und zu Porositäts- und Permeabilitätseigenschaften der Gesteine. Viele dieser Informationen fanden Eingang in die hier vorgenommene Transportbilanzierung.

Es wurden folgende Annahmen getroffen und Vereinfachungen gemacht:

- Grundwasser- und Grundwasserleiter-Eigenschaften verhalten sich in horizontaler Richtung homogen. Nicht berücksichtigt werden fazielle Änderungen in einzelnen Schichten.
- Der hydrostatische Druckgradient mit der Teufe verlief vor bergbaulicher Beeinflussung in allen Sedimenten linear. Die rezenten Druckverhältnisse sind Druckspiegelkarten entnommen.
- Nicht berücksichtigt wurden anthropogene Veränderungen des Grundwasserhaushaltes ohne kohlebergbaulichen Hintergrund, z. B. durch öffentliche und private Wasserversorger. Dies kann die gelösten und zu lösenden Methanmengen überschätzen, in der Venloer Scholle um bis zu 2 %.
- Der rezente Temperaturgradient ist für das gesamte Quartär repräsentativ.
- Der Porenraum gespannter Grundwasserleiter ist zu jeder Zeit vollständig mit Wasser gefüllt.
- Die Methan-Adsorptionskapazitäten von Braunkohlen wurden mangels Daten nicht berücksichtigt, dürften jedoch aufgrund ihrer geringeren Reife und des höheren Wassergehaltes deutlich unter denen von GASCHNITZ (2000) an trockenen Steinkohleproben im Labor ermittelten Werten liegen. Die Vernachlässigung der Adsorptionskapazitäten führt zu einer Überschätzung des tatsächlich ablaufenden Methantransportes.
- Einmal von organischem Material desorbiertes und in Grundwasser gelöstes Methan adsorbiert nicht erneut an organischer Substanz und migriert nach der Ausgasung aus dem Grundwasser in Gasphase seinem Auftrieb folgend in die Atmosphäre. Diese Annahme überschätzt den Methantransport ebenfalls.
- Der Methangehalt eines Grundwasserstockwerkes ist homogen.

Diese Vereinfachungen des Transportmodells gegenüber dem natürlichen geologischen System sind zur Wahrung der Handhabung des Modells erforderlich. Berücksichtigt wurden die unterschiedlichen regionalen Verbreitungen einzelner Schichtglieder. Beachtet wurden hydraulisch relevante Abschiebungen, wenn die Druckdifferenzen zwischen beiden Störungsseiten bekannt sind.

7.2.3 Hydrogeologie der Niederrheinischen Bucht

Die tertiären und quartären Schichtglieder in der Niederrheinischen Bucht wurden in unterschiedlichen Bildungsmilieus abgelagert. Das Spektrum reicht von flachmarin über lakustrin, fluviatil und äolisch bis zur Moorfazies. In der Stratigraphie wechseln mehrfach sandig-kiesige Einheiten mit tonig-schluffigen Horizonten und Braunkohleflözen. Ihre unterschiedlichen Durchlässigkeiten für Grundwasser bedingen den für die Niederrheinische Bucht typischen Stockwerksbau aus zahlreichen

Grundwasserhorizonten. Wichtige stockwerkstrennende Schichten sind die geringpermeablen lakustrinen Tone der Reuver- und Rotton-Serie aus dem Pliozän und die Braunkohleflöze miozänen Alters. Darunter folgen Schichten aus dem Oligozän bis Miozän, die lakustrine und marine Tone führen (SCHNEIDER & THIELE 1965, KLOSTERMANN 1983). Diese Grundwasser-Nichtleiter zeigen eine wechselhafte laterale Erstreckung. Daher gehören grundwasserleitende Schichten sehr unterschiedlichen Alters örtlich wechselnd zu einem Grundwasser-Stockwerk oder sind hydraulisch getrennt.

Die einzelnen tektonischen Schollen haben seit dem Oligozän eine paläogeographisch unterschiedliche Entwicklung erfahren. Dies hat die hydrogeologischen Verhältnisse differenziert. Die Schollen sind durch große Abschiebungen voneinander getrennt. Tonverschleppungen in diesen Störungen (clay smears) dichten sie hydraulisch weitgehend ab. Damit bilden die einzelnen Schollen hydrogeologisch weitgehend eigenständige Areale, die örtlich über die großen Störungen hinweg jedoch auch in hydraulischer Verbindung stehen können (KÖNGETER et al. 1998). In der Krefelder Scholle sind bis zu drei Stockwerke ausgebildet, in der Venloer und Kölner Scholle bis zu fünf (LOSEN 1984). Die Zahl der Stockwerke kann im Zentrum der Senkungsbewegungen, der Rur-Scholle, und in der Erft-Scholle auf bis zu sechs ansteigen, bestehend aus bis zu 16 Aquiferen (STORK 1977, SPELTER 1978, 1981).

Wassermengen, durch den oberflächlichen Abfluß oder anthropogene Nutzungen (Wasserversorgung, Bergbau) den Aquiferen entzogen, werden durch die jährliche Grundwasserneubildung ersetzt. SCHLIMM (1988) gibt für den nördlichen Niederrhein jährliche Regenerationsraten von 7 l/(s*km²) an, für den Süden 6 l/(s*km²). Mit dem Fortschreiten des Braunkohletagebaus aus den oberflächennahen Lagerstätten der Ville in tiefer liegende Bereiche setzten in den 1950er Jahren umfangreiche Sümpfungsmaßnahmen ein, um die betriebenen Tagebaue trocken zu halten. Die Grundwasserspiegel wurden und werden bis zu 30 m unter die Tagebausohle abgesenkt. Absenkungstrichter entstehen in den freien und gespannten Aquiferen. Fließrichtungen der Grundwässer und die Hydrochemie in einzelnen Stockwerken werden verändert. Wasserversorger verlagern ihre Förderung in tiefere Grundwasserhorizonte.

Porositäten

Dank der ausgeprägten wasserwirtschaftlichen und bergbaulichen Nutzung der Niederrheinischen Bucht sind die Porositäten der tertiären und quartären Sedimente bekannt. Sandige und kiesige Ablagerungen weisen höhere Porositäten als Silt- und Tonlagen auf. HAGER et al. (1981) berechnen auf der Grundlage umfangreicher Daten aus dem Braunkohletagebau Polynomgleichungen, die einen mathematischen Zusammenhang zwischen Gesteinsporositäten und Versenkungstiefe beschreiben. Für die Porosität von Sanden n_S bis in 700 m Tiefe ist es die Gleichung:

$$n_S = 37{,}655 - 1{,}021 \ln d - 0{,}0965(\ln d)^2 + 0{,}0167(\ln d)^3 \qquad [Vol.-\%] \qquad \text{Gleichung 7.17}$$

Hier ist d die Versenkungstiefe in Metern. Die entsprechende Beziehung für die Porosität von Tonen n_T bis in 700 m Tiefe lautet:

$$n_T = 49{,}224 - 8{,}5564 \ln d + 1{,}7133(\ln d)^2 - 0{,}1744(\ln d)^3 \qquad [Vol.-\%] \qquad \text{Gleichung 7.18}$$

Temperaturen

Werden Ablagerungen eines Sedimentbeckens in mehreren Kilometern Tiefe betrachtet, so ist für die Temperaturen in diesen Gesteinen der **konduktive Wärmetransport** entscheidend. Sein Einfluß führt auf Kontinenten zu einem Temperaturprofil, das häufig vereinfachend mit einem geothermischen Gradienten von 30 °C/km angegeben wird. Temperaturen in grundwasserreichen Sedimenten, wie sie im Känozoikum des Niederrheins auftreten, werden jedoch wesentlich von einem **konvektiven Wärmetransport** als Folge der Grundwasserbewegungen beeinflußt. Daraus können vertikal Temperatursprünge zwischen einem Grundwasser-Leiter und -Nichtleiter resultieren. Grundwasser-Nichtleiter (Tone, Braunkohlen) zeigen erniedrigte Wärmeleitfähigkeiten. Dies führt zu einem Wärmestau und erhöhten Temperaturen in den Nichtleitern. KARG et al. (1997a,b) berichten von Temperaturgradienten bis über 120 °C/km in den Nichtleitern, die auf 10 bis 20 °C/km in den Grundwasser-Leitern abfallen. Daten von BERGMANN (1999) belegen für Aquifere einen Gradienten um 20 °C/km, der hier Anwendung fand. An Ton- und Braunkohlehorizonten wurde nach KARG et al. (1997a,b) ein Temperaturanstieg von 1 bis 3 °C angesetzt. Aufbrüche von Tiefenwässern entlang von Störungszonen (KARG et al. 1997a,b) oder hervorgerufen durch Druckentlastungen im Zuge der Braunkohlegewinnung (HEIDINGER 1998) können auf wenigen Metern einen Temperaturanstieg von 5 bis 10 °C bewirken. Diese lokalen Sonderfälle ändern nicht die in Kap. 7.2.5 gemachten Aussagen zur Methansättigung der Grundwässer und erfordern daher hier keine besondere Betrachtung.

Drücke

Die Drücke in den känozoischen Sedimenten der Niederrheinischen Bucht zeigen einen Anstieg von 10 MPa/km Tiefe in vom Bergbau unbeeinflußten Bereichen. Dieses zeigen von BERGMANN (1999) für die Venloer Scholle beschriebene Druckspiegelhöhen. 40 Jahre nach dem Ende der Braunkohleförderung wird sich dieser hydrostatische Druckgradient auch wieder in den heute vom Bergbau betroffenen Regionen einstellen. Dies sagen Druckspiegelprojektionen von KÖNGETER et al. (1998) in das Jahr 2100 für die Venloer Scholle vorher. Wegen geringer Salzgehalte verändert die Hydrochemie den hydrostatischen Gradienten nicht. Es ist davon auszugehen, daß vor Beginn der Sümpfungsmaßnahmen die Druckgradienten in der Niederrheinischen Bucht dauerhaft bei 10 MPa/km lagen.

Hydrochemie

Vorliegende Daten zur Salinität der Grundwässer lassen eine vertikale Dreigliederung erkennen in Wässer aus den Schichten von den Hauptterrassen bis hinab zu den miozänen Liegendsanden, in unterlagernde tertiäre Einheiten und schließlich in Wässer aus dem paläozoischen Grundgebirge. Informationen zur Geologie liefert Kap. 3.2.

Die erste Einheit vom Gesteinshorizont 16 bis zum Horizont 5 (nach SCHNEIDER & THIELE 1965) führt Süßwasser. Die Salzgehalte sinken mit der Teufe. Wässer der Hauptterrassen sind geprägt durch einen Düngemitteleintrag. Es dominieren Nitrat, Sulfat und Chlorit, mit einer durchschnittlichen Salinität von 1 g/kg (BERGMANN 1999). Je nach stratigraphischer Reichweite des obersten Grundwasserstockwerkes erstreckt sich dieser Düngemitteleintrag bis in sehr unterschiedliche Teufen. Darunter folgende Grundwasserstockwerke zeigen eine mit der Teufe zunehmende Aussüßung und sind als Hydrogenkarbonat-Wässer anzusprechen. In der Hauptkies-Serie (Horizont 8) weist die Salinität einen Mittelwert von 0,78 g/kg auf, im Neurather Sand (Horizont 6D) 0,74 g/kg, im Frimmersdorfer Sand (Horizont 6B) 0,71 g/kg und in den Liegendsanden (Horizont 5) 0,57 g/kg (nach

BERGMANN 1999). Hohe Tritiumgehalte belegen für Wasser aus dem obersten Grundwasserstockwerk eine Bildung in den letzten 30 Jahren, während Wässer aller tieferen Stockwerke mit kaum nachweisbaren Tritiummengen vor den oberirdischen Atomwaffenversuchen in den 1950er Jahren gespeichert wurden (SCHULTE 1998). 1968 wurden ^{14}C-Alter der Grundwässer in der Hauptkies-Serie (Erft-Scholle) bestimmt. Sie lagen zwischen 970 und 14.200 Jahren. Die jüngsten Alter traten an Orten mit hydraulischer Verbindung zu jüngeren Einheiten auf. Das höchste Alter wiesen Wässer auf, die im Hangenden von Tonen überlagert wurden (BALKE 1973).

Aus den Schichten unterhalb der Liegendsande (Horizonte 03 bis 4) existieren keine direkten Meßwerte, gewonnen an verfilterten Bohrungen. Jedoch war Wasser aus diesen Horizonten zugänglich, als es im November 1997 im Tagebau Hambach zu einem Liegendwassereinbruch kam. Das 32 °C messende Wasser besaß Salzgehalte zwischen 0,3 und 3,19 g/kg und war als NaCl-Wasser mit merklichem Hydrogenkarbonat-Anteil anzusprechen. Tritium fehlte. Geringe δD- und $\delta^{18}O$-Werte lassen den Schluß auf eine Entstehung in kaltem Klima zu. Daher ist für Wässer in den Horizonten 03 bis 4 von einem prä-holozänen Alter auszugehen (HEIDINGER 1998).

Die Grundwässer im paläozoischen Grundgebirge (Karbon, Devon) zeigen gegenüber dem Deckgebirge erhöhte Salzgehalte. Die gelösten NaCl-Mengen steigen. In einer Thermalbohrung auf dem Jackerather Horst wurde 1996 in mitteldevonischen Gesteinen eine Salinität des Wassers von 7,17 g/kg nachgewiesen (MICHEL et al. 1998).

7.2.4 Hydrogeologie der Venloer Scholle

Die Venloer Scholle erstreckt sich auf einer Fläche von 980 km² zwischen dem Viersener Sprung im Norden, dem Rurrand-Sprung im Süden, der Maas im Westen und der Kölner Scholle im Osten. Die Verbreitung bedeutsamer Grundwasser-Nichtleiter in der Venloer Scholle zeigt Abb. 7.13. Als hydrostratigraphische Grenzen wirken vom Liegenden zum Hangenden die Braunkohleflöze Morken, Frimmersdorf und Garzweiler, gefolgt vom Reuverton B. Alle diese Grundwasser-Nichtleiter weisen eine regional lückenhafte Verbreitung auf. Dadurch kann die Basis des obersten Grundwasser-Leiters verspringen, vom Reuverton B bis hinab zu den Liegendsanden. Die Anzahl der Stockwerke variiert zwischen eins im Osten und Westen der Venloer Scholle und fünf im Norden des geplanten Braunkohle-Tagebaus Garzweiler II. Das komplexe räumliche Muster aus veränderlicher Anzahl der Aquifere bei gleichzeitig verschiedener lithostratigraphischer Reichweite führen die Abb. 7.14 und die Tab. 7.3 vor Augen. Insgesamt sind neun Möglichkeiten der Kombination von Litho- und Hydrostratigraphie verwirklicht, wie aus Kartenmaterial in STADT MÖNCHENGLADBACH & STADTWERKE MÖNCHENGLADBACH (1998), KÖNGETER et al. (1998) und BERGMANN (1999) abzuleiten ist.

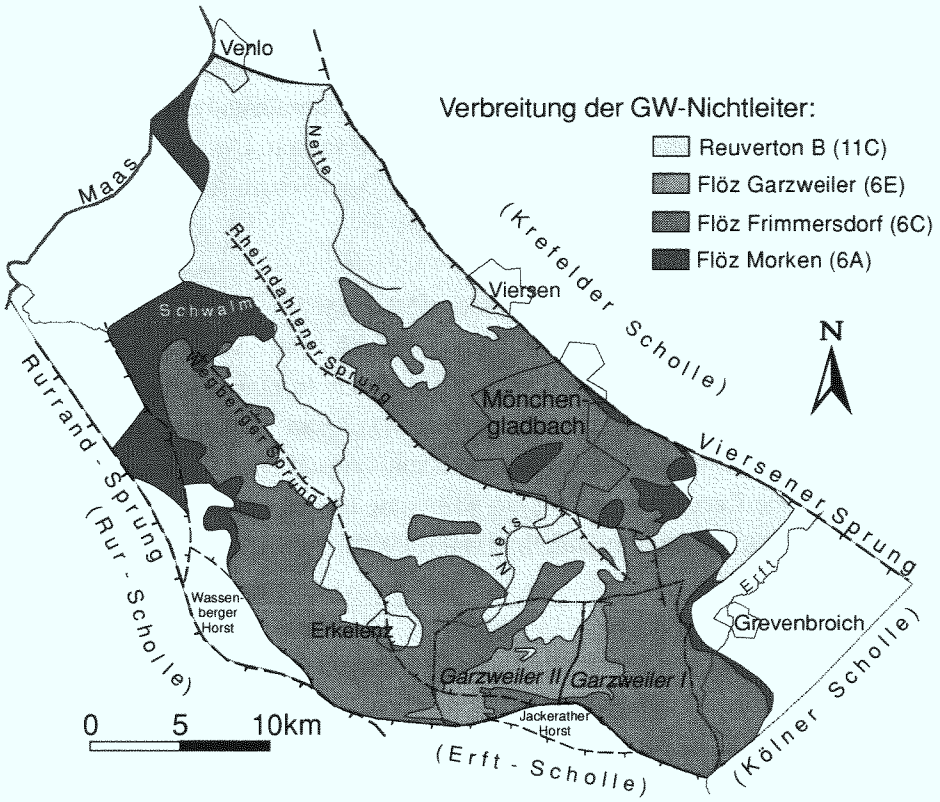


Abb. 7.13: Vereinfachte geologische Karte der Venloer Scholle. Eingezeichnet sind einige Ortschaften, die geographische Verbreitung von vier Grundwasser-Nichtleitern, die wesentlichen Strukturelemente und die Position der Braunkohletagebaue Garzweiler I/II. Nach STADT MÖCHENGLADBACH & STADTWERKE MÖNCHENGLADBACH *(1998),* KÖNGETER *et al. (1998) und* BERGMANN *(1999).*

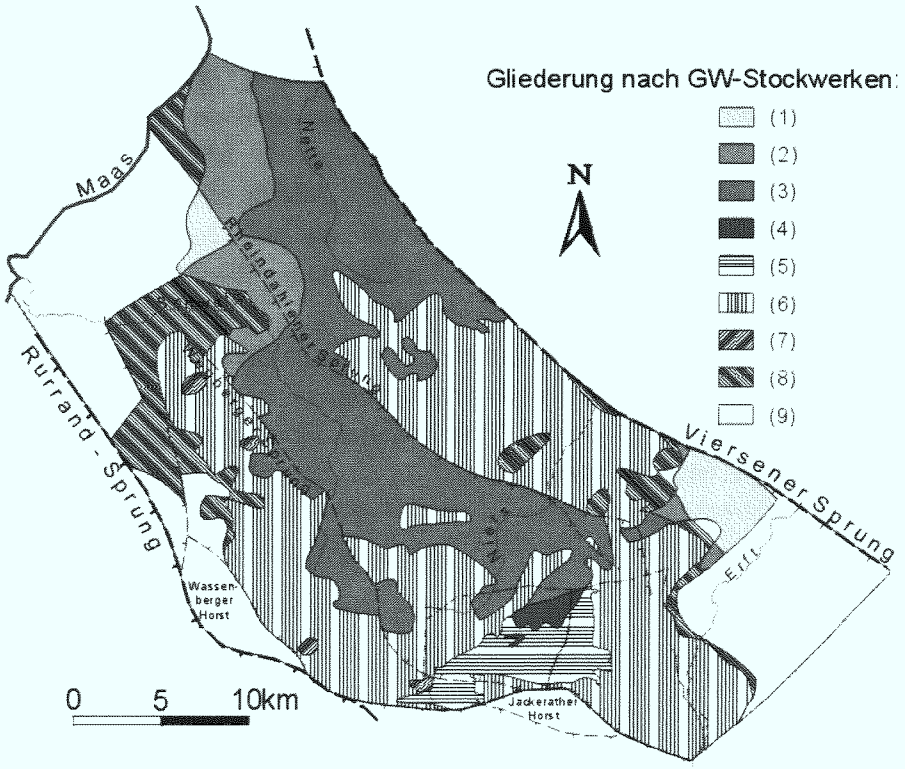


Abb. 7.14: Vereinfachte Karte der Venloer Scholle. Sie zeigt den regionalen Wechsel von Anzahl, litho- und hydrostratigraphischer Reichweite der Grundwasser-Stockwerke. Die neun verschiedenen Situationen (1) bis (9) sind in der Tab. 7.3 erläutert. GW = Grundwasser. Literatur siehe Abb. 7.13.

		Lithostratigraphie		Horizont (nach Schneider & Thiele 1965)	Anzahl und stratigraphische Reichweite der GW-Stockwerke mit Reuverton-Bedeckung				ohne Reuverton-Bedeckung				
					(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Quartär	Pleistozän	Jüngere Hauptterrasse		16	I	I	I	I					
Tertiär	Pliozän	Reuver-Serie	Reuverton B	11C					I	I	I		
	Miozän	Hauptkies-Serie		8	II			II				I	
		Ville-Schichten (Hauptflözgruppe)	Flöz Garzweiler	6E			II						I
			Neurather Sand	6D		II		III	II				
			Flöz Frimmersdorf	6C	II								
			Frimmersdorfer Sand	6B			III	IV	III	II			
			Flöz Morken	6A							II		
			Liegendsande	5		III	IV	V	IV	III		II	
eingenommene Fläche auf der Venloer Scholle (980 km²) (km²)					25,5	60,5	249,3	5,2	31,9	341	4,0	75,3	187,3

Tab. 7.3: Anzahl, litho- und hydrostratigraphische Reichweite der Grundwasser-Stockwerke in der Venloer Scholle bis zu den Liegendsanden. Die Nichtleiter sind grau markiert. Die Nummerierung (1) bis (9) ist aus Abb. 7.14 entnommen. Augenfällig sind die Unterschiede in der flächigen Ausdehnung verschiedener hydrostratigraphischer Situationen. Die Profile (3) und (6) haben den größten Flächenanteil. Zusammengestellt aus Daten nach STADT MÖCHENGLADBACH & STADTWERKE MÖNCHENGLADBACH *(1998),* KÖNGETER *et al. (1998) und* BERGMANN *(1999).*

Aus diesen hydrogeologischen Daten der Venloer Scholle ergibt sich in Kombination mit den physikochemischen Angaben in Kap. 7.2.3 ein Modell der Grundwässer in der Venloer Scholle. Die Teufenentwicklungen der Parameter Druck, Temperatur, Porosität und Salinität sind in der Abb. 7.15 zusammengefaßt. Für einzelne Parameter sind Bandbreiten dargestellt. Das Profil entspricht der Schichtenabfolge am Rheindalener Sprung, in der zentralen Venloer Scholle.

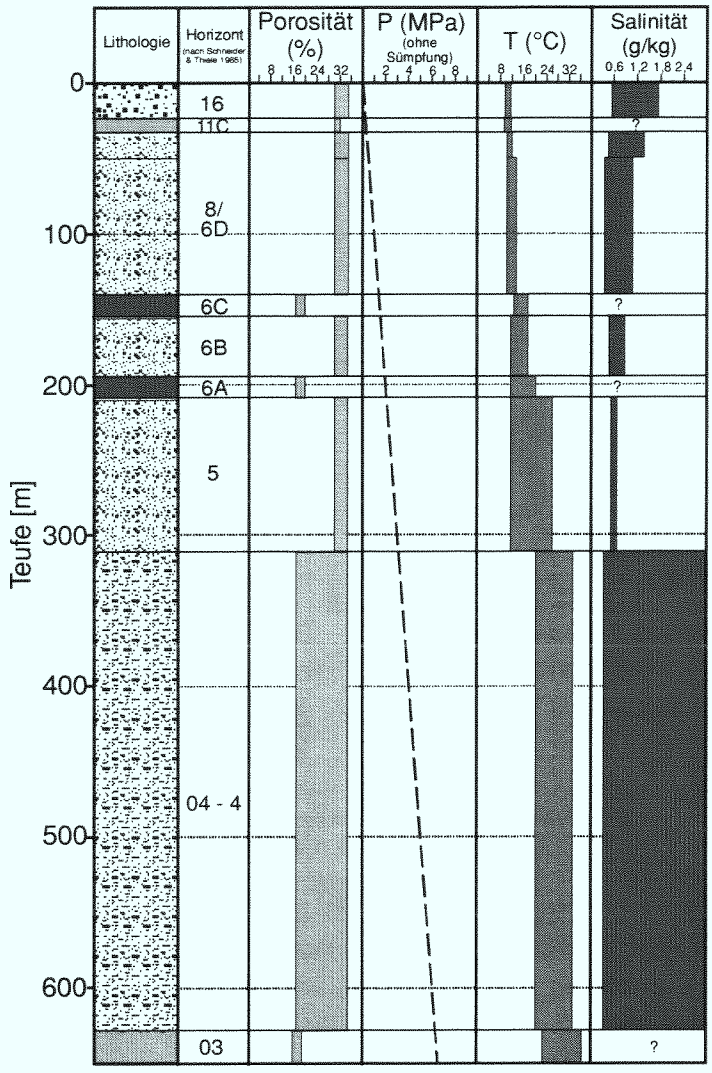


Abb. 7.15: Teufenentwicklung der Porosität, des Druckes, der Temperatur und der Salinität in der zentralen Venloer Scholle. Die Porositätsdaten stammen aus HAGER et al. (1981), die Temperaturen und Salinitäten sind aus HEIDINGER (1998) und BERGMANN (1999) entnommen.

7.2.5 Methantransport im Grundwasser der Venloer Scholle

Die Methanlöslichkeiten im Grundwasser wurden in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Salinität nach empirischen Gleichungen von BATTINO (1984) berechnet. Die Ergebnisse entsprechen den nach HAAS (1978) kalkulierten Mengen und sind in der Abb. 7.16 für Süßwasser dargestellt. Da die meisten der publizierten Labordaten Löslichkeiten für Temperaturen oberhalb 25 °C liefern, die Grundwasser-Temperaturen in der Venloer Scholle sich jedoch größtenteils zwischen 10 und 20 °C bewegen, sind Modellergebnisse für Temperaturen unter 25 °C in Abb. 7.16 gestrichelt eingezeichnet. Daten von CULBERSON et al. (1950) für die Methanlöslichkeit in 4 °C kaltem Wasser unter 1,1 MPa Druck und von LAX & SYNOWIETZ (1983) in Wasser bis 50 °C unter 0,1 MPa Druck weichen um maximal 3 % von den nach BATTINO (1984) berechneten Daten ab, so daß die in Abb. 7.16 vorgestellten Methanlöslichkeiten auch für Temperaturen zwischen 0 und 25 °C verläßlich sind.

Die Methanlöslichkeit steigt mit der Teufe und erreicht bei einem Druck von 7 MPa Werte bis zu 1,4 g/kg. Bei konstantem Druck wird zwischen 85 und 90 °C ein Löslichkeitsminimum durchlaufen.

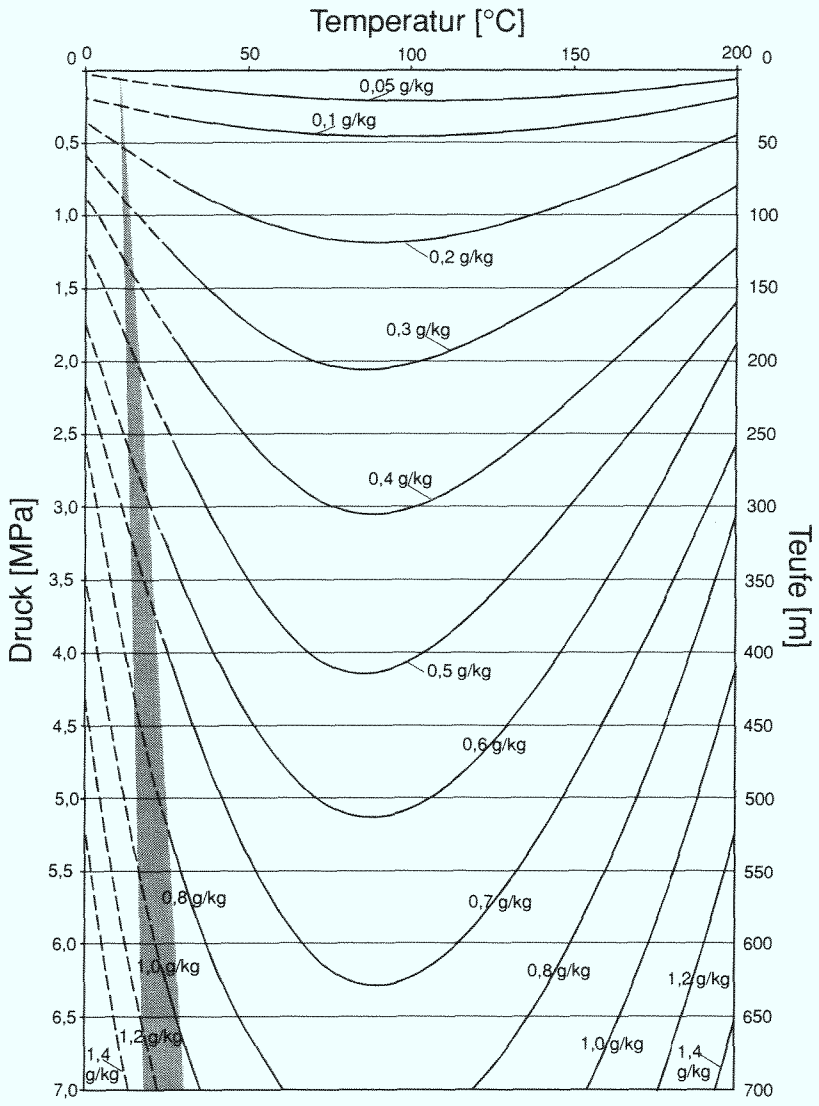


Abb. 7.16: Isolinien der Methanlöslichkeit in Süßwasser für Temperaturen zwischen 0 und 200 °C bei 0 bis 7 MPa, berechnet nach BATTINO (1984). Grau markiert ist das Feld der in der Niederrheinischen Bucht verwirklichten geothermischen Gradienten zwischen 10 und 30 °C/km. Für Wässer mit einer Salinität von 1 g/kg liegen die Methanlöslichkeiten um maximal 2 % unter den hier gezeigten Werten.

Vor bergbaulicher Beeinflussung waren bis auf das oberste alle Grundwasser-Stockwerke der Venloer Scholle gespannt. Das Porenvolumen der gespannten Grundwasserleiter war wassererfüllt, so daß ihr Wasservolumen aus der Porosität abzuleiten ist. Der freie Grundwasserspiegel im obersten Grundwasser-Stockwerk reduziert die Wassermengen in der jüngsten grundwasserführenden Einheit der Venloer Scholle, den Hauptterrassen. Die Grundwasserstände in der Venloer Scholle vor Beginn der Sümpfungsmaßnahmen 1955 sind bekannt (HOFFMANN et al. 1996). Nach diesen Daten konnten die durchschnittlich 20 m mächtigen Hauptterrassen als halb wasserentleert betrachtet werden. Daraus resultierende Wasservolumina und das in ihnen maximal lösbare Methan wurden nach BATTINO (1984) bilanziert und sind in der Tab. 7.4 zusammengefaßt. Salinitätsdaten aus den Grundwasser-Nichtleitern fehlen. Die Salinitäten dürften jedoch im Bereich derer der Aquifere liegen. Diese sind gering und haben praktisch keinen Einfluß auf die Methanlöslichkeit.

Horizont	Mächtigkeit [m] Nord Süd (Durchschnitt)	Gesteinsvolumen [km³]	Porosität [Vol.-%]	Wasservolumen [km³]	hydrostat. Druck [MPa]	Temp. [°C]	Salinität [g/kg]	theoret. lösbares Methan [g/kg]	lösbares Methan (gesamt) [kt]	gelöstes Methan (gesamt) [kt]	Sättigung [%]
16	10 – 30 (20)	19,6	30 – 35	2,9 – 3,5	0 – 0,2	10 – 11	0,57 – 1,75	0,10	290 – 350	0,145 – 0,525	0,05 – 0,15
11C	20 – 0 (10)	3,4	30 – 32	1,0 – 1,1	0,2 – 0,3	11 – 12	?	0,13	130 – 143	?	?
8	50 – 5 (10)	9,8	30 – 35	2,9 – 3,4	0,3 – 0,4	11 – 12	0,44 – 1,27	0,14 – 0,16	406 – 544	0,145 – 0,51	0,036 – 0,094
6E	0 – 15 (10)	37,1	20	7,4	0,4 – 0,5	12 – 14	?	0,16 – 0,19	1.184 – 1.406	?	?
6D	130 – 55 (90)	88,2	30 – 32	26,5 – 28,2	0,5 – 1,4	12 – 15	0,39 – 1,09	0,19 – 0,42	5.035 – 11.844	1,325 – 4,23	0,026 – 0,036
6C	5 – 20 (15)	9,5	18 – 20	1,7 – 1,9	1,4 – 1,55	14 – 17	?	0,38 – 0,43	646 – 817	?	?
6B	50 – 10 (40)	39,2	30 – 32	11,8 – 12,5	1,55 – 1,95	13 – 17	0,47 – 0,84	0,41 – 0,51	4.838 – 6.375	0,59 – 1,875	0,012 – 0,029
6A	5 – 22 (15)	11,5	18 – 20	2,1 – 2,3	1,95 – 2,1	14 – 20	?	0,46 – 0,55	966 – 1.265	?	?
5	120 – 90 (100)	117,6	30 – 32	35,3 – 37,6	2,1 – 3,3	14,7 – 25	0,54 – 0,64	0,45 – 0,76	15.885 – 28.576	1,765 – 5,64	0,011 – 0,020
04 bis 4	360 – 280 (320)	313,6	18 – 30	56,4 – 94,1	3,3 – 6,5	? (20 – 33,4)	? (0,30 – 3,19)	0,56 – 1,15	31.584 – 108.215	?	?
03	30 – 10 (20)	19,6	18	3,5	6,5 – 6,7	? (23 – 35)	?	0,92 – 1,13	3.220 – 3.955	?	?

Tab. 7.4: Wasservolumina im Känozoikum der Venloer Scholle vor bergbaulicher Beeinflussung 1955, darin zu lösende Methanmengen (nach BATTINO 1984), gelöste Massen (nach ENGELHARDT & SCHLÖSSER 1992, SCHULTE 1998) und Methansättigung der Grundwässer. Die lückenhafte Verbreitung vieler Schichten wurde berücksichtigt. Die Namen der Horizonte sind in Tab. 7.3 aufgeführt.

Um die Möglichkeit einer Ausgasung von Methan aus dem Grundwasser beurteilen zu können, müssen neben den lösbaren auch die tatsächlich gelösten Methanmengen bekannt sein. Zwei Datensätze existieren hierzu. ENGELHARDT & SCHLÖSSER (1992) stellen Daten aus Wässern bis in 350 m Tiefe vor, die in Vorfeldbrunnen der Tagebauentwässerung gewonnen wurden. Dort reicht die Spannbreite des gelösten Methangehaltes von 0 bis 5 mg/kg Wasser. SCHULTE (1998) mißt in der Venloer Scholle in anaeroben Grundwässern der Hauptkies-Serie und tieferen Einheiten Methananteile zwischen 0,0015 und 0,321 mg/kg. Regionale Unterschiede treten nicht auf. 65 % der Methangehalte in insgesamt 14 Proben bewegen sich zwischen 0,05 und 0,15 mg/kg. Diese Mengen liegen nach eigenen Berechnungen um 3 bis 6 Größenordnungen unter den zu lösenden Methanmassen, die in 350 m Tiefe bei 10 bis 20 °C auf etwa 700 mg/kg steigen können (Abb. 7.16). Die mit der Teufe steigende Methanlöslichkeit führt dort nicht zu höheren Methangehalten, daher sinkt die Sättigung mit der Teufe (Tab. 7.4). In der Abb. 7.17 werden die in wichtigen Aquiferen der Venloer Scholle zu lösenden Methanmengen in Relation gestellt zu den gelösten Mengen. Für die Situation vor Beginn von Sümpfungsmaßnahmen 1955 ist festzuhalten, daß die Grundwässer in der Niederrheinischen Bucht deutlich an Methan untersättigt waren. Methanausgasungen aus dem Grundwasser, wie sie etwa für tieferliegende Aquifere des westsibirischen Beckens beschrieben werden (CRAMER 1997, CRAMER et al. 1999, LITTKE et al. 1999), sind sicher auszuschließen.

Heute ist der östliche Teil der Venloer Scholle abhängig von dem Aufbau der Grundwasser-Stockwerke von Grundwasserabsenkungen betroffen, die im Tagebau Garzweiler I bis unter das Flöz Morken reichen. Dies reduziert die Grundwassermengen in der Venloer Scholle, die darin zu lösenden und gelösten Gesamtmengen an Methan. Nach Daten von KÖNGETER et al. (1998) und STADT MÖNCHENGLADBACH & STADTWERKE MÖNCHENGLADBACH (1998) ist die Situation für den April 1997 rekonstruiert worden (Abb. 7.17). Es ergibt sich aufgrund von Drucksenkungen zwar eine stärkere anteilige Reduzierung der zu lösenden als der gelösten Methanmassen. Methanausgasungen sind jedoch auch in der rezenten Situation auszuschließen.

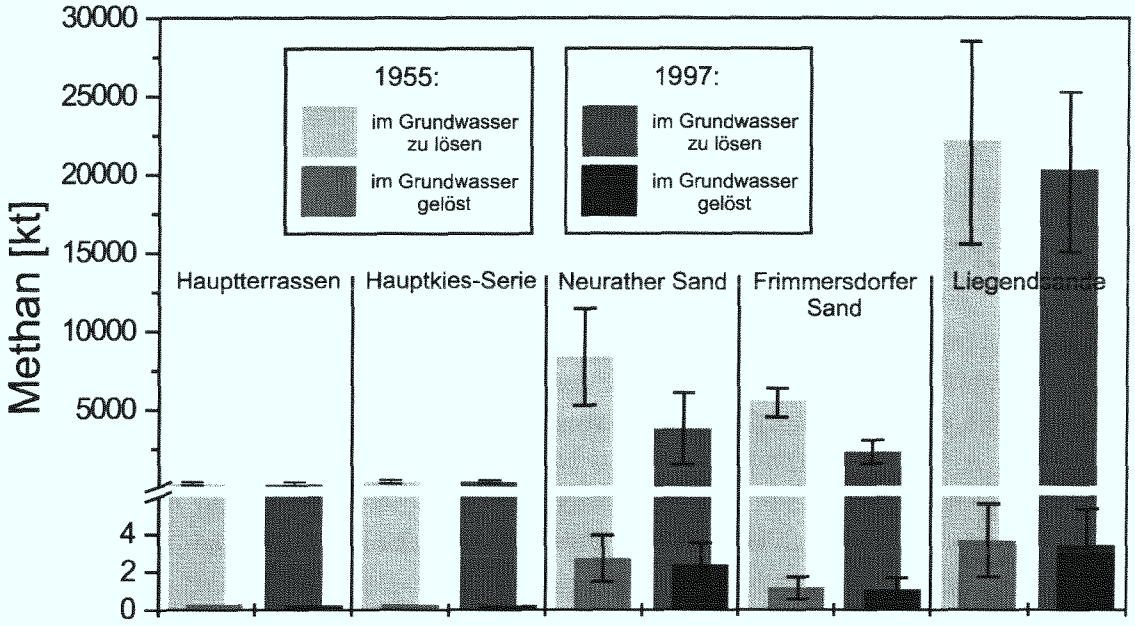


Abb. 7.17: Gegenüberstellung der in wichtigen Grundwasserleitern der Venloer Scholle zu lösenden und tatsächlich gelösten Methanmengen. Betrachtungszeiträume sind 1955 und 1997. Die Wässer sind Methan-untersättigt. Zu beachten ist die Unterbrechung der y-Achse zwischen 6 und 100 kt Methan. Die gelösten Methangehalte sind nach Daten von ENGELHARDT & SCHLÖSSER (1992) und SCHULTE (1998) bilanziert worden. Die zu lösenden Methanmengen wurden nach BATTINO (1984) berechnet.

Das in den Grundwässern der Niederrheinischen Bucht auftretende Methan kann prinzipiell zweierlei Herkunft sein. Erstens ist eine Ausgasung thermogenen Methans aus dem steinkohleführenden Oberkarbon in das känozoische Deckgebirge denkbar. Nach STUFFKEN (1958) und HINDERFELD et al. (1993) existiert jedoch rezent keine Flözgasakkumulation unter der Karbonoberfläche, die auf solch eine Migration hinweisen könnte. Zweitens kann das Methan bakteriell in den Grundwasserkörpern generiert worden sein. Beide Bildungswege hinterlassen Methan mit einer sehr unterschiedlichen stabilen Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopie. Auch ist Methan verschiedener bakterieller Bildung (CO_2-Reduktion oder Acetatfermentation) isotopisch zu differenzieren (vgl. Abb. 4.3, Abb. 4.6).

Das Methan in den Grundwässern der Venloer Scholle ist isotopisch vermessen (SCHULTE 1998, BERGMANN 1999). Die Kohlenstoffisotopie bewegt sich zwischen -66,9 und -108,6 ‰, bei einem Mittelwert von -83,8 ‰. Die Wasserstoffisotopie liegt zwischen -317 und -335 ‰. Dies ist eindeutig bakterielles Methan. Nach SCHULTE (1998) dominiert die CO_2-Reduktion, bei geringem Beitrag der Acetatfermentation zur Methanbildung. Nach SCHULTE (1998) kann bakterielles Methan auch innerhalb der in der Niederrheinischen Bucht verbreiteten Sulfatreduktionszone gebildet werden, wenn Nischen im anaeroben Aquifer auftreten, in denen das Redoxpotential noch unter dem des

Umgebungswassers liegt. So wird in diesen Mikromilieus eine bakterielle Methanbildung erst möglich. Daneben stammt bakterielles Methan aus den Braunkohleflözen (vgl. Kap. 8.3.1.2). Verläßt das Methan seine kleinräumigen Bildungsnischen oder steigt es aus den Braunkohleflözen auf, so wird es im Zuge der Sulfatreduktion zu einem großen Teil oxidiert. Dies verändert Methankonzentrationen und -isotopie. Nach einem Ansatz von WHITICAR & FABER (1986) läßt sich daraus für das Methan in den meisten Proben ein Oxidationsgrad von über 90 % ableiten.

Thermogenes Methan fehlt in den Grundwässern des Känozoikums der Niederrheinischen Bucht. Bakterielles Methan entsteht einerseits in diesen Grundwässern sehr lokal in „ökologischen Nischen". Andererseits kann ein Transport von bakteriellem Methan in gelöster Form aus Braunkohleflözen nicht ausgeschlossen werden. Doch sicher ist, daß Methan in der Niederrheinischen Bucht vom Grundwasser nicht über große Distanzen transportiert werden kann, da es schnell oxidiert wird.

7.2.6 Hydrogeologie des Ruhrbeckens

Die lithostratigraphischen Einheiten des Ruhrbeckens sind bereits im Kap. 3.1 beschrieben worden. In dieser Gesteinsabfolge existieren zwei Grundwasserstockwerke, die in Teilen des westlichen Ruhrbeckens durch den oligozänen Septarienton voneinander getrennt werden. Diese Rolle übernimmt in den übrigen Arealen des Ruhrbeckens eine bis zu mehrere 100 m mächtige Aquitarde, der kretazische Emschermergel (MICHEL 1963, STRUCKMEIER 1990). Im Gegensatz zur Niederrheinischen Bucht ist im Ruhrbecken die regionale Verbreitung einzelner Schichten im Grund- und Deckgebirge lückenloser. Dies führt zu einer einheitlichen Hydrostratigraphie. Das untere Grundwasser-Stockwerk umfaßt devonische bis oberkretazische (Coniac) Einheiten und reicht im Westen teilweise bis in das Oligozän (Septarienton). Darüber folgt ein zweiter hydrostratigraphischer Block von Schichten des Coniac (bzw. Oligozän) bis in das Quartär. Am Südrand des Ruhrbeckens stehen karbonische Gesteine an der Geländeoberfläche an. Dort existiert nur ein Grundwasser-Stockwerk (SEMMLER 1960).

Porositäten

Die Porositäten des karbonischen Grundgebirges variieren im Ruhrbecken je nach Maximalversenkung und Lithologie. Sie liegen etwa für Tonsiltsteine aus dem Namur C bei 1,2 % und aus dem Westfal C bei 5,2 %. Sandsteine hingegen weisen bei gleichem Alter Porositäten von 2,2 bis 9,9 % auf (KUNZ 1994). Zur Vereinfachung wurde hier eine stratigraphie- und lithologieunabhängige Durchschnittsporosität von 4 % angesetzt. Die karbonatischen und evaporitischen Gesteine des Deckgebirges sind Kluftgrundwasserleiter, die je nach Umfang der Zerklüftung Wasser in unterschiedlichen Mengen aufnehmen können. Hier wurde für diese permischen und kretazischen Ablagerungen ein Kluftvolumen postuliert, welches einer Porosität von 4 % entspricht. Für die klastischen und unverfestigten Ablagerungen der Kreide wurden 10 bis 32 % Porosität, für jene des Quartärs wurde auf der Grundlage eigener Messungen eine Durchschnittsporosität von 35 % angenommen.

Temperaturen

Im Rahmen der bergbaulichen Explorationsaktivitäten wurden an einigen Bohrungen Temperaturprofile aufgenommen. Nach Daten des Geologischen Landesamtes NRW (Krefeld) schwanken diese Gradienten ohne regionalen Trend zwischen 26 und 43 °C/km, mit einem Durchschnitt von 33 °C/km.

FREUDENBERG et al. (1996) geben mit 32 °C/km einen fast identischen Wert an. Die Salzsolen des Ruhrbeckens messen zwischen 30 und 60 °C. An lokalen Aufstiegspunkten dieser thermalen Solen ist der geothermische Gradient erhöht. Er kann in einem Teufenintervall von wenigen 100 m auf über 150 °C/km steigen, ohne jedoch eine Temperatur von 60 °C jemals zu übertreffen (PATTEISKY 1954a). Da das Ziel dieser Arbeit nicht das Abschätzen des geothermischen Potentials einzelner Lokalitäten, sondern die Ermittlung der großregionalen Methanlöslichkeit im Grundwasser ist, wird hier mit einem durchschnittlichen Gradienten von 33 °C/km gerechnet.

Drücke

In den Grundwässern des Ruhrbeckens herrscht ein hydrostatischer Druck. Gespanntes Grundwasser tritt großflächig nur unterhalb des Emschermergels auf; vereinzelte artesische Quellen existieren in den Halterner Sanden (STRUCKMEIER 1990). Die Druckspiegelhöhen reichen jedoch auch in diesen Sonderfällen nur wenige Meter über die Geländeoberfläche (PATTEISKY 1954a,b), so daß es gerechtfertigt ist, für nicht vom Kohlebergbau entwässerte Horizonte einen Druckgradienten von 10 MPa/km zu veranschlagen. Je nach Umfang bergbaulicher Entwässerung kann der Druck in jeder Teufe bis auf den Atmosphärendruck (0,1 MPa) sinken.

Hydrochemie

Nach den vorliegenden Daten zur Salinität der Grundwässer führt das obere Grundwasser-Stockwerk Süßwasser mit Gesamtsalzgehalten bis 1 g/l und wird vom Niederschlagswasser gespeist (SEMMLER 1955, STRUCKMEIER 1990), während im unteren Grundwasser-Stockwerk Salzwasser vorliegt. Das Salzwasser ist aufgrund von Salzgehalten häufig über 14 g/l als Sole anzusprechen (MICHEL et al. 1998). Die höchsten Salzgehalte reichen bis 210 g/l (PATTEISKY 1954a,b, SEMMLER 1960). WEDEWARDT (1995) kann eine Teufenabhängigkeit der Salinität belegen, welche mit etwa 23 g/l/100 m Teufe zunimmt. Bei einer Wasserdichte zwischen 1 und 1,14 g/cm³ entspricht dies einem Teufengradienten von 20,2 bis 23 g/kg/100 m Teufe. Dieser Gradient wird hier zur Korrelation des Salzgehaltes mit der Teufe herangezogen. Vereinzelt existieren jedoch Abweichungen von diesem Trend. Besonders an Querstörungen steigen hochsalinare Lösungen wegen ihrer hohen Temperatur auf und können bis an die Tagesoberfläche gelangen. Dort wurden sie zur Salzgewinnung und für Heilzwecke genutzt, so ab 1602 in Bochum und 1632 in Hattingen (HUYSSEN 1855). Mit dem Beginn der Schachtabteufungen und Grubenentwässerungen kam es zu zahlreichen hydrologischen Kontakten zwischen den süß- und salzwasserführenden Stockwerken. Zahlreiche Solquellen versiegten, weil ihnen die Zufuhr entzogen wurde. So wurden in den Jahren 1951 bis 1954 zwischen 150,8 und 158,3 Mio. m³ Grubenwasser gehoben (SEMMLER 1955). 1995 waren es 121 Mio. m³, davon 34 Mio. m³ in den betriebenen und 87 Mio. m³ in den stillgelegten Zechen (MICHEL et al. 1998).

Hydrostratigraphische Gliederung

Das Ruhrbecken umfaßt eine Fläche von 8500 km². Nur an seinem Südrand tritt flözführendes Oberkarbon direkt zutage und ist der Witterung ausgesetzt. Hier existiert nur ein Grundwasser-Stockwerk. Es führt in seinem oberen Teil Süßwasser und geht in Teufen von 300 bis 400 m in eine Sole über (SEMMLER 1955). Diese hydrostratigraphische Profil erstreckt sich über eine Fläche von 480 km² (Abb. 7.18). Nördlich davon treten auf einem Areal von etwa 8000 km² zwei Grundwasser-Stockwerke auf, deren oberer Teil Süßwasser enthält. Darunter folgt Salzwasser.



Abb. 7.18: Räumliche Ausdehnung von ein bzw. zwei hydrostratigraphischen Einheiten im Ruhrbecken. GW-Stockwerk = Grundwasser-Stockwerk.

Modell für Grundwässer im zentralen Ruhrbecken

Die oben aufgeführten hydrogeologischen und physikalischen Daten fanden Eingang in ein Modell für Grundwässer im zentralen Ruhrbecken. Es wurde eine Teufenentwicklung der Parameter Druck, Temperatur, Porosität und Salinität bestimmt. Sie ist in der Abb. 7.19 für das zentrale Ruhrbecken dargestellt. Das Profil entspricht auf den oberen 1000 m dem der Bohrung IF2 (Abb. 5.1). Darunter folgt das karbonische Grundgebirge, dessen Lithologie in der Abb. 7.19 schematisch als Wechselfolge aus Flözen, Tonsilt-, Grobsilt- und Sandsteinen gezeigt ist. Die Mächtigkeit dieser karbonischen Abfolge wurde dem Richtschichtenschnitt nach FIEBIG (1954, 1957, 1960, 1961, 1971) entnommen. Der Teufentrend in den Daten basiert bis in eine Teufe von 1500 m auf im Bergbaubetrieb ermittelten Daten (PATTEISKY 1954a,b, SEMMLER 1955, WEDEWARDT 1995). Es wurden ein hydrostatischer Gradient (10 MPa/km) und ein geothermischer Gradient von 33 °C/km zugrunde gelegt. Die Porositäten in der karbonischen Gesteinsabfolge bis hinunter zur Basis des Namur C sind bekannt, da die Kompaktion bereits im Permokarbon erfolgte und bis heute alle Schichtglieder des flözführenden Oberkarbons bergbaulich erschlossen waren (KUNZ 1994). Die Salinitäten der Einheiten im Hangenden des Emschermergels liegen im wesentlichen unterhalb 1 g/kg, so daß dort von Süßwässern zu sprechen ist. Ausnahmen bilden lokal aufsteigende Thermalsohlen. Die Salinitäten der Wässer innerhalb des Emschermergels sind unbekannt. Sie sind jedoch aus Sicht der Modellierung des Methantransportes auch uninteressant, da diese Aquitarde weitgehend undurchlässig ist (MICHEL et al. 1998). Unterhalb des Emschermergels liegen Solen vor, deren Salinitäten sich bis in 1500 m Teufe im wesentlichen zwischen 20 und 240 g/kg bewegen (WEDEWARDT 1995). Diese Salzgehalte wurden hier unter der Annahme eines geringfügigen Anstiegs bis in 3300 m Teufe extrapoliert (Abb. 7.19).

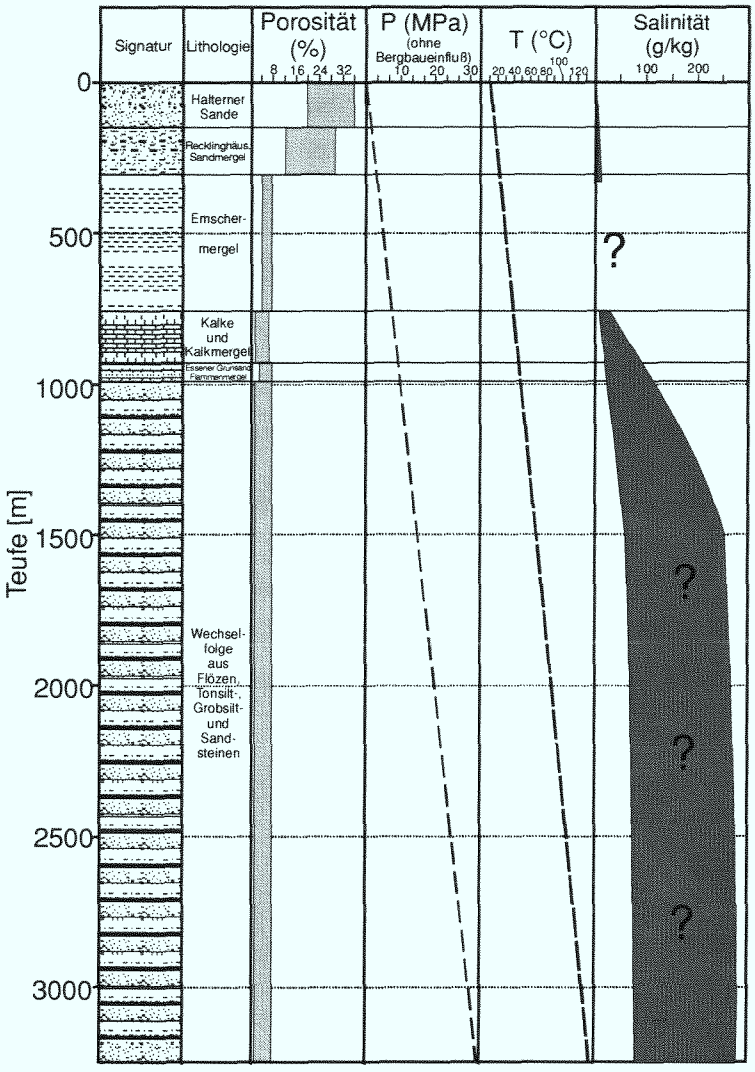


Abb. 7.19: Teufenentwicklung der Porosität, des Druckes, der Temperatur und der Salinität im zentralen Ruhrbecken. Das Deckgebirgsprofil ist der Bohrung IF2 entnommen. Die Porositätsdaten entstammen eigenen Messungen bzw. KUNZ (1994). Es wurde ein hydrostatischer Druckgradient (10 MPa/km) und ein Temperaturgradient von 33 °C/km zugrunde gelegt. Die Salinitäten sind PATTEISKY (1954a,b), SEMMLER (1955), WEDEWARDT (1995) und MICHEL et al. (1998) entnommen.

7.2.7 Methantransport im Grundwasser des Ruhrbeckens

Die Methanlöslichkeiten im Grundwasser des Ruhrbeckens wurden in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Salinität nach empirischen Gleichungen von BATTINO (1984) berechnet. Vor bergbaulicher Beeinflussung war das obere Grundwasser-Stockwerk weitgehend ungespannt, das untere Grundwasser-Stockwerk unterhalb des Emschermergels jedoch gespannt. Das Kluft- und Porenvolumen dieses gespannten Grundwasserleiters war komplett wassererfüllt, so daß sein Wasservolumen aus den Gesteinsporositäten abzuleiten ist. Der freie Grundwasserspiegel im oberen Grundwasser-Stockwerk befindet sich in unterschiedlichen Abständen zur Geländeoberfläche. Diese Flurabstände betragen häufig zwischen 3 und 10 m, wenn auch Beträge darunter und Flurabstände von über 50 m auftreten (STRUCKMEIER 1990). Hier wird ein durchschnittlicher Flurabstand von 5 m angenommen. Das daraus für den oberen Grundwasserleiter resultierende Wasservolumen und das in

ihm maximal lösbare Methan wurden nach BATTINO (1984) bilanziert und ist in der Tab. 7.5 zusammengestellt. Die geringen Salinitäten in diesem Grundwasserkörper reduzieren die lösbaren Methanmengen im Vergleich zu Süßwasser um nur bis zu 2 %. Anders ist die Situation im unteren Aquifer. Salzgehalte von bis zu 250 g/kg reduzieren die Methanlöslichkeit deutlich, so bei 50 °C um 66 % gegenüber salzfreiem Wasser. Die druck- und temperaturabhängigen Methanlöslichkeiten für Salinitäten von 0, 50 und 200 g/kg zeigt Abb. 7.20, ebenso die im Ruhrbecken herrschenden Temperaturen, dargestellt über das Teufenintervall von 3300 m aus der Abb. 7.19.

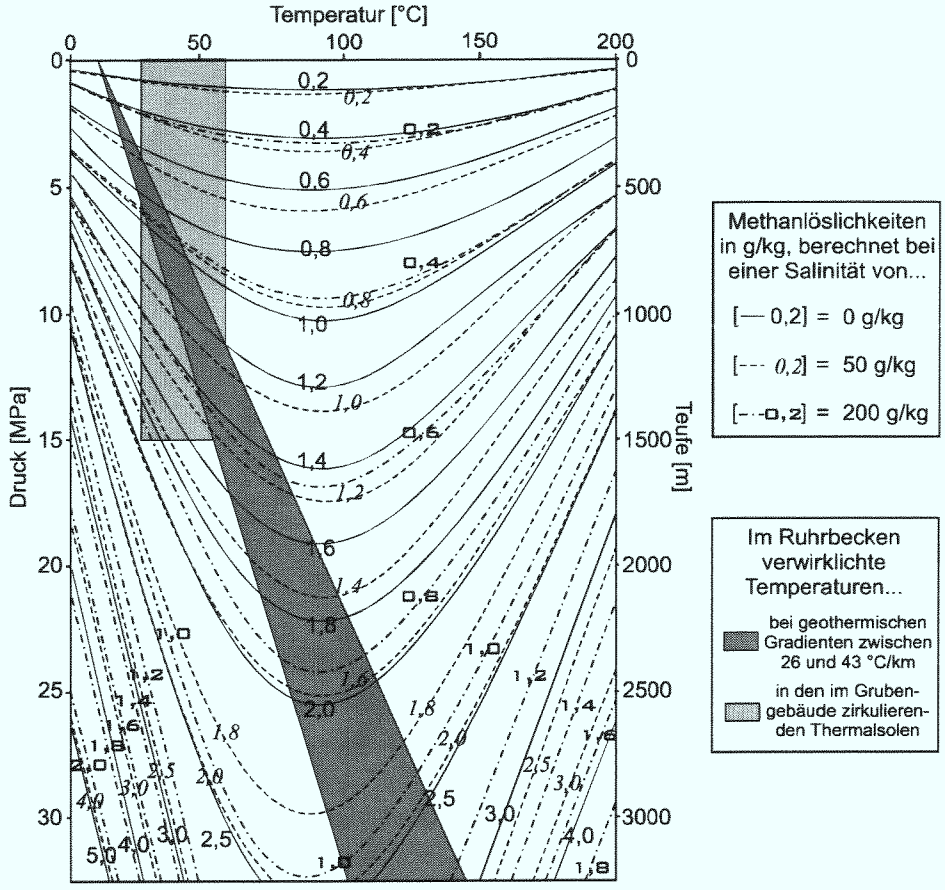


Abb. 7.20: Isolinien der Methanlöslichkeit in Wässern unterschiedlicher Salinität zwischen 0 und 200 °C bei 0 bis 33 MPa, berechnet nach BATTINO (1984). Das Feld der im Ruhrbecken verwirklichten geothermischen Gradienten ist dunkelgrau hervorgehoben. Jenes der in Thermalwässern unterschiedlicher Teufe auftretenden Temperaturen ist hellgrau markiert.

Die in beiden Grundwasserleitern des Ruhrbeckens auftretenden Wassermengen wurden auf der Grundlage eines schematischen Schnittes grob bilanziert, welcher sich über 80 km von Unna bis Rheine erstreckt (Abb. 7.21). Dieser Darstellung liegen hydrogeologische Daten von MICHEL (1963) und Angaben zu Schichtmächtigkeiten und Tektonik von DROZDZEWSKI et al. (1982) und DROZDZEWSKI (1992, 1993) zugrunde. Die Wasservolumina des oberen Aquifers wurden reduziert um einen Flurabstand von 5 m. Um die Salinitäten in Wässern präzise zu fassen, wurde das Ruhrbecken in einzelne Elemente gegliedert. Diese wurden vertikal mit römischen Zahlen (I bis IV) und horizontal mit Buchstaben (A bis D) benannt (Abb. 7.21). Die Methanbilanzierung erfolgte für jedes dieser Einzelelemente separat (Tab. 7.5).

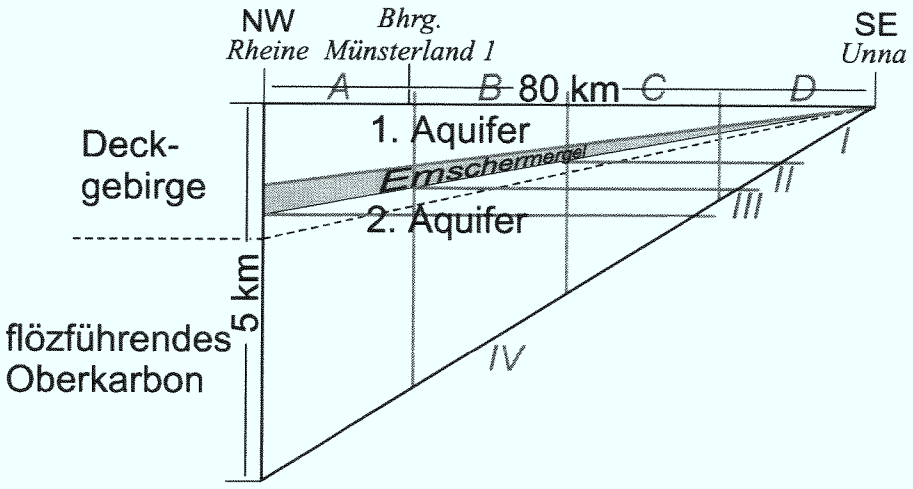


Abb. 7.21: Schematischer Schnitt durch das Ruhrbecken, von Unna bis Rheine, 10fach überhöht.

Die tatsächlich im Grundwasser gelösten Methanmengen wurden im Rahmen dieser Arbeit von der Ruhranalytik (Herne) an Wässern aus Brunnen im Münsterland bestimmt (Kap. 8.4.4). Daneben existieren Daten aus dem stillgelegten Bergbau im südlichen Ruhrbecken (freundl. Mittl. Dr. L. BENNER, DMT Essen) und dem Raum Hamm (VINMANS 1998). Die Methangehalte in Brunnenwässern lagen häufig unter der Nachweisgrenze, stiegen jedoch in drei Proben auf 8,4, 11,1 und 16,3 ml/l. Dies entspricht 6, 8 und 11,7 mg/kg. Im südlichen Ruhrbecken variierte der Methangehalt zwischen 0,2 und 1,0 ml/l bzw. 0,14 und 0,72 mg/kg. Dort steigen die Methangehalte mit der Teufe aus den Wässern des Deckgebirges (Quartär/Kreide) in das Karbon an. Den gleichen Teufentrend beobachtet VINMANS (1998) im Raum Hamm, bei Methangehalten zwischen 0,2 und 36,8 ml/l bzw. 0,14 und 26,4 mg/kg. Die höchsten Methanwerte treten dort ausschließlich in um bis zu 5°C gegenüber umgebenden Wässern erwärmten Wasserproben auf, die gleichzeitig eine höhere Salinität von bis zu 3,86 g/kg aufweisen und an Störungen (z. B. Fliericher Sprung) liegen. Somit sind die höchsten gelösten Methangehalte an Thermalwässer gebunden, welche entlang von Querstörungen aufsteigen. Fehlt solch eine Störung, liegen die gelösten Methangehalte nicht über 12 mg/kg, selbst wenn es sich um Emissionsorte für Methan in der Gasphase handelt.

Insgesamt 12 Datenpunkte zeigen eine Schichtung der Mengen gelösten Methans in den Grundwässern. Die Methangehalte steigen mit der Teufe, d. h. mit steigendem Druck und Annäherung an die Quelle thermogenen Methans. Entsprechend werden hier für Grundwässer oberhalb des Emschermergels Methangehalte zwischen 0,1 und 12 mg/kg angesetzt. Unterhalb des Emschermergels können Methanmengen von 0,5 bis 30 mg/kg als realistisch gelten. Die Datenlage erlaubt keine engere Eingrenzung.

Element	Gesteins-volumen [km³]	Poro-sität [Vol.-%]	Wasser-volumen [km³]	hydro-stat. Druck [MPa]	Temp. [°C]	Salini-tät [g/kg]	theoret. lösbares Methan [g/kg]	lösbares Methan (gesamt) [Mt]	gelöstes Methan (gesamt) [kt]	Sätti-gung [%]
IA	2008	10 – 35	199,7 – 699,1	0 – 10,8	10 – 45,6	0 – 1	0,01 – 1,23	2 – 860	19,97 – 8.389	0,98 – 1,00
IB	1434	10 – 35	142,3 – 498,2	0 – 8,0	10 – 36,4	0 – 1	0,01 – 1,07	1,4 – 533	14,2 – 5.978	1,01 – 1,12
IC1	882	10 – 35	87,1 – 305,0	0 – 5,2	10 – 27,2	0 – 1	0,01 – 0,87	0,87 – 265	8,7 – 3.660	1 – 1,38
IC2	425	4	17	3,4 – 7,5	21,2 – 34,8	1 – 30	0,69 – 0,92	11,7 – 15,6	1,7 – 510	0,02 – 3,27
ID1	276	10 – 35	26,5 – 92,9	0 – 2,6	10 – 18,6	0 – 1	0,01 – 0,59	0,27 – 54,8	2,65 – 1.115	1 – 2,03
ID2	627	4	25,1	0 – 7,5	10 – 34,8	0 – 30	0,01 – 0,92	0,25 – 23,1	2,5 – 753	1 – 3,26
IIB	372	4	14,9	7,5 – 10,9	34,8 – 46,0	10 – 150	0,65 – 1,18	9,7 – 17,6	7,45 – 447	0,08 – 2,54
IIC	733	4	29,3	7,5 – 10,9	34,8 – 46,0	10 – 150	0,65 – 1,18	19,0 – 34,6	14,7 – 879	0,08 – 2,54
IID	191	4	7,6	7,5 – 10,9	34,8 – 46,0	10 – 150	0,65 – 1,18	4,9 – 9,0	3,8 – 228	0,08 – 2,53
IIIA	372	4	14,9	10,9 – 15,0	46,0 – 59,5	20 – 240	0,51 – 1,31	7,6 – 19,5	7,45 – 447	0,10 – 2,29
IIIB	733	4	29,3	10,9 – 15,0	46,0– 59,5	20 – 240	0,51 – 1,31	14,9 – 38,4	14,7 – 879	0,10 – 2,29
IIIC	691	4	27,6	10,9 – 15,0	46,0 – 59,5	20 – 240	0,51 – 1,31	14,1 – 36,2	13,8 – 828	0,10 – 2,29
IIID	14	4	0,6	10,9 – 12,6	46,0 – 51,6	20 – 200	0,51 – 1,21	0,31 – 0,73	0,3 – 18	0,10 – 2,47
IVA	6226	4	249,0	15,0 – 50,0	59,5 – 175,0	80 – 250	0,48 – 2,50	119,5 – 622,5	124,5 – 7.470	1,04 – 1,2
IVB	3512	4	140,5	15,0 – 37,4	59,5 – 133,4	80 – 250	0,48 – 2,01	67,4 – 282,4	70,25 – 4.215	1,04 – 1,49
IVC	880	4	35,2	15,0 – 24,7	59,5 – 91,5	80 – 250	0,48 – 1,47	16,9 – 51,7	17,6 – 1.056	1,04 – 2,04

Tab. 7.5: Grobe Bilanzierung der Wasservolumina in den Sedimenten des Ruhrbeckens (8.500 km²) vor bergbaulicher Entwässerung, darin zu lösende Methanmengen (nach BATTINO 1984), gelöste Massen (nach BENNER et al. 1998, VINMANS 1998) und Methansättigung der Grundwässer.

Die Methansättigung steigt nach der hier vorgelegten Modellrechnung im Ruhrbecken auf bis zu 3,3 % (Tab. 7.5). Dieser Wert liegt weit über der maximalen Methansättigung in der Niederrheinischen Bucht (0,15 %, Tab. 7.4). Allerdings ist bei solch einem Vergleich zu berücksichtigen, daß das gelöste Methan in der Niederrheinischen Bucht bakterieller Herkunft ist, während es im Ruhrbecken überwiegend aus einer thermogenen Quelle stammt. Die im unteren Teil der Tab. 7.5 mit der Teufe abnehmende maximale Methansättigung ergibt sich aus der mit der Teufe steigenden Methanlöslichkeit bei gleichzeitig konstant gehaltenen gelösten Mengen. Es ist nicht auszuschließen, daß die gelösten Methanmengen die hier angenommene Maximalmenge von 30 mg/kg in größeren Teufen übersteigen, so daß auch eine Sättigung von 3,27 % noch übertroffen werden könnte. Die existierenden Daten zeigen jedoch deutlich, daß teufenkonstante Wässer methanuntersättigt sind. Im Ruhrbecken waren und sind großflächig keine Methanausgasungen aus wässriger Phase zu erwarten.

Anders verhält es sich mit den entlang von Querstörungen aufsteigenden Thermalwässern (PATTEISKY 1954a,b). Mit beim Aufstieg sinkendem Druck kommt es dort lokal zur Methanübersättigung und zur Freisetzung von Methan in die Gasphase. So läßt sich aus Daten von VINMANS (1998) ableiten, daß in einer entsprechenden Probe kurzzeitig eine Methansättigung von 200 % gemessen wurde. Gleichzeitig gaste die Probe aus. Diese Methanübersättigung entstand auf den letzten 50 m des Aufstiegs. Zwei Interpretationsmöglichkeiten lassen sich daraus ableiten: Entweder gasten und gasen die Thermalsolen erst auf dem letzten Stück ihres Migrationsweges aus, oder die Methankonzentrationen in den Solen liegen in größeren Teufen noch deutlich über den an der Erdoberfläche gemessenen Mengen. Dann kann es schon in einigen 100 m Teufe zu lokalen Methanfreisetzungen aus den Solen kommen. Dieses Methan wird entweder in benachbarten Grundwässern gelöst, oder es gelangt bei advektivem Gasfluß bis in die Atmosphäre. Hinweise darauf fanden sich im Gelände jedoch nicht.

Die bergbauliche Entwässerung im Ruhrbecken hat die Mengen aufsteigender Thermalsolen reduziert. Gleichzeitig wurde das gefaßte Grubenwasser gefördert, 1995 in einem Umfang von 121 Mio. m^3 (WEDEWARDT 1995). Methangehalte in Grubenwässern wurden bisher nicht gemessen. Es ist nicht auszuschließen, daß sie Methan in das Grubengebäude und an die Atmosphäre abgeben. Dieses gilt ebenso für Wässer im Liegenden eines Bergbaubetriebes, die eine Drucksenkung möglicherweise bis über die Methansättigung erfahren, jedoch nicht als Grubenwasser gefördert werden.

Im westlichen Kreisgebiet von Hamm konnte am Fliericher Sprung eine Methanausgasung aus dem Grundwasser von 2,6 mg/(m^2*d) gemessen werden. Damit setzen die an wenigen Lokalitäten austretenden Thermalsolen weniger als 1 t Methan pro Jahr frei. Aus den Grubenwässern kann eventuell mehr Methan austreten. Eigene Einschlußkammerversuche über in einen Vorfluter (Ruhr) gepumpten Grubenwässern konnten jedoch keine Methanemissionen belegen. Auch im Steinkohlebergbau sind bisher keine Sicherheitsprobleme durch ausgasende Wässer bekannt geworden. Somit ist der Methantransport in wässriger Phase im Ruhrbecken von geringer Bedeutung.

8 Gasaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre

Der Austausch von Methan und Kohlendioxid zwischen der Litho- und Atmosphäre wurde untersucht. Dazu wurden Bodengassonden zur Aufnahme von Bodengasprofilen eingesetzt und Einschlußkammern zur Bestimmung von Gasaustauschraten. Die mathematische Auswertung beider Methoden und ihre Ergebnisse für das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht werden in diesem Kapitel vorgestellt und erläutert. Abschließend wird der Methanaustausch bilanziert.

8.1 Bodengas

Es wurden gezielt Standorte ausgewählt, um dort Bodengasprofile aufzunehmen mit der Absicht, an der Oberfläche beobachtete Gasaustauschprozesse (Kap. 8.2 bis 8.5) in die Tiefe zu verfolgen. Eine Gasquelle wurde als Ort definiert, an dem ein betrachtetes Gas im Untergrund höher konzentriert war als an der Erdoberfläche. Bei Gassenken nahm die Konzentration eines Gases mit der Tiefe ab. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Profile an Standorten mit der Emission von kohlebürtigen Gasen, bakteriellem Methan und Kohlendioxid untersucht. Daneben wurden Lokalitäten beprobt, die einen Konsum von Methan aufwiesen. Dieser Methankonsum ist auf bakterielle Aktivitäten zurückzuführen (SÖHNGEN 1906, HEYER 1990). Nach einem Modell von STRIEGL (1993) konnte aus den Bodengasprofilen von Methan auf die räumliche Verteilung der Bakterien im Untergrund geschlossen werden.

8.1.1 Kohlebürtiges Gas im Boden

Der advektive Aufstieg eines Gases durch den gesättigten in den ungesättigten Boden führt hier zu hohen Konzentrationen des Gases, weil das Gas die Luft aus dem Porenraum in Richtung Atmosphäre verdrängt. Je größer die freigesetzten Gasmengen an der Geländeoberfläche sind, desto höhere Konzentrationen lassen sich im Bodengas nachweisen. Folglich kann eine Analyse der Gasgehalte in einem Bodenprofil und die Aufnahme eines dichten Bodenprofilnetzes einen dreidimensionalen Eindruck von der Emissionssituation an einem Ort vermitteln.

Um eine mögliche Abhängigkeit der Bodengaszusammensetzung von der Durchlässigkeit des Bodens erkennen zu können, sind an dieser Stelle exemplarisch für einen Austritt kohlebürtigen Gases bei Hamm die k_f-Werte und die gaserfüllte Porosität des Bodens vor den Daten der Bodengasanalyse vorgestellt.

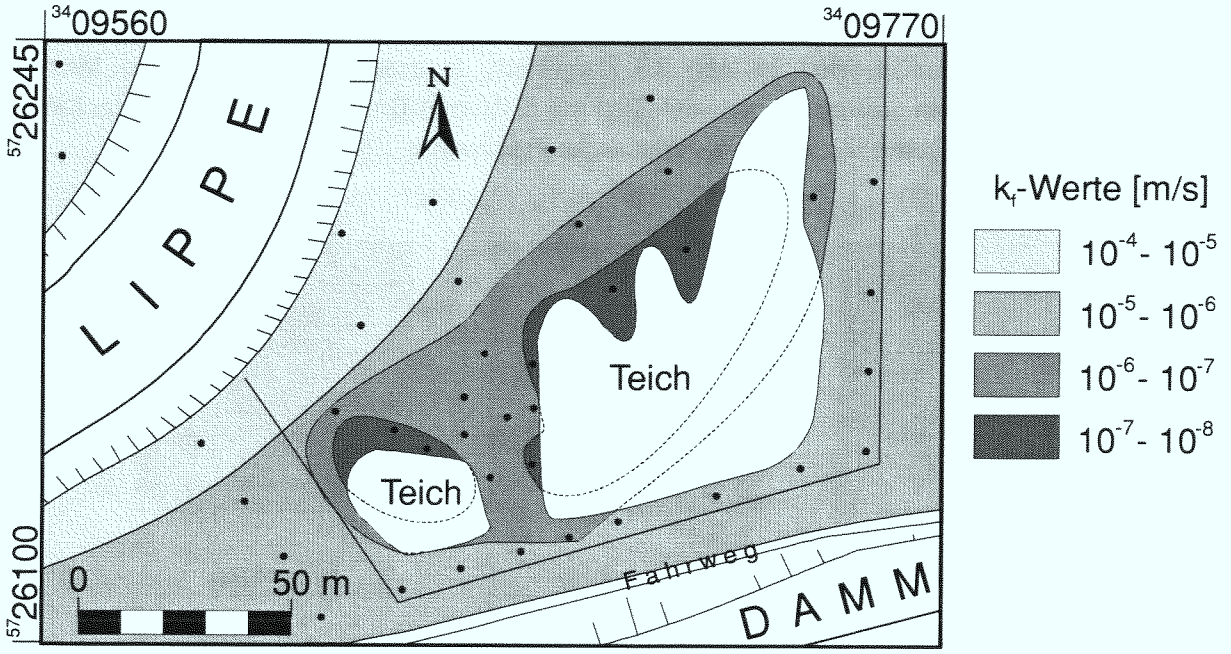


Abb. 8.1: Untersuchungsgebiet „Brennende Felder" in Hamm-Sandbochum. Eingezeichnet sind Bodenbeprobungsorte (schwarze Punkte) und die Isolinien der aus Korngrößenanalysen berechneten k_f-Werte (in m/s). Beprobung am 16.02.1998. Rechts- und Hochwerte geben die Position an.

Ein Vergleich der k_f-Werte in Abb. 8.1 mit den Gasporositätsdaten in Abb. 8.2 zeigt ein in seiner Variation sehr ähnliches Muster. Mit sandiger werdendem Boden steigt auch der Grobporenanteil (> 10 µm) des Untergrundes (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992). Daher überrascht die gute räumliche Korrelation zwischen k_f-Werten und Gasporosität nicht.

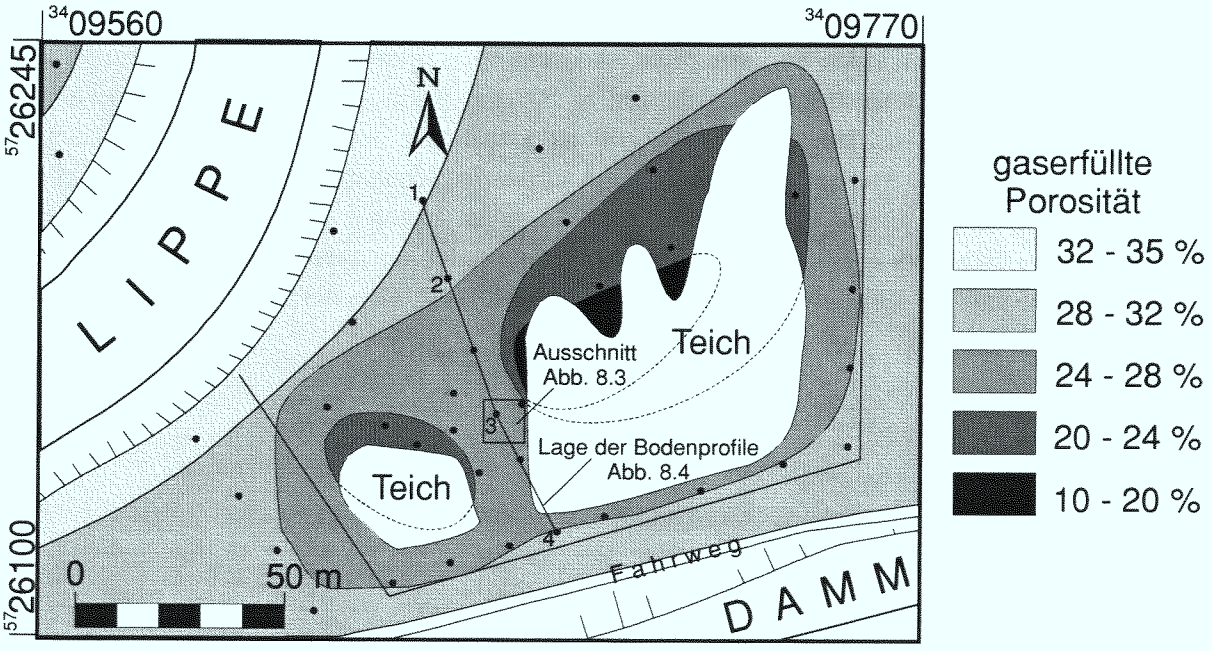


Abb. 8.2: Isolinienkarte der gaserfüllten Porosität für die obersten 12 cm des Bodens in den „Brennenden Feldern" in Hamm-Sandbochum. Gleicher Kartenausschnitt wie Abb. 8.1.

In Hamm-Sandbochum wurden am 30.08.1998 auf einer 10x10 m² großen Fläche 81 Bodengasprofile der Methankonzentration bis in 50 cm Tiefe aufgenommen. Beprobt wurde in Tiefenabständen von

20 cm. Daneben wurden an 20 Profilen Proben für die Bestimmung der Kohlenwasserstoffisotopie entnommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.3 dargestellt, in einem oberen Teil die Methankonzentrationen, in einem unteren die methandominierte Kohlenstoffisotopie. Rechts- und Hochwerte an der Karte links oben geben die genaue geographische Position an.

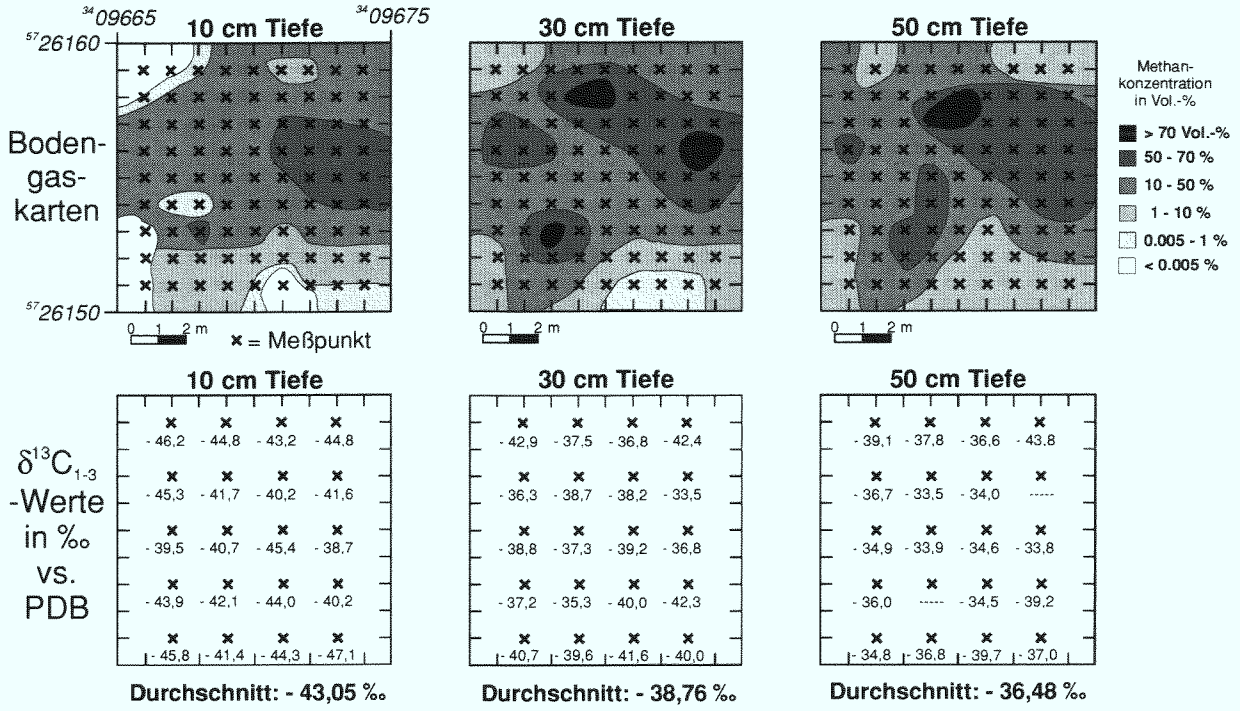


Abb. 8.3: Darstellung der Methankonzentration und der Kohlenwasserstoffisotopie im Bodengas. Ort: Bergsenkungstrog in den „Brennenden Feldern", Hamm-Sandbochum. Lage vermerkt in Abb. 8.2.

Deutlich zu sehen ist in der Abb. 8.3, daß aufsteigendes Methangas weitgehend vertikal den Weg an die Erdoberfläche findet. Punkte höchster Methankonzentration finden sich in allen Tiefen an etwa gleicher Position. Die Konzentrationsverteilungen in 50 und 30 cm Tiefe unterscheiden sich nicht wesentlich. In flacheren Horizonten (hier: 10 cm) ist jedoch der atmosphärische Einfluß anhand sinkender Methangehalte deutlich abzulesen. Die Analyse der Kohlenstoffisotopie bestätigt diesen Trend. Mit Annäherung an die Erdoberfläche nähert sich die Isotopie derjenigen atmosphärischen Methans (-47 ‰, STEVENS 1988). In umgekehrter Richtung steigt der Anteil von ^{13}C. Dies belegt die thermogene Herkunft der Kohlenwasserstoffe aus tiefer Quelle (vgl. Kap. 4.3.2).

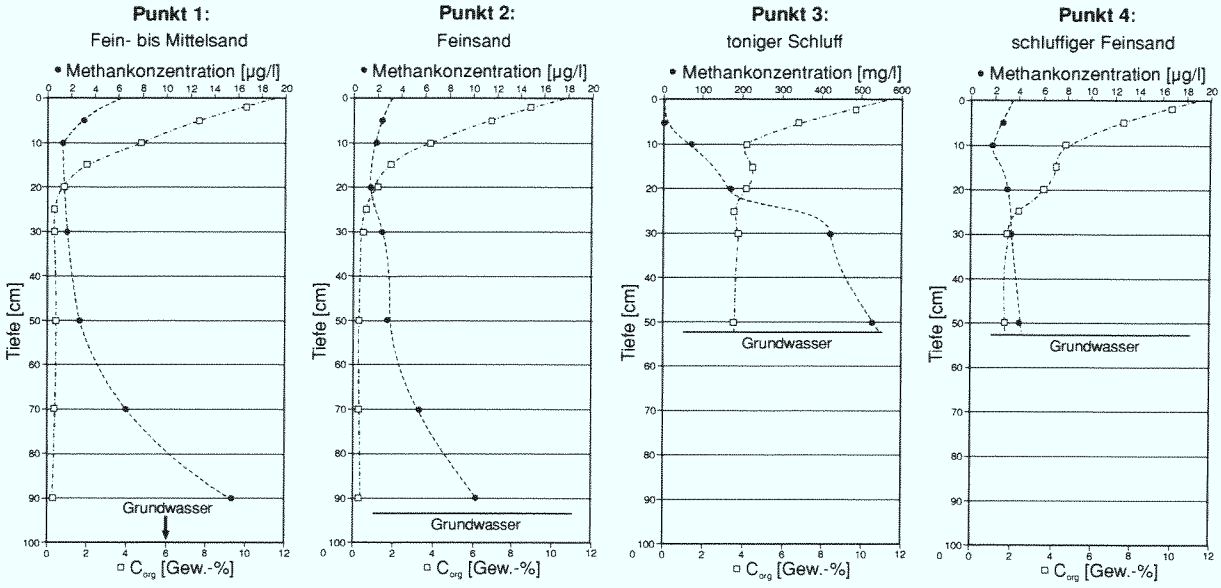


Abb. 8.4: Tiefenprofile der Methankonzentration im Bodengas und der C_{org}-Gehalte in der Festsubstanz. Die Lage der vier Punkte ist in Abb. 8.2 vermerkt. Für den Punkt 3 ist die Methankonzentration abweichend von den anderen Standorten skaliert. Probenahme: 19.04.1998.

Die vier in Abb. 8.4 gezeigten Tiefenprofile reichen von einem sandigen Uferbank-Sediment am Lippe-Ufer (Punkt 1) bis hin zu einem schluffigen Auenlehm (Punkte 3, 4). An allen Standorten ist ein Humusauflager entwickelt, welches in den oberen 5 cm des Bodens die C_{org}-Gehalte auf über 10 Gew.-% treibt. Die Methangehalte im Bodengas liegen ausnahmslos über denen der Atmosphäre (etwa 1,25 µg/l bei 0 °C und 1013,25 hPa) und weisen alle vier Punkte als Methan-Emissionsorte aus. Prinzipiell sinken die Methananteile im Boden mit Annäherung an die Erdoberfläche, ein weiterer Hinweis auf eine Methanquelle im tieferen Untergrund. In den oberen 10 cm des Bodens steigt der Methangehalt parallel mit dem C_{org}-Gehalt an. Diese Zunahme bleibt aus, wenn die Humusdecke entfernt und nach einigen Tagen erneut ein Bodengasprofil aufgenommen wird. So ist der leichte Methanstau im A_h-Horizont dem organischen Material zuzuschreiben, welches durch seine geringe Korngröße und/oder seine adsorbierend wirkende große Oberfläche den Methanfluß einschränkt.

Die Kombination von Bodengas-Messungen mit Porositäts- und k_f-Wert-Bestimmungen zeigt, daß der ungesättigte Boden keinen Einfluß auf das Emissionsmuster kohlebürtigen Gases hat. Der Boden besitzt keine wirklich abdichtenden Eigenschaften. Einzelne undurchlässigere Horizonte wie eine Humusdecke können Emissionen geringfügig mindern. Doch allgemein liefern die Konzentrationsmuster in Bodengasprofilen ein praktisch unverändertes Abbild der Migrationswege im Untergrund.

8.1.2 Kohlendioxid im Boden

Im Rahmen dieser auf Kohlenwasserstoffe konzentrierten Arbeit wurde auch das Kohlendioxid untersucht, weil es das oxidative Endprodukt von Kohlenwasserstoffen ist. Eine umfassende Analyse der Kohlenwasserstoffquellen und –senken erforderte daher die Mitbetrachtung des Kohlendioxids.

8.1.2.1 Kohlendioxid-Konzentrationsprofile

In der terrestrischen Biosphäre wird atmosphärisches Kohlendioxid photosynthetisch im Pflanzenkörper fixiert. Einen Teil dieses Gases setzen Pflanzen mit der Assimilation über ihre Wurzeln im Boden frei (Wurzelatmung). Größere heterotrophe Lebewesen wie Würmer, Insekten und kleine Säugetiere geben respiratorisch Kohlendioxid an das Bodengas ab. Etwa zwei Drittel des Kohlendioxids entstehen jedoch bei der Zersetzung organischer Substanz durch Mikroorganismen im belebten Boden. Besonders Bakterien produzieren Kohlendioxid, da sie etwa 80 % der aufgenommenen Nahrung veratmen, während es bei Pilzen 40 bis 60 % sind. Diese Vorgänge werden unter dem Begriff **Bodenatmung** zusammengefaßt und führen zu einer kontinuierlichen Abgabe von bis zu 10.000 kg Kohlendioxid/(ha*a) in das Bodengas (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1992), so daß die Kohlendioxidkonzentrationen in der Gasphase der Pedosphäre mehr oder weniger deutlich über jene der Atmosphäre steigen. Wie bereits LUNDEGÅRDH (1924) entdeckte, unterliegen die Kohlendioxidkonzentrationen im Bodengas und die Bodenatmung saisonalen Schwankungen. Beide Größen sind positiv mit der Bodentemperatur korreliert. Nach TRUMBORE (1997) beeinflussen Klima, Vegetation, die organische Ausgangssubstanz und die Zeit Anreicherung und Abbau organischen Materials in Böden.

Charakteristische Konzentrationsprofile des Kohlendioxids verschiedener Bodentypen sind im folgenden aufgelistet, ebenso die Gehalte organischen Kohlenstoffs. Dargestellt werden hier in einem ersten Teil natürliche (Abb. 8.5 und 8.6) und anthropogen beeinflußte (Abb. 8.7) Bodenprofile, in einem zweiten Teil Bodenprofile in anstehender Braun- (Abb. 8.8) und Steinkohle (Abb. 8.9). Es sind Daten aus den Jahren 1997 bis 1999 zusammengefaßt.

Die mit 10 bis 20 % höchsten C_{org}-Gehalte weist in vielen Böden die Humusschicht (A_h-Horizont) auf. Darunter fällt der C_{org}-Anteil rasch ab, auf häufig unter 1 % ab 50 cm Tiefe. Die Kohlendioxidgehalte stiegen von atmosphärischen Konzentrationen an der Bodenoberfläche (360 bis 370 vpm) rasch an und erreichten in Tiefen von 10 bis 70 cm ein Maximum (Kohlendioxid-„Bauch") mit bis zu 3 % CO_2. Darunter stabilisiert sich der Kohlendioxid-Gehalt bei gewöhnlich < 0,3 %. Vom Winter zum Frühling und Sommer wird das Bodengas an Kohlendioxid angereichert. Deutlich werden diese Kohlendioxidanteile ab dem Monat November reduziert, um im Januar und Februar ein Minimum zu erreichen.

Die Abb. 8.5 zeigt Daten eines auf gut sortierten Sanden entwickelten Podsol. Unter einem 4 cm dünnen Humusauflager (Grasnarbe) entwickeln sich die höchsten Kohlendioxidgehalte (um 0,5 %) im Juli in Tiefen zwischen 30 und 50 cm. Meßreihen über einige Tage zeigen, daß das Konzentrationsprofil in diesem fein- bis mittelsandigen Boden räumlich und zeitlich stabil ist. Anders verhält es sich in einem auf jüngerer Hauptterrasse (Pleistozän) entwickelten Pseudogley. Unter ähnlich dünner Humusdecke ist ein räumlich in seinem Ausmaß sehr differenziertes Kohlendioxid-Konzentrationsprofil entwickelt, wie in der Abb. 8.6 für den Monat Juli angedeutet ist. Es treten in diesem feinsandigen Schluff in 10 und 70 cm Tiefe hohe Kohlendioxidkonzentrationen von bis zu 1,0 Vol.-% auf, die über denen des Podsols (Abb. 8.5) liegen. Die Abb. 8.7 gibt das Kohlendioxid-Bodenprofil unter einem Maisacker wieder. Auf Weichsel-kaltzeitlichen Flugsanden ist hier eine feinsandige Podsol-Braunerde entwickelt. Der Humushorizont reicht durch das Pflügen des Bodens bis in 30 cm Tiefe. Es ist in den Frühlings- und Sommermonaten ein Kohlendioxidmaximum in 30 bis 50 cm Tiefe zu beobachten, welches mit bis zu 2,4 % Kohlendioxid deutlich über den Gehalten dieses Gases in anthropogen unbeeinflußten Böden liegt. Nach der Maisernte im September wurden die Pflanzenreste untergepflügt. Im Oktober übertrafen die Kohlendioxidwerte das Sommermaximum (Abb. 8.7).

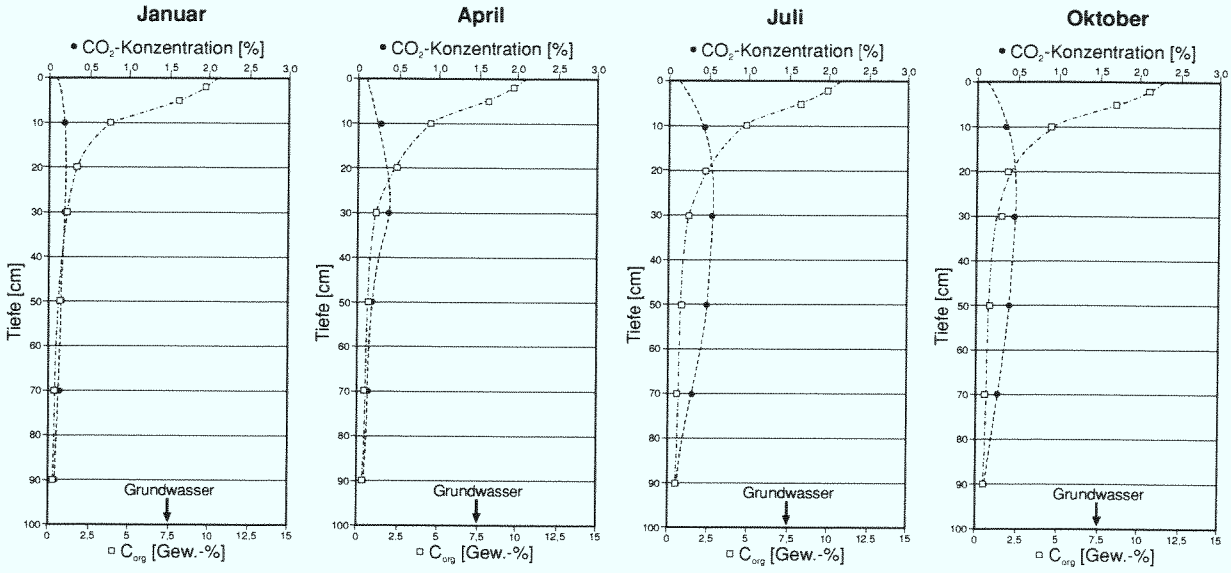


Abb. 8.5: Kohlendioxid-Profil im Bodengas und C_{org}-Gehalte in einem Podsol unter einer Wiese bei Haltern im zentralen Ruhrbecken. Position: R ^{25}80450, H ^{57}39500.

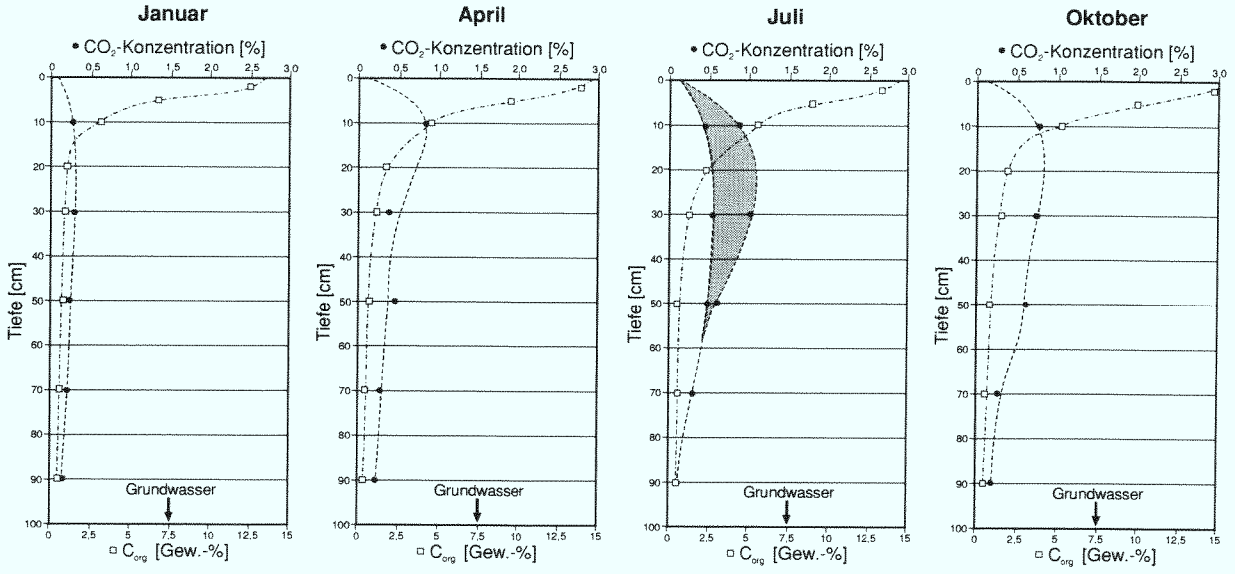


Abb. 8.6: Kohlendioxid-Profil im Bodengas und C_{org}-Gehalte in einem Pseudogley unter Laubwald, 600 m südwestlich des Rurrandsprunges, Forschungszentrum Jülich. Position: R ^{25}29040, H ^{56}41805.

Diese eigenen Daten lassen eine Reihe von Schlußfolgerungen zu. Jede positive Änderung der Kohlendioxidkonzentration im Bodengas geht von der biologisch aktiven, aeroben Bodenzone als Kohlendioxidquelle aus. Diese Zone reicht an den hier untersuchten Standorten bis in etwa 70 cm Tiefe. Konzentrationsänderungen erfolgen langsam innerhalb einiger Wochen durch diffusive Prozesse. Dabei treten unterhalb der biologisch aktiven Bodenzone nur selten Kohlendioxid-Konzentrationsgradienten auf. Mit abnehmenden Korngrößen in einem Boden ist die Kohlendioxid-Verteilung in einem Horizont zunehmend heterogener (vgl. Abb. 8.5 und 8.6).

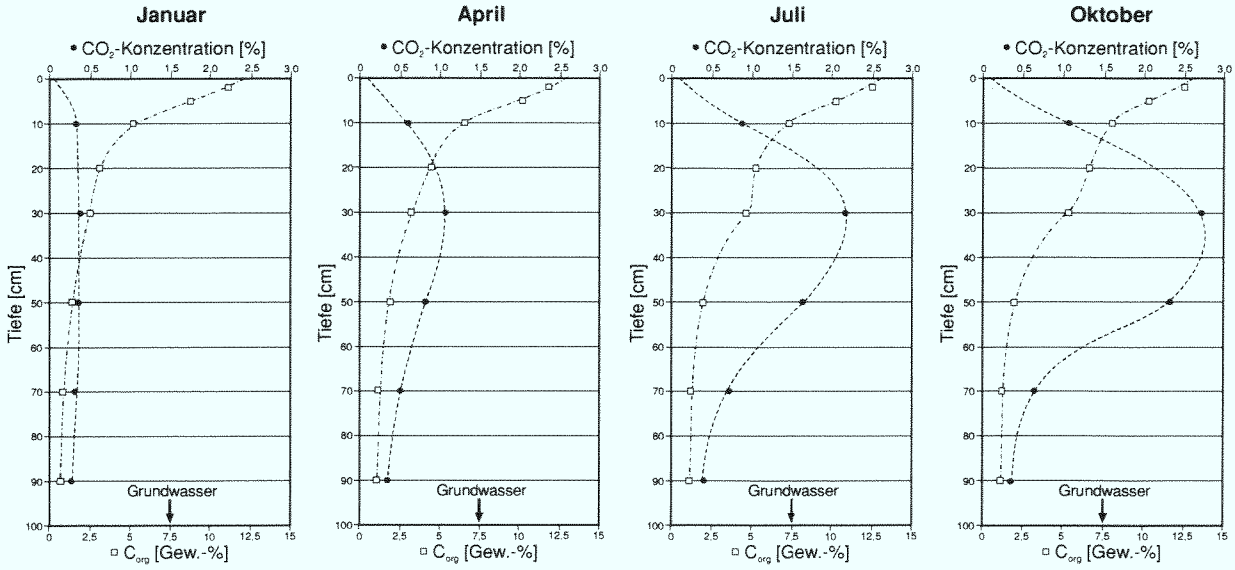


Abb. 8.7: Kohlendioxid-Profil im Bodengas und C_{org}-Gehalte in einer Podsol-Braunerde unter einem Maisacker, 160 m westlich des Krudenburg-Sprunges, Kirchhellen-Holthausen. R ^{25}61400, H ^{57}18130.

Im Frühjahr steigt die mikrobielle Aktivität in der Humusschicht. Von hier diffundiert Kohlendioxid in die Atmosphäre und in tiefere Bodenschichten. Im Sommer gewinnt das Konzentrationsmaximum an Breite und beginnt aufgrund ständiger Gasverluste an die Atmosphäre in Tiefen unterhalb 10 cm. Die Auffüllung des Bodengases mit Kohlendioxid erreicht in den warmen Sommermonaten ihr Maximum. Mit sinkender Temperatur und mikrobieller Aktivität im Spätherbst beginnt dieses Reservoir, sich in die Atmosphäre zu entleeren. Wird durch anthropogene Aktivitäten organisches Material in größere Tiefen verlagert, kann die Kohlendioxidproduktion jedoch auch noch im Oktober einen Umfang erreichen, der das sommerliche Ausmaß überschreitet (Abb. 8.7). Zum Winter erlahmt die mikrobielle Aktivität. Es kommt zu einer diffusiven Abgabe des Kohlendioxids an die Atmosphäre.

In den Untersuchungsgebieten stehen lokal Braun- und Steinkohlen zu Tage an. Sowohl bei der bio- als auch geochemischen Inkohlung wird Kohlendioxid freigesetzt (vgl. Kap. 4.2.1.2). Eine Untersuchung des Kohlendioxid-Bodengasprofils in Kohlen kann eventuell Hinweise dazu liefern.

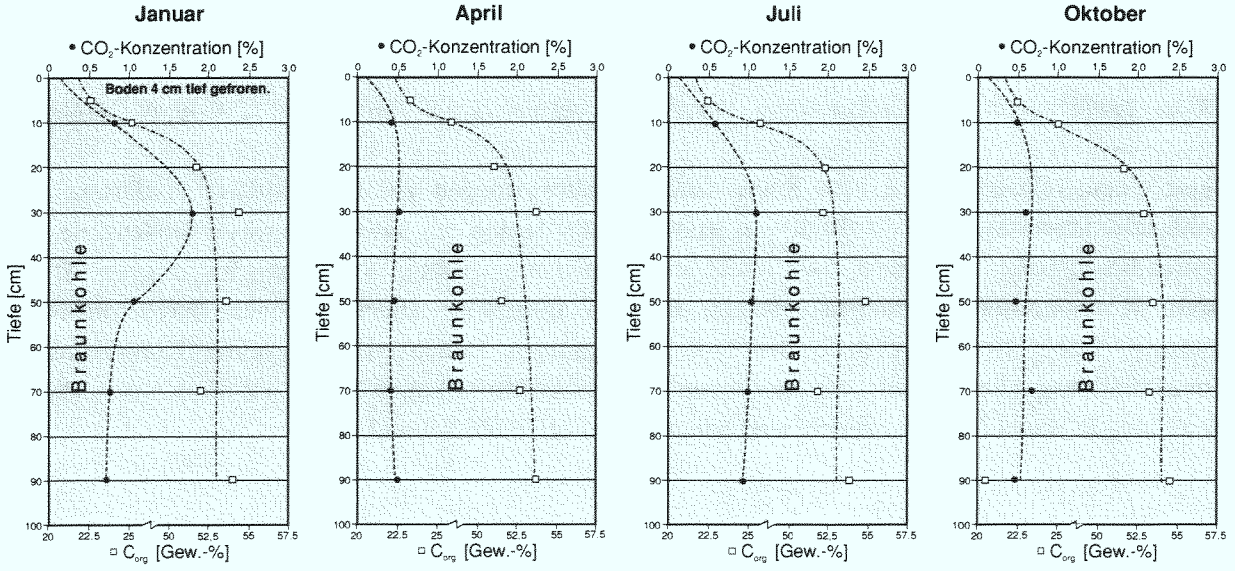


Abb. 8.8: Kohlendioxid-Profil im Bodengas und C_{org}-Gehalte in einem Braunkohleflöz (Oberflözgruppe), Tongrube Kreuzau. Position: R ^{25}34260, H ^{56}25130. Die C_{org}-Achse ist gebrochen.

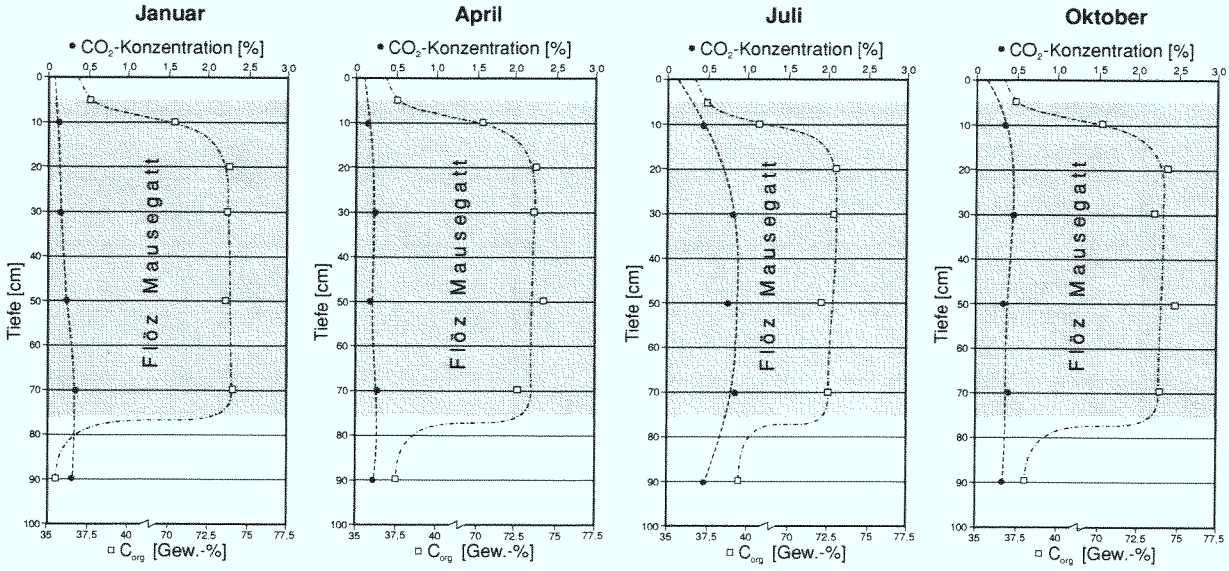


Abb. 8.9: Kohlendioxid-Profil im Bodengas und C_{org}-Gehalte in einem Steinkohleflöz (Flöz Mausegatt, Witten-Schichten), Muttental bei Witten. Position: R ^{25}91375, H ^{56}98500. C_{org}-Achse ist gebrochen.

In der Tongrube Kreuzau am Südrand der Niederrheinischen Bucht ist an der Geländeoberfläche ein bis zu 2,73 m mächtiges Braunkohleflöz mit einer Reife um 0,2 % VR_r aufgeschlossen, welches stratigraphisch in die Oberflözgruppe (Flöz Bergheim) zu stellen ist (HAGEMANN & PICKEL 1989). Der C_{org}-Gehalt liegt zwischen 50 und 55 % und ist oberflächennah durch mineralische Beimengungen reduziert (Abb. 8.8). Das 0,7 m messende Steinkohleflöz im Muttental zeigt in seinem Hangenden und Liegenden ähnliche Trends, bei durchschnittlichen C_{org}-Gehalten von 73 % (Abb. 8.9). Das Kohlendioxid-Konzentrationsprofil weist für die Braunkohle im Vergleich zur Steinkohle überwiegend höhere Werte auf. Dieses kann als Anzeichen einer stärkeren Kohlendioxidausgasung aus der Braunkohle relativ zur Steinkohle gewertet werden. Die Kohlendioxidmengen waren in beiden Kohlen im Sommer gegenüber den übrigen Jahreszeiten erhöht. Es ist ein Hinweis auf den Prozeß der temperaturabhängigen mikrobiellen Kohlendioxidbildung. Eine Besonderheit war im Januar 1998 in dem Braunkohleflöz zu messen. In einer Tiefe von 30 cm wurden drastisch erhöhte Kohlendioxidgehalte registriert, bei gleichzeitig gefrorenem Oberboden (Abb. 8.8). Dies ist ein Beleg für den auch im Winter anhaltenden diffusiven Transport von Kohlendioxid in die Atmosphäre, welcher durch den Bodenfrost kurzfristig vermindert wurde. Schließlich ist festzuhalten, daß das organische Material verschiedener Kohlen wie die Humusschicht in einem aeroben Boden der mikrobiellen Zersetzung unterliegt. Dieser Prozeß verliert mit zunehmender Reife der organischen Substanz an Intensität.

8.1.2.2 Kohlenstoffisotopie im Boden

Die stabilen Kohlenstoffisotopien des Kohlendioxids im Bodengas und die des organischen Materials liefern Hinweise auf die Herkunft des Gases und auf Fraktionierungseffekte bei der Zersetzung der organischen Substanz. Einige typische Bodenprofile sind hier dargestellt. So zeigt Abb. 8.10 Isotopiedaten für den in Abb. 8.5 vorgestellten Podsol und für einen Pseudogley, dessen Kohlendioxid-Führung bereits in Abb. 8.6 präsentiert wurde. Die Graphik 8.11 zeigt die $^{13}C/^{12}C$-Verhältnisse in den in Abb. 8.8 und 8.9 veranschaulichten Braun- und Steinkohlen.

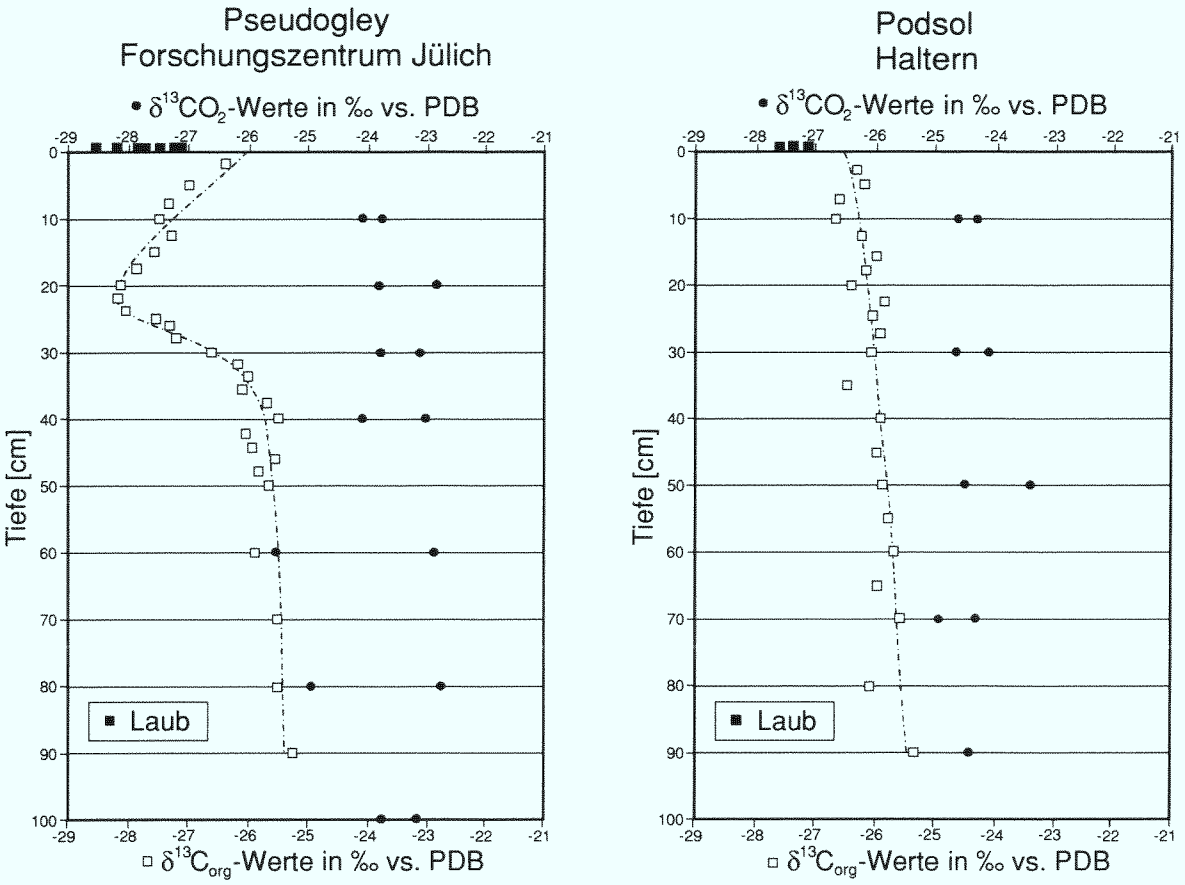


Abb. 8.10: Stabile Kohlenstoffisotopie des Kohlendioxids im Bodengas, des organischen Kohlenstoffs im Boden und des aufliegenden Laubes. Der Jahreszyklus der Kohlendioxidgehalte in beiden Bodengasprofilen ist in Abb. 8.5 und Abb. 8.6 dargestellt.

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen $\delta^{13}C$-Werte des organischen Materials belegen in den beiden in Abb. 8.10 dargestellten Bodenprofilen für den Humus eine gegenüber dem Quellmaterial Laub um 1 bis 2 ‰ schwerere Isotopie. Darunter erfolgt im Pseudogley eine deutliche Verarmung an ^{13}C bis in 20 cm Tiefe, der Obergrenze eines Staunässehorizontes. Die Feingliederung der Bodenhorizonte im Pseudogley ist SCHLESER et al. (1981) zu entnehmen. Unterhalb einer Tiefe von 20 cm dreht sich der Trend rasch um. Aus –28,3 ‰ in 20 cm Tiefe werden –26 ‰ in 30 cm Tiefe. In größeren Tiefen stabilisiert sich der $\delta^{13}C$-Wert des organischen Materials und läßt eine nur sehr schwache weitere Anreicherung an ^{13}C mit zunehmender Tiefe erkennen. In dem Podsol hingegen ist ein einheitlicher, linearer Tiefentrend zu beobachten. Von $\delta^{13}C$-Werten um –26,3 ‰ nahe der Bodenoberfläche steigt die Isotopie langsam auf –25,2 ‰ in 90 cm Tiefe an (Abb. 8.10). Die Isotopie des Kohlendioxid-Bodengases hingegen zeigt in beiden Profilen keinen Tiefentrend.

Verschiedene Prozesse haben Einfluß auf die stabile Kohlenstoff-Isotopie organischen Materials im Boden. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, mikrobielle Aktivität, thermodynamische und reaktionskinetische Effekte sowie Transportvorgänge sind hier wichtig (SCHLESER et al. 1981). Das Ausgangsmaterial, Laub, liefert organische Substanz mit einer Isotopie von –27 bis –28,5 ‰. Dies ist charakteristisch für C3-Pflanzen (vgl. Abb. 4.7). Mikrobielle Degradation führt dann sehr rasch zu einer Anreicherung von ^{13}C im Humus. DENIRO & EPSTEIN (1977) konnten zeigen, daß etwa die Abbautätigkeit des Bakteriums *Escherichia coli* ^{12}C im abgegebenen Kohlendioxid anreichert und im verbliebenen organischen Substrat abreichert. Ebenso wird durch Transportvorgänge wie Lösung/Fällung und Adsorption/Desorption das Isotop ^{13}C in an einem Ort zurückbleibendem

organischen Material angereichert (vgl. Kap. 4.3.4.2). Das Isotopieprofil organischen Materials in einem Podsol (Abb. 8.10) ist folglich sowohl durch mikrobielle Degradation als auch durch Transportvorgänge zu erklären. Ob ein einzelner Prozeß oder derer viele letztlich zu dem beobachteten Trend beigetragen haben, ist nicht festzustellen.

Das Profil der Isotopie organischen Materials in einem Pseudogley gestaltet sich vielfältiger. Unterhalb einer Tiefe von 40 cm ist eine Anreicherung von ^{13}C mit der Tiefe zu konstatieren, wie bereits für den Podsol beschrieben. Auch für den Pseudogley kann diese Fraktionierung sowohl durch Transportprozesse als auch durch bakterielle Degradation erklärt werden. In den oberen 40 cm des Pseudogleys zeigt sich eine Sonderentwicklung. Hier fällt der Ort des geringsten ^{13}C-Gehaltes mit der Obergrenze eines Staunässehorizontes in 20 cm Tiefe zusammen. Dies legt die Vermutung nahe, daß das anomale Isotopiemuster im Pseudogley alleinig auf Fraktionierungen im Zuge von Transportprozessen zurückzuführen ist. Ein Stau versickernden Wassers in 20 cm Tiefe kann dort eine Anreicherung transportierter ^{12}C-reicher Organika bewirken. Unklar ist allerdings, warum im Tiefenbereich von 20 bis 40 cm der Isotopietrend eine so rasche Umkehrung erfährt. Sie ließe sich mit einer in dieser Tiefe erhöhten Fluiddurchlässigkeit erklären, welche den Transport von Organika beschleunigen könnte. Die Permeabilität des Bodens verringert sich jedoch in dieser Tiefe, zu messen an einem steigenden Anteil der feinkörnigen Fraktion (Silt). Auch finden sich keine Hinweise auf eine erhöhte mikrobielle Aktivität in diesem Bereich, etwa in Form erhöhter Kohlendioxidkonzentrationen.

Das Kohlendioxid zeigt in beiden Bodengasprofilen (Abb. 8.10) keinen Tiefentrend. Der Grund ist in dem diffusiven Gastransport zu sehen, welcher innerhalb eines Jahres das Kohlendioxid aus dem Boden in die Atmosphäre entläßt. So können sich langfristig aufbauende Isotopietrends im Kohlendioxid nicht abzeichnen. Die gemessene Anreicherung des Isotops ^{13}C im Kohlendioxid um +2 bis +4 ‰ gegenüber der organischen Bodensubstanz kann eine Vielzahl von Gründen haben. Daher ist die Kohlenstoffisotopie des Kohlendioxids nicht eindeutig zu begründen. Vermutet man Fraktionierungen aufgrund mikrobiellen Abbaus, so können diese Isotopieeffekte ein wechselndes Vorzeichen haben. Die Bildung von Fetten und Lignin läßt das Produkt um etwa –2 ‰ an ^{13}C verarmen, während die Herstellung von Zuckern und Zellulose zu einer Anreicherung von bis zu +2 ‰, die Genese von Stärke oder Chitin in den Pilzen zu einer Anreicherung von +4 ‰ in den Produkten führt (SCHMIDT & GLEIXNER 1998). Das folgende Modell ist ein möglicher Erklärungsweg für die gemessene Isotopie des Kohlendioxids: Nach dem Laubfall wird ^{13}C-verarmtes Kohlendioxid aus dem Laub freigesetzt. Nachdem die durchschnittliche Isotopie des organischen Materials um 1 bis 2 ‰ ^{13}C-reicher als die Ausgangssubstanz ist, werden pflanzliche Stärke und Zellulose zersetzt, sowie Chitin aus verrottenden Pilzkörpern. Das emittierte Kohlendioxid ist um bis zu +4 ‰ ^{13}C-reicher als das verbliebene organische Material, diffundiert auch in tiefere Bodenhorizonte und nivelliert dort die Kohlendioxidisotopie. Das Ausmaß dieser Fraktionierung variiert mit der Arten- und Individuenvielzahl beteiligter Mikroorganismen und mit dem Umfang einzelner Zersetzungsprozesse.

Es bleibt festzuhalten, daß die stabile Kohlenstoffisotopie der organischen Bodensubstanz für die Rekonstruktion von Degradations- und Transportprozessen im Boden aussagekräftiger ist als die Isotopie des Kohlendioxids.

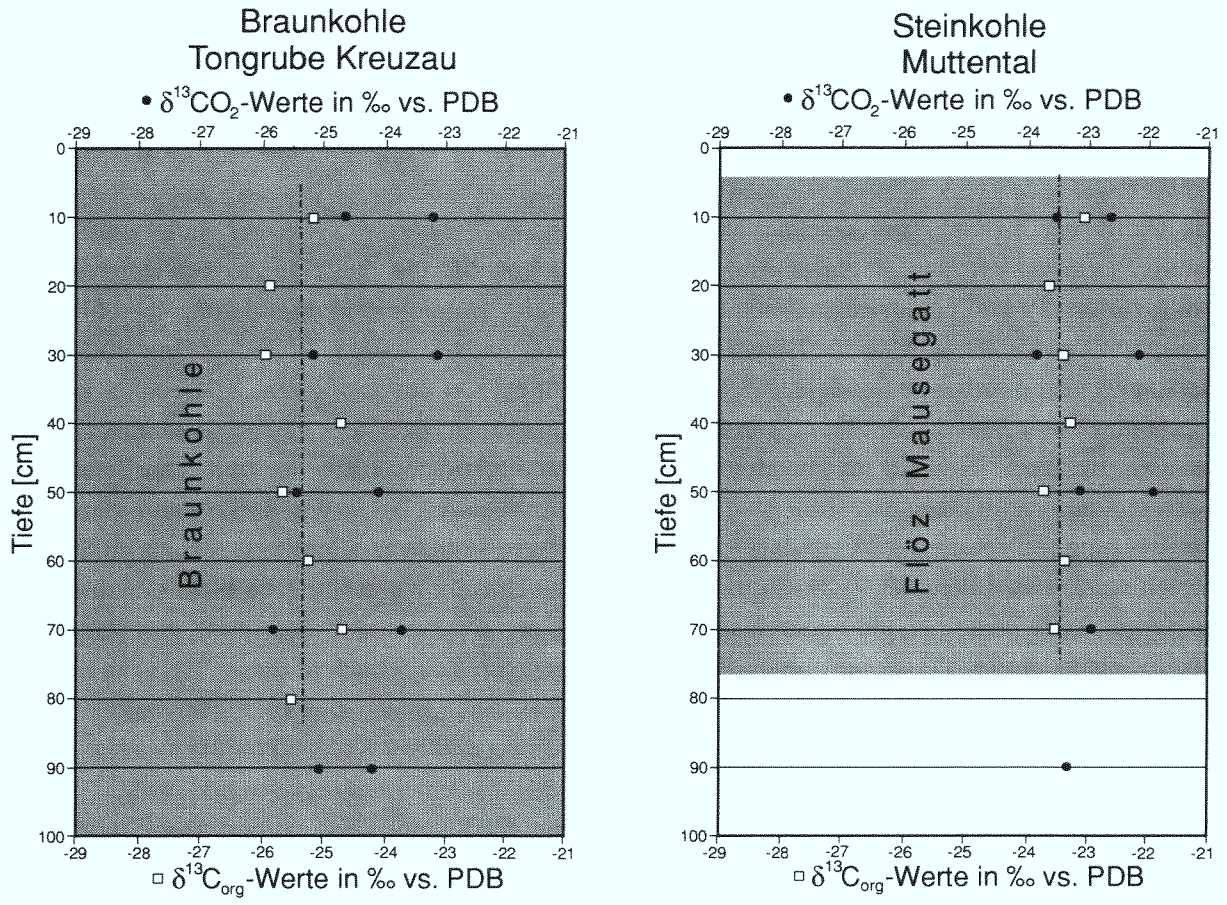


Abb. 8.11: Stabile Kohlenstoffisotopie des Kohlendioxids im Bodengas und des organischen Kohlenstoffs im anstehenden Kohleflöz. Der Jahreszyklus der Kohlendioxidgehalte in beiden Bodengasprofilen ist in Abb. 8.8 und Abb. 8.9 gezeigt.

Auch für die Kohleprofile ist das Fehlen jeglichen Tiefentrends in der Kohlenstoffisotopie typisch (Abb. 8.11). Das Kohlendioxid zeigt aufgrund seiner raschen Abgabe an die Atmosphäre innerhalb eines Jahres keinen Isotopietrend. Dieses Resultat stimmt mit dem aus Abb. 8.10 überein.

Sowohl in der Braunkohle als auch der Steinkohle läßt sich eine mikrobielle Degradation indirekt über saisonal schwankende Kohlendioxidgehalte nachweisen (Abb. 8.8 und 8.9). Da das leichte Isotop ^{12}C präferentiell umgesetzt wird (DENIRO & EPSTEIN 1977), ist eine meßbare Fraktionierung zu erwarten. Sie bleibt jedoch aus. Dieses ist mit dem geringen Anteil des umgesetzten Kohlenstoffs im Verhältnis zur Gesamtmasse organischen Kohlenstoffs in den Kohlen zu erklären.

Die Kohlenstoffisotopie organischen Materials in mineralischen Böden (Abb. 8.10) und anstehenden Kohlen (Abb. 8.11) unterscheidet sich. Während sie in den Böden kleiner als –25,2 ‰ ist, kann sie in der Braunkohle bis auf –24,5 ‰ und in der Steinkohle bis auf –23 ‰ steigen. Dies legt offen, daß die Kombination bakterieller Degradation und thermogener Gasbildung in geologischen Zeiträumen zu einer ^{13}C-Anreicherung in der organischen Restsubstanz führt, wie es SCHWARZKOPF & SCHOELL (1985) für Vitrinite in Steinkohlen und BOUDOU et al. (1984) für die gesamte Inkohlungsreihe gezeigt haben.

8.1.3 Methankonsum im Boden

Waren bei der Analyse von Kohlendioxid im Boden gegenüber der Atmosphäre deutlich erhöhte Konzentrationen festzustellen, so wurde in aeroben Böden ohne bakterielle oder thermogene Methanquelle eine Abnahme der Methankonzentration mit der Tiefe registriert. Wie BORN et al. (1990) und KOSCHORRECK & CONRAD (1993) zeigen, sinkt das Methan-Mischungsverhältnis von etwa 1,7 vpm an der Bodenoberfläche auf 0 bis 0,5 vpm in 60 cm Tiefe. Bereits KASERER (1906) und SÖHNGEN (1906) können nachweisen, daß die Ursache für diese Konzentrationsabnahme der oxidative Umsatz durch methankonsumierende (methanotrophe) Bakterien ist.

8.1.3.1 Modellierung der Methankonsum-Verteilung

Voraussetzungen

Wie WHALEN & REEBURGH (1990) und WHALEN et al. (1990) nachweisen, steigt die bakterielle Konsumaktivität in Böden mit dem Angebot an Methan. Ebenso ist der Methankonsum in Bakterienkulturen im Labor höher als in dem porösen Medium Boden (MEGRAW & KNOWLES 1987, KING 1993). Diese Beobachtungen legen nahe, daß der natürliche bakterielle Methankonsum im Boden diffusionslimitiert ist. Die Abnahme der Methankonzentration mit der Tiefe erfolgt nicht linear, sondern angenähert exponentiell (Abb. 8.12). Folglich sind methanotrophe Bakterien über ein größeres Tiefenintervall verteilt. STRIEGL (1993) entwickelt ein Modell zur Rekonstruktion der Methankonsumverteilung in einem Boden, welches qualitative Aussagen zur räumlichen Distribution methanotropher Bakterien im Boden zuläßt, ohne daß mikrobiologische Methoden zum Einsatz kommen.

Folgende Randbedingungen gewährleisten die Gültigkeit des Modells:

- Der Transport von Methan aus der Atmosphäre in den Boden erfolgt diffusiv.
- Die Diffusion erfolgt quasi-eindimensional und ist stationär, d. h. zeitunabhängig und nur von Konzentrationsänderungen entlang der Vertikalrichtung bestimmt.
- Die Diffusionsgeschwindigkeit zu einem Zeitpunkt ist entlang eines Tiefenprofils konstant, und Temperaturschwankungen entlang dieses Profils haben einen vernachlässigbaren Effekt auf die Eigenbewegung der Teilchen.
- Der Prozeß der Diffusion läuft ohne einen Netto-Verlust oder -Gewinn an Masse ab.
- Der bakterielle Methankonsum ist diffusionslimitiert.
- Die Aktivität der Bakterien zu einem Zeitpunkt ist über die gesamte betrachtete Tiefe stabil. Geringe Temperaturschwankungen von 2 - 3 °C entlang eines Bodenprofils sind nicht relevant.
- Die bakterielle Konsumtätigkeit erfolgt ganztägig, so daß zu jeder Zeit die Methankonzentration in einer Tiefe nicht nur eine Funktion der Diffusion, sondern auch der momentanen bakteriellen Aktivität ist.

Zur Berechnung der Verteilung methankonsumierender Bakterien im Boden ist es erforderlich, den Diffusionskoeffizienten von Methan in Luft unter Standardbedingungen zu kennen, die lokalen Druck- und Temperaturbedingungen, das Profil der gaserfüllten Porosität eines Bodens, sowie die Methankonzentrationen an der Bodenoberfläche und in der geringsten Tiefe konstanter Methan-Mischungsverhältnisse. Auf der Grundlage dieser Daten kann die Berechnung erfolgen.

Berechnung

Bei stationärer Diffusion ist nach FICK (1855) in Anlehnung an den Wärmefluß die Transportmenge Q in einem Zeitabschnitt proportional dem Konzentrationsgefälle dC entlang des Diffusionsweges dl:

$$Q = -D_A \cdot \frac{dC}{dl} \qquad \text{Gleichung 8.1}$$

In den Proportionalitätsfaktor D_A, den Diffusionskoeffizienten, gehen die Einflüsse aus Druck, Temperatur und Transportmedium ein. Er hat die Dimension einer Fläche pro Zeit. Für die Diffusion von Methan in Luft liegt der Diffusionskoeffizient D_{STP} unter Standardbedingungen (0°C; 1013,25 hPa Gesamtdruck) bei 1,69 m²/d (KATZ et al. 1959). Der Diffusionskoeffizient D_A der Komponente A ergibt sich nach BIRD et al. (1960) für niedrige Drücke aus D_{STP} mit der Beziehung:

$$D_A = D_{STP} \cdot \frac{1013{,}25hPa}{P_{[hPa]}} \cdot \left(\frac{T_{[K]}}{273{,}15K} \right)^{1{,}823} \qquad \text{Gleichung 8.2}$$

Aus dieser Gleichung ist zu entnehmen, daß sich der Diffusionskoeffizient mit steigendem Gesamtdruck und fallender Temperatur verringert. Gegenüber der Diffusion in Luft ist die Diffusion im Boden reduziert durch die Bodenmatrix. Statistisch gesehen hemmt die Kollision der Gasteilchen mit den Bodenbestandteilen ihre zeitabhängige Fortbewegung von einem momentanen Aufenthaltsort. Einfluß auf die Gasdiffusion in porösen Medien haben neben Druck und Temperatur gaserfüllte Hohlräume mit ihrer Form, Größe und Verbindung. Daher ist das erste FICK'sche Gesetz für poröse Medien zu modifizieren in der Form:

$$Q = -D_A \cdot \Phi_G \cdot \tau \cdot \frac{dC_A}{dl}. \qquad \text{Gleichung 8.3}$$

Q ist der Massenfluß in mg/(m²*d), D_A der Diffusionskoeffizient der Gaskomponente A unter Versuchsdruck und -temperatur in m²/d, Φ_G der Anteil des gasgefüllten am Gesamtporenraum, τ die Tortuosität als Maß für die Verlängerung des Diffusionsweges in porösen Medien und dC_A / dl die Änderung der Konzentration der Komponente A entlang einer Strecke l. Schließt man die Diffusion beeinflussende Parameter poröser Medien in die Beschreibung des Diffusionskoeffizienten ein, so resultiert der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} mit:

$$D_{eff} = D_A \cdot \Phi_G \cdot \tau \qquad \text{Gleichung 8.4}$$

und das modifizierte FICK'sche Gesetz aus Gleichung 8.3 ergibt sich zu:

$$Q = -D_{eff} \cdot \frac{dC_A}{dl} \qquad \text{Gleichung 8.5}$$

Die gaserfüllte Porosität Φ_G ist der nicht von Feststoffen und Flüssigkeiten erfüllte Teil des Bodens. Sie errechnet sich aus der Differenz von Gesamtporosität Φ und volumetrischem Wasseranteil Φ_W des Bodens:

$$\Phi_G = \Phi - \Phi_W \qquad \text{Gleichung 8.6}$$

Hierbei wird die Gesamtporosität bestimmt gemäß Gleichung 5.20 und der volumetrische Wasseranteil mit Hilfe der Wasserdichte nach DIN 18121 (1976).

Die Tortuosität τ ist ein Maß für den Widerstand, den ein poröses Medium einem Stofftransport entgegensetzt. Beschreibt man die Transportbahnen in diesem Medium idealisiert als parallele Kapillare konstanten Durchmessers, so definiert sich τ als Quadrat des Quotienten aus der kürzesten

Strecke l zwischen zwei Punkten und der tatsächlich vom diffundierenden Teilchen zurückgelegten Strecke l_{real} zwischen diesen beiden Punkten:

$$\tau = \left(\frac{l}{l_{real}} \right)^2 \qquad \text{Gleichung 8.7}$$

Da l_{real} nicht zu messen ist, muß τ auf anderem Wege bestimmt werden. Die Tortuosität variiert mit bodenphysikalischen Parametern wie der Korngröße, der Sortierung und dem Korngefüge, sowie dem Wassergehalt. Daher läßt sich τ nach LAI et al. (1976) beschreiben als Funktion eines diese Größen berücksichtigenden Wertes, der gaserfüllten Porosität Φ_G:

$$\tau = \Phi_G^{\frac{1}{3}} \qquad \text{Gleichung 8.8}$$

In ungesättigten Böden fällt die Methankonzentration in den oberen fünfzig Zentimetern sehr stark ab, um sich dann deutlich verlangsamt auf eine Minimumkonzentration in der Tiefe zu reduzieren (Abb. 8.12). Dieses belegt einen Methankonsum über ein Tiefenintervall von mindestens 50 cm im Boden. Um hier die Methandiffusion und den Konsum in einigen Tiefenintervallen getrennt voneinander zu betrachten, ist für jeden Tiefenabschnitt die Diffusionsgleichung mit einem Ansatz der Massenerhaltung für jeden Tiefenabschnitt zu kombinieren. Unter der vereinfachenden Annahme, daß Φ_G und τ konstant über die Tiefe sind und daß der Methankonsum mit einer Konstanten k erster Ordnung beschrieben werden kann, ist nach BIRD et al. (1960) eine Bestimmung von Diffusion und Konsum möglich nach der Gleichung:

$$-D_{CH_4} \cdot \Phi_G \cdot \tau \cdot \frac{d^2 C_A}{dl^2} + kC_A = 0 \qquad \text{Gleichung 8.9}$$

Löst man diese Gleichung analytisch, ergibt sich nach STRIEGL (1993) die modellierte Methankonzentration $C_{Modell,i}$ für die Tiefe l_i in der Form:

$$C_{Modell,i} = \left[a \cdot \left(C_{CH_4,0} - C_{CH_4,n} \right) \right] + C_{CH_4,n} \qquad \text{Gleichung 8.10}$$

Hier ist $C_{CH_4,0}$ die Methankonzentration an der Erdoberfläche und $C_{CH_4,n}$ die konstante Methankonzentration in der Tiefe l_n. Dies ist die maximale Reichweite von Konsum und Diffusion, d. h. ab der Tiefe l_n ändert sich die Methankonzentration nicht mehr. Der Faktor a in Gleichung 8.10 faßt alle Tiefeneinflüsse zusammen. Er setzt die Methankonzentration an einem Punkt ins Verhältnis dieser Tiefe l_i zur Endtiefe l_n, sowie zu den diffusionsrelevanten Parametern D_{CH_4}, Φ_G und τ:

$$a = \frac{\cosh b \left[1 - \left(l_i / l_n \right) \right]}{\cosh b} \qquad \text{Gleichung 8.11}$$

$$\text{mit } b = \left[k \cdot l_n^2 / \left(\Phi_G \cdot \tau \cdot D_{CH_4} \right) \right]^{0,5}. \qquad \text{Gleichung 8.12}$$

Der Methanfluß Q von der Bodenoberfläche l_0 oder einer beliebigen Tiefe l_i bis zur Endtiefe l_n kann dann nach STRIEGL (1993) berechnet werden in der Form:

$$Q = \frac{\left[D_{CH_4} \cdot \Phi_G \cdot \tau \cdot \left(C_{CH_4,i} - C_{CH_4,n} \right) \right]}{l_n} \cdot b \cdot \tanh b \qquad \text{Gleichung 8.13}$$

Von CRANK (1975) wurde eine gegenüber Gleichung 8.13 vereinfachte Berechnung gewählt, die von einer nur durch Bodenparameter modifizierten linearen Konzentrationsabnahme mit der Tiefe ausgeht:

$$Q = \frac{\left[D_{CH_4} \cdot \Phi_G \cdot \tau \cdot \left(C_{CH_4,i} - C_{CH_4,n} \right) \right]}{l_n} \qquad \text{Gleichung 8.14}$$

Die in der Tiefe l_i modellierte Konzentration ergibt sich dann aus:

$$C_{Modell,i} = \left[x \cdot \left(C_{CH_4,0} - C_{CH_4,n}\right)\right] + C_{CH_4,n} \qquad \text{Gleichung 8.15}$$

mit $x = 1 - \left(l_i / l_n\right)$ Gleichung 8.16

Das CRANK'sche Modell würde zutreffende Ergebnisse bei einer vertikalen Begrenzung methankonsumierender Bodenbakterien auf eine dünne horizontale Schicht liefern. Diese Bakterien sind jedoch über ein größeres Tiefenspektrum verteilt. Deshalb liefert der Ansatz von STRIEGL (1993) hier präzisere Ergebnisse, wie Abb. 8.12 zeigt.

Unter der Voraussetzung eines rein vertikalen Gastransportes ist der Methankonsum innerhalb eines Tiefenintervalls die Differenz aus Methanzustrom in diesen und Abfluß aus diesem Tiefenabschnitt. Der Methanzustrom in dieses Intervall m ist gleich dem Methanfluß durch das vorhergehende Intervall $m-1$. Damit ergibt sich der Methankonsum in einem Tiefenintervall m aus der Differenz zwischen dem Methanfluß Q_{m-1} des Intervalls $m-1$ und dem Methanfluß Q_m durch das Intervall m.

8.1.3.2 Ergebnisse der Methankonsumverteilung

Die Methankonsum-Verteilung wurde für unterschiedliche Bodentypen nach dem Ansatz von STRIEGL (1993) modelliert. Dabei ergaben sich charakteristische Unterschiede, welche Differenzen in der Tiefenverteilung methanotropher Bakterien vermuten lassen. Beispielhaft werden hier drei Bodenprofile aufgeführt. Die Ergebnisse an einem Pseudogley werden graphisch (Abb. 8.12) und tabellarisch (Tab. 8.1) im Detail erläutert. Für einen Podsol (Tab. 8.2) und eine Parabraunerde (Tab. 8.3) werden die Modellierungsergebnisse in Tabellenform aufgelistet.

Die Zuverlässigkeit der Modellierung nach STRIEGL (1993) belegt Abb. 8.12. Hier sind die in einem Pseudogley gemessene, tiefenabhängige Methankonzentration, sowie die nach den Modellen von CRANK (1975) und STRIEGL (1993) zu erwartenden Konzentrationsprofile dargestellt. Die in diesem Boden ermittelten Gesamt- und Gasporositäten sind ebenfalls in Abb. 8.12 aufgeführt. Diese Darstellung zeigt augenfällig die gute Übereinstimmung des STRIEGL-Modells mit den gemessenen Konzentrationen, während das CRANK'sche Modell hier keine zutreffende Prognose liefert. Es ist also von einer breiten vertikalen Verteilung der methankonsumierenden Bakterien auszugehen. Die Quantifizierung dieser Konsumtätigkeit für einzelne Horizonte ist in Abb. 8.12 gezeigt. Die Tab. 8.1 stellt die Simulationsergebnisse im einzelnen dar. Nach STRIEGL (1993) ist an diesem Standort ein Methankonsum von 1,469 mg/(m²*d) zu erwarten. Mit Hilfe eines Einschlußkammerversuches wurde an der Bodenoberfläche dieses Pseudogleys eine Methankonsumrate von 1,45 mg/(m²*d) gemessen (Abb. 8.19). Dies ist eine gute Übereinstimmung und Bestätigung des STRIEGL-Modells.

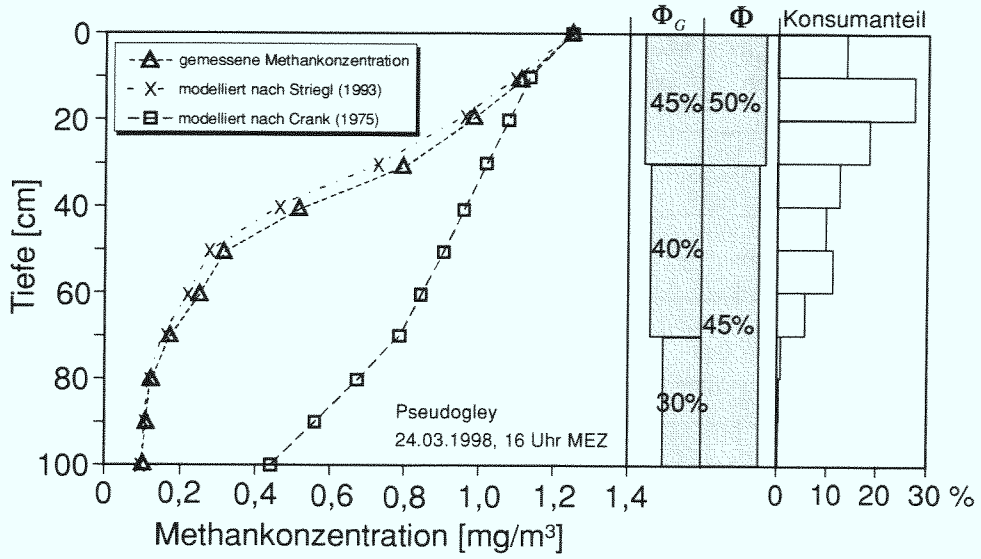


Abb. 8.12: Darstellung der gemessenen und modellierten Methankonzentrationen im Bodengas, der Gesamtporositäten Φ und des gaserfüllten Bodenvolumens Φ_G. Daneben ist der Anteil von 10 cm-Tiefenintervallen am gesamten Methankonsum eingezeichnet. Die Daten stammen von einem Pseudogley am Forschungszentrum Jülich.

Tiefe [m]	gemessene Methankon-zentration [mg/m³]	simulierte Methankon-zentration [mg/m³]	Methanfluß [mg/m²*d)]	vermutlicher Methan-konsum [mg/(m²*d)]	Konsum-Anteil [%]
0,0	1,250	1,250	1,469	0,000	0
0,1	1,107	1,098	1,265	0,204	13,9
0,2	0,952	0,943	0,864	0,401	27,3
0,3	0,801	0,749	0,593	0,271	18,4
0,4	0,461	0,430	0,410	0,183	12,5
0,5	0,289	0,236	0,267	0,143	9,8
0,6	0,216	0,205	0,105	0,162	11,1
0,7	0,171	0,132	0,023	0,082	5,6
0,8	0,121	0,119	0,011	0,012	0,8
0,9	0,114	0,111	0,005	0,006	0,4
1,0	0,100	0,107	0,003	0,002	0,1
1,5	0,109	0,107	0,001	0,002	0,1

Tab. 8.1: Gemessene und nach STRIEGL (1993) simulierte Methankonzentration, berechneter Methanfluß und Methankonsum für einzelne Tiefenintervalle eines Pseudogleys am Forschungszentrum Jülich.

In einem Podsol bei Haltern (Tab. 8.2) sind tiefenabhängig 30 bis 45 % des Volumens gaserfüllt. Dieses ermöglicht einen schnellen diffusiven Gastransport und läßt die Methankonzentration auf etwa 0,1 mg/m³ in 1,5 m Tiefe absinken (Tab. 8.2). Der modellierte Methankonsum von 1,926 mg/(m²*d) korreliert gut mit dem in einem Einschlußkammerversuch gemessenen Konsum von 1,83 mg/(m²*d). 85 % des Methankonsums erfolgen im Tiefenintervall 0 bis 50 cm.

Tiefe [m]	gemessene Methankonzentration [mg/m³]	simulierte Methankonzentration [mg/m³]	Methanfluß [mg/m²*d)]	vermutlicher Methankonsum [mg/(m²*d)]	Konsum-Anteil [%]
0,0	1,251	1,250	1,926	0	0
0,1	0,967	1,190	1,452	0,474	24,6
0,2	0,86	0,879	1,177	0,275	14,3
0,3	0,711	0,624	0,866	0,311	16,1
0,4	0,489	0,380	0,551	0,315	16,4
0,5	0,302	0,277	0,270	0,281	14,6
0,6	0,232	0,222	0,176	0,094	4,9
0,7	0,200	0,175	0,128	0,048	2,5
0,8	0,164	0,151	0,082	0,046	2,4
0,9	0,138	0,134	0,049	0,033	1,7
1,0	0,122	0,123	0,028	0,021	1,1
1,5	0,0989	0,107	0	0,028	1,4

Tab. 8.2: Gemessene und nach STRIEGL (1993) simulierte Methankonzentration, berechneter Methanfluß und Methankonsum für einzelne Tiefenintervalle eines Podsols in Haltern, Ruhrbecken.

Das Bodenprofil einer Parabraunerde (Tab. 8.3) zeigt ein geringes gaserfülltes Bodenvolumen (20 bis 30 %), welches den diffusiven Transport und den Methankonsum im Boden stärker hemmt als in den beiden anderen Bodenprofilen. Eine vergleichsweise hohe Methankonzentration von etwa 0,6 mg/m³ in 1 bis 1,5 m Tiefe und ein geringer modellierter Methankonsum von 0,793 mg/(m²*d) sind die Folge. In einem Einschlußkammerversuch wurde ein Konsum von 0,76 mg/(m²*d) gemessen. 76,2 % des Methankonsums erfolgen im Tiefenintervall 0 bis 40 cm.

Tiefe [m]	gemessene Methankonzentration [mg/m³]	simulierte Methankonzentration [mg/m³]	Methanfluß [mg/m²*d)]	vermutlicher Methankonsum [mg/(m²*d)]	Konsum-Anteil [%]
0,0	1,246	1,250	0,793	0	0
0,1	1,076	1,190	0,584	0,209	29,4
0,2	0,967	1,133	0,433	0,151	21,2
0,3	0,958	0,990	0,386	0,047	6,6
0,4	0,845	0,730	0,251	0,135	19,0
0,5	0,813	0,700	0,205	0,046	6,5
0,6	0,758	0,713	0,152	0,053	7,5
0,7	0,702	0,757	0,098	0,054	7,6
0,8	0,663	0,698	0,094	0,004	0,6
0,9	0,621	0,693	0,090	0,004	0,6
1,0	0,601	0,687	0,084	0,006	0,8
1,5	0,589	0,685	0,082	0,002	0,2

Tab. 8.3: Gemessene und nach STRIEGL (1993) simulierte Methankonzentration, berechneter Methanfluß und Methankonsum für einzelne Tiefenintervalle einer Parabraunerde auf dem Jackerather Horst (Niederrhein).

Die nach dem Modell von STRIEGL (1993) berechneten Methankonsumraten stimmen zu mindestens 95 % mit den in Einschlußkammerversuchen ermittelten Werten überein. Ebenso vollzieht dieses Modell die Methankonzentrationen im Bodengas nach. Daher hat die modellierte Methankonsum-Verteilung eine gewisse Aussagekraft. Es kommt in Böden höherer Gassättigung (z. B. einem Podsol) zu höheren Methankonsumraten als in Böden geringerer gaserfüllter Porosität (z. B. einer Parabraunerde), weil sich der Methankonsum über ein größeres Tiefenintervall erstreckt und die Diffusion eine größere Gasmasse transportieren kann. Die Möglichkeiten eines höheren Methankonsums durch eine gesteigerte bakterielle Aktivität oder eine höhere Populationsdichte von Bakterien werden in dem Modell von STRIEGL (1993) jedoch nicht betrachtet. Daher kann die tatsächliche Tiefenverteilung methanotropher Bakterien von nach STRIEGL (1993) modellierten Ergebnissen abweichen.

Am Ende des Kap. 8.1 bleibt festzuhalten, daß Emissionen kohlebürtiger Gase aus dem Untergrund von einem aeroben Boden nur geringfügig modifiziert, nicht aber verhindert werden können (Kap. 8.1.1). Das Kohlendioxid im Bodengas stammt aus mikrobiellen Zersetzungsprozessen der organischen Bodensubstanz. Eine Methanbildung aus diesen Organika, welche isotopisch in Konkurrenz zur Kohlendioxidgenese stehen und Fraktionierungen zwischen beiden Gasen nach sich ziehen würde, ist im aeroben Boden nicht zu beobachten (Kap. 8.1.2, 8.1.3). Folglich beeinflussen sich die Prozesse der Emission von bakteriellem Kohlendioxid aus Böden und des Methanaustausches zwischen Pedo- und Atmosphäre nicht.

8.2 Mathematische Aufbereitung der Einschlußkammerversuche

Zur Bestimmung des Gasaustausches zwischen Litho- und Atmosphäre wurden zahlreiche Einschlußkammerversuche in der Niederrheinischen Bucht (NRB) und dem Ruhrbecken (RB) durchgeführt. Die Beprobungstechnik wurde in Kap. 5.2.3 vorgestellt, die Gasanalytik in Kap. 5.2.4. Hier wird die mathematische Auswertung dieser Versuche behandelt. Ihre Ergebnisse werden in Kap. 8.3 aufgeführt, in Kap. 8.4 diskutiert und in Kap. 8.5 bilanziert.

8.2.1 Bestimmung von Gasaustauschraten

8.2.1.1 Gasemission

Generell ergibt sich eine lineare Gasaustauschrate Q in einem Einschlußkammerversuch aus der Änderung der Masse eines Gases dm in der Kammer über einen Zeitraum dt, bezogen auf die Größe der Austauschfläche, die Grundfläche A_{ESK} der Einschlußkammer:

$$Q = \frac{1}{A_{ESK}} \cdot \frac{dm}{dt} \qquad \text{Gleichung 8.17}$$

Die Änderung der Masse spiegelt sich in der Änderung der Konzentration eines Gases zwischen zwei Zeitpunkten wider. Mit der Kenntnis des Einschlußkammervolumens V_{ESK} ist die Austauschrate Q gegeben als:

$$Q = \frac{V_{ESK}}{A_{ESK}} \cdot \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = h_{ESK} \cdot \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \qquad \text{Gleichung 8.18}$$

Die Größen c_1 und c_2 sind Gaskonzentrationen zu den Versuchszeitpunkten t_1 und t_2. Die Variable h_{ESK} ist die Innenhöhe der Einschlußkammer. Diese Gleichung gilt für lineare Gasaustauschraten, welche im Rahmen dieser Arbeit nur bei der Emission von Gasen auftraten.

Zur Berechnung der Ausgasungsraten wurde eine Regressionsgerade über die Meßwerte gelegt. Die Steigung dieser Geraden dc/dt entsprach der Ausgasungsrate. Im Falle einer Methanemission wies das Isotopiesignal dieser Ausgasung die Herkunft des Methans aus. Thermogenes und bakterielles Methan unterscheiden sich grundlegend in ihrer Isotopie (Abb. 4.2, SCHOELL 1980, 1983, WHITICAR et al. 1986). Die Abb. 8.13a zeigt das Beispiel einer bakteriellen Methanemission, Abb. 8.13b das Beispiel einer Ausgasung thermogenen Methans.

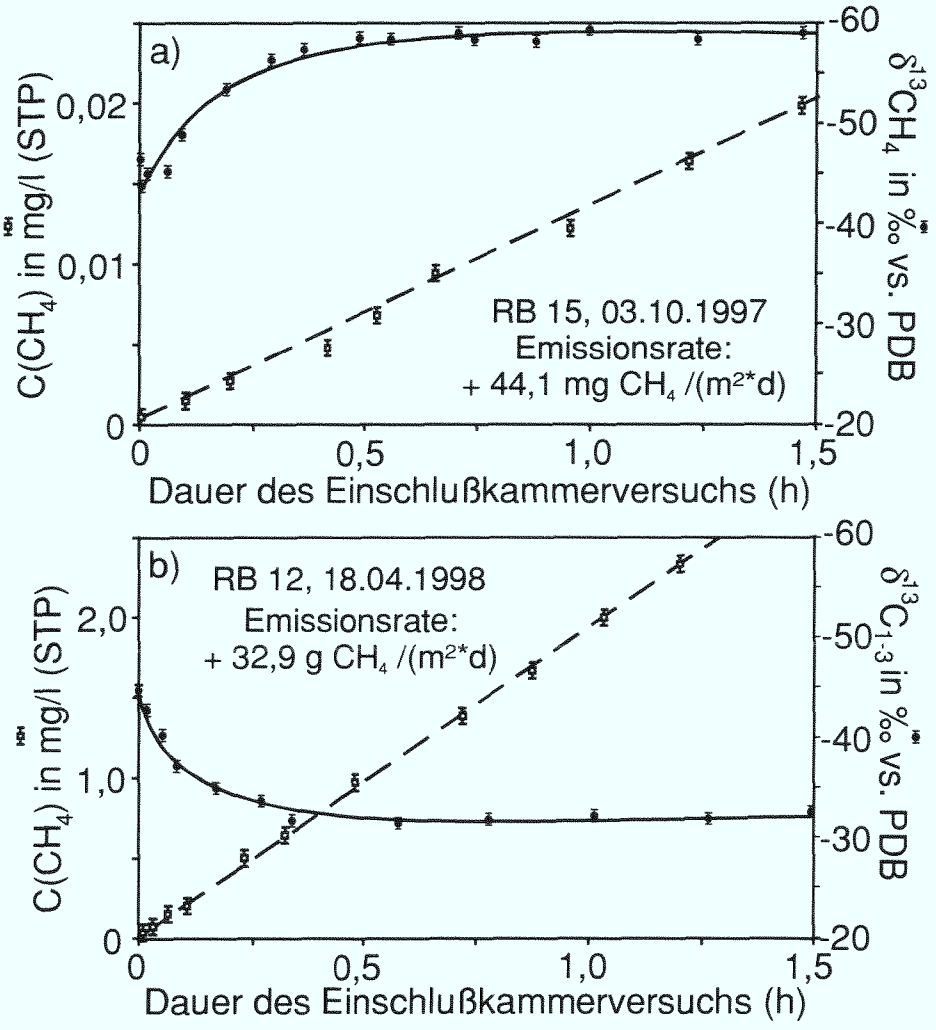


Abb. 8.13a,b: Emission bakteriellen Methans im Venner Moor (a, Standort RB 15) südlich von Münster, und thermogenen Methans bei Hamm (b, Standort RB 12). Lage der Standorte: Abb. 8.16.

8.2.1.2 Gaskonsum

In zahlreichen Einschlußkammern war eine Abnahme der Gaskonzentration mit der Zeit festzustellen. Dieses betraf ausschließlich das Methan. Bereits KASERER (1906) und SÖHNGEN (1906) konnten nachweisen, daß methankonsumierende Bakterien dieses Gas oxidativ umsetzen. Dieser Prozeß ist von zahlreichen Autoren für aerobe Böden beschrieben worden (z. B. BORN et al. 1990, DÖRR et al. 1993). In Einschlußkammerversuchen äußert sich der Methankonsum in einer exponentiellen Abnahme der Methankonzentration mit der Zeit. Dieser Prozeß stellt eine Senke atmosphärischen Methans dar. Betrachtet man die Methanmenge in der Atmosphäre als angenähert unbegrenzt und setzt eine über die Versuchsdauer anhaltende konstante Senkenstärke voraus, so läßt sich der Methankonsum als stationärer Vorgang beschreiben und wie hier dargelegt berechnen.

Der Stofftransport in den Boden erfolgt diffusiv, denn er beruht auf Konzentrations- bzw. Partialdruckunterschieden von Methan zwischen Atmosphäre und Bodengas. Mathematisch läßt er sich mit dem ersten Diffusionsgesetz nach FICK (1855) beschreiben. Es gilt für stationäre Diffusionsvorgänge, d. h. bei Änderungen der Konzentration entlang einer Strecke, nicht aber über die

Zeit. PENMAN (1940) hat dieses erste FICK'sche Gesetz erstmalig auf die Gasdiffusion in porösen Medien übertragen. Danach hängt die Transportmenge ab von dem Konzentrationsgefälle entlang eines Diffusionsweges und von dem Diffusionskoeffizienten eines Gases (Gleichung 8.1). Der Diffusionskoeffizient von Methan im Boden ist gemäß Gleichung 8.2 und 8.4 an die örtlichen Druck-, Temperatur- und Porositätsbedingungen anzupassen, so daß sich die Transportmenge aus der Gleichung 8.5 ergibt.

Der folgende Ansatz (Gleichung 8.19 bis 8.23) erlaubt, den Methankonsum im Boden ohne Kenntnis von diffusionsrelevanten Parametern aus Daten eines Einschlußkammerversuches abzuleiten. Dazu gelten eine Reihe von Randbedingungen. Neben den in Kap. 8.1.3.1 aufgeführten Faktoren sind dies:

- Die Gasgemischzusammensetzung in einer Einschlußkammer ist zu einem Zeitpunkt homogen.
- Konzentrationsänderungen in der Einschlußkammer beruhen ausschließlich auf der Diffusion von Methan aus der Atmosphäre in den Boden.
- Die Konzentration von Methan im Bodengas nimmt in den oberen 10 cm des Bodens weitgehend linear ab. Die Aktivität der über ein größeres Tiefenintervall verteilten methankonsumierenden Bakterien (Kap. 8.1.3) führt zwar in größeren Tiefen zu einem exponentiellen Abfallen der Methankonzentration, nicht jedoch in den oberen 10 cm des Bodens. Daher läßt sich das Vorkommen methanoxidierender Bakterien vereinfachend als eine horizontale Schicht unterhalb 10 cm Tiefe definieren.

Der Methankonsum ist zu beschreiben als stationäre, eindimensionale Diffusion durch eine planare Scheibe. Die Ober- und Unterkante dieser Scheibe haben die Tiefe $x = 0$ und $x = l$, mit den konstanten Konzentrationen c_0 und c_l an diesen Grenzflächen. Nach CRANK (1975) berechnet sich der diffusive Massentransport mit Hilfe des ersten FICK'schen Gesetzes wie folgt:

$$Q = -D_{eff} \cdot \frac{(c_0 - c_l)}{l} \qquad \text{Gleichung 8.19}$$

Übertragen auf den Methankonsum kann der Bodenabschnitt unter der Einschlußkammer mit linearer Konzentrationsabnahme von Methan mit der Tiefe als planarer Zylinder betrachtet werden, durch welchen Methan aus der Atmosphäre in den Boden diffundiert. Messungen im Bodengas zeigten, daß die Methankonzentration im Boden in einzelnen Tiefen über Tage konstant blieb. Da ständig Methan konsumiert wurde, muß eine Gleichgewichtssituation bestanden haben. Folglich entsprach der Methantransport im Boden pro Fläche und Zeit der Masse an aus der Einschlußkammer in den Boden diffundiertem Methan. Es lassen sich die Gleichungen 8.18 und 8.19 gleichsetzen. Das Ergebnis ist eine Differentialgleichung, welche über einer Senke atmosphärischen Methans die Änderung der Methankonzentration mit der Versuchsdauer in einer Einschlußkammer beschreibt:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{D_{eff}}{l \cdot h_{ESK}} \cdot (c_{atm} - c_l) \qquad \text{Gleichung 8.20}$$

In diese Gleichung gehen ein: Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} von Methan unter lokalen Bodenverhältnissen, die maximale Tiefe linearer Konzentrationsabnahme l in einem Boden, die Innenhöhe der Einschlußkammer h_{ESK} und die Differenz der Methankonzentrationen zwischen Atmosphäre c_{atm} und dem Bodenhorizont c_l.

In einem Einschlußkammerversuch ist eine exponentielle Abnahme der Methankonzentration mit der Versuchszeit zu beobachten (Abb. 8.14). Eine Integration der Gleichung 8.20 beschreibt genau diese Beobachtung mathematisch (CRAMER 1997):

$$c_{(t)} = (c_{atm} - c_l) \cdot e^{-\frac{D_{eff}}{l \cdot h_{ESK}} \cdot t} + c_l \qquad \text{Gleichung 8.21}$$

Der Methankonsum aus einer Einschlußkammer erfolgt bis zum Konzentrationsausgleich. Dieser liegt vor, wenn die Methankonzentration in einer Kammer zum Versuchsende c_{end} bis auf die Methankonzentration im Bodengas c_l gesunken ist. Da sich nur c_{end} aus den Gasproben eines Einschlußkammerversuches bestimmen ließ, jedoch nicht immer Bodengasproben vorlagen, wird im folgenden c_l durch c_{end} ersetzt.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Größen in der Gleichung 8.21 sind der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff}, die maximale Tiefe linearer Konzentrationsabnahme l und die Höhe der Einschlußkammer h_{ESK}. Sie definieren die Geschwindigkeitskonstante k der Methanoxidation:

$$k = \frac{D_{eff}}{l \cdot h_{ESK}} \qquad \text{Gleichung 8.22}$$

Die Methankonsumrate Q entspricht der Steigung der Funktion (Gleichung 8.21) zu Versuchsbeginn ($t = 0$). Sie resultiert aus der ersten Ableitung nach der Zeit und entspricht damit einer Erweiterung der Gleichung 8.20 um die Einschlußkammerabmaße:

$$Q = -k \cdot h_{ESK} \cdot (c_{atm} - c_{end}) \qquad \text{Gleichung 8.23}$$

Aus den Einschlußkammerversuchen waren die Größen h_{ESK}, c_{atm}, c_{end} und t bekannt. Die Methankonsumraten wurden durch eine Anpassung der Gleichung 8.21 an die Meßwerte bestimmt. Hierzu wurden die Parameter c_{end} und k mittels der Methode der kleinsten Quadrate an die Daten angeglichen. Die gemessene Abnahme der Methankonzentration mit der Zeit in einer Einschlußkammer wird durch Gleichung 8.21 sinnvoll beschrieben, wie Abb. 8.14 zeigt. Gleichzeitig ist die Isotopie des Rest-Methans in einer Einschlußkammer dargestellt.

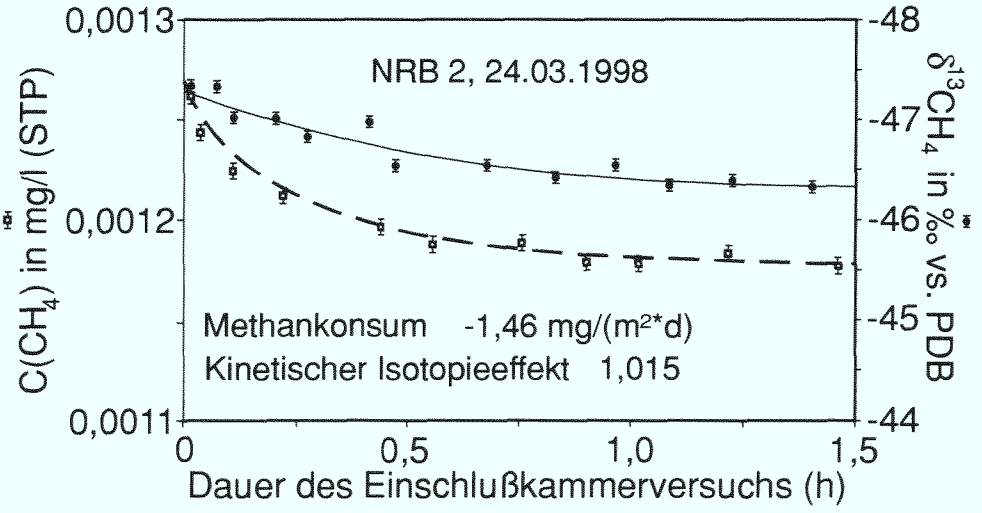


Abb. 8.14: Ergebnis eines Einschlußkammerversuches über einer Senke atmosphärischen Methans. Die aus dem Methankonsum resultierende Isotopenfraktionierung erlaubt die Berechnung eines kinetischen Isotopieeffektes, dargelegt in Kap. 8.2.2.2. Lage des Standortes NRB2: Abb. 8.16.

8.2.2 Veränderungen der Isotopie bei Gasaustauschprozessen

8.2.2.1 Rekonstruktion der Isotopie austretender Gase

In einer Einschlußkammer befanden sich bei Versuchsstart Kohlendioxid und Methan in atmosphärischen Konzentrationen und atmosphärischen isotopischen Zusammensetzungen. Der Zustrom von Gasen in die Einschlußkammer hat nicht nur die Konzentration, sondern auch die stabile Kohlenstoffisotopie dieser beiden Gase verändert. Die Konzentrationen und die Isotopie des gesamten Kohlendioxids und Methans in der Einschlußkammer wurden für verschiedene Zeitschritte gemessen. Unter der Annahme einer konstanten Isotopie der Gasquelle war diese Isotopie zu rekonstruieren. So konnte die Herkunft des emittierten Gases ermittelt werden. Dieser Isotopieshift beruht auf Mischungseffekten, einem typischen Beispiel für sekundäre Isotopieeffekte (Kap. 4.3.4.2).

In einem ersten Schritt war die Gesamtmasse eines kohlenstoffhaltigen Gases (hier: Kohlendioxid oder Methan) in der Einschlußkammer $m_{C-Gas(i)}$ über die Konzentration $c_{C-Gas(i)}$ und das Volumen V_{ESK} der Einschlußkammer zum Zeitpunkt $t = i$ zu berechnen als:

$$m_{C-Gas(i)} = c_{C-Gas(i)} \cdot V_{ESK} \qquad \text{Gleichung 8.24}$$

Die Masse des Isotops ^{13}C in diesem Gas, $m_{13_{C-Gas(i)}}$, resultiert aus:

$$m_{13_{C-Gas(i)}} = m_{C-Gas(i)} \cdot \left(X\,^{13}C_{PDB} + \delta^{13}C_{C-Gas(i)} \right) \qquad \text{Gleichung 8.25}$$

Es sind $X\,^{13}C_{PDB}$ der Anteil des Isotops ^{13}C am Kohlenstoff des Standards PDB (1,1112328 %, BRAND 1996) und $\delta^{13}C_{C-Gas(i)}$ die Isotopie des betrachteten kohlenstoffhaltigen Gases zum Zeitpunkt $t = i$. Analog erfolgt die Berechnung der Masse des Isotops ^{13}C zum Zeitpunkt $t = i+1$. Die zwischen den Zeitpunkten $t = i$ und $t = i+1$ in die Einschlußkammer strömende Gasmasse $m_{C-Gas,input}$ ergibt sich aus:

$$m_{C-Gas,input} = m_{C-Gas(i+1)} - m_{C-Gas(i)} \qquad \text{Gleichung 8.26}$$

Entsprechend berechnet sich die Masse des einströmenden Gases mit dem schweren Isotop ^{13}C, $m_{13_{C-Gas,input}}$, gemäß:

$$m_{13_{C-Gas,input}} = m_{13_{C-Gas(i+1)}} - m_{13_{C-Gas(i)}} \qquad \text{Gleichung 8.27}$$

Der gravimetrische Anteil des Isotops ^{13}C am Kohlenstoff des einströmenden Gases, $X\,^{13}C_{C-Gas,input}$, errechnet sich zu:

$$X\,^{13}C_{C-Gas,input} = m_{13_{C-Gas,input}} / m_{C-Gas,input} \qquad \text{Gleichung 8.28}$$

Schließlich resultiert der $\delta^{13}C$-Wert des einströmenden Gases ($\delta^{13}C_{C-Gas,input}$) aus der Gleichung:

$$\delta^{13}C_{C-Gas,input} = \left(X\,^{13}C_{C-Gas,input} - X\,^{13}C_{PDB} \right) \cdot 1000 \qquad \text{Gleichung 8.29}$$

Zwei Beispiele sind in den Abbildungen 8.15a und 8.15b aufgeführt. In der Abb. 8.15a ist der Fall einer Methanemission in die Einschlußkammer gezeigt. Das Methan erweist sich aufgrund von Kohlenstoffisotopie-Werten um –33 ‰ als thermogenes Gas (vgl. Abb. 4.3). Mit einer Isotopie um -26 ‰ ist das Kohlendioxid, dessen Ausgasung in Abb. 8.15b dargestellt ist, als aus der Bodenatmung stammend zu interpretieren (vgl. Abb. 4.7).

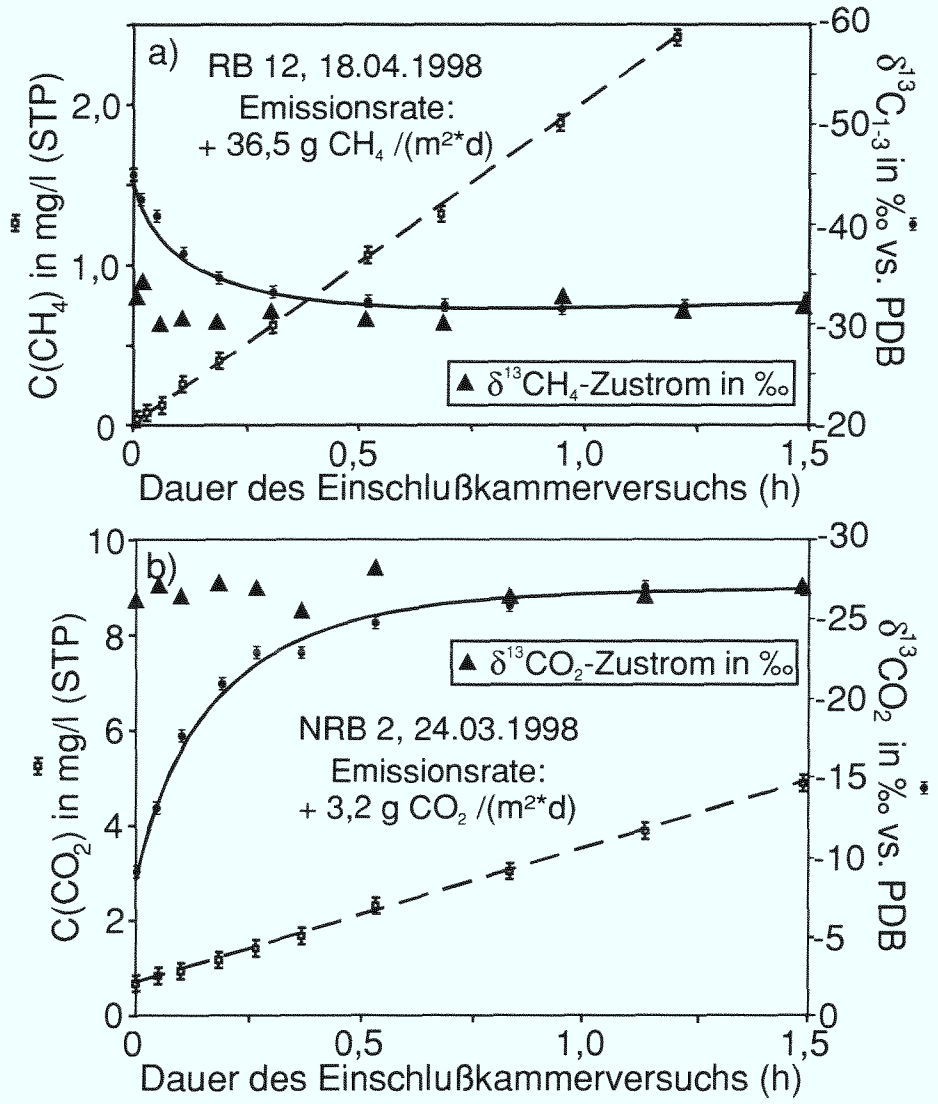


Abb. 8.15a,b: Ergebnisse zweier Einschlußkammerversuche. Eingezeichnet sind der Konzentrationsverlauf, die Gesamtisotopie und die berechnete Isotopie des zuströmenden Gases für einen Austritt thermogenen Methans (a, Standort RB 12) und von Kohlendioxid aus der mikrobiellen Bodenatmung (b, Standort NRB 2). Lage der Standorte: Abb. 8.16.

8.2.2.2 Isotopenfraktionierungen bei einem Gaskonsum

Einschlußkammerversuche an Standorten des Methankonsums im Boden zeigten eine Anreicherung des Isotops ^{13}C im Rest-Methan der Kammer. Der Grund hierfür ist, daß für die Oxidation eines leichten Isotopomers (hier: $^{12}CH_4$) eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich ist als für das schwerere Isotopomer (hier: $^{13}CH_4$, BIGELEISEN & MAYER 1947). Daher wird bei einem kinetischen Stoffwechselprozeß wie der bakteriellen Methanoxidation bevorzugt $^{12}CH_4$ umgesetzt (BARKER & FRITZ 1981). $^{13}CH_4$ hat eine geringere Konsumrate und reichert sich relativ in einer Einschlußkammer an. Es handelt sich hier um einen sekundären Isotopieeffekt (Kap. 4.3.4.2). Das Isotopenverhältnis $R_{(t)}$ von Methan zu jedem Zeitpunkt des Einschlußkammerversuches kann nach einem Ansatz von RAYLEIGH (1897) berechnet werden. Voraussetzung ist eine Reaktion erster Ordnung. Die Berechnung erfolgt in Abhängigkeit von dem initialen Isotopenverhältnis atmosphärischen Methans,

R_{atm}, von dem zeitabhängigen Umsetzungsgrad $f_{(t)}$ und von dem kinetischen Isotopieeffekt KIE. Der Umsetzungsgrad $f_{(t)}$ ist eine Funktion der Methankonzentration der Atmosphäre zu Versuchsbeginn, c_{atm}, und zu einem Zeitpunkt t, $c_{(t)}$:

$$f_{(t)} = 1 - \frac{c_{atm} - c_{(t)}}{c_{atm}} \qquad \text{Gleichung 8.30}$$

Das Isotopenverhältnis von Methan zu einem Zeitpunkt t, $R_{(t)}$, ergibt sich dann nach HOEFS (1996) zu:

$$R_{(t)} = \left(1 - \frac{c_{atm} - c_{(t)}}{c_{atm}}\right)^{\left(KIE^{-1}-1\right)} \cdot R_{atm} \qquad \text{Gleichung 8.31}$$

Aus einen Einschlußkammerversuch sind alle Variablen der Gleichung 8.31 bis auf den kinetischen Isotopieeffekt bekannt. Dieser KIE wurde in einem Tabellenkalkulationsprogramm an die Meßwerte angepaßt, bis die kleinste Fehlerquadratsumme zwischen gemessenen und berechneten Isotopenverhältnissen erreicht war. Ein Ergebnis zeigt Abb. 8.14.

Eine Anmerkung muß an dieser Stelle gemacht werden. Der RAYLEIGH-Ansatz setzt ein geschlossenes, vollkommen durchmischtes System voraus, in dem ein Prozeß (hier: Konzentrationsabnahme von Methan) irreversibel abläuft und die Isotopenfraktionierung während des Versuches konstant ist. Die ersten beiden Bedingungen treffen zu, da das Gas in der Einschlußkammer von der Atmosphäre isoliert war und mit einem Ventilator durchmischt wurde. Ob jedoch die Isotopenfraktionierung während eines Versuches konstant oder variabel ist, muß unbekannt bleiben.

8.3 Ergebnisse der Einschlußkammerversuche

Die Bilanzierung des rezenten Methanaustausches zwischen Lithosphäre und Atmosphäre war das Ziel zahlreicher Einschlußkammerversuche in der Niederrheinischen Bucht (NRB) und dem Ruhrbecken (RB). Hierzu wurden an sieben Lokalitäten in der Niederrheinischen Bucht und an 15 Meßfeldern im Ruhrbecken über einen Zeitraum von 30 Monaten 860 Einschlußkammerversuche durchgeführt. Die geographische Position der Testlokationen ist in Abb. 8.16 verzeichnet. Die Anzahl der Meßfelder war im Ruhrbecken höher als in der Niederrheinischen Bucht, da sich der Methanaustausch im Ruhrbecken als vielfältiger herausstellte. Leitfaden für die Auswahl der Testgebiete war, den Einfluß natürlicher und anthropogener Faktoren auf den Methanaustausch umfassend zu bestimmen. Einflußrelevante natürliche Faktoren waren der Gasinhalt des Steinkohlengebirges, die Mächtigkeit des über den Steinkohlenflözen lagernden Deckgebirges, die Nähe zu natürlichen Störungszonen, der Bodentyp, die Existenz von Moorflächen und das Klima. Wichtige anthropogene Einflüsse waren die Nutzung des Bodens und der untertägige Bergbau. Die Testgebiete sind in der Tab. 8.4 charakterisiert. Dort sind auch Art und Umfang der Methanaustauschprozesse genannt.

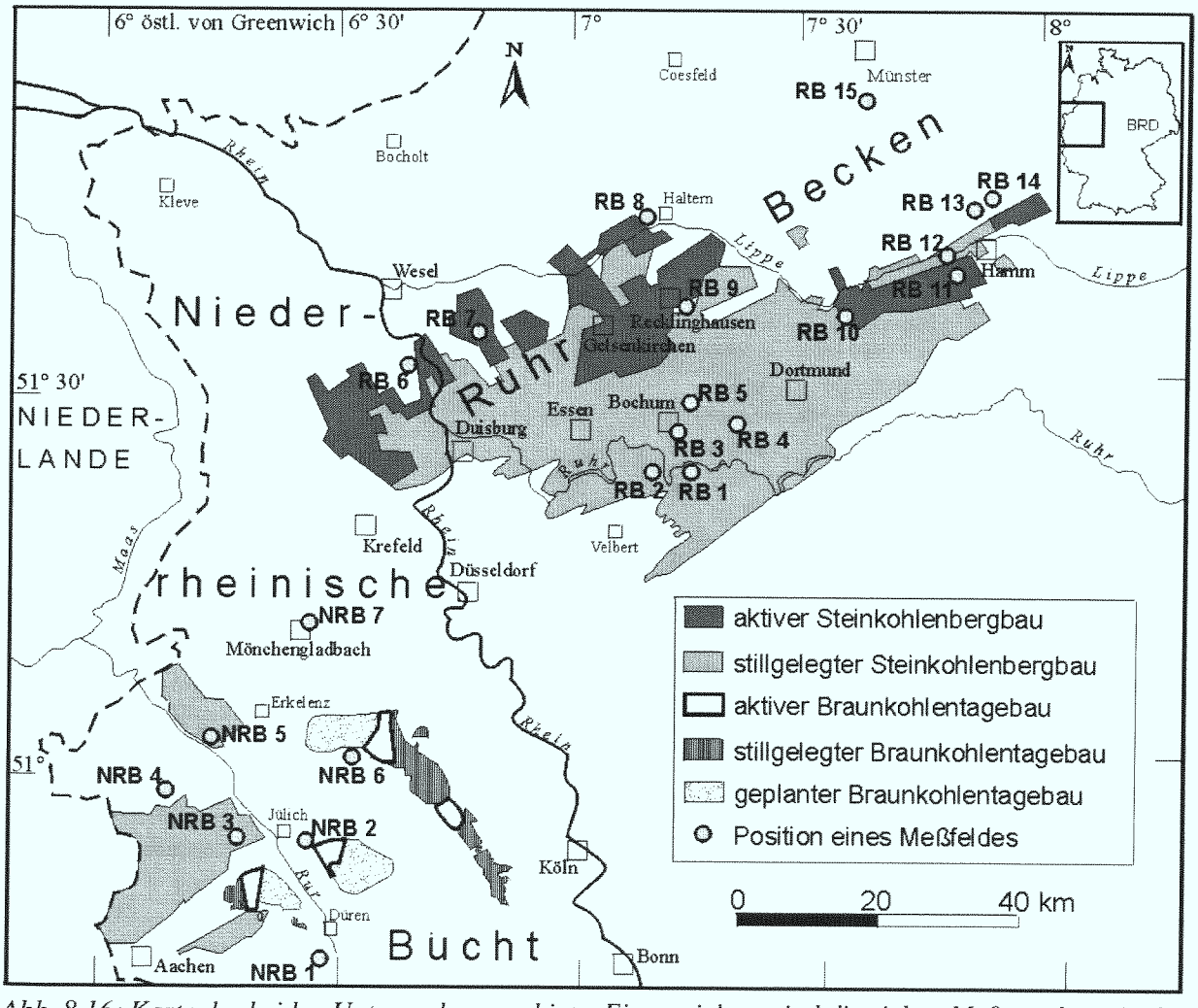


Abb. 8.16: Karte der beiden Untersuchungsgebiete. Eingezeichnet sind die sieben Meßstandorte in der Niederrheinischen Bucht (NRB) und 15 Standorte im Ruhrbecken (RB).

Nr.	Höhe des post-karb. Deckgebirges [m]	unter-lagernde Kohle	Abbau-aktivi-täten	Anzahl der Einschluß-kammer-versuche	Methan-austausch-prozeß	Austauschrate [mg/(m²*d)]	Bemerkun-gen
NRB1	0	Braunkohle	stillgelegt	10	bakterieller Konsum	0 bis -0,31	Braunkohle-Ausbiß
NRB2	800 – 900	Braunkohle	keine	402	bakterieller Konsum	-0,15 bis -3,32	Acker, Wiese, Wald, natürl. Abschiebung
NRB3	300 – 320	Braun-/ Steinkohle	stillgelegt	30	bakterieller Konsum	-0,4 bis -1,02	Acker
NRB4	500 - 550	Braun-/ Steinkohle	keine	8	bakterieller Konsum	-0,46 bis -1,6	Acker
NRB5	340 - 360	Steinkohle	stillgelegt	5	bakterieller Konsum	-0,25 bis -1,26	Acker
NRB6	200 - 220	Braun-/ Steinkohle	keine	24	bakterieller Konsum	-0,12 bis -1,27	Acker
NRB7	180 - 220	Braun-/ Steinkohle	keine	6	bakterieller Konsum	-0,67 bis -1,82	Wiese (Niedermoor)
RB1	0	Steinkohle	keine	4	bakterieller Konsum	-0,30 bis -0,66	Wald, Stein-kohle-Ausbiß
RB2	0	Steinkohle	stillgelegt	10	thermogene Emission	354 bis 28.607	Tagesbruch, Gewässer
RB3	0	Steinkohle	stillgelegt	6	bakterieller Konsum	-0,24 bis -0,72	Steinbruch, Steinkohle-Ausbiß
RB4	3	Steinkohle	stillgelegt	22	bakt. Konsum/ therm. Emiss.	-0,32 bis -1,64 1,10 bis 13,62	Acker
RB5	60	Steinkohle	stillgelegt	8	bakt. Konsum/ therm. Emiss.	-0,40 bis -1,25 0,69 bis 3,82	Wiese
RB6	450 - 470	Steinkohle	keine	8	bakterieller Konsum	-0,46 bis -1,85	Acker, Wiese
RB7	600 – 620	Steinkohle	aktiv	23	bakterieller Konsum	-0,25 bis -1,49	Acker, natürl. Abschiebung
RB8	940 – 960	Steinkohle	keine	34	bakterieller Konsum	-0,36 bis -3,67	Acker, Wald
RB9	480 - 490	Steinkohle	keine	5	bakterieller Konsum	-0,21 bis -0,90	Acker
RB10	450 – 470	Steinkohle	stillgelegt	7	bakterieller Konsum	-0,43 bis -1,35	Wiese
RB11	500 – 600	Steinkohle	aktiv	94	bakt. Konsum/ therm. Emiss.	-0,28 bis -3,45 16 bis 78.640	Acker
RB12	550 – 650	Steinkohle	stillgelegt	115	bakt. Konsum/ therm. Emiss.	-0,54 bis -4,96 1,0 bis 99.830	Wiese, Gewässer
RB13	820	Steinkohle	keine	12	thermogene Emission	6,57 bis 274	Acker, natürl. Abschiebung
RB14	870	Steinkohle	keine	12	thermogene Emission	482 bis 8.803	Acker, natürl. Abschiebung
RB15	1250 - 1300	Steinkohle	keine	15	bakterielle Emission	0,5 bis 98,6	Hochmoor

Tab. 8.4: Liste der sieben Meßfelder in der Niederrheinischen Bucht (NRB), 15 Lokationen im Ruhrbecken (RB) und deren Merkmale. Geologische Informationen stammen aus DROZDZEWSKI *et al. (1982) und* HAGER & PRÜFERT *(1988), die Abbausituation aus* WREDE *et al. (1983),* WREDE & ZELLER *(1988) und* HILDEN *et al. (1995). NRB = Niederrheinische Bucht, RB = Ruhrbecken.*

8.3.1 Ergebnisse aus der Niederrheinischen Bucht

In der Niederrheinischen Bucht (NRB) wurde an sieben Standorten der Methanaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre untersucht. Dieses waren eine Lokation an natürlich zutage tretender Braunkohle (NRB 1), ein größeres Testfeld über einer rezent aktiven Abschiebung (NRB 2), vier Standorte auf verschiedenen Bodentypen mit unterschiedlicher Nutzung, die sich in ihrer geologischen Versenkungsgeschichte und bergbaulichen Aktivitäten unterschieden (NRB 3 bis 6) und ein Meßpunkt in einem Niedermoor (NRB 7).

8.3.1.1 Methanaustausch über natürlich anstehender Braunkohle

Im Süden der Niederrheinischen Bucht (Standort NRB 1) steht tertiäre Braunkohle zutage an. Am Südrand der Ton- und Sandgrube Kreuzau ist das Flöz Bergheim (Oberflözgruppe, Inden Schichten) aufgeschlossen und konnte auf sein natürliches Gasaustauschverhalten hin untersucht werden. Im etwa 2,50 m mächtigen Flöz wechseln mineralreiche mit xylitreichen Partien. HAGEMANN & PICKEL (1989) bestimmen am Ulminit einen Reflexionsgrad von 0,19 bis 0,21 %, einen Kohlenstoffgehalt um 60 % (waf), können gaschromatographisch eine Beteiligung von Gymno- und Angiospermen an der Kohle zeigen und weisen anhand pentazyklischer Triterpenoide eine bakterielle Degradation der Weichbraunkohle nach.

Nach Untersuchungen von BASIC & VUKIC (1989) und HEMPEL & MUNKE (1981) kann Braunkohle Methan führen. Ihr Gehalt beschränkt sich in der Niederrheinischen Bucht auf 0,015 m^3/t Weichbraunkohle (ENGELHARDT & SCHLÖSSER 1992). Daneben kann Methan in Braunkohlen bakteriell gebildet werden (HEMPEL & MUNKE 1981). Folglich war am Standort NRB 1 eine Emission von thermogenem oder bakteriellem Methan denkbar.

Es wurden insgesamt zehn Einschlußkammerversuche direkt auf dem Flöz durchgeführt. Ein solcher Versuch ist auf dem Bild 6 im Anhang 8.I abgebildet. Parallel dazu wurden Bodengasprofile aufgenommen, deren Ergebnisse für das Kohlendioxid bereits in Kap. 8.1.2 diskutiert wurden. Die Einschlußkammerversuche konnten keine Methanemissionen bestätigen. In allen zehn Experimenten war kein Methanaustausch oder ein schwacher bakterieller Methankonsum bis -0,31 $mg/(m^2*d)$ zu verzeichnen (Abb. 8.17). Ein saisonaler Trend fehlt. Damit sind aerobe Lebensbedingungen für methanotrophe Bakterien in dem Braunkohleflöz belegt. Dieses stimmt überein mit der Kohlendioxidgenese im Braunkohleflöz (Abb. 8.8). Das beprobte Flöz unterliegt der aeroben mikrobiellen Zersetzung. Vorbehaltlich einer Übertragbarkeit dieses Ergebnisses auf alle in der südlichen Niederrheinischen Bucht natürlich zutage anstehenden Braunkohlen stellen diese Flöze rezent keine Quelle für atmosphärisches Methan dar.

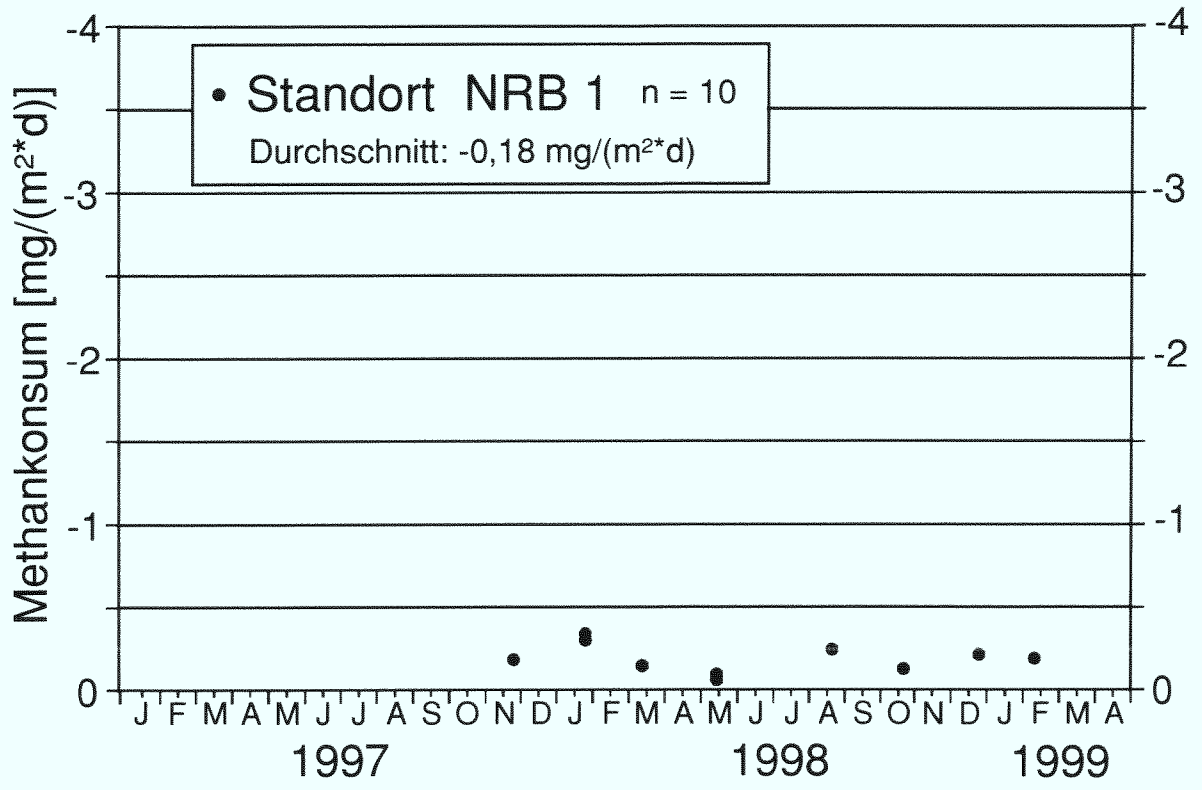


Abb. 8.17: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche auf einem Braunkohlenflöz, Tongrube Kreuzau. Standort NRB 1, Südrand der Niederrheinischen Bucht.

8.3.1.2 Methanaustausch über einem Braunkohle-Tagebau

Der Braunkohle-Tagebau Hambach liegt im Süden der Niederrheinischen Bucht. Im Rahmen zweier Befahrungen war es möglich, dort Atmosphärenproben zu nehmen. Beprobungszeiträume waren der 05.06.1997 zwischen 14.00 und 15.00 Uhr MEZ, bei Lufttemperaturen um 24 °C und der 24.04.1998 zwischen 9.30 und 10.30 Uhr MEZ bei 14 °C. Der 05.06.1997 war ein heißer Frühsommertag, der 24.04.1998 ein wolkenverhangener Frühlingstag. Die Ergebnisse unterschieden sich. Während am 05.06.1997 in einem Höhenabschnitt von 30 cm über der Braunkohle erhöhte Methangehalte festgestellt wurden, ergibt sich dieses Bild aus den Proben des 24.04.1998 nicht (Abb. 8.18). An den Gasproben wurde die Kohlenstoffisotopie bestimmt. Drei Proben erhöhter Methankonzentration vom 05.06.1997 wiesen Werte von -53,8, -54,3 und -55,1 ‰ auf, während alle übrigen Proben beider Beprobungstage isotopisch zwischen -46 und -47 ‰ lagen. Damit zeugt das Methan erhöhter Konzentration von einer Zumischung bakteriellen Gases, während der große Rest ein typisches Atmosphärensignal zeigt. Wesentlicher Unterschied zwischen beiden Beprobungstagen war die höhere Lufttemperatur am 05.06.1997 bei gleichzeitig abgetrockneter Kohle. Am 24.04.1998 war die Braunkohle auf der untersten Sohle wassergesättigt; vereinzelt standen Regenpfützen.

Im Braunkohle-Tagebau Hambach kann es (ähnlich einem Hochmoor) an warmen Sommertagen zur Emission von Methan kommen, wenn die hohen Temperaturen eine bakterielle Methanbildung ermöglichen. Eine Ausgasung thermogenen Methans ist nicht zu beobachten.

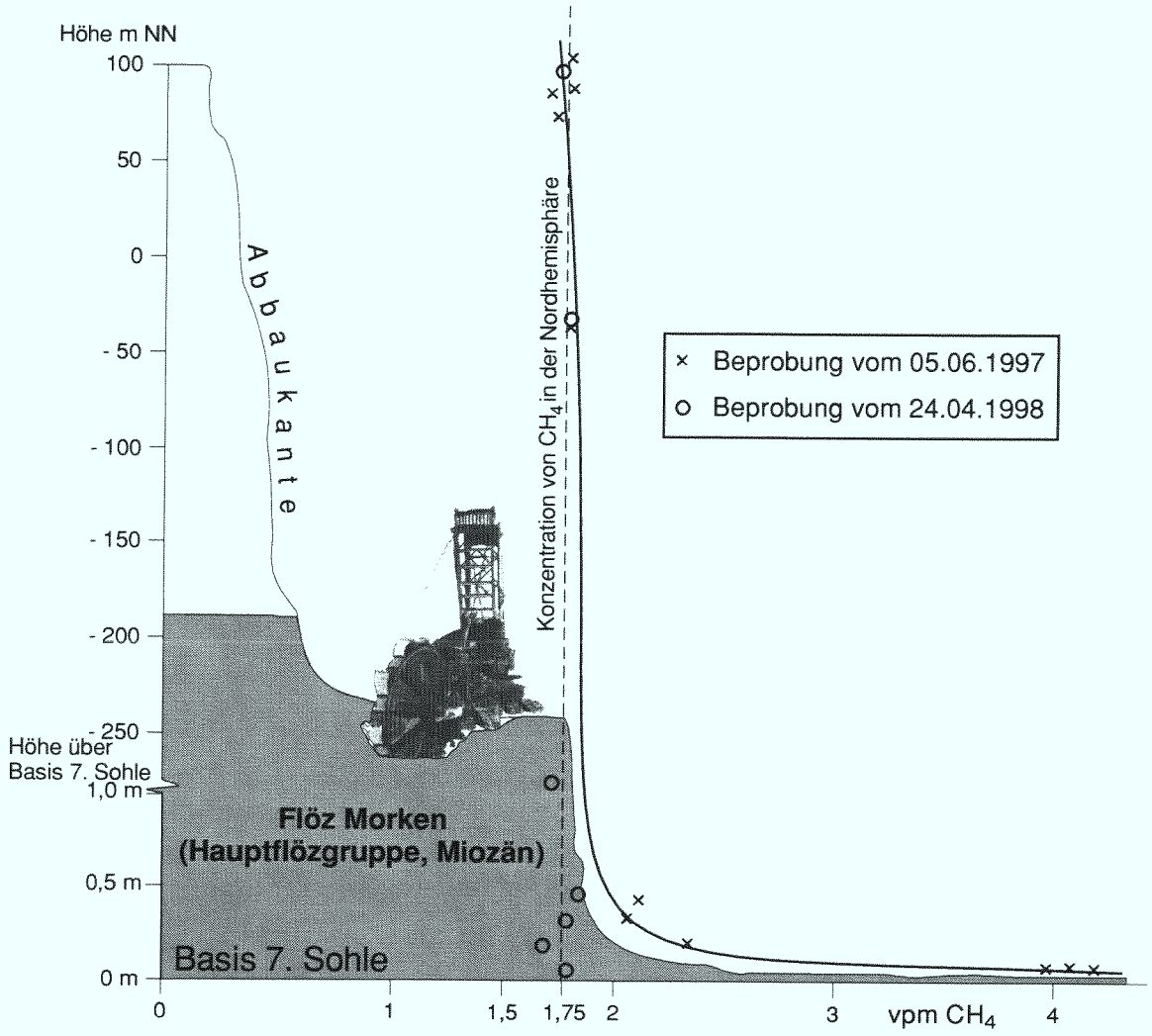


Abb. 8.18: Konzentrationsprofil atmosphärischen Methans im Tagebau Hambach an zwei Tagen. Der untere 1 m Luftschicht über der freigelegten Braunkohle ist vergrößert dargestellt.

8.3.1.3 Methanaustausch über einer Abschiebung

Aktive Störungen sind mögliche Migrationspfade für Gase aus dem Untergrund. Um dies näher zu untersuchen, wurden an einer Abschiebung, dem Rurrandsprung (Standort NRB 2), Einschlußkammerversuche durchgeführt. Die Störung war im Quartär aktiv. Dies belegt eine Grabung des Geologischen Landesamtes NRW (Krefeld) im Juni/Juli 1999, im Zuge derer der Rurrandsprung an der Lokalität NRB 2 auf einer Länge von 70 m und bis in 4 m Tiefe geöffnet wurde. Dabei waren auf der Hangendscholle Sande und ein Schluffhorizont der Reuverserie (Pliozän) zu sehen, die direkt an Hauptterrassenkiese (Pleistozän) und umgelagertem Löß (Pleisto-/Holozän) auf der Liegendscholle grenzten. Die Störung ist rezent aktiv. Dies belegen eine Geländestufe von 15 m Höhenunterschied und Risse in der Asphaltdecke einer Straße, welche über den Rurrandsprung führt. Diese Risse reißen ein bis zwei Jahre nach ihrer Versiegelung wieder auf. Die Ursache für die Bewegung dürfte eine Kombination aus natürlicher und durch die Entwässerungen des Tagebaues Hambach verursachter Absenkung sein.

Am Standort NRB 2 wird paläozoisches Grundgebirge um etwa 500 m versetzt. Auf der Hangendscholle steht es in circa 600 m Tiefe an, auf der Liegendscholle in 1100 m Tiefe (Abb. 3.5, HAGER & PRÜFERT 1988). Seit einer Tiefbohrung der Rheinbraun AG (Köln) im August 1999, 4 km neben dem Standort NRB 2, ist bekannt, daß es sich bei dem Grundgebirge um wahrscheinlich flözfreies, praktisch gasfreies Oberkarbon der Inde-Mulde handelt. Das Oberkarbon wird überlagert von känozoischen Lockersedimenten. An der Meßlokalität NRB 2 ist dies ein Profil vom späten Oligozän über braunkohleführendes Miozän, Pliozän und Hauptterrassen des Pleistozäns bis zu quartärem Löß und holozänem Auenlehm (Abb. 8.19). Das Miozän der Liegendscholle führt insgesamt 50 m Braunkohle, während auf der Hangendscholle nur 25 m Braunkohle vertreten sind (Kartenmaterial der Rheinbraun AG, Köln).

CLAYTON et al. (1993) konnten zeigen, daß es entlang natürlicher Störungen über Steinkohlevorkommen zu Methanaustritten kommen kann. Der Standort NRB 2 wurde ausgewählt, um die Möglichkeit der Methanemissionen aus unterlagernden Braun- und Steinkohlen für die Niederrheinische Bucht zu untersuchen. Hierzu wurde über die Abschiebung ein Profil mit sechs Meßstellen gelegt (Abb. 8.19), an denen der Methanaustausch regelmäßig überwacht wurde (Abb. 8.20).

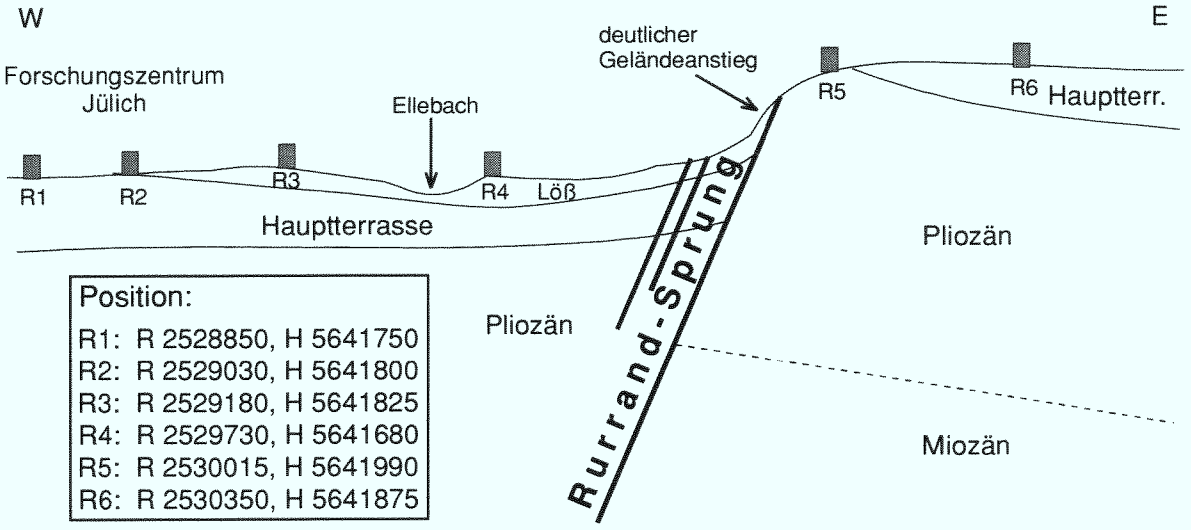


Abb. 8.19: Schematisches Querprofil über den Rurrandsprung, Standort NRB 2. Die Geologie ist KLOSTERMANN et al. (1990) und den Grabungsergebnissen 1999 entnommen. Eingezeichnet sind die genauen Positionen (Rechts- und Hochwerte) der sechs Meßstationen (R1 bis R6).

Die sechs Meßstationen unterschieden sich in dem Bodentyp und der Bodennutzung. Station R1 befand sich auf einem Pseudogley unter einer Wiese. Die Stationen R2 und R3 standen in einem Laubwald auf Pseudogley. Station R4 befand sich auf Gleyboden und war ackerbaulich genutzt. Station R5 stand auf einer ackerbaulich genutzten Parabraunerde und R6 auf einer Ackerfläche auf Pseudogley.

Es wurde ausschließlich der Prozeß der bakteriellen Methanoxidation festgestellt. Methanemissionen fehlten. Somit kann ausgeschlossen werden, daß entlang des tektonisch aktiven Rurrandsprunges rezent Methan in die Atmosphäre entweicht. Die Meßpunkte auf natürlichem Boden (hier: R2, R3, beide Wald) zeigen eine ausgeprägte saisonale Variabilität des Konsums mit den höchsten Werten in den Sommermonaten (Abb. 8.20). Diese Variabilität ist abgeschwächt auf einem Wiesenstandort (R1) und deutlich reduziert auf Ackerflächen (R4, R5, R6). So zeigt sich der Einfluß der Bodennutzung auf den bakteriellen Methankonsum. Wie bereits bei der Betrachtung des Bodengases (Kap. 8.1.3) beschrieben, ist der bakterielle Methankonsum auf den oberen Meter eines Bodens beschränkt. Daher

überrascht nicht, entlang des ausgehobenen Rurrandsprunges in 4 m Tiefe keinen Methankonsum messen zu können (Abb. 8.20).

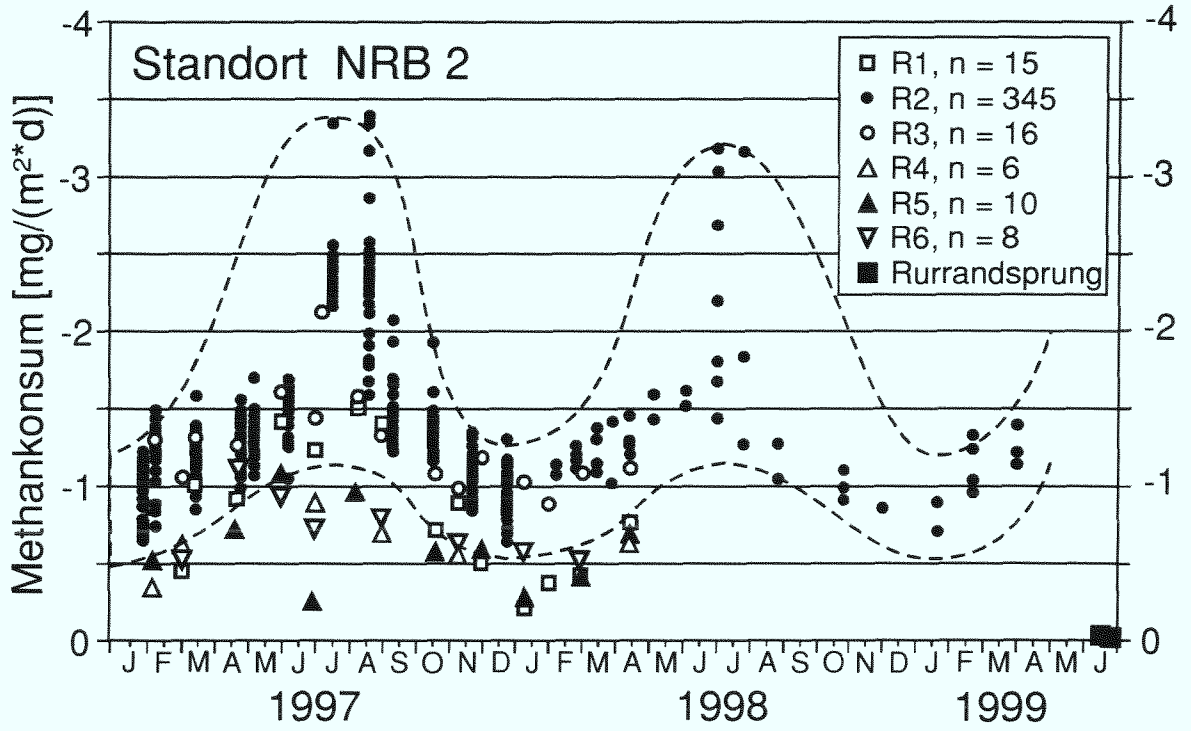


Abb. 8.20: 402 Einschlußkammerversuche entlang des Standortes NRB 2. Es war ausschließlich ein bakterieller Methankonsum zu beobachten. Die saisonale Variabilität des Konsums ist für das Meßfeld R2 gestrichelt angedeutet. Der Umfang dieses Prozesses unterschied sich abhängig von der Bodennutzung deutlich. Gesondert sind die Ergebnisse zweier Versuche dargestellt, die in 4 m Tiefe auf der Hangend- und Liegendscholle des Rurrandsprunges durchgeführt wurden.

8.3.1.4 Methanaustausch über verschiedenen Böden

Der tiefere Untergrund der Standorte NRB 3 bis NRB 6 besteht aus flözführendem Oberkarbon, das von tertiären und quartären Lockersedimenten überlagert wird (HAGER & PRÜFERT 1988). Diese vier Standorte unterscheiden sich in der Mächtigkeit des känozoischen Deckgebirges. Sie liegen teilweise in Regionen ehemaligen untertägigen Steinkohlenbergbaus. Sie stehen auf für die Niederrheinische Bucht typischen Böden und befinden sich alle auf landwirtschaftlichen Nutzflächen.

Der Standort NRB 3 liegt am Ortsrand von Siersdorf, nahe der ehemaligen Steinkohlengrube Emil Mayrisch. Bis Ende 1992 wurde hier Steinkohle abgebaut. In etwa 400 m Tiefe steht Westfal A an, welches zum Siersdorfer Horst gehört (WREDE 1985). Das känozoische Deckgebirge führt im Miozän Braunkohle mit einer Mächtigkeit unter 20 m (HAGER & PRÜFERT 1988). An der Oberfläche lagern über pleistozäner, jüngerer Hauptterrasse 1 bis 1,5 m Löß, auf dem eine Parabraunerde entwickelt ist. Nahe Hatterath, nördlich von Geilenkirchen, liegt Standort NRB 4. Etwa 700 m unter der Erdoberfläche steht Westfal C an. Strukturgeologisch liegt NRB 4 im Bereich der Hendrik-Scholle, nördlich des Waubacher Sattels (WREDE 1985). Steinkohle wurde nicht gefördert. Braunkohlenflöze mit einer Mächtigkeit um 25 m lagern unter NRB 4 (HAGER & PRÜFERT 1988). Auf pleistozäner Hauptterrasse mit geringmächtigem Sandlöß-Auflager ist eine Braunerde entstanden (SCHALICH

1977). Der Standort NRB 5 liegt nahe Golkrath, nördlich von Hückelhoven auf dem Erkelenzer Horst. An der Karbonoberfläche in 450 m Tiefe steht nahe des Golkrather Sprunges Westfal B (Alsdorf-Schichten) an (WREDE 1985). Die Flözgasinhalte schwanken innerhalb der Schachtanlage Sophia Jacoba zwischen 1,5 und 7,8 m³/t Kohle (Unterlagen der Sophia Jacoba GmbH, Hückelhoven). Eine oberkretazische Transgression hat den Standort NRB 5 um 500 m verfehlt (KLOSTERMANN et al. 1990). Das rein känozoische Deckgebirge ist weitgehend braunkohlenfrei (HAGER & PRÜFERT 1988). Vergleichbar dem Standort NRB 3 ist auch hier eine Parabraunerde auf Löß entwickelt. Der Standort NRB 6 liegt über dem Jackerather Horst. Dieses relative Hebungsgebiet wird in seinem paläozoischen Grundgebirge von der Aachener Überschiebung in zwei Teile geteilt. In 300 m Tiefe steht in der südöstlichen Hälfte des Horstes Mitteldevon an der Grundgebirgsoberfläche an, im nordwestlichen Teil sind es flözführendes Namur C bis Westfal A (Flöz Finefrau, WREDE 1985). Daten zu Flözgasinhalten fehlen. 1996 traf eine Bohrung im Mitteldevon auf gasfreies NaCl-Wasser (MICHEL et al. 1998). Aufgrund der relativen Hebung des Jackerather Horstes seit dem Oligozän sind miozäne Braunkohlen hier unter 15 m mächtig (HAGER & PRÜFERT 1988). An der rezenten Oberfläche lagert über pleistozänen Hauptterrassen Löß, auf dem eine Parabraunerde entwickelt ist.

An allen vier Standorten (NRB 3 bis NRB 6) wurde bei Einschlußkammerversuchen ausschließlich eine bakterielle Methanoxidation festgestellt. Methanemissionen fehlten. So kann gefolgert werden, daß der Steinkohlenbergbau in der Niederrheinischen Bucht (NRB 3, NRB 5) keine oder kaum Emissionen thermogenen Methans an der Geländeoberfläche verursacht. Eine natürliche Lagerung des Paläozoikums nahe der rezenten Erdoberfläche (NRB 6, Jackerather Horst) führt ebenfalls zu keinen Ausgasungen. Der bakterielle Methankonsum zeigt ein ähnlich geringes Ausmaß und eine geringe saisonale Variabilität, wie für die Ackerflächen am Standort NRB 2 beschrieben. Der Standort NRB 4 unterscheidet sich jedoch deutlich von NRB 3, NRB 5 und NRB 6. Auf der Sandlößfläche von NRB 4 liegen die Methankonsumraten über denen der drei letztgenannten Orte, die auf reinem Löß stehen (Abb. 8.21). Daran ist der Einfluß des Bodentyps (der Korngrößenzusammensetzung) abzulesen. Je grobkörniger ein Boden, desto höher sind bei gleicher Bodennutzung die Methankonsumraten.

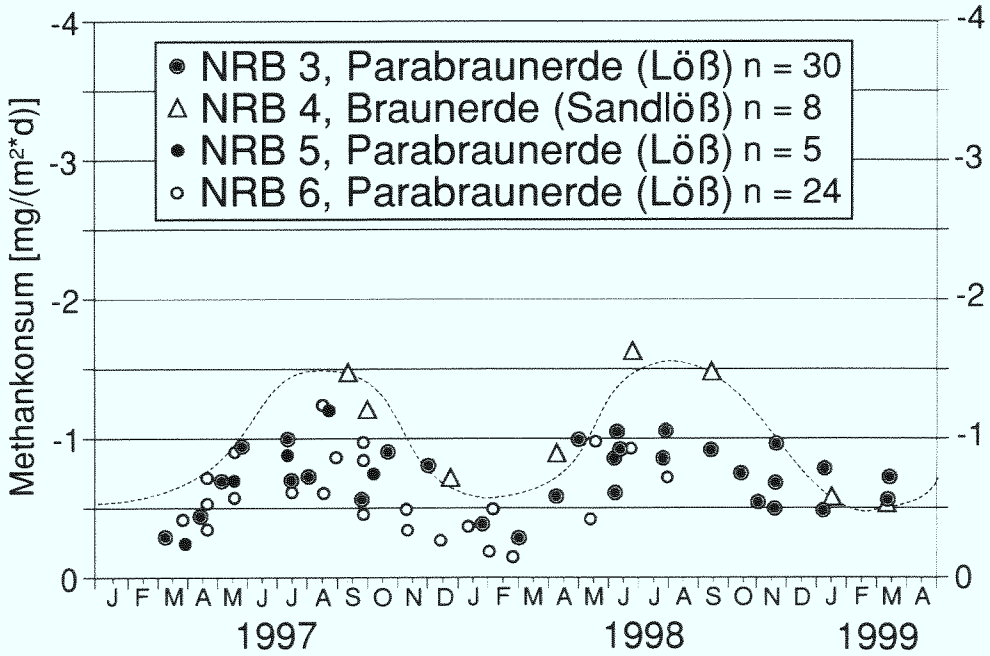


Abb. 8.21: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche an den ackerbaulich genutzten Standorten NRB 3 bis NRB 6. Der grobkörnigste der vier Böden (NRB 4) zeigt die durchschnittlich höchsten Methankonsumraten und die ausgeprägteste saisonale Variation (gestrichelt hervorgehoben).

8.3.1.5 Methanaustausch über Niedermooren

Aus Niedermooren ist bekannt, daß sie unter anaeroben Bodenverhältnissen Methan emittieren können (SELZER & ZITTEL 1990). Niedermoore tragen zu weniger als 0,03 % zur Gesamtfläche der Niederrheinischen Bucht bei (HEIDE 1988). Um ihren Beitrag zum Methanaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre zu bestimmen, wurden am Standort NRB 7 sechs Einschlußkammerversuche durchgeführt. Dieses ist ein (ehemaliges) Niedermoor an der Niers bei Mönchengladbach. Über pleistozäner Hauptterrasse lagern Flußsedimente (Uferbankablagerungen), welche von einem torfhaltigen, grasbewachsenen Niedermoorboden bedeckt werden. Der Grundwasserspiegel wird bestimmt von einem Vorfluter und liegt zwischen 0,3 und 1,0 m unter der Geländeoberfläche. Die Einschlußkammerversuche zeigten ausschließlich einen bakteriellen Methankonsum an, der saisonal ausgeprägt schwankte (Abb. 8.22). Es war eine Abhängigkeit von der Bodentemperatur festzustellen (Abb. 8.22). Methanemissionen fehlten.

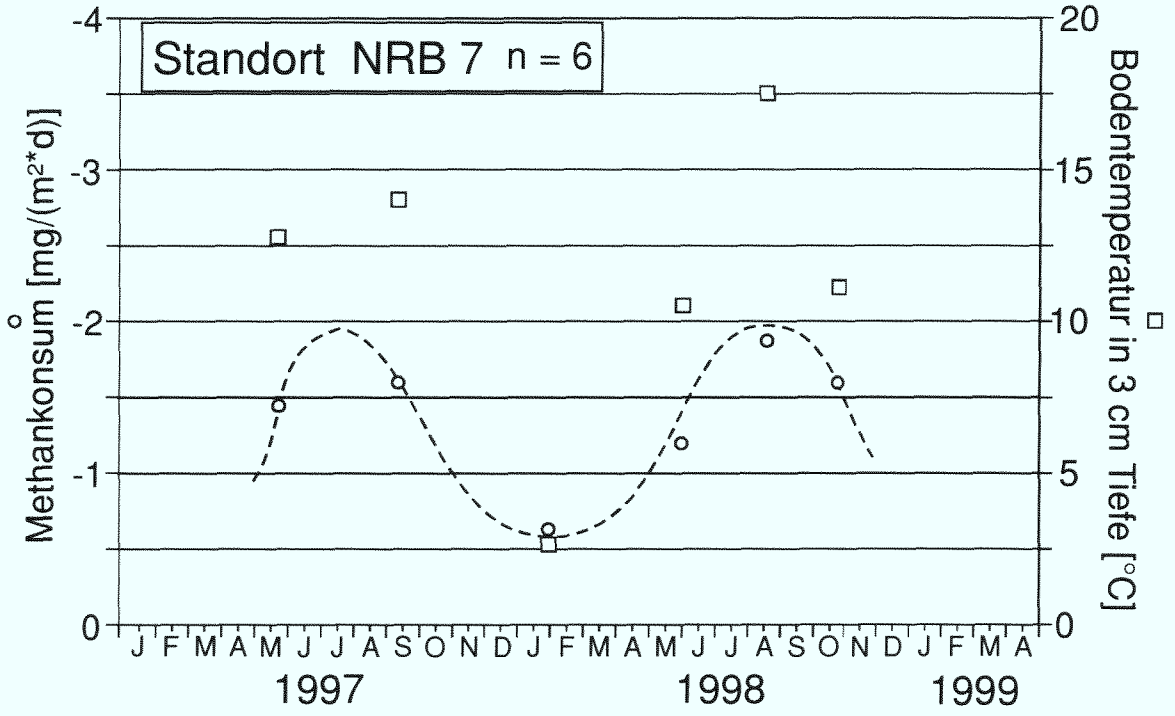


Abb. 8.22: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche auf einer Niedermoorfläche (NRB 7). Der Methankonsum weist eine saisonale Schwankung auf (gestrichelt hervorgehoben), welche positiv mit der Bodentemperatur korreliert.

8.3.2 Ergebnisse aus dem Ruhrbecken

Der Methanaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre wurde im Ruhrbecken an 15 Standorten untersucht (Abb. 8.16). Im Vergleich zur Niederrheinischen Bucht gestalteten sich die Methanaustauschprozesse deutlich vielfältiger. Ehemalige und aktive Bergbauaktivitäten hatten einen deutlichen Einfluß. Entsprechend wurden die Meßlokalitäten ausgewählt.

An den Standorten RB 1 und RB 3 trat Steinkohle zutage. Durch einen Tagesbruch am Standort RB 2 stand Steinkohle untertage direkt mit der Atmosphäre in Kontakt. Meßfelder über stillgelegtem Bergbau waren die Standorte RB 4, RB 5, RB 10 und RB 12. In der aktiven Bergbauzone lagen die Standorte RB 7 und RB 11. Die Lokalitäten RB 6, RB 8 und RB 9 befanden sich in der Explorationszone. Der mögliche Einfluß von Störungszonen wurde innerhalb des aktiven Bergbaus an der Meßstelle RB 7 untersucht, außerhalb jeglichen Bergbaueinflusses an den Standorten RB 13 und RB 14. Die Emission bakteriellen Methans wurde auf einer Hochmoorfläche (RB 15) gemessen.

8.3.2.1 Methanaustausch über anstehender Steinkohle

Am Südrand des Ruhrbeckens steht flözführendes Oberkarbon an der Geländeoberfläche an (Kap. 3.1.2). Messungen auf dem natürlich anstehenden Flöz Mausegatt im Muttental bei Witten (Standort RB 1) und auf dem Flöz Wasserfall in einem seit 1959 stillgelegten Steinbruch (heute: geologischer Garten, GRABERT 1998) in Bochum-Wiemelhausen (RB 3) sollten klären, ob diese Kohlen rezent Methan emittieren. Vier Einschlußkammerexperimente wurden im Muttental durchgeführt, sechs im geologischen Garten von Bochum. An beiden Standorten waren keine Methanemissionen festzustellen. Statt dessen wurde ein schwacher bakterieller Methankonsum bis -0,72 mg/(m²*d) gemessen, der keinen saisonalen Schwankungen unterlag (Tab. 8.4, Abb. 8.23). Unter der Annahme einer Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf alle natürlich an der Oberfläche des südlichen Ruhrbeckens (und der Niederrheinischen Bucht) ausstreichenden Steinkohlen scheiden diese Flöze als Quelle atmosphärischen Methans aus. Vielmehr unterliegen diese Kohlen rezent der aeroben bakteriellen Degradation.

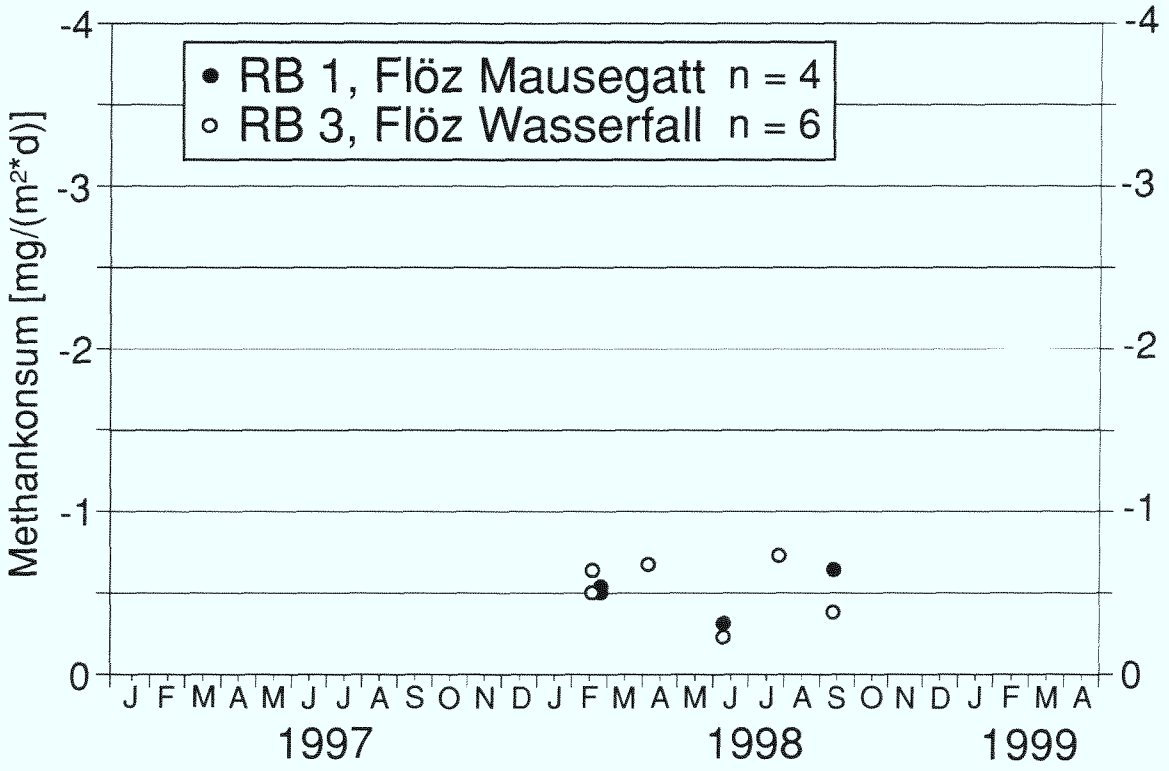


Abb. 8.23: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche auf den Steinkohlenflözen Mausegatt im Muttental/Witten (RB 1) und Wasserfall in Bochum-Wiemelhausen (RB 3).

8.3.2.2 Methanaustausch im südlichen Ruhrbecken

Hier sind Ergebnisse an den Standorten RB 2, RB 4 und RB 5 in der stillgelegten Bergbauzone zusammengefaßt, an denen die Steinkohle nicht direkt zutage tritt. Am Standort RB 2 (Hattingen-Niederwenigern) steht Oberkarbon der Girondelle-Gruppe (Witten Schichten) an und formt den Eulenbaumer Sattel (MICHELAU 1953). Hier kam es 1997 zu einem Tagesbruch. Er hinterließ an der Oberfläche einen Trichter von 15 m² Fläche, der sich mit Wasser füllte. In diesem Wasser stiegen methanreiche Gasblasen auf. Es wurden Methan-Ausgasungsraten bis zu 28,607 g/(m²*d) gemessen (Tab. 8.4). Dieses Gas muß aus größeren Tiefen aufsteigen, da die oberen 50 m des Karbons in dieser Region gasfrei sind und erst darunter Flözgasinhalte bis zu 5 m³/t Kohle auftreten (PATTEISKY 1955b). Deutlich geringer sind die Methan-Ausgasungsraten an den Standorten RB 4 in Dortmund-Kley und RB 5 in Bochum-Bergen. Emissionen wurden auf 10 m² (RB 4) bzw. 5 m² (RB 5) gemessen. Dort sinken die maximalen Emissionsraten auf 13,62 mg/(m²*d) bei einer Deckgebirgsmächtigkeit von 3 m (RB 4) und auf 3,82 mg/(m²*d) bei 60 m Deckgebirge (RB 5). Dieser Trend von RB 2 zu RB 5 läßt den Schluß zu, daß ein Deckgebirge zunehmender Mächtigkeit verstärkt gasabdichtend wirkt. Zu bedenken ist bei diesem Vergleich jedoch, daß die Gasinhalte der Kohleflöze und deren Zerrüttung an diesen drei Standorten nicht bekannt sind. Somit ist nicht auszuschließen, daß ein Teil dieses Trends in den Emissionsraten auf eine unterschiedliche Quellstärke zurückzuführen ist.

Methanemissionen sind an den Standorten RB 2, RB 4 und RB 5 nur auf wenigen Quadratmetern zu finden. Diese Emissionspunkte erwiesen sich als räumlich stabil. Außerhalb dessen war ein bakterieller Methankonsum zu messen, der an allen drei Standorten eine saisonale Variabilität aufwies, wie sie bereits für die Niederrheinische Bucht beschrieben wurde (Kap. 8.3.1).

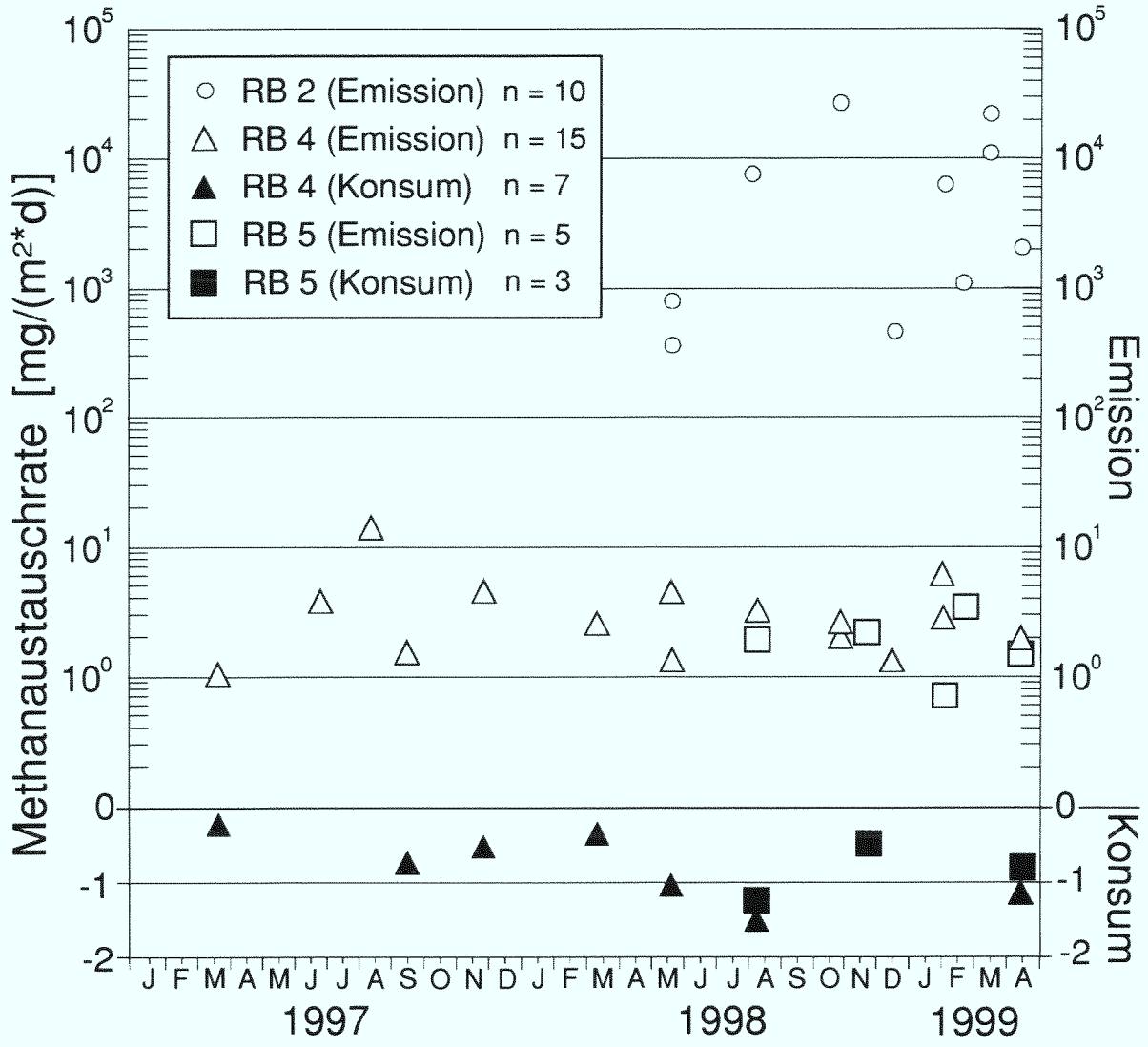


Abb. 8.24: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche an den Standorten RB 2, RB 4 und RB 5. Negative Werte stellen Methankonsumraten dar, positive Werte das Ausmaß von Methanemissionen. Die Auftragung der Emissionsdaten erfolgte logarithmisch.

8.3.2.3 Methanaustausch im westlichen und zentralen Ruhrbecken

Hier werden Ergebnisse aus der aktiven und zukünftigen Bergbauzone des westlichen und zentralen Ruhrbeckens beschrieben. Die Standorte RB 6, RB 8 und RB 9 befanden sich in der Explorationszone des Kohlebergbaus, waren also zu Beginn der Messungen von Bergbauaktivitäten unbeeinflußt. 1998 erreichte die untertägige Abbaufront RB 6 und RB 8, während der Plan der Steinkohleförderung unter RB 9 aufgegeben wurde. Die Lokalität RB 7 lag in der aktiven Bergbauzone, an einer natürlichen Abschiebung. Wegen ähnlicher Methanaustauschraten sind diese vier Standorte hier zusammengefaßt.

Der Standort RB 6 befindet sich an der Bohrung P2 (Abb. 5.1) nahe Orsoy, in der Explorationszone der Zeche Walsum. In 460 m Tiefe stehen die untersten Horst-Schichten (Westfal B2) an. Das Oberkarbon ist bis in eine Tiefe von 655 m gasfrei (Ruhranalytik GmbH, Herne). Über dem Karbon lagern Zechstein, Buntsandstein, Oberkreide, Tertiär und Quartär (DROZDZEWSKI et al. 1982). Über

Niederterrassen wurden sandige Hochflutablagerungen des Rheins sedimentiert, auf denen eine Braunerde entwickelt ist. Messungen erfolgten auf einem Acker und einer Wiese. Der Standort RB 7 liegt zwischen Dinslaken und Kirchhellen über Steinkohle-Abbaufeldern der Zeche Prosper Haniel. Hier streicht der Krudenburg-Sprung in Nord-Süd-Richtung aus. Diese Westsüdwest-gerichtete Abschiebung läßt sich bis in karbonische Gesteine verfolgen und trennt dort den Grafenwalder Horst im Osten von dem Hünxer Graben im Westen (DROZDZEWSKI et al. 1982). Im Hünxer Graben lagern etwa 300 m Zechstein-Riffkalke und 250 m unterer Buntsandstein. Diese permotriassische Abfolge fehlt auf dem Grafenwalder Horst vollständig. Über einer Schichtlücke folgen beiderseits des Krudenburg-Sprunges kretazische Sedimente (Alb bis Campan). Darüber lagern Tertiär, die quartäre jüngere Hauptterrasse des Rheins und Flugsande (WREDE & JANSEN 1993). Mit der Teufe ändert sich der Versatz am Krudenburg-Sprung. An der Karbonoberfläche sind es 220 m, in der Kreide 60 m, und die Hauptterrasse ist um 5 bis 10 m versetzt, so daß WREDE & JANSEN (1993) von einer rezent anhaltenden Aufwärtsbewegung des Grafenwalder Horstes ausgehen. Bodentypen am Standort RB 7 sind Podsol und Braunerden, die ackerbaulich genutzt werden. Die Lokalität RB 8 befindet sich an der Bohrung IF2 (Abb. 5.1) am Annaberg bei Haltern. An der Karbonoberfläche in 960 m Tiefe steht der R-Sandstein der Horst-Schichten (Westfal B2) an. Über ihm lagern Kreidesedimente (Alb bis Santon). Tektonische Störungen fehlen. An der Geländeoberfläche ist auf Halterner Sanden (Santon) ein Podsol entwickelt. Messungen erfolgten in einem Mischwald und auf einem Maisacker. Der Standort RB 9 liegt auf dem Quellberg, am Ostrand von Recklinghausen. Über den Essen-Schichten (Westfal B1) in 500 m Tiefe lagern Ablagerungen vom Alb bis ins Santon. Der Bodentyp auf Recklinghäuser Sandmergel (Santon) ist eine Braunerde, die ackerbaulich genutzt wird.

Die Auswertung der Einschlußkammerversuche ergab an allen vier Standorten (RB 6 bis RB 9) ein Fehlen von Methanemissionen. An dem aktiven Krudenburg-Sprung (RB 7) kam es nicht zu Grubengasaustritten. Es wurde ausschließlich eine bakterielle Methanoxidation gemessen. Deutlich zeigen sich in den Ergebnissen die Einflüsse von Bodentyp und Bodennutzung auf den bakteriellen Methankonsum, wie es bereits für die Niederrheinische Bucht beschrieben wurde (Kap. 8.3.1). Ein Podsol weist an der Lokalität RB 7 bei gleicher Nutzung (Maisacker) höhere Konsumraten auf als eine Braunerde. An den Standorten RB 6 und RB 8 sind die Methankonsumraten auf Ackerflächen deutlich geringer als auf einer Wiese (RB 6) und in einem Wald (RB 9). Ebenso bleiben die Oxidationsraten auf den Ackerflächen von RB 9 unterhalb -0,90 mg/(m²*d) (Abb. 8.25).

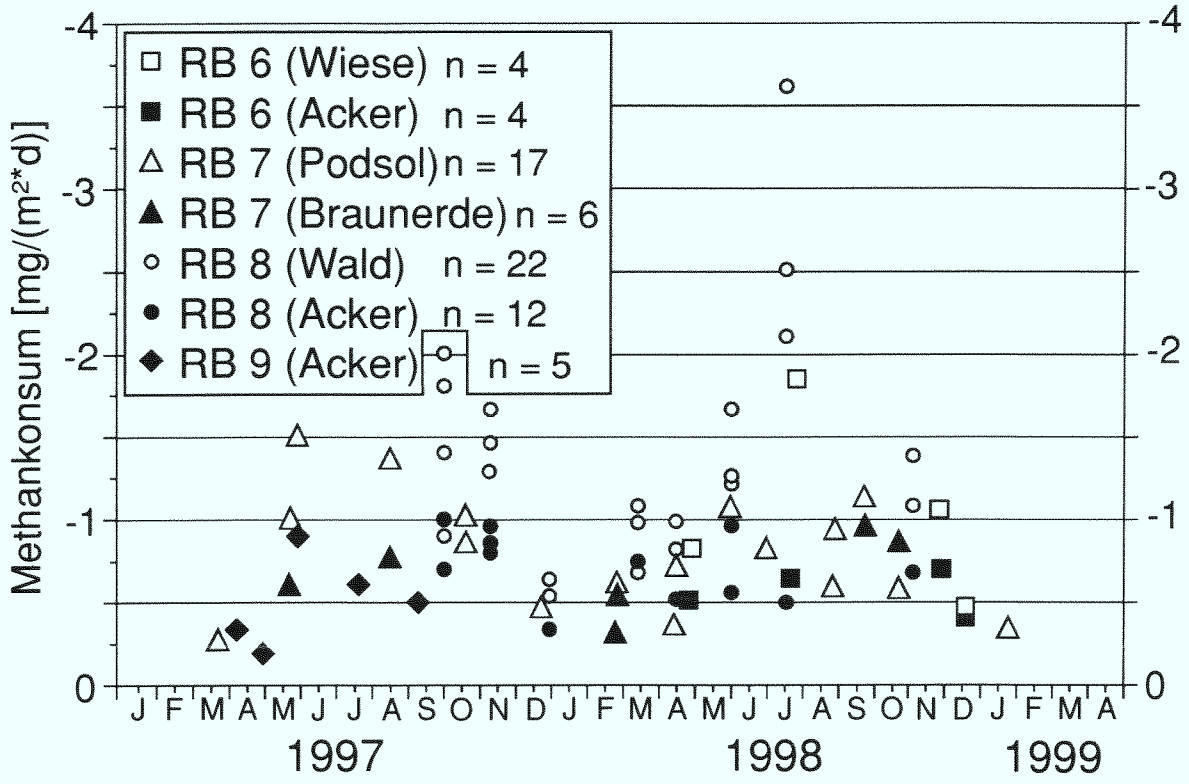


Abb. 8.25: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche an den Standorten RB 6 bis RB 9. An den Lokalitäten RB 6 und RB 8 wurden die Ergebnisse nach der Bodennutzung differenziert, am Standort RB 7 nach dem Bodentyp. Der Datensatz der im Vergleich zweier Bodentypen/Bodennutzungsarten höheren Konsumwerte wurde mit offenen Symbolen dargestellt.

8.3.2.4 Methanaustausch im östlichen Ruhrbecken

Hier sind drei Standorte zusammengefaßt, die im Bereich der stillgelegten (RB 10, RB 12) und aktiven (RB 11) Abbaufelder des Verbundbergwerkes Ost (ehem. Haus Aden/Monopol und Heinrich Robert) liegen (Abb. 8.16). Auf den Feldern der Standorte RB 11 und RB 12 im Kreis Hamm traten über 90 % der in dieser Arbeit gemessenen Emissionen von thermogenem, kohlebürtigen Methan auf. Teilaspekte wurden bereits von THIELEMANN & LITTKE (1998, 1999) beschrieben.

Am Standort RB 10 im östlichen Ruhrgebiet (Blumensiedlung in Oberaden) hat das Deckgebirge eine Mächtigkeit von 450 bis 470 m. 1971 kam es hier zu dramatischen Grubengasaustritten, heute fehlen sie. Auf einer Wiese wurde bei insg. 7 Messungen ein bakterieller Methankonsum registriert. Einem Konsum von –1,35 mg/(m²*d) im Sommer standen Werte um –0,43 mg/(m²*d) im Winter entgegen.

Unter den Standorten RB 11 und RB 12 erstreckt sich in 500 bis 650 m Tiefe die Karbonoberfläche, mit Einheiten der Bochum- bis Essen-Schichten. Sie formen hier die weitgespannte Bochumer Mulde. Die Schichtglieder zeigen Einfallswinkel von maximal 30° und sind kaum tektonisch gestört (WREDE 1980). Dies macht sie für die Steinkohlengewinnung sehr interessant. Das hier untersuchte Areal von etwa 30 km² Fläche reicht vom Fliericher Sprung im Westen und Süden über den Schachtsprung und Ostsprung im Osten bis zum Wattenscheider Sattel mit der Sutan-Überschiebung im Norden (DROZDZEWSKI et al. 1982). Über dem Karbon lagert ein kretazisches Deckgebirge. Es besteht aus Grünsandsteinen, Kalksteinen und Tonmergelsteinen des Cenoman bis Santon, über dem Watten-

scheider Sattel bis ins Campan (DRIESEN et al. 1990). Die Kreidesedimente sind im Süden großflächig bedeckt von Sandlöß und Flugsand, der nach Norden in Niederterrassenablagerungen der Lippe übergeht, auf denen entlang des rezenten Lippeverlaufs Hochflut- und Auenlehmsedimente lagern. Darauf sind auf den sandigen Flächen Podsol, im Bereich der Lippe Pseudogley und Gleyboden entwickelt (SPALDING & ZIEGLER 1998).

Die Standorte RB 11 und RB 12 sind durch einen seit den 1930er Jahren intensiven Steinkohlenbergbau gekennzeichnet. Nach folgenden Kriterien wurden Orte ausgewählt, auf denen Einschlußkammerversuche durchgeführt wurden: Gasaustritte an einigen Lokalitäten sind in der Literatur veröffentlicht (SCHMIDT 1931, HOLLMANN et al. 1978, HOLLMANN & SCHÖNE-WARNEFELD 1982). Kümmerwuchs in Getreidefeldern kann ein Hinweis auf Sauerstoffmangel im Bodengas sein (SHARKEY et al. 1991). Dieser Mangel kann durch Grubengasemissionen verursacht werden. Anwohner berichteten von Gasaustritten auf ihren Grundstücken. Daneben waren in Gewässern oder Regenpfützen sichtbar aufsteigende Gasblasen ein Hinweis auf mögliche Emissionsorte. Die Meßpunkte wurden nach ihrer Lage und dem aktuellen Abbauzustand zusammengefaßt in einem nördlichen Standort stillgelegten Bergbaus (RB 12) und in einem südlichen Standort aktiven Bergbaus (RB 11, Abb. 8.16). Die Ergebnisse sind dargestellt in Abb. 8.26.

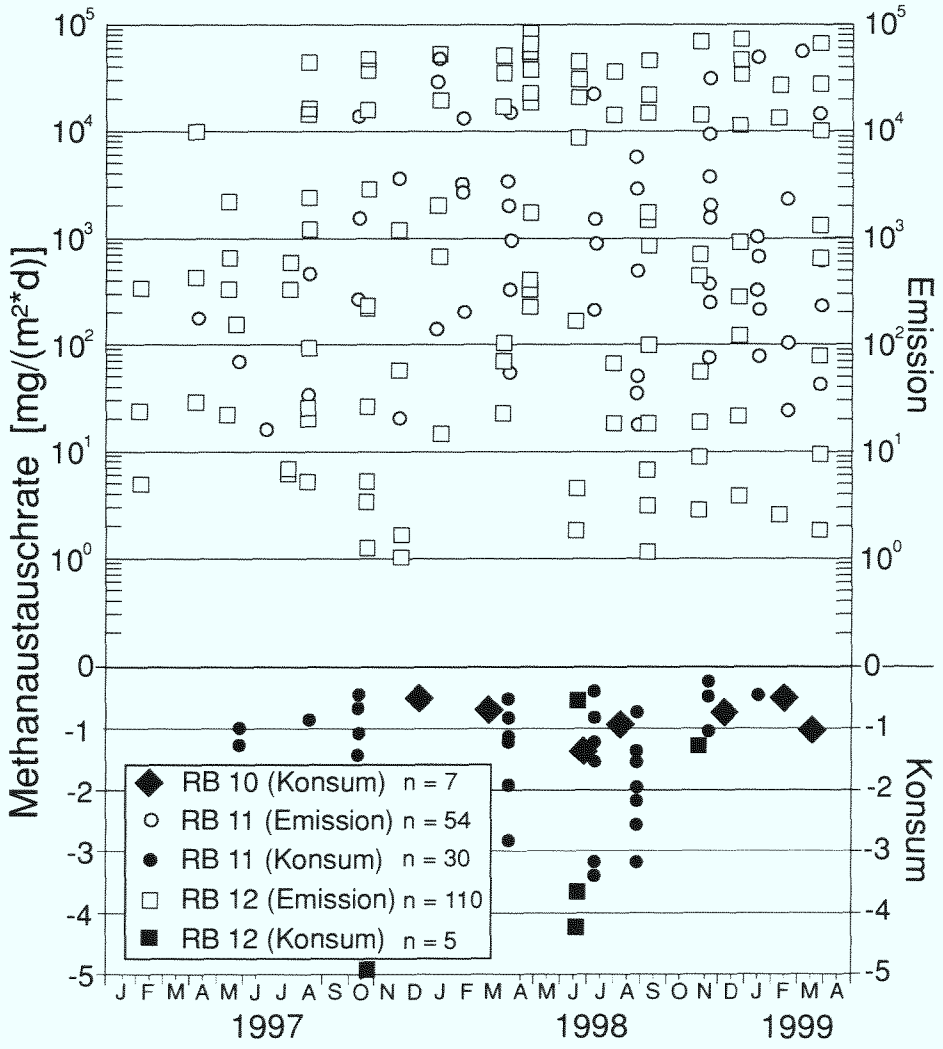


Abb. 8.26: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche an den Standorten RB 10, RB 11 und RB 12. Für Emissionsraten wurden offene Symbole gewählt, für Konsumwerte geschlossene Zeichen. Die Darstellung der Emissionsdaten erfolgte logarithmisch.

Die Emissionsraten schwanken um vier Größenordnungen in der aktiven Bergbauzone (RB 11) und um fünf Größenordnungen in dem Bereich stillgelegten Bergbaus (RB 12). Ein saisonaler Trend in den Emissionsraten, wie man ihn bei einer Emission von bakteriellem Methan erwarten dürfte (vgl. Abb. 8.29) fehlt vollkommen. Auffällig ist, daß nur im stillgelegten Bereich Emissionsraten zwischen >0 und 10 mg/(m²*d) auftreten, während sie über den aktiven Abbaufeldern generell 10 mg/(m²*d) überschreiten. Dies mag zufällig mit der Auswahl der Meßpunkte zusammenhängen, könnte aber auch als Hinweis auf eine nachlassende Ausgasungsintensität über stillgelegtem Bergbau gedeutet werden. Die am Standort RB 11 auf ackerbaulich genutzten Podsolböden gemessenen Methankonsumraten zeigen eine saisonale Variabilität mit Maxima im Sommer (Abb. 8.26), wie sie auch an anderen Standorten im Ruhrbecken und der Niederrheinischen Bucht beobachtet wurde. Entsprechende Daten vom Standort RB 12 zählen nur fünf und damit zu wenige, um Aussagen zur saisonalen Variabilität zu treffen. Auffällig sind jedoch die zum Teil extrem hohen Konsumraten bis -4,96 mg/(m²*d). Sie deuten auf eine Adaption der methanotrophen Bakterienpopulation an eine ständige Methanquelle, welche in diesem Boden sehr lokal zu einem Methanabbau ungewöhnlichen Ausmaßes führt.

Die Ergebnisse der Standorte RB 11 und RB 12 sind zusammengefaßt in Tab. 8.4. In den Tab. 8.5a,b sind sie nach Meßfeldern aufgeschlüsselt. Zu beachten sind die großen Unterschiede in den Emissionsraten und in der flächenhaften Ausdehnung. Die Situation einer Probenahme zeigt Bild 3 im Anhang 8.I.

Standort	**Ort**	**Anzahl der Einschluß-kammer-versuche**	**Austauschrate [mg/(m²*d)]**	**ausgasende Fläche [m²]**	**geschätzte Gesamt-emission [g/d]**
RB 11	Sandbochumer Heide 1	1	4,3	1	0,004
RB 11	Sandbochumer Heide 2	1	11,4	3	0,03
RB 11	Romberger Straße	50	20 bis 78.640 -0,28 bis -3,45	60	20 bis 500
RB 11	Sandbochumer Heide 3	1	1,8	1	0,002
RB 11	Sandbochumer Heide 4	4	10,3 bis 40,6	5	0,125
RB 11	Sandbochumer Heide 5	1	5,2	1	0,005
RB 11	Auf dem Schill 1	2	2,3 und 3,1	5	0,014
RB 11	Auf dem Schill 2	12	16 bis 3.160	250	35 bis 600
RB 11	Holzstraße 1	2	6.790 und 18.409	2	13 bis 36
RB 11	Holzstraße 2	3	34 bis 50.327	80	40 bis 1.000
RB 11	Magdeburger Straße	1	3	2	0,006
RB 11	Kortenbruck	1	5,1	1	0,005
RB 11	Kissingerhöfen	6	3,1 bis 7,8	300	1 bis 2
RB 11	Lohauserholz	3	2,4 bis 6,8	80	0,2 bis 0,5
RB 11	Pelkum-Kobbenskamp	1	1,7	5	0,01
RB 11	Pelkumer Bach / Deutzholz	5	5.060 bis 13.429	5	30 bis 50

Tab. 8.5a: Liste der Meßfelder am Standort RB 11 (weitgehend aktiver Bergbau) mit ihren Methanaustauschraten, der ausgasenden Fläche und den geschätzten Gesamtausgasungen.

Standort	Ort	Anzahl der Einschluß-kammer-versuche	Austauschrate [mg/(m²*d)]	ausgasende Fläche [m²]	geschätzte Gesamt-emission [g/d]
RB 12	Sandbochum „Brennende Felder“	98	1,0 bis 99.830 -0,54 bis -4,96	300	5.000 bis 9.000
RB 12	NSG „Am Eckernkamp“	15	3,8 bis 6.800	100	15 bis 150
RB 12	Blasumer Mersch (an der L881)	2	2,3 und 5,8	3	0,01

Tab. 8.5b: Liste der Meßfelder am Standort RB 12 (stillgelegter Bergbau) mit ihren Methanaustauschraten, der ausgasenden Fläche und den geschätzten Gesamtausgasungen.

Alle in Tab. 8.5a,b aufgeführten Methanemissionen lassen sich aufgrund der Isotopie und der Gehalte an Ethan und Propan als thermogenes Gas ausweisen. Zwei entsprechende Ergebnisse von Einschlußkammerversuchen wurden bereits in Abb. 8.13b und Abb. 8.15a aufgeführt. Gasblasen, die aus Gewässern auf den „Brennenden Feldern“ in Hamm-Sandbochum und am Pelkumer Bach nördlich von Hamm-Pelkum aufstiegen, wurden mit der im Kap. 5.2.3.3 beschriebenen Gasglocke aufgefangen, gaschromatographisch auf Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxid untersucht und kohlenstoff-isotopisch vermessen. Die Ergebnisse von fünf Gasanalysen zeigt Tab. 8.6. Bilder der „Brennenden Felder“ und der Probenahme dort sind im Anhang 8.I, Bild 1 und Bild 2 aufgeführt.

Stand-ort	Ort	Datum	Vol.-% Methan	Vol.-% Ethan	Vol.-% Propan	Vol.-% Kohlen-dioxid	$\delta^{13}C$ (‰) C_{1-3}	$\delta^{13}C$ (‰) Kohlen-dioxid
RB 12	Sandbochum „Brennende Felder“	18.04.98	86,24	0,77	0,030	0,30	-34,0	-18,5
RB 12	Sandbochum „Brennende Felder“	18.04.98	87,71	0,70	0,007	0,65	-38,2	-9,7
RB 12	Sandbochum „Brennende Felder“	03.04.99	88,15	0,80	0,013	0,30	-37,6	-7,0
RB 12	Sandbochum „Brennende Felder“	03.04.99	89,42	0,78	0,009	0,41	-35,0	-14,3
RB 11	Pelkumer Bach / Deutzholz	03.10.97	93,71	0,65	0,0005	0,62	-39,5	-30,4

Tab. 8.6: Volumetrischer Anteil kohlenstoffhaltiger Gase und ihre stabile Kohlenstoffisotopie in den in Gewässern aufsteigenden Gasblasen, Kreisgebiet von Hamm.

Alle fünf Gasproben zeigen eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Methan dominiert, Ethan und Propan treten in meßbaren Mengen auf, und Butan fehlt. Das Summensignal der Kohlenstoffisotopie, welches aufgrund der Methandominanz praktisch der Methanisotopie entspricht, zeigt ein eindeutig thermogenes Gas an. Kohlendioxid tritt in einer Konzentration auf, die für thermogenes Gas nicht ungewöhnlich ist. Es liefert keine Hinweise auf eine bakterielle Oxidation des Gases. Die ^{13}C-arme Isotopie des Kohlendioxids in der fünften Gasprobe (Pelkumer Bach) kann eine bakterielle Oxidation isotopisch leichter Kohlenwasserstoffe andeuten. Insgesamt ist die Isotopie des Kohlendioxids jedoch zu variabel, um solch eine Interpretation zu stützen.

8.3.2.5 Methanaustausch über Abschiebungen

Methanemissionen entlang natürlicher Störungszonen sind bekannt (CLAYTON et al. 1993). Im östlichen Ruhrbecken wurde der Methanaustausch entlang natürlicher Störungen außerhalb jeglichen Bergbaueinflusses untersucht, um den Umfang natürlicher Ausgasungen zu eruieren. Betrachtet wurden der Sachsen-Sprung (RB 13) auf dem Kurricker Berg (Ortschaft Herrenstein nördlich von Hamm) und der Münster-Sprung (RB 14) zwischen den Bauernhöfen Homann und Glanemann (Ortschaft Ester westlich von Ahlen). Das karbonische Grundgebirge liegt unter RB 13 und RB 14 in 820 bis 870 m Tiefe. An der Karbonoberfläche stehen Bochum- und Essen-Schichten an. In diesem Raum spaltet sich der Wattenscheider Hauptsattel in zwei Äste (DROZDZEWSKI et al. 1982). Darüber lagert kretazisches Deckgebirge (Cenoman bis Campan), welches im Untersuchungsgebiet teils zutage tritt, teils von einer maximal 1 m mächtigen Lößdecke bedeckt ist (DRIESEN et al. 1990). Darauf entwickelt sind Pseudogleye, Gley und Rendzina (RESCHER 1981).

Die Position der beiden Sprünge entlang der Karbonoberfläche ist bekannt (DROZDZEWSKI et al. 1982). Die Fortsetzung karbonischer Störungen ins Deckgebirge hat bereits KUKUK (1938) beschrieben. Dieses kann gleichsinnig oder gegensinnig geschehen (DROZDZEWSKI & WREDE 1994). Daneben ist eine dritte Variante denkbar, die Fortsetzung der Störung im Deckgebirge in Y-Form. Nach geophysikalischen Untersuchungen ist letzteres an den hier betrachteten Abschiebungen der Fall. Das kretazische Deckgebirge über dem Sachsen- und Münster-Sprung ist trichterförmig zerrüttet (persönliche Mitteilung Dr. FRIEG, DMT Essen). Dies spricht für eine post-karbonische, eventuell rezente Aktivität beider Störungen. KUNZ & WREDE (1988) berichten aus dieser Region von Schichtverwerfungen um einige Dekameter im Deckgebirge.

Es waren in jeweils zwölf Einschlußkammerversuchen an den Standorten RB 13 und RB 14 Methanemissionen festzustellen. Diese waren beschränkt auf Meßpunkte, die sich direkt über der Spur der Abschiebungen an der Karbonoberfläche befanden. Danach liegt die Zone der Hauptzerrüttung im Deckgebirge in der Senkrechten über dieser Spur. Die Methanemissionen schwankten zwischen 6,8 und 270 mg/(m²*d) am Standort RB 13 und zwischen 482,1 und 8.803 mg/(m²*d) am Standort RB 14 (Abb. 8.27). Der Mittelwert lag bei 50,03 mg/(m²*d) für die Lokalität RB 13 und bei 2.108 mg/(m²*d) für RB 14. Ergebnisse je eines Einschlußkammerversuches an beiden Standorten werden in Abb. 8.28 gezeigt. Die höchste an diesen Standorten in einer Einschlußkammer erzielte Methankonzentration betrug 308 ppm. Andere Kohlenwasserstoffe wurden nicht gefunden. Die Kohlenstoffisotopie des an den Abschiebungen austretenden Methans schwankte zwischen -30 und -34 ‰ (Abb. 8.28). Damit handelt es sich bei diesen natürlichen Gasaustritten um thermogenes Methan.

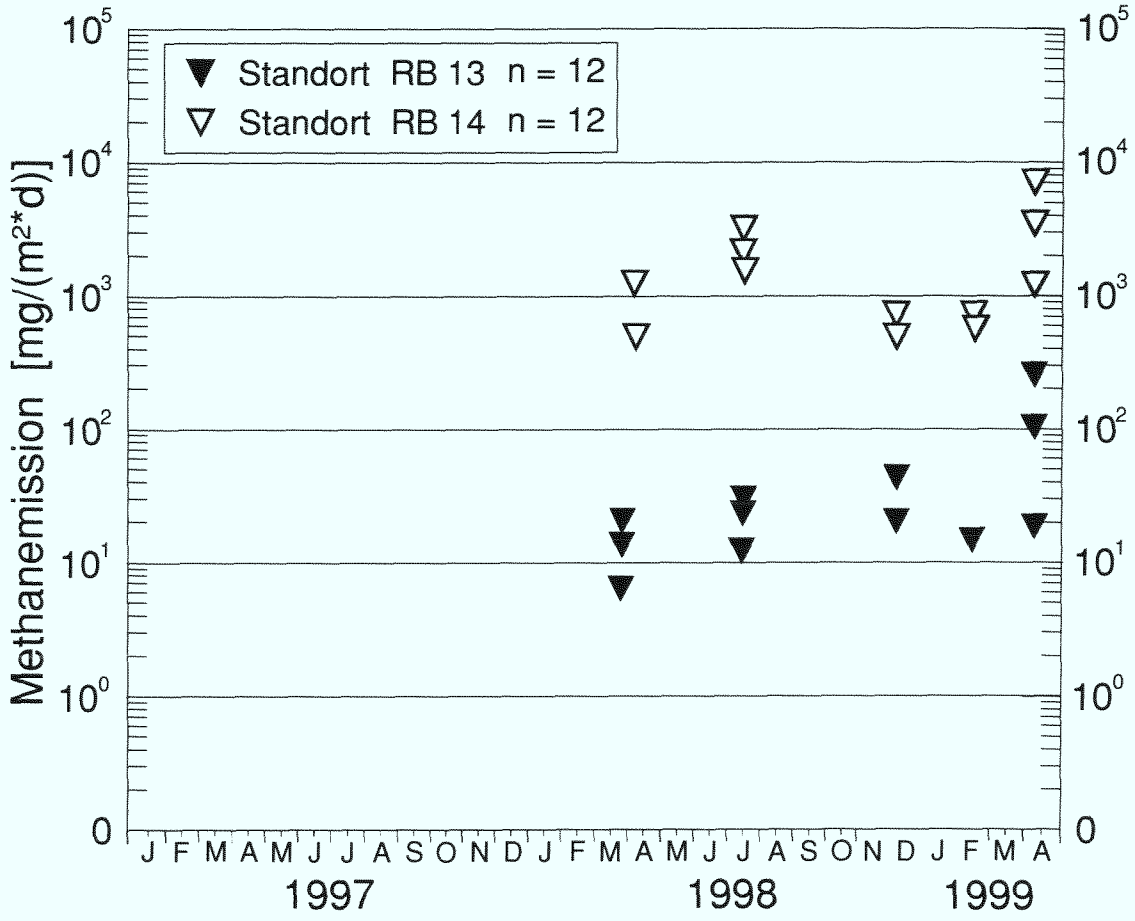


Abb. 8.27: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche über dem Sachsen- und Münster-Sprung (Standorte RB 13 und RB 14). Die Methanemissionsraten sind logarithmisch aufgetragen.

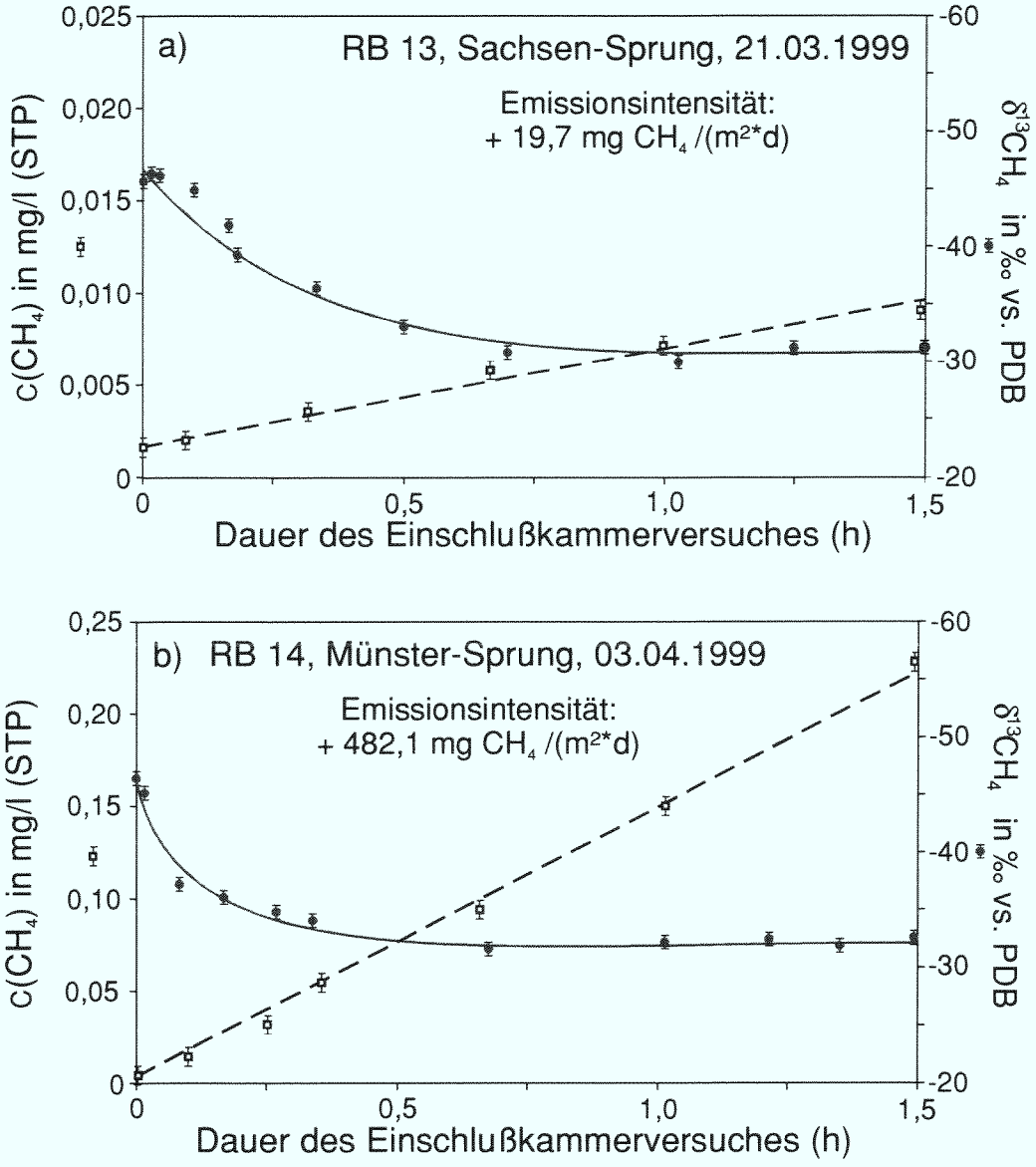


Abb. 8.28a,b: Zeitabhängiger Verlauf der Konzentration und Isotopie von Methan in zwei Einschlußkammerversuchen am Sachsen-Sprung (a, Standort RB 13) und Münster-Sprung (b, RB 14). Die Isotopie belegt eine Ausgasung thermogenen Methans an beiden Abschiebungen.

8.3.2.6 Methanaustausch über Hochmooren

Bakterielle Methanemissionen sind aus Hochmooren bekannt. In dem Torfauflager wird unter anaeroben Bedingungen über den Prozeß der Acetatfermentation Methan gebildet (BAKER-BLOCKER et al. 1977, CONRAD 1989, MOORE et al. 1994, ROULET et al. 1992, SVENSSON & SUNDH 1992). Hochmoore haben im Ruhrbecken eine Ausdehnung von 29 km² (DAHM-ARENS 1995). In dem größten Hochmoor, dem Venner Moor in der Davert südlich von Münster (Abb. 8.16), wurde in 15 Einschlußkammerversuchen der Methanaustausch gemessen. Flözführendes Oberkarbon befindet sich hier in 1250 bis 1300 m Tiefe. Dessen Lagerung ist nicht vollständig geklärt. Entweder gehören die flözführenden Einheiten an der Karbonoberfläche zu den Dorsten-Schichten innerhalb der Lüdinghausener Mulde, oder es verläuft der Dorsten-Sendener Sattel unterhalb von RB 15 mit Sedimenten, die in die Essen- und Horst-Schichten zu stellen sind (DROZDZEWSKI et al. 1982). Über

dem Karbon lagern diskordant Kreidesedimente (Alb bis Campan). Auf Saale-zeitlicher Grundmoräne ist ein holozänes Hochmoor-Torflager entstanden.

Hinweise auf an Störungen gebundene, natürliche Flözgasaustritte in der Davert, wie von ARNOLD (1957) vermutet, finden sich nicht. 15 Einschlußkammerversuche wiesen bakterielle Methanemissionen nach, mit einer stabilen Kohlenstoffisotopie zwischen -59 und -63 ‰. Die Emissionen korrelierten in ihrem Umfang positiv mit der Bodentemperatur (Einsatz in Abb. 8.29). Dies ist ein schöner Beleg für die kinetische Kontrolle der bakteriellen Methanproduktion. Die Ausgasungsraten schwanken zwischen 0,5 mg/(m²*d) im Winter und 98,6 mg/(m²*d) im Sommer (Abb. 8.29). Der Mittelwert der 15 Messungen liegt bei 42,3 mg/(m²*d). Die Datenpunkte sind ungleichmäßig über die Jahreszeiten verteilt. Warme Jahreszeiten waren überrepräsentiert. Eine Gleichgewichtung aller Jahreszeiten ergibt eine jahresdurchschnittliche Emission von 35,7 mg/(m²*d).

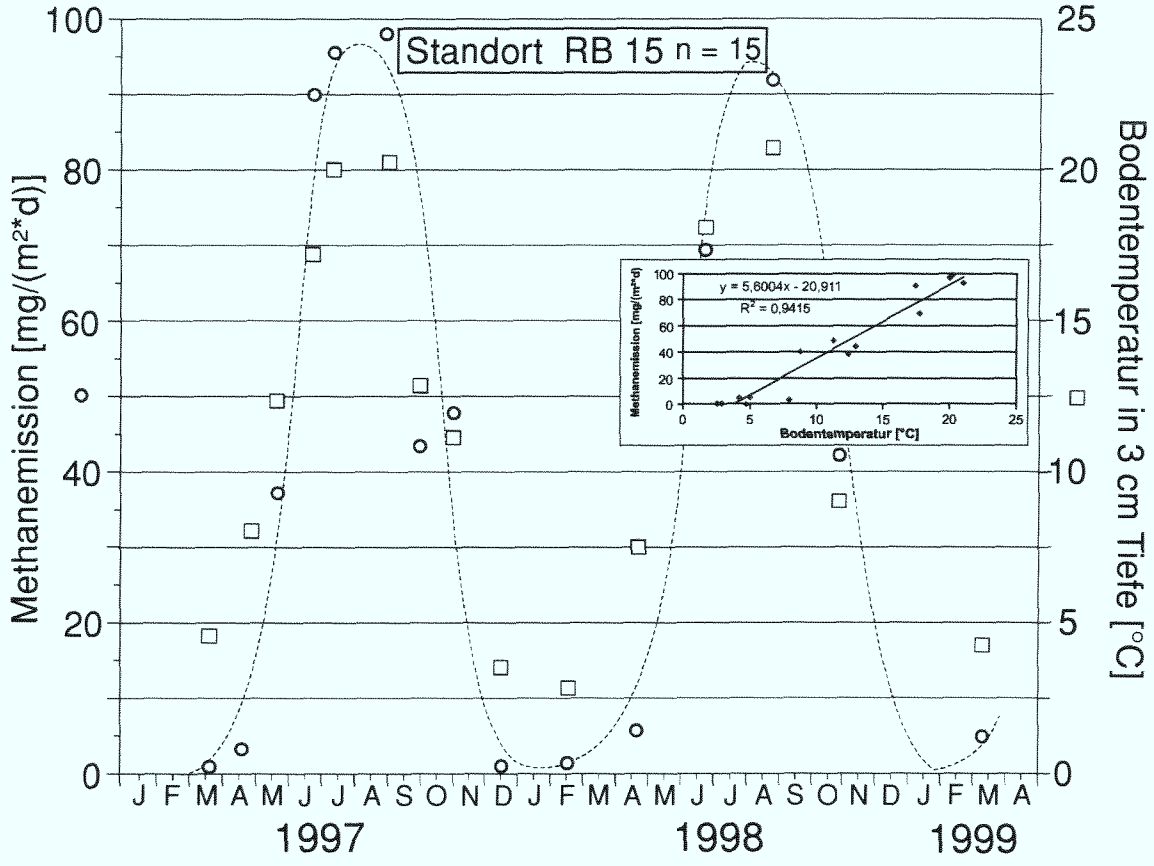


Abb. 8.29: Ergebnisse der Einschlußkammerversuche im Venner Moor südlich von Münster, Standort RB 15. In einem Einsatz in dieser Abbildung ist die positive Korrelation der Methanemissionsrate mit der Bodentemperatur hervorgehoben. Diese Abhängigkeit bedingt die (gestrichelt dargestellte) saisonale Variation der Emissionsraten.

8.4 Interpretation der Einschlußkammerversuche

8.4.1 Bakterieller Methankonsum

8.4.1.1 Kontrolle des bakteriellen Methankonsums

Die eigenen Methankonsumdaten weisen den Faktoren Bodentemperatur, Methandiffusion in den Boden und Düngung des Bodens eine wesentliche Rolle bei der Kontrolle der bakteriellen Methanoxidation zu. Deutlich ist die positive Korrelation des Methankonsums mit saisonalen Schwankungen der Bodentemperatur zu sehen, so in den Abb. 8.20 bis 8.22, 8.24 bis 8.26. Für die Meßpunkte unter Laubwald des Standortes NRB 2 sind die Methankonsumraten direkt gegen die Bodentemperatur aufgetragen (Abb. 8.30a). Es zeigt sich eine positive Korrelation beider Größen, wie sie an Laborproben von KING & ADAMSEN (1992), an Bodenproben von CRILL (1991) und FLESSA et al. (1995) beobachtet wurde. Diese lineare Korrelation läßt sich daneben aus Daten von KOSCHORRECK & CONRAD (1993) ableiten. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Methankonsums von der Bodentemperatur mag man als Hinweis auf eine bakterielle Limitierung dieses Vorgangs deuten, weil die bakterielle Oxidation ein reaktionskinetisch kontrollierter und somit temperaturabhängiger Stoffwechselprozeß ist (KING et al. 1989). Jedoch gehen CRILL (1991) und KING (1993) von einer weitgehenden Diffusionskontrolle des Methankonsums aus. BORN et al. (1990) und DÖRR et al. (1993) können letzteres für ihre Daten belegen. Die Daten unter Laubwald des Standortes NRB 2 zeigen eine der Temperaturkorrelation (Abb. 8.30a) ähnlich gute, positive Korrelation zwischen dem Methankonsum und dem gaserfüllten Bodenvolumen (Abb. 8.30b). Allerdings weisen die Methankonsumraten oberhalb eines gaserfüllten Bodenvolumens von 42 % und oberhalb einer Konsumrate von -2 mg/(m²*d) eine zunehmende Unabhängigkeit von dieser Größe auf (Abb. 8.30b). Beide Darstellungen ermöglichen eine unterschiedliche Interpretation. Während Abb. 8.30a nahelegt, den Methankonsum als bakteriell limitiert zu betrachten, kann nach Abb. 8.30b auch das die Diffusion beeinflussende gaserfüllte Bodenvolumen die begrenzende Größe sein. Jedoch scheint die Diffusion oberhalb von 42 % gaserfülltem Bodenvolumen ihre limitierende Rolle zu verlieren.

Die Abb. 8.30c erklärt den scheinbaren Widerspruch der doppelten linearen Korrelation aus Abb. 8.30a und 8.30b. Das gaserfüllte Bodenvolumen ist bedingt durch die mit der Temperatur steigende Evapotranspiration (RICHTER 1986) eine von der Bodentemperatur abhängige Größe. Aufgrund der unterschiedlichen Feldkapazität und des unterschiedlichen Ausmaßes der Evapotranspiration in verschiedenen Böden kann die Abhängigkeit des gaserfüllten Bodenvolumens von der Bodentemperatur in ihrem Ausmaß schwanken. Am Standort NRB 2 erfolgt eine Veränderung des gaserfüllten Bodenvolumens mit der Bodentemperatur unter Laubwald (R2) schneller als auf Ackerflächen (R4 bis R6, Abb. 8.30c). Dies ist ein Grund für die geringere saisonale Variabilität des Methankonsums auf Ackerflächen (bearbeitet und gedüngt) im Vergleich zu Waldböden (natürlich). Die Düngung selbst ist ein weiterer Grund, wie unten diskutiert wird.

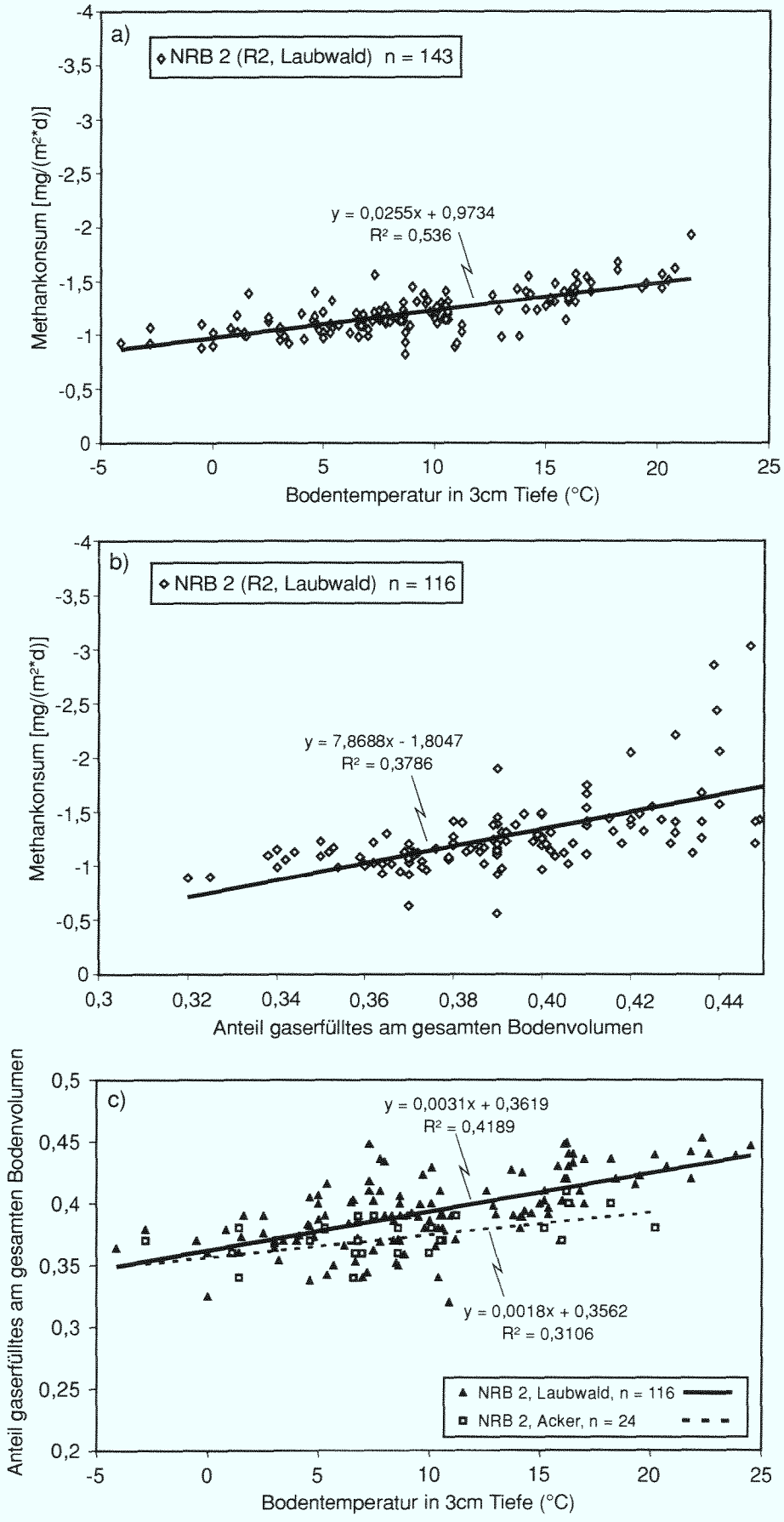


Abb. 8.30a bis 8.30c: Lineare Korrelationen des Methankonsums mit zwei Bodenparametern (a, b), sowie des gaserfüllten Bodenvolumens mit der Bodentemperatur (c). Erläuterungen im Text.

Messungen des gaserfüllten Bodenvolumens und der Bodentemperatur parallel zu Einschlußkammerversuchen über einen Zeitraum von 24 h an verschiedenen Standorten zeigten, daß das gaserfüllte Bodenvolumen gemeinsam mit der Methankonsumrate während eines Tages weitgehend stabil bleibt, während die Bodentemperatur die Tagesschwankungen der Oberflächentemperatur (mit zunehmender Tiefe in abgeschwächter Form) nachvollzieht. Diese Beobachtung spricht gegen eine Abhängigkeit des Methankonsums im Boden von der bakteriellen Aktivität. Vielmehr unterstützt diese Beobachtung eine Abhängigkeit der bakteriellen Methandeposition von der Transportgeschwindigkeit des Methans aus der Atmosphäre in den Boden, welche beim Fehlen einer Gesamtdruckdifferenz diffusionsgesteuert ist. In die gleiche Richtung zeigen die Ergebnisse einer Versuchsreihe am Standort NRB 3. Über einen Zeitraum von fünf Stunden wurden an gleicher Stelle Einschlußkammerexperimente durchgeführt, die Bodentemperatur gemessen und ungestörte Bodenproben zur Bestimmung des gaserfüllten Bodenvolumens genommen. Während der Versuchsreihe kam es zu einem (vom Wetterbericht angekündigten) Niederschlagsereignis. Die Ergebnisse zeigt Abb. 8.31. Die Bodentemperatur blieb praktisch konstant, während das gaserfüllte Bodenvolumen um etwa 15 % reduziert wurde. Gleichzeitig brach der Methankonsum ein. Dieses Ergebnis weist ebenfalls in die Richtung einer Diffusionskontrolle der Methanoxidation.

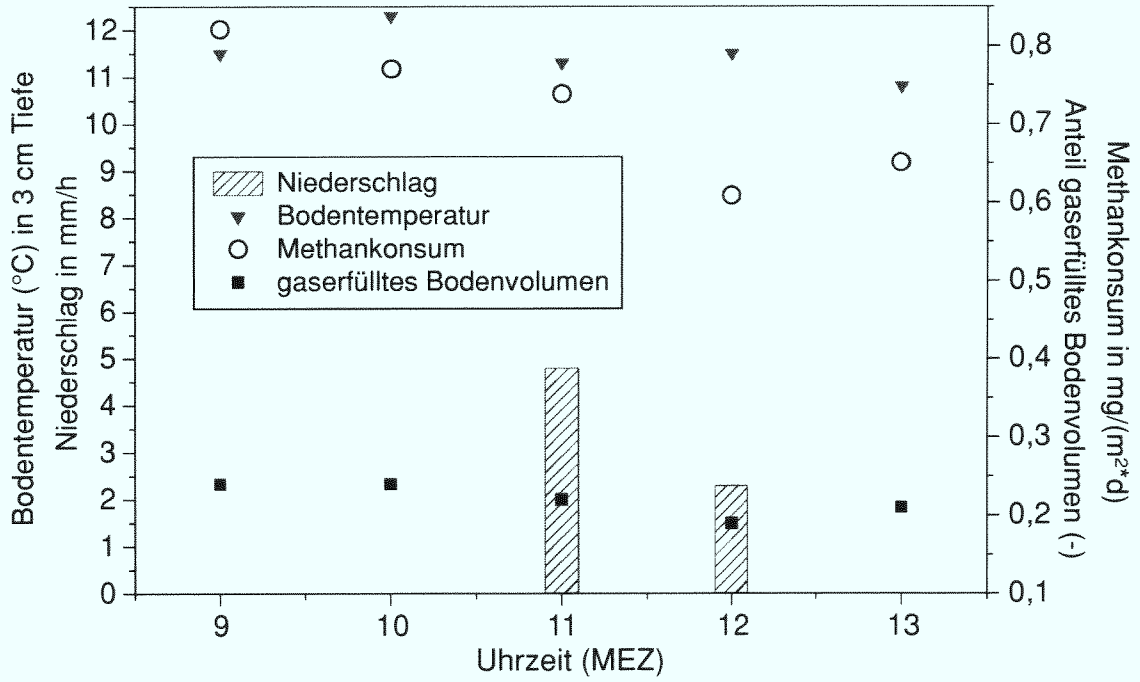


Abb. 8.31: Indirekter Einfluß des Niederschlags auf den Methankonsum über die Reduzierung des gaserfüllten Bodenvolumens am Standort NRB 3. Die Aufzeichnung der Niederschlagsmengen erfolgte an der Wetterstation des Forschungszentrums Jülich (Standort NRB 2). Datum: 25.05.1998.

Rechnerisch bestätigen läßt sich die Diffusionsabhängigkeit des Methankonsums, wenn der aus Bodenparametern nach den Gleichungen 8.2, 8.4, 8.6 und 8.8 berechnete effektive Diffusionskoeffizient gegen den Methankonsum aufgetragen wird. Beispielhaft sind in Abb. 8.32 Ergebnisse für den Standort NRB 2 aufgeführt. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit des Methankonsums von der Diffusion. Dies wird indirekt bestätigt durch im Durchschnitt höhere Methankonsumraten in groberkörnigen (und gaserfüllteren) gegenüber feinerkörnigen Böden (NRB 4 in Abb. 8.21, RB 7 in Abb. 8.25). Der Bodentyp kann folglich herangezogen werden, um die Diffusions- und Methankonsumeigenschaften eines Bodens zu beurteilen.

Oberhalb einer Methankonsumrate von 2 mg/(m²*d) wird die Korrelation zwischen Diffusion und Methankonsum undeutlicher (Abb. 8.30b). Dies ist ein Hinweis auf einen kontrollierenden Einfluß der bakteriellen Aktivität bei höheren Konsumraten. Ein Beweis dieser Vermutung würde eine (bisher unmögliche) mikrobiologische Bestimmung der am Konsum beteiligten Bakterienarten und eine speziesabhängige Ermittlung der Reaktionskinetiken erfordern.

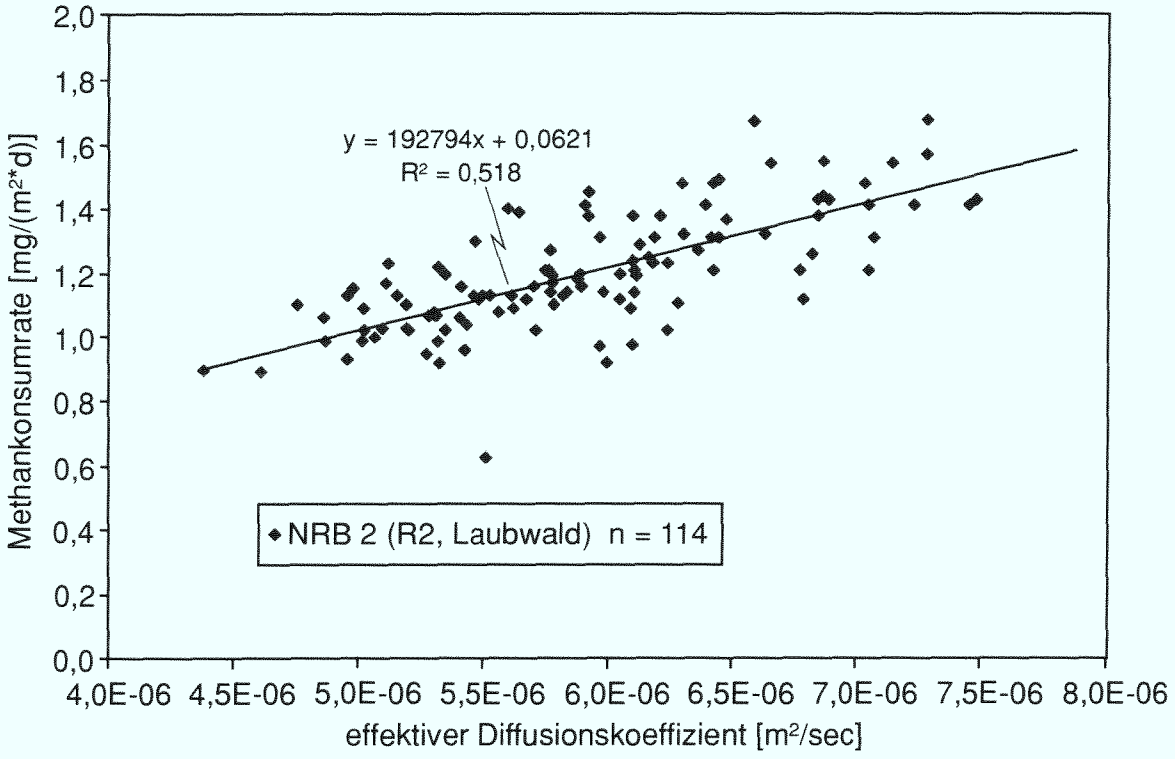


Abb. 8.32: Lineare Korrelation zwischen dem effektiven Diffusionskoeffizienten und dem Methankonsum am Standort NRB 2 (Meßstelle R2).

Neben der Diffusion und (indirekt) der Bodentemperatur hat die Bodennutzung einen kontrollierenden Einfluß auf den Methankonsum. Aufgrund der Diffusionsabhängigkeit genügt schon eine Verdichtung des Bodens durch regelmäßiges Mähen einer Wiese, um den Methankonsum zu verringern. So sind die Konsumraten auf einer Wiese (R1) am Standort NRB 2 ganzjährig reduziert gegenüber einem unbeeinflußten Waldboden (R2, vgl. Abb. 8.20). Eine Stickstoffdüngung verändert nicht nur die Chemie des Bodenwassers, sondern hat Einfluß auf die bakteriellen Umsetzungsprozesse. STEUDLER et al. (1989) und MOSIER et al. (1991) belegen den hemmenden Einfluß der Stickstoffdüngung auf den bakteriellen Methankonsum. Am Standort NRB 2 beträgt die jährliche Methankonsumrate auf Ackerflächen (R4 bis R6, Abb. 8.20) nur 48 % derer auf Waldböden (R2, R3). Am Standort RB 8 sind es sogar nur noch 39 %, weil auf Podsol auf ungestörtem Waldboden mit bis zu -3,67 mg/(m²*d) im Vergleich zu einem Maisacker besonders viel Methan oxidiert wird (Abb. 8.25). So ist festzuhalten, daß mit über die Verdichtung zur Düngung zunehmender Bodennutzung die bakterielle Methanoxidation vermindert wird.

8.4.1.2 Kinetischer Isotopieeffekt des bakteriellen Methankonsums

Den kinetischen Isotopieeffekt des bakteriellen Methankonsums zu betrachten ist gerechtfertigt, wenn es sich tatsächlich um einen kinetisch kontrollierten bakteriellen Prozeß handelt. Das ist der Fall, wenn eine deutliche Temperaturabhängigkeit des Prozesses nachgewiesen werden kann. Dieses ist möglich etwa über ein ARRHENIUS-Diagramm, bei dem der Kehrwert der Temperatur $1/T$ auf der Abszisse aufgetragen wird gegen den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, $\ln k$. Letztere ist identisch mit der in Einschlußkammern gemessenen Methankonsumrate. Das Verhältnis beider Größen sollte linear sein. Abb. 8.33 bestätigt diesen Zusammenhang.

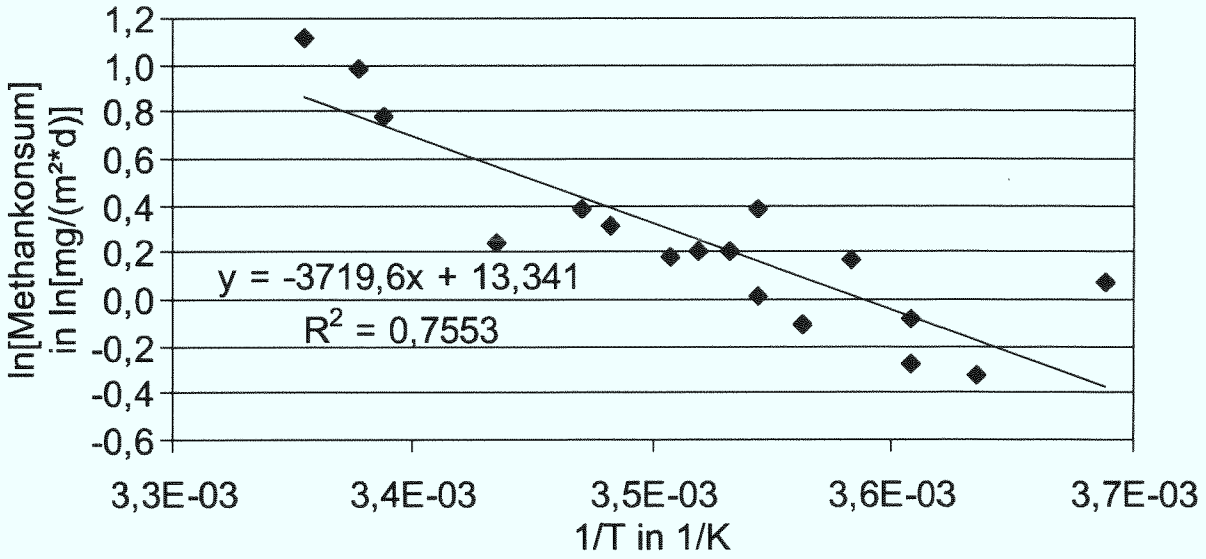


Abb. 8.33: ARRHENIUS-Diagramm des bakteriellen Methankonsums am Standort NRB 2.

Aus den in Abb. 8.33 dargestellten Daten läßt sich die Aktivierungsenergie der bakteriellen Methanoxidation bestimmen. Hierzu ist es notwendig, die Temperaturabhängigkeit der die Reaktion beschreibenden Geschwindigkeitskonstante k zu studieren. Sie hängt ab von der Aktivierungsenergie E_A einer Reaktion, der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T, angepaßt mit einem präexponentiellen Faktor A (ADAM et al. 1988). Die mathematische Abhängigkeit beschreibt die ARRHENIUS-Gleichung:

$$k = A \cdot e^{-E_A/(R \cdot T)} \qquad \text{Gleichung 8.32}$$

Nach Gleichung 8.32 wird die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k gesteuert vom (von der Wurzel der Temperatur abhängigen) präexponentiellen Faktor A und der (temperaturunabhängigen) Aktivierungsenergie E_A. Ebenfalls der Gleichung 8.32 zu entnehmen ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit besonders von der Aktivierungsenergie abhängt, da k mit größer werdender E_A exponentiell abnimmt. Aus Abb. 8.33 errechnet sich eine Aktivierungsenergie von E_A = 7,4 kcal/mol (31 kJ/mol) für den bakteriellen Methankonsum.

Es wurden 17 Einschlußkammerversuche vom Standort NRB 2 (R2) auf eine Isotopenfraktionierung untersucht. Die Berechnung des kinetischen Isotopieeffektes (KIE) wurde bereits in Gleichung 8.31 (Kap. 8.2.2.2) vorgestellt. Hier folgen die KIE-Ergebnisse. Der KIE steigt mit fallender Methankonsumrate und sinkender Bodentemperatur. Die Abhängigkeit des KIE von der Methanoxidationsrate ist in Abb. 8.34a gezeigt, die von der Bodentemperatur in Abb. 8.34b. Der kinetische Isotopieeffekt variiert zwischen 1,0090 bei 23 °C und 1,0227 bei 2 °C. Diese Ergebnisse

stimmen in der Größe und Variationsbreite mit Daten von KING et al. (1989), TYLER et al. (1994a) und CRAMER (1997) überein, wenn diese Autoren die Temperaturabhängigkeit auch nicht erwähnen. TYLER et al. (1994a) betonen neben dem bakteriellen Einfluß auf den kinetischen Isotopieeffekt besonders die Rolle von Diffusionsparametern für den Umfang der Fraktionierung. Diesem Gedanken kann nicht gefolgt werden. Zwar erfolgt die Diffusion von $^{12}CH_4$ schneller als die von $^{13}CH_4$, aber dieser Unterschied in der Transportgeschwindigkeit verändert sich nicht mit der Temperatur. Die starke Temperaturabhängigkeit der hier gezeigten kinetischen Isotopieeffekte unterstützt die These, daß die Kinetik der bakteriellen Methanoxidation entscheidend für die isotopische Zusammensetzung des Rest-Methans ist. Folglich senken fallende Temperaturen nicht nur die bakterielle Aktivität, sondern steigern gleichzeitig die bakterielle Selektivität für Prozesse mit niedrigerer Aktivierungsenergie, wie etwa der Oxidation von $^{12}CH_4$ anstelle von $^{13}CH_4$. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopieeffektes bei der bakteriellen Methanbildung beschreibt WHITICAR (1996).

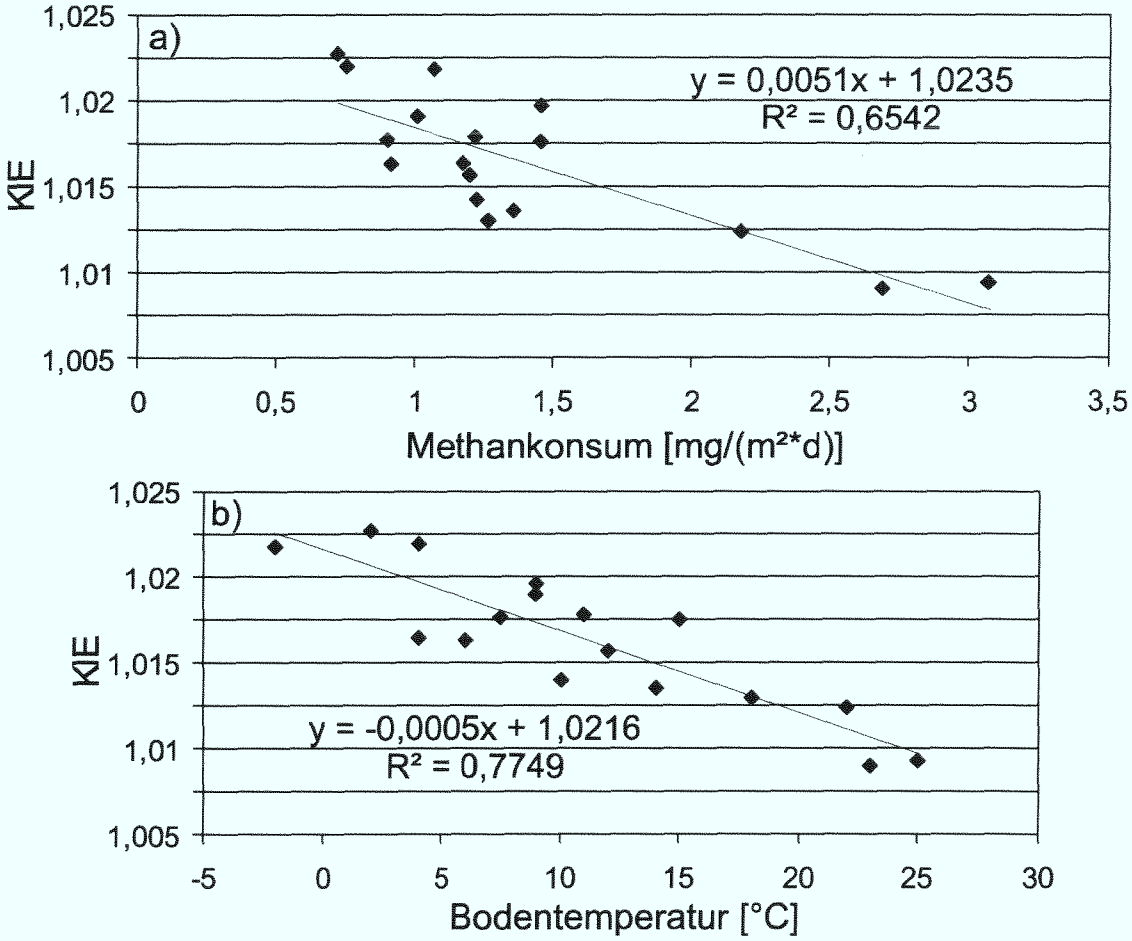


Abb. 8.34a,b: Korrelation des kinetischen Isotopieeffektes (KIE) mit der Methankonsumrate (a) und der Bodentemperatur (b). Beide Trends reflektieren die Temperaturabhängigkeit der Isotopenselektivität des bakteriellen Stoffwechsels. Standort NRB 2, Forschungszentrum Jülich.

Abhängig von dem präzisen globalen Umfang des bakteriellen Methankonsums und von dem Beitrag dieses Prozesses zu allen Methansenken könnte die mit dem Methankonsum verbundene Fraktionierung der Kohlenstoffisotopie die Isotopenzusammensetzung atmosphärischen Methans beeinflussen. In diesem Fall sollte das atmosphärische Methan im Nordwinter um bis zu 1 ‰ an ^{13}C angereichert sein gegenüber dem Nordsommer. Langzeitmessungen zeigen diesen saisonalen Zyklus nicht (LOWE et al. 1991). Daher hat die bakterielle Methanoxidation entweder keine entscheidende

Rolle für den globalen Methanhaushalt oder ein Prozeß oder eine Kombination aus mehreren anderen Prozessen (Quellen, Senken) nivellieren das globale Isotopiesignal des bakteriellen Methankonsums.

8.4.2 Bakterielle Methanemissionen

Die im Kap. 8.3.2.6 beschriebenen bakteriellen Methanemissionen zeichnen sich über den Zeitraum eines Jahres durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aus (Abb. 8.29, $R^2 = 0{,}94$). Dieses stimmt überein mit Beobachtungen von HARRISS et al. (1982), CRILL et al. (1988), CRILL et al. (1991), CRILL et al. (1992), BARTLETT & HARRISS (1993), DISE (1993), TYLER et al. (1994b), CHRISTENSEN et al. (1995), CLEMENT et al. (1995) und THOMAS et al. (1996). KLINGER et al. (1994) können mit Einschlußkammerversuchen zeigen, daß die Methanemission im Verlauf eines Tages praktisch konstant ist. Die deutliche Temperaturabhängigkeit der bakteriellen Methanproduktion (und schließlich Emission) weist den Stoffwechsel der Bakterien als reaktionskinetisch kontrolliert aus. Eine Faustregel besagt, daß eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit (hier: Emissionsrate) bewirkt (ADAM et al. 1988). Die hier untersuchten bakteriellen Methanemissionen (RB 15, Abb. 8.29) weichen jedoch deutlich davon ab. Im Temperaturintervall von 0 bis 10 °C reagieren die Bakterien sehr sensitiv auf Temperaturerhöhungen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt um den Faktor 5 bis 40. Hingegen gilt die Faustregel im Temperaturbereich 10 bis 20 °C. Hier steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das doppelte bis 2,5-fache. Nach ALBER et al. (1993) und BLAUT et al. (1993) liegt das Temperaturoptimum methanogener Bakterien zwischen 20 und 30 °C. Daher ist bei einer Erwärmung in Richtung dieses Temperaturoptimums eine Abschwächung des Reaktionsgeschwindigkeitsanstiegs, wie am Standort RB 15 beobachtet, zu erwarten.

Ähnlich dem bakteriellen Konsum läßt sich auch die bakterielle Emission kinetisch auswerten. Aus den in Abb. 8.29 dargestellten Daten läßt sich bei einer kinetischen Betrachtung die Aktivierungsenergie der bakteriellen Methanproduktion und deren jahreszeitliche Schwankung nach Gleichung 8.32 ableiten. Aus den Einschlußkammerexperimenten sind die Temperatur und die Geschwindigkeitskonstante bekannt; die allgemeine Gaskonstante ist eine feste Größe. Das ARRHENIUS-Diagramm für die in einem Zeitraum von zwei Jahren ermittelten 15 Methanemissionsraten zeigt Abb. 8.35. Es erlaubt, eine für den Standort RB 15 für den Ganzjahreszeitraum repräsentative Aktivierungsenergie zu berechnen. Eine gleiche Betrachtung wurde getrennt nach Jahreszeiten vorgenommen. Die Ergebnisse sind zusammengefaßt in Tab. 8.7.

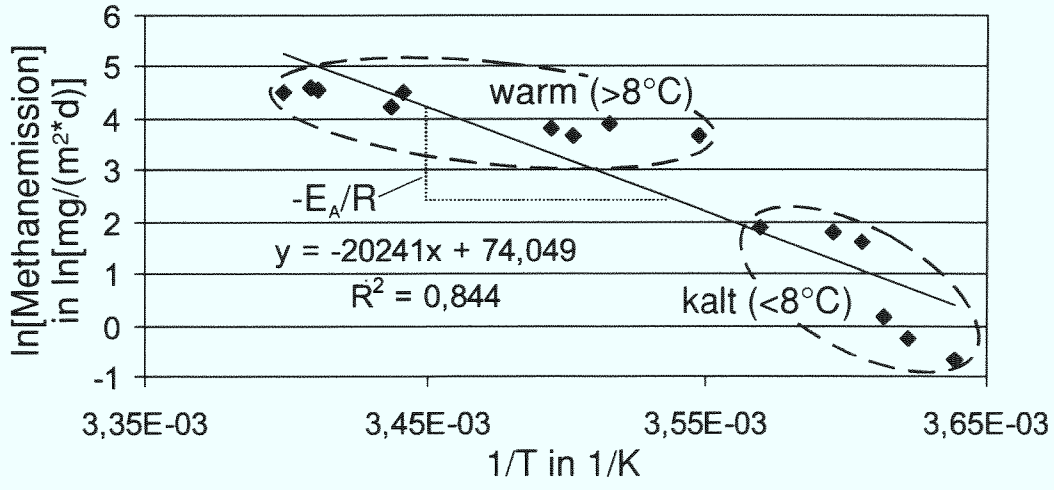


Abb. 8.35: ARRHENIUS-Diagramm der bakteriellen Methanproduktion am Standort RB 15.

Jahreszeit	Anzahl der Datenpunkte	E_A [kJ/mol]	E_A [kcal/mol]	Bestimmtheits-maß R^2
> 8°C (Frühling bis Herbst)	9	58,6	14,0	0,88
< 8°C (Winter)	6	356,6	85,2	0,79
Jahresdurchschnitt	15	168,3	40,2	0,84

Tab. 8.7: Berechnete Aktivierungsenergien (E_A) für die Produktion (und Emission) von bakteriellem Methan am Standort RB 15 bei Temperaturen unter und über 8 °C. Das Bestimmtheitsmaß ist zur Beurteilung der Datenzuverlässigkeit mit angegeben.

Der Abb. 8.35 ist zu entnehmen, daß sich die Korrelation der Methanemissionsrate mit der Temperatur oberhalb und unterhalb von etwa 8 °C deutlich unterscheidet. Entsprechend sind zwei Datengruppen (warm und kalt) unterschieden und getrennt voneinander kinetisch ausgewertet worden (Tab. 8.7). Die Tab. 8.7 liefert den reaktionskinetischen Grund für eine im Sommer gegenüber dem Winter erhöhte Methanproduktion: Bei wärmeren Temperaturen zwischen 8 und 20 °C ist die Aktivierungsenergie zur Produktion von einem Mol bakteriellem Methan um den Faktor 6,1 geringer als in der kalten Jahreszeit bei unter 8 °C. Da es sich nur um 15 Datenpunkte handelt, muß die Interpretation entsprechend vorsichtig erfolgen. Es ist nicht auszuschließen, daß diese Gliederung in zwei Korrelationen nur scheinbar ist. Die Richtigkeit der Beobachtung in Abb. 8.35 vorausgesetzt, muß die bakterielle Methanbildung am Standort RB 15 temperaturabhängig nach zwei Reaktionskinetiken erfolgen. Der Syntheseprozeß erfolgt hier über die Acetatfermentation, welche für die Methangenese in terrestrischen Systemen typisch ist und sich isotopisch am Standort RB 15 eindeutig belegen läßt (WHITICAR et al. 1986, Abb. 4.3, Abb. 8.13a). Unterschiede in der Reaktionskinetik (Tab. 8.7) können bedeuten, daß die Acetatfermentation temperaturabhängig in ihrem Ablauf differiert, sei es durch die Aktivität verschiedener Bakterienarten, durch die Nutzung anderer Substrate oder durch Abweichungen in der Synthese. Bisher sind die an der Acetatfermentation beteiligten Enzyme weitgehend bekannt (ALBER et al. 1993), ein möglicher Temperatureinfluß auf eine Änderung der Synthese jedoch nicht untersucht. GAMES & HAYES (1976) können belegen, daß sich das Methan verschiedener fermentierender Bakterienarten geringfügig in der Kohlenstoffisotopie unterscheidet. Das in die 15 Einschlußkammern strömende Methan hatte eine Kohlenstoffisotopie von -58 bis -65 ‰, ohne daß ein saisonaler/temperaturabhängiger Trend zu erkennen wäre.

Die hier berechnete Aktivierungsenergie für eine bakterielle Methanbildung bei Temperaturen > 8 °C (14 kcal/mol) differiert nur um einen Faktor 2 von der Aktivierungsenergie für den bakteriellen Methankonsum (7,4 kcal/mol, Kap. 8.4.1.2). Dieses sind typische Aktivierungsenergien für bakterielle Stoffwechselreaktionen. Deutlich darüber liegt die hier berechnete Aktivierungsenergie für Temperaturen < 8 °C mit 85,2 kcal/mol. Dieser Wert übertrifft sogar die Aktivierungsenergien für die thermogene Methanbildung (Abb. 6.6), deren Maxima sich zwischen 45 und 59 kcal/mol bewegen. Daher ist die hier berechnete Aktivierungsenergie für eine Methanbildung unterhalb 8 °C wahrscheinlich nicht zutreffend. Die in der Abb. 8.35 in der Gruppe „kalt" zusammengefaßten sechs Datenpunkte lassen sich in zwei Untergruppen teilen. Die hohe berechnete Aktivierungsenergie von 85,2 kcal/mol ist wesentlich bedingt durch die untere Gruppe aus drei Meßwerten. Ignoriert man diese Punkte, resultiert eine Aktivierungsenergie von 21,3 kcal/mol für die bakterielle Methanbildung unterhalb 8 °C. Dies ist ein realistisch erscheinender Wert, der den Unterschied in den Aktivierungsenergien der Gruppen „kalt" und „warm" von 6,1 auf den Faktor 1,5 reduziert.

8.4.3 Thermogene Methanemissionen

Thermogenes Methan kann auf verschiedenen Wegen an die Erdoberfläche gelangen. Natürliche Störungszonen und vom Bergbau zerrüttetes Gebirge stellen Migrationsbahnen dar. Durch Bohrtätigkeiten des Menschen kann die Migration an die Erdoberfläche begünstigt werden. Dieses ist der Fall bei Schachtanlagen, Explorationsbohrungen und Grundwasserbrunnen. Emissionen über stillgelegten und noch betriebenen Schachtanlagen sind in der Niederrheinischen Bucht und dem Ruhrbecken zu beobachten. Sie waren im Rahmen dieser Arbeit keiner Beprobung zugänglich.

Außerhalb von Schachtanlagen waren thermogene Methanemissionen ausschließlich im Ruhrbecken nachzuweisen. Die eigenen Daten zeigen klar, daß diese Ausgasungen nur entlang natürlicher Störungen (Kap. 8.4.3.1), entlang vom Bergbau induzierter Migrationsbahnen (Kap. 8.4.3.2) und entlang von Bohrungen und Grundwasserbrunnen (Kap. 8.4.3.3) erfolgen. Diese drei unterschiedlichen Migrationswege werden hier vorgestellt und interpretiert. Darüber hinaus wird im Kap. 8.4.3.2 die Emissionssystematik der vom Bergbau verursachten Gasaustritte vorgestellt. Es wird der Zeitraum abgeschätzt, über den diese Emissionen in Zukunft erfolgen werden, und es wird mathematisch begründet, daß der wesentliche Grund für die in Bergbauregionen des Ruhrbeckens zu beobachtenden Methanausgasungen der untertägige Steinkohlebergbau ist.

8.4.3.1 Natürliche Ausgasungen kohlebürtiger Gase

Es wurde das Ausgasungsverhalten über vier natürlichen Störungen untersucht, einer Lokalität in der Niederrheinischen Bucht (NRB 2), drei im Ruhrbecken (RB 7, RB 13, RB 14). Über manchen Lagerstätten fossiler Energieträger treten an Störungen gebundene Oberflächenemissionen von Kohlenwasserstoffen auf und werden zur Prospektion genutzt (KLUSMAN & SAEED 1996, MATTHEWS 1996). CLAYTON et al. (1993) sehen in natürlichen Störungen über Kohlevorkommen Migrationspfade für Flözgas, die eine bedeutende Quelle für atmosphärisches Methan darstellen könnten. Sie schätzen (ohne zu messen) Methanemissionen an einer Abschiebung im Black Warrior Basin (Alabama) auf 500 m³/a. Eigene Messungen zeigen, daß Methanemissionen entlang natürlicher Abschiebungen in den Untersuchungsgebieten eher die Ausnahme als die Regel sind.

Der geologische Untergrund an den vier Abschiebungen ist zu Beginn der Kap. 8.3.1.3, 8.3.2.3 und 8.3.2.5 erläutert worden. Die Abb. 8.36 faßt die Geologie graphisch zusammen und fügt Informationen zu den rezenten Flözgasinhalten hinzu. Im August 1999 wurde nördlich der Sophienhöhe bei Jülich-Güsten von der Rheinbraun AG (Köln) eine Tiefbohrung niedergebracht, die im Karbon gekernt wurde. Dabei wurden im wesentlichen Tonsiltsteine mit einzelnen Pflanzenresten gefördert. Ein Bohrkern aus der Tiefe 843,6 bis 844,0 m wurde entnommen und nach der in Kap. 5.2.4.3 beschriebenen Methode auf seinen Gasinhalt untersucht. Da das Gestein nicht aktiv ausgaste, wurden über evakuierte Gasmäuse, verteilt auf sechs Tage, Gasproben aus dem Desorptionsbehälter gesaugt. Darin waren Methangehalte zwischen 5,3 und 9,1 ppm nachzuweisen, jedoch keine weiteren Kohlenwasserstoffe. Das Methan hatte eine Kohlenstoffisotopie von –37 bis –39 ‰. Es war eindeutig thermogen. Vermutlich wurde die Desorption des Methans aus dem Tonsiltstein durch das Anlegen eines Unterdrucks an den Desorptionsbehälter ausgelöst. Die Gasgehalte waren vernachlässigbar

gering; der Bohrkern war praktisch gasfrei. Extrapoliert man dieses Ergebnis auf den 4,6 km entfernten Rurrandsprung am Standort NRB 2, so ist das Karbon dort gasfrei. Damit fehlt eine Quelle für Oberflächenemissionen von thermogenem Methan (Abb. 8.36).

Am Krudenburg-Sprung (RB 7), dessen (sub-)rezente Aktivität belegt ist (WREDE & JANSEN 1993), kommt es nicht zu Methanaustritten. Ein möglicher Grund ist die Defokussierung aufsteigender kohlebürtiger Gase durch die unverfestigten, porösen Sedimente aus dem Tertiär und Quartär. Dieses mag das Signal emittierten Methans an der Geländeoberfläche verwischen. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß Emissionen mangels Quelle fehlen, weil zum einen die obersten etwa 300 m des Karbons gasfrei sind (Abb. 8.36, HINDERFELD et al. 1993), zum anderen aus Explorationsbohrungen der DSK (Essen) nahe RB 7 keine Gasvorkommen im post-karbonischen Deckgebirge bekannt wurden, wie man sie bei einer (rezent anhaltenden) Migration kohlebürtiger Gase an die Geländeoberfläche erwarten würde.

Ein deutlich anderes Bild lieferten je 12 Einschlußkammerversuche an den Standorten RB 13 und RB 14 (Abb. 8.27). Hier kam es zu Methanausgasungen. Vier wesentliche Punkte unterscheiden diese Standorte von den Lokalitäten NRB 2 und RB 7: Beide Standorte befinden sich über einem variszischen Sattel. Die Flözgasinhalte steigen zum Top des Karbons auf 10,5 m³/t Kohle (HINDERFELD et al. 1989), das kretazische Deckgebirge ist mit Permeabilitäten zwischen 10^{-17} und 10^{-19} m² gering durchlässig (nach Daten von STRUCKMEIER 1990), und eine (Gas defokussierende) quartäre Deckschicht fehlt weitgehend (Abb. 8.36). Nach diesen Ergebnissen ist mit meßbaren Methanemissionen entlang natürlicher Abschiebungen in beiden Sedimentbecken nur zu rechnen, wenn rezent Gasakkumulationen an der Karbonoberfläche existieren und das Flözgas beim Aufstieg fokussiert wird.

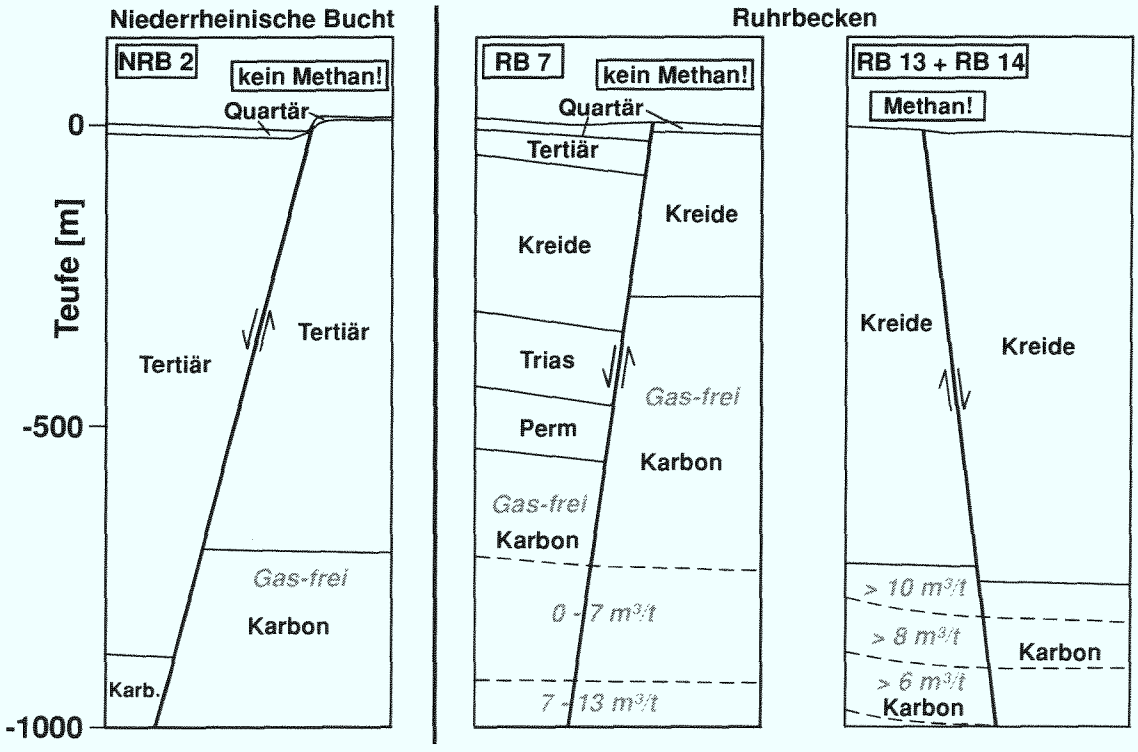


Abb. 8.36: Darstellung des geologischen Untergrundes und der Flözgasinhalte von Steinkohleflözen am Rurrandsprung (NRB 2), am Krudenburg-Sprung (RB 7), am Sachsen-Sprung (RB 13) und am Münster-Sprung (RB 14). Oberflächenemissionen von thermogenem Methan waren nur an den beiden letztgenannten Abschiebungen zu verzeichnen.

Den Daten aus der Abb. 8.27 ist zu entnehmen, daß die Emissionsraten am Standort RB 14 durchschnittlich um den Faktor 42 über denen von RB 13 liegen. Diese Beobachtung gestattet zwei mögliche Interpretationen: Entweder ist die Klüftung am Standort RB 14 weiter (offener) als an der Lokalität RB 13 oder/und die Methanquelle im Untergrund steht unter einem höheren Druck. Auffällig ist, daß die Schwankungen der Emissionsraten an beiden Sprüngen weitgehend im Gleichklang erfolgen. Der Grund liegt in der Luftdruckabhängigkeit der Ausgasungsraten (Abb. 8.37), wie sie bereits SCHONDORFF (1876), MORIN & REDEPENNING (1911) und PATTEISKY (1926a,b) für Gasaustritte unter Tage und EICKER (1987) für stillgelegte, mit Lockermaterial verfüllte Bergwerksschächte beschrieben haben. Die negative Korrelation der Emissionsraten mit dem Luftdruck in einem porös-geklüfteten System kann auf zwei Wegen erklärt werden:

1. Das aufwärts migrierende Gas formt ein kontinuierliches, durchgehend verbundenes Netzwerk von der Quelle (Kohleflöze) bis an die Oberfläche. Das erfordert einen Druck des kohlebürtigen Gases, der den kapillaren Eindringdruck eines in Teilen wassergesättigten Poren- und Kluftsystems übersteigt. Luftdruckveränderungen werden dann unmittelbar den Druckgradienten zwischen der Gasquelle und der Atmosphäre beeinflussen, welcher die treibende Kraft für den advektiven Gasstrom an die Oberfläche ist.
2. Luftdruckschwankungen beeinflussen den Grad der Wasser- oder Gassättigung des porös-geklüfteten Systems einzelner Sedimente. Dieses verändert die relativen und effektiven Permeabilitäten des Gesteins. Dabei ist der Zusammenhang zwischen vom Luftdruck beeinflußter Sättigung und Permeabilitäten wegen der komplexen Poren- und Klüftungsgeometrie so variabel, daß er mathematisch nicht beschrieben werden kann (SCHEIDEGGER 1974).

Der erste Weg erfordert einen ununterbrochenen, gaserfüllten Durchgang von der Quelle zur Oberfläche. Dieses Szenario ist unwahrscheinlich, da der Grundwasserspiegel im Ruhrbecken weiträumig schon in nur wenigen Metern Tiefe liegt (WEDEWARDT 1995). Quartäre und kretazische Gesteine unterhalb des Grundwasserspiegels sind folglich wassergesättigt. Sollte lokal (etwa an einzelnen Abschiebungen) eine gaserfüllte Konnektierung von der Quelle bis zur Erdoberfläche existieren, so sind Luftdruckschwankungen um wenige Millibar vergleichsweise gering zu einem Druckgradienten im kohlebürtigen Gas von 30 bis 40 bar (nach MEINERS 1987). Sie können nicht zu den gemessenen Schwankungen in der Ausgasungsrate um bis zu zwei Größenordnungen führen. Anzunehmen hingegen ist ein Einfluß des Luftdrucks, wie er in Punkt 2 diskutiert wird. Ein sinkender Luftdruck fördert danach die Gassättigung. Dies steigert die Gasdurchlässigkeit und im Resultat schließlich die Methanemissionsrate an der Oberfläche (Abb. 8.37).

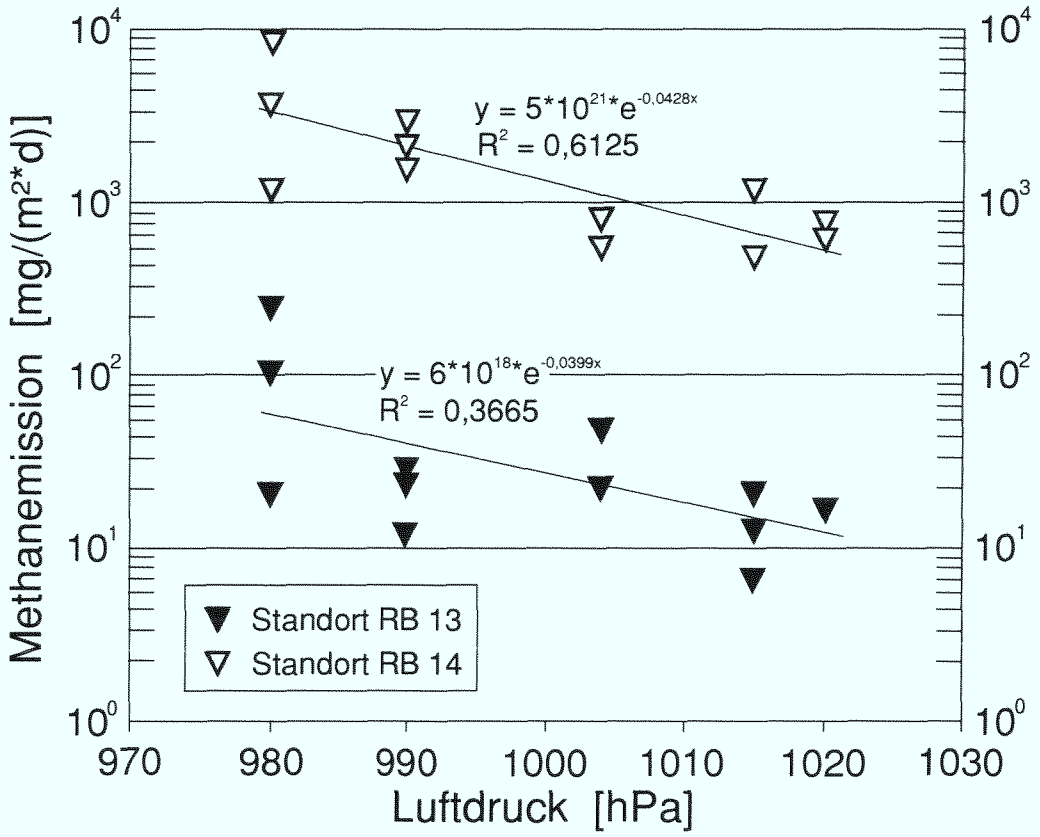


Abb. 8.37: Negative Korrelation der Methanemissionsrate mit dem Luftdruck an natürlichen Abschiebungen im östlichen Ruhrbecken, am Sachsen-Sprung (Standort RB 13) und am Münster-Sprung (RB 14). Die Ausgasungsraten sind logarithmisch aufgetragen.

8.4.3.2 Vom Bergbau induzierte Grubengasaustritte

In den Kap. 8.3.2.2 und 8.3.2.4 wurden methanreiche Ausgasungen an der Erdoberfläche für vom Steinkohlenbergbau betroffene Regionen des Ruhrbeckens vorgestellt. Die konzentrative Zusammensetzung dieser Gase und ihre stabile Kohlenstoffisotopie belegt eine thermogene Herkunft dieser Gase, wie an Einzelbeispielen in der Tab. 8.6 gezeigt ist. Reifebestimmungen am organischen Material zeigen, daß das unreife Deckgebirge des Ruhrbeckens als Gasquelle ausscheidet (Abb. 6.1, Abb. 6.2). Nur das Kerogen aus dem Oberkarbon hat mit einer Reife von $VR_r > 0,7$ % thermogenes Gas gebildet (JÜNTGEN & KARWEIL 1966a, JÜNTGEN & KLEIN 1975, HUNT 1991). Die Kombination reaktionskinetischer Daten mit der geologischen Versenkungsgeschichte des Ruhrbeckens (Abb. 6.5 bis Abb. 6.9) belegt, daß diese Gasbildung im Permokarbon (312 bis 288 Ma) erfolgte. So handelt es sich bei den in den Bergbauregionen an der Geländeoberfläche austretenden Gasen um altes, durch Druckentlastung mobilisiertes, kohlebürtiges Gas. Anwohner im Kreis Hamm berichten, daß es innerhalb von Tagen bis zwei Wochen nach dem erstmaligen Unterfahren ihres Grundstückes durch den Bergbau zu ersten Bergsenkungen kam, die von einem Einsetzen von Gasaustritten begleitet sein konnten. Die zeitliche Nähe zwischen Bergbauaktivitäten und Emissionen an der Erdoberfläche, sowie die Herkunft des austretenden Gases aus karbonzeitlichen Gesteinen beweisen, daß die Steinkohlegewinnung Ursache der Oberflächenemissionen von Methan in den Bergbaugebieten des Ruhrbeckens ist.

Systematik der Methanemissionen

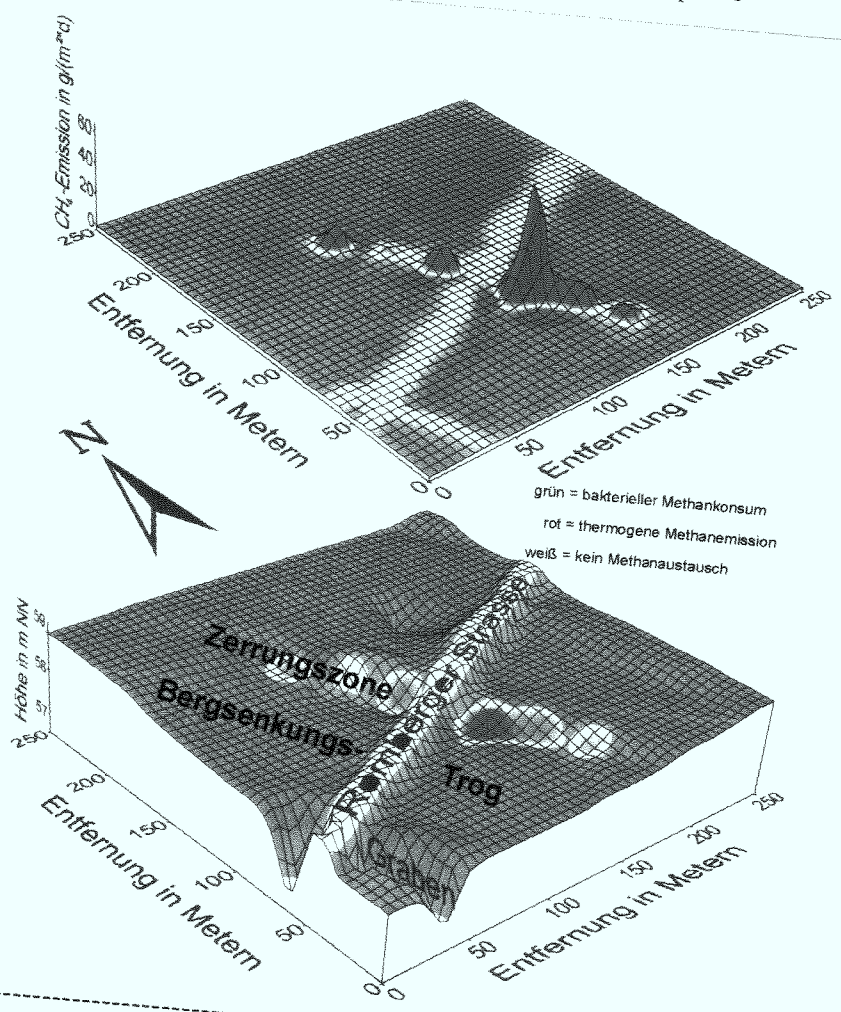
Über untertage auftretendes Grubengas und damit verbundene Schlagwettergefahren berichtet bereits VELSEN (1896). Zahlreiche Autoren beschreiben Wege der Vorentgasung von Kohlen zur Verhinderung von Grubengasunglücken (WEDDIGE & BOSTEN 1944, PATTEISKY 1963, KISSEL 1989, SCHLOENBACH et al. 1998). Hingegen existieren bisher zu Austritten kohlebürtiger Gase übertage Untersuchungen, die lediglich die regionale Verbreitung dieser Erscheinung beschreiben, ohne sie schlüssig begründen zu können. Nur selten wird auf die Ursachen für Gasemissionen an der Oberfläche eingegangen. SCHMIDT (1931) berichtet von Methanaustritten in Gebäuden und auf Feldern zwischen Kamen und Hamm. Er konnte nahe Schacht Grillo in Kamen belegen, daß Gasaustritte an der Erdoberfläche genau über einem Querschlag untertage lagen, der aufgrund von Gasausbrüchen mit Gesteinsauswurf mehr als 20 mal ausgebaut werden mußte.

HOLLMANN et al. (1978), RAG (1980), WBK (1981a,b) und HOLLMANN & SCHÖNE-WARNEFELD (1982) führen eine Bestandsaufnahme der Oberflächenaustritte von Methan im Ruhrbecken durch. Danach wurde von Gasaustritten in zwei oberflächennahen Strontianitgruben, bei zwölf Brunnenbohrungen, bei 65 Baugrundbohrungen, in fünf Baugruben, in drei Kanalisationsnetzen und großflächig auf 39 Grundstücken berichtet. Es kam zu zwei Todesfällen in Verbindung mit Gasaustritten an die Erdoberfläche. Bei Arbeiten an einem Sickerbrunnen, der bis in das anstehende flözführende Oberkarbon abgeteuft worden war, erstickten am 31.01.1980 in Bochum-Langendreer zwei Arbeiter (WBK 1980). Die einzelnen Emissionsorte befinden sich in den Städten und Kreisen Bochum, Dortmund, Warendorf, Unna und Hamm, konzentrieren sich jedoch auf Unna und Hamm. KÜMPER (1998) und VINMANS (1998) fügen dieser Liste noch einige Emissionspunkte im Kreis Hamm hinzu. Im Rahmen dieser Arbeit fanden sich weitere 28 Ausgasungsorte auf landwirtschaftlichen Nutzflächen und Wiesen allein im Westen des Kreises Hamm.

Einige dieser Emissionslokalitäten werden hier vorgestellt. Sie liegen ausschließlich in Bergsenkungströgen, die sich über Kohlegewinnungsfeldern an der Geländeoberfläche entwickelt haben. Der Westen des Kreises Hamm bot sich als exemplarisches Untersuchungsgebiet an, da er einer intensiven Kohleförderung unterlag und noch unterliegt und landwirtschaftlich geprägt ist. Dies hat ihn weiträumig der Beobachtung und Beprobung zugänglich gemacht. Die Emissionspunkte konzentrierten sich entlang der Ränder von Bergsenkungströgen, die durch eine Geländekante von bis zu 50 cm Höhe kartiert werden konnten. An fast allen Ausgasungsorten wiesen Getreidepflanzen und andere Gräser eine Gelbfärbung der Blätter und einen Kümmerwuchs auf.

Ein markantes Beispiel war die Romberger Straße in Hamm-Sandbochum (Standort RB 11). Sie führt durch einen Bergsenkungstrog, der beim Abbau der Flöze Wilhelm 1986, Johann 1988 und Helene 1990 (alle Bochum-Schichten) durch das Bergwerk Heinrich Robert entstanden ist. Entlang der Trogkante reihten sich Methanemissionen mit Ausgasungsraten bis 78.640 mg/(m²*d) auf (Abb. 8.38). Die Pflanzendecke zeigte auf etwa 80 % der ausgasenden Fläche Kümmerwuchs. Die Umgebung war durch bakteriellen Methankonsum (Abb. 8.38) und normales Pflanzenwachstum gekennzeichnet.

Abb. 8.38 (nachfolgende Seite oben): Methanaustausch an einem Bergsenkungstrog, auf die Fläche extrapoliert aus den Ergebnissen von 50 Einschlußkammerversuchen, aufgenommen an drei hintereinanderfolgenden Tagen. In dem unteren Teil der Abbildung ist die Topographie (25fach überhöht) und die Verteilung von Emissions- und Konsumorten dargestellt. In dem oberen Teil ist der Methanaustausch morphologisch hervorgehoben. Hamm-Sandbochum, Romberger Straße. April 1998.


CH4-Emission in g/(m²d)
Entfernung in Metern
Entfernung in Metern
N
grün = bakterieller Methankonsum
rot = thermogene Methanemission
weiß = kein Methanaustausch
Höhe in m NN
Zerrungszone
Bergsenkungs-
Trog
Rambergerstrasse
(Graben)
Entfernung in Metern
Entfernung in Metern

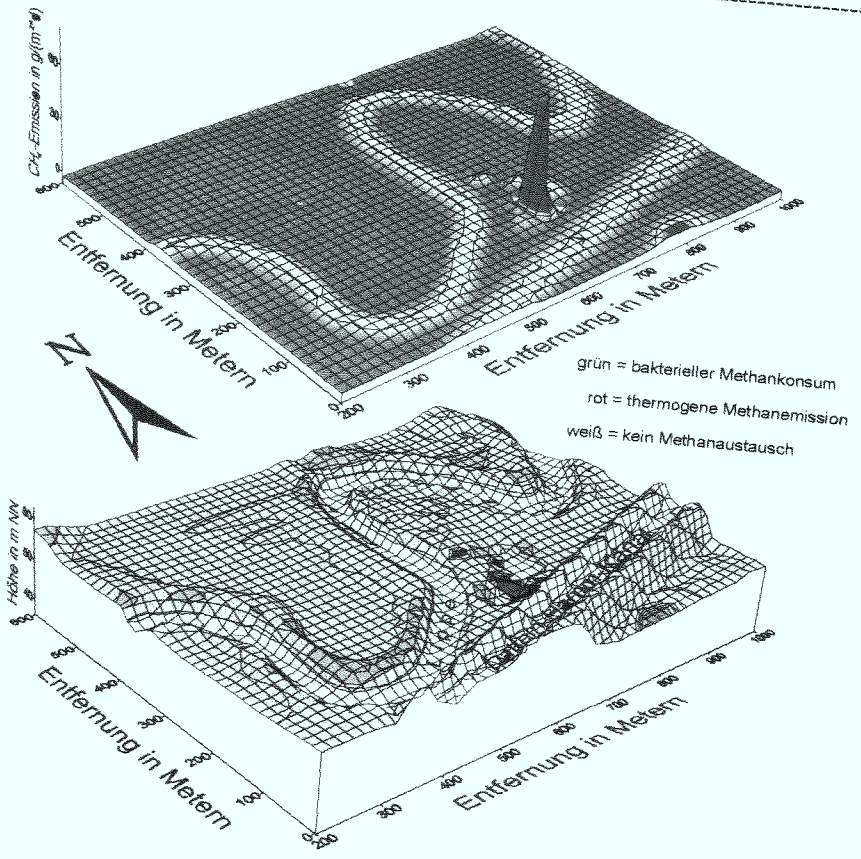
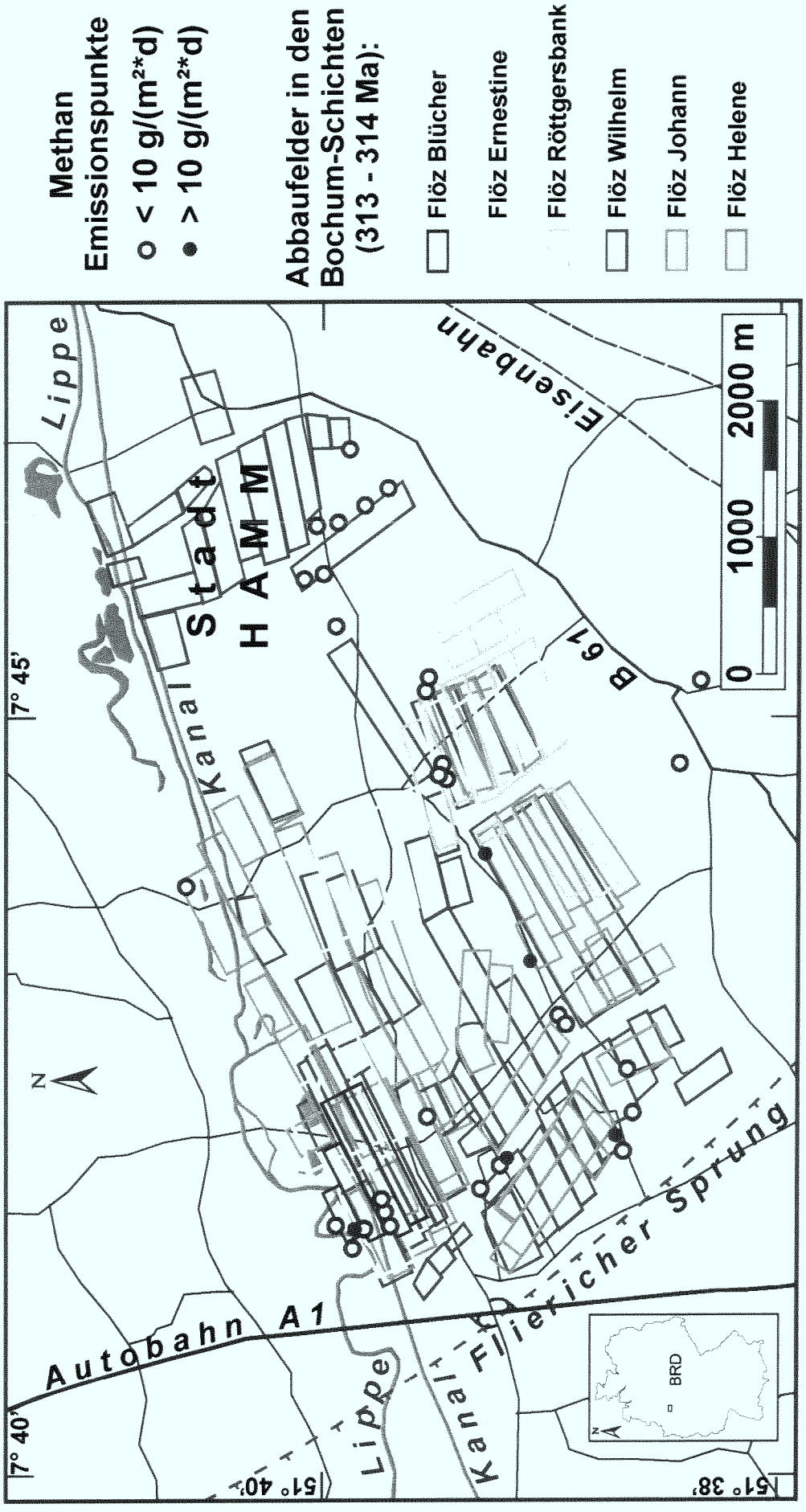

CH4-Emission in g/(m²d)
Entfernung in Metern
Entfernung in Metern
N
grün = bakterieller Methankonsum
rot = thermogene Methanemission
weiß = kein Methanaustausch
Höhe in m NN
Entfernung in Metern
Entfernung in Metern

Abb. 8.39 (vorherige Seite unten): Methanaustausch in den „Brennenden Feldern" bei Hamm-Sandbochum, auf die Fläche extrapoliert aus den Ergebnissen von 41 Einschlußkammerversuchen. Darstellungsprinzip und Bedeutung der Farben wie in Abb. 8.38. Die Topographie ist 6,25fach überhöht dargestellt. Mai 1997. Die Abbildung ist entnommen aus THIELEMANN & LITTKE (1998).

Der bekannteste, weil intensivste Fall von Emissionen kohlebürtiger Gase an der Geländeoberfläche sind die im Volksmund „Brennende Felder" genannten Lippewiesen in Hamm-Sandbochum (Standort RB 12, Abb. 8.39). Auch hier liegen die Ausgasungspunkte am Rand von Bergsenkungströgen. Nach den Abbauplänen der Schachtanlage Werne wurde unter der Ausgasungsfläche Steinkohle auf vier Sohlen gewonnen. In den Jahren 1963 bis 1965 erfolgte der Abbau von Flöz Blücher in einer Teufe von -720 mNN, mit einer durchschnittlichen Flözmächtigkeit von 1,05 m. Flöz Ernestine (1,16 m) wurde 1965/66 in einer Teufe von -760 mNN gebaut. In einer Teufe von -820 mNN wurde von 1967 bis 1969 Flöz Wilhelm (2,22 m) gefördert. Schließlich erfolgte 1971 der Abbau von Flöz Johann (1,53 m) bei -840 mNN. Die Schachtanlage Werne wurde 1975 geschlossen. 1988 ging 200 m südlich der Ausgasungsfläche bei -870 mNN der Abbau des Flözes Helene um, von der Zeche Heinrich Robert aus. Die aktuelle Hauptausgasung liegt an der Abbaukante von Flöz Johann aus dem Jahr 1971.

Der Umfang der Kohlegewinnung ist unter den „Brennenden Feldern" sehr unterschiedlich. Auf der Grundlage des Richtschichtenschnittes des flözführenden Oberkarbons im Ruhrbecken von FIEBIG (1954, 1957, 1960, 1961) und HAHNE & SCHMIDT (1982) und den Abbauplänen der Schachtanlage Werne wurde die Intensität des Kohleabbaus unter den „Brennenden Feldern" bestimmt (Abb. 8.40). Dazu wurde die geförderte Kohlemächtigkeit mit dem Kohleninhalt im Teufenintervall von -550 mNN (Karbonoberfläche, Flöz Matthias) bis -850 mNN (Flöz Luise, unterhalb Abbaueinfluß) verglichen. Alle in Abb. 8.40 vermerkten aktuellen Ausgasungspunkte liegen am Rand von Abbaufeldern, mit einer Konzentrierung in dem Bereich größter Abbauintensität. Dies zeigt deutlich den ursächlichen Zusammenhang zwischen Bergbau und Oberflächenemissionen und erklärt den Befund aus Abb. 8.39.


Methan
Emissionspunkte
o < 10 g/(m²*d)
• > 10 g/(m²*d)
Abbaufelder in den
Bochum-Schichten
(313 - 314 Ma):
Flöz Blücher
Flöz Ernestine
Flöz Röttgersbank
Flöz Wilhelm
Flöz Johann
Flöz Helene
Lippe
Stadt HAMM
Kanal
Eisenbahn
B 61
7° 45'
7° 40'
51° 40'
51° 38'
N
0
1000
2000 m
Autobahn A1
Lippe
Kanal
Fliericher Sprung
BRD

Die Emissionspunkte kohlebürtiger Gase häufen sich entlang von Rändern der Bergsenkungströge, da dort die größten Gefügeschädigungen der unterlagernden Gesteine auftreten. Nach KRATZSCH (1974) hat der große Umfang der Gesteinszerrüttung an den Kanten der Bergsenkungströge zwei Gründe:

1. Die Zerrfestigkeit macht im Durchschnitt vieler Materialien nur etwa 5 % der Druckfestigkeit aus, so daß das Gesteinsgefüge in dieser Zerrungszone der stärksten Auflösung unterliegt.
2. Bei schnellem Abbaufortschritt (5 m/d) kommt es an den Rändern der Bergsenkungströge zu Scherbewegungen mit einer vollkommenen Entfestigung des Gesteins.

Das aus dem Karbon aufwärts migrierende Gas findet in dem aufgelockerten Gestein an der Abbaukante den geringsten Strömungswiderstand. Bei einer Abbautiefe von 700 m geht die Beanspruchung etwa 80 m vor und hinter der Abbaukante in eine Pressung über (KRATZSCH 1974). Eine Zerrungszone ist also von Pressungszonen umgeben. Diese Situation führt in Kombination mit der starken Gefügeauflockerung bzw. Gefügeauflösung zu einer Fokussierung von Gasaustritten entlang der Ränder eines Bergsenkungstroges. In der Abb. 8.42 wird ein schematischer, dreidimensionaler Eindruck dieser Fokussierung für das östliche Ruhrbecken vermittelt.

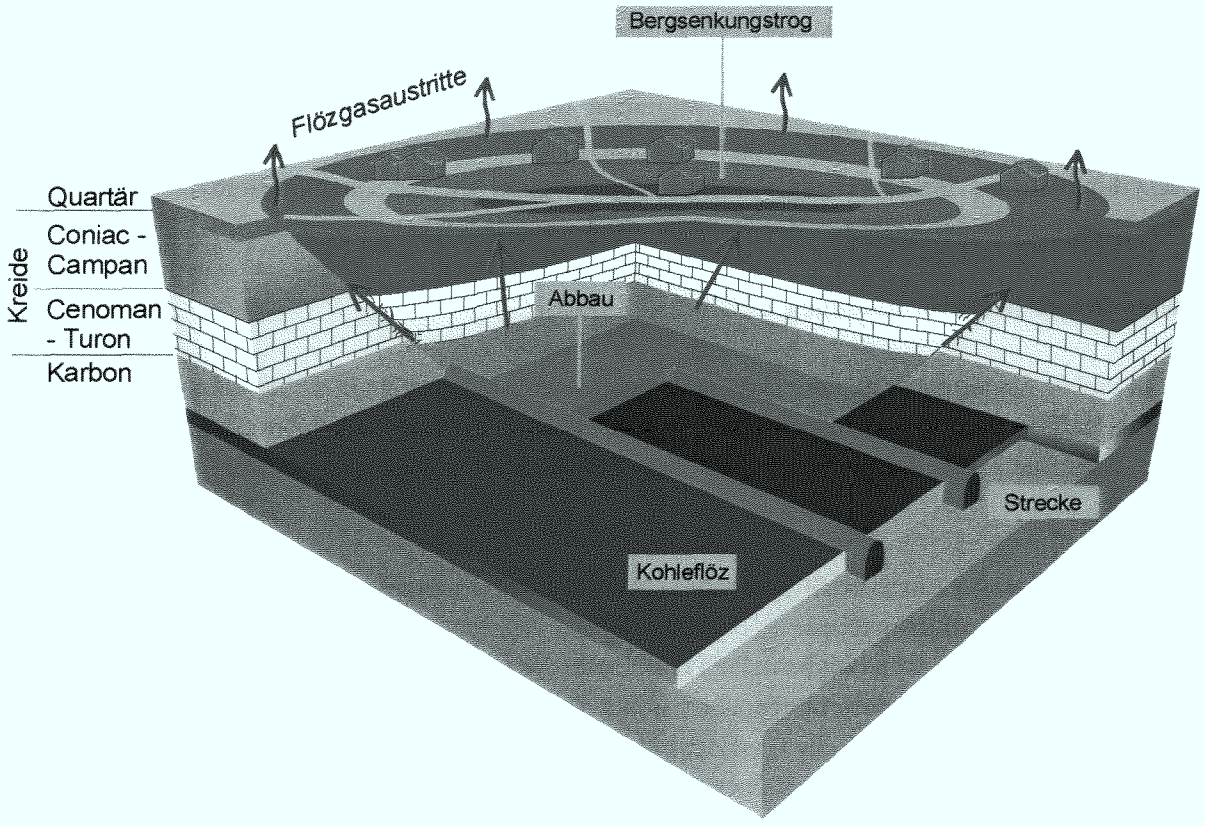


Abb. 8.42: Dreidimensionales Blockbild des Zusammenhanges zwischen der Steinkohleförderung untertage und der Entstehung eines Bergsenkungstroges mitsamt Migrationsflächen für kohlebürtiges Gas übertage, gezeichnet für die geologische Situation im östlichen Ruhrbecken.

Folgende Emissionssystematik ergibt sich aus den Einschlußkammerexperimenten: Austritte kohlebürtiger Gase treten innerhalb der stillgelegten und aktiven Bergbauzone des Ruhrbeckens im wesentlichen konzentriert an den Rändern von Bergsenkungströgen auf. Ausgasungen innerhalb eines Bergsenkungstroges sind möglich, ebenso sehr lokal entlang natürlicher Störungen.

Regional betrachtet beschränken sich diese Gasaustritte auf das östliche Ruhrbecken, östlich einer Linie Essen-Gelsenkirchen-Haltern. HOLLMANN & SCHÖNE-WARNEFELD (1982) vermuten den Grund

dieser regionalen Begrenzung in einer faziell bedingten, zunehmenden Durchlässigkeit des kretazischen Deckgebirges nach Osten, welche dort eine Gasmigration an die Geländeoberfläche zulasse, im Westen jedoch verhindere. WOLANSKY (1950) hingegen zeichnet ein differenziertes Bild. Während der Essener Grünsand (Cenoman) nach Osten durchlässiger (weil kalkiger und klüftiger) werde, sei im Emschermergel (Coniac, Santon) ein gegensätzlicher Trend zu beobachten. Nach Osten werde der Emschermergel tonreicher und somit undurchlässiger. Daher kann die Gasdurchlässigkeit des Deckgebirges als Argument für die Beschränkung der Austritte kohlebürtiger Gase auf das östliche Ruhrbecken nicht herangezogen werden.

Das karbonische Grundgebirge erweist sich im Osten des Ruhrbeckens als gasreicher im Vergleich zum Westen. Die Kohleflöze im östlichen Ruhrrevier zeigen erhöhte Flözgasinhalte direkt unter dem Deckgebirge (TRESKOW 1985, KAFFANKE 1988, HINDERFELD et al. 1993, KUNZ 1999). Unter der Annahme einer geringfügig abweichenden Versenkungsgeschichte des östlichen vom westlichen Ruhrbecken lassen sich die rezenten Gasinhalte erklären. Wird für die östliche Hälfte des Ruhrbeckens eine höhere oberkretazische und/oder tertiäre Versenkung als im westlichen Ruhrbecken postuliert, so sinken in der Oberkreide bzw. im Tertiär in den ältesten flözführenden Einheiten im östlichen Ruhrrevier die Adsorptionskapazitäten stärker als im Westen (GASCHNITZ 2000). Dieses führt im Osten zu einer Flözgasdesorption und Migration in jüngeres flözführendes Oberkarbon. Für die Verbreitung rezenter Emissionen kohlebürtiger Gase ergibt sich daraus eine neue Schlußfolgerung:
Der Grund für die Beschränkung von Methanemissionen auf die Geländeoberfläche des östlichen Ruhrbeckens ist in der Versenkungsgeschichte der karbonischen Gesteine zu suchen.

Zeitraum der Methanemissionen

Da an vielen Ausgasungsorten der Beginn der Ausgasungstätigkeit nicht sicher dokumentiert ist, wäre in Einzelfällen eine Freisetzung thermogener Gase schon seit geologischen Zeiträumen denkbar – auch ohne Bergbaueinfluß. Diese Frage wird hier am Beispiel „Brennende Felder" (Abb. 8.39, 8.40) beurteilt.

Zur Beurteilung des (theoretisch möglichen) Ausgasungszeitraumes an einem Standort müssen eine Reihe von Fragen geklärt werden:
1. Wie groß sind die nach-bergbaulichen Gasinhalte der verbliebenen Kohleflöze?
2. Wie viel ist davon zu desorbieren, und bis in welche Tiefe reicht die Desorption?
3. Wie groß ist das unterirdische Gaseinzugsgebiet der „Brennenden Felder"?
4. Bleibt die Ausgasungsintensität über die Zeit konstant?

Die ersten drei Fragen betreffen die Größe des Gasreservoirs, die letzte Frage behandelt den Verlust kohlebürtiger Gase.

Zu Punkt 1: Nach dem Richtschichtenschnitt (FIEBIG 1970, HAHNE & SCHMIDT 1982) lagern unter den „Brennenden Feldern" 1800 m flözführendes Oberkarbon. Gasinhaltsdaten direkt aus dem Untergrund der „Brennenden Felder" liegen nicht vor. Nach TRESKOW (1985) existiert(e) unter dem Deckgebirge eine Zone erhöhter Gasinhalte, wie sie für das gesamte östliche Ruhrbecken charakteristisch ist (GASCHNITZ 2000). TRESKOW (1985) präsentiert Gasinhalte u.a. aus dem Bergwerk Werne, die bei > 12 m³/t unter dem Deckgebirge liegen, zu größeren Teufen auf 8 m³/t und etwa 1000 m unterhalb des Deckgebirges schließlich auf 6 m³/t sinken. Darauf basierend wird hier ein durchschnittlicher, ursprünglicher Gasinhalt von 8 m³/t Kohle angenommen. Nach PATTEISKY (1963) reduziert sich der Gasinhalt nicht bebauter Flöze bis in eine Distanz von 100 m zum Hangenden und

Liegenden einer Sohle um 50 %. Unter den „Brennenden Feldern" sind die oberen 300 m des Karbons vom Bergbau betroffen. Der Restgasinhalt der hier verbliebenen Kohle wird daher mit 4 m³/t veranschlagt. Ebenso wird der Gasinhalt der Liegendkohlen bis 100 m unter Flöz Johann (dem ältesten abgebauten Flöz) nach PATTEISKY (1963) mit 4 m³/t angenommen. Das darunter lagernde etwa 1400 m mächtige, flözführende Oberkarbon wird mit 8 m³/t Kohle veranschlagt. Nach der Messung vernachlässigbar geringer Gasinhalte im Nebengestein der Bohrung IF 2 (Abb. 7.10) wird auch hier das Nebengestein für gasfrei erachtet.

Zu Punkt 2: In der Kohle steht das adsorbierte Gas im Gleichgewicht mit dem Gasdruck im Porenraum, welcher durch die Gesteinszerrüttung bei der Kohlegewinnung vergrößert ist. Eine abbaubedingte Drucksenkung reduziert die Adsorptionskapazität der Steinkohlen drastisch und läßt Gas desorbieren (nach Daten von GASCHNITZ 2000). Hier werden zwei verschiedene Modelle diskutiert. Im Modell 1 wird eine komplette Desorption des kohlebürtigen Gases in dem vom Bergbau betroffenen Karbon (400 m Gesteinssäule) vermutet (4 m³/t). Da Druckveränderungen in den unterlagernden 1400 m Oberkarbon ausbleiben, werden die Gasinhalte dort unverändert gehalten (8 m³/t). In dem Modell 2 wird auch eine Komplettdesorption dieser 1400 m Karbon postuliert, obwohl dieses Gesteinspaket durch den Bergbau wahrscheinlich keinen Druckänderungen unterlag. Im Modell 2 wird also mit einer restlosen Ausgasung des flözführenden Oberkarbons gerechnet.

Zu Punkt 3: Durch die bergbauliche Tätigkeit entstehen große Hohlräume (Alter Mann, Strecke, Klüfte), welche die Ausgasungsprozesse weit auseinanderliegender Kohlen miteinander verbinden. Je nach Umfang der Kohlegewinnung unterscheiden sich die konnektierten Hohlraumvolumina erheblich. Laut Abbauplänen erfolgte die Steinkohlegewinnung unter den „Brennenden Feldern" über einen Querschlag von Norden (Schacht Werne 4) aus. Eine Verbindung zu dem Grubengebäude der ehemaligen Schachtanlage Heinrich Robert besteht nicht. Damit bilden die vier abgebauten Sohlen unter den „Brennenden Feldern" eine weitgehend isolierte Einheit. Da etwa 400 m nördlich der aktuellen Hauptausgasungsstelle ein Seitenast der Sutan-Überschiebung an der Karbonoberfläche ausstreicht (Abb. 8.40) und Bergbautätigkeiten nach Norden begrenzt, wird vereinfachend von einem Gaseinzugsgebiet mit einem Radius von 400 m um das heutige Ausgasungszentrum ausgegangen.

Zu Punkt 4: Im Verlaufe eines Ausgasungsprozesses nimmt die Quellstärke eines im Volumen limitierten Gasreservoirs ab. Damit sinkt auch die Gesamtdruckdifferenz zwischen der Quelle (Kohleflöze) und der Atmosphäre. Nach dem HAGEN-POISEUILLE'schen Gesetz (ADAM et al. 1988) sinkt der Volumenstrom (die Emissionsrate) eines advektiven Gasflusses mit abnehmender Druckdifferenz linear. Sollte die Gesamtdruckdifferenz den kapillaren Eindringdruck eines teilweise wassergesättigten Deckgebirges unterschreiten, ist mit einem abrupten Ende der Emission an der Geländeoberfläche zu rechnen (SCHLÖMER & KROOSS 1997). Augenzeugen berichten (indirekt) von abnehmenden Ausgasungsintensitäten in den „Brennenden Feldern". So sei es von 1965 bis etwa 1988 zu Gasaustritten gekommen, die dauerhaft entzündbar gewesen seien. Hierzu ist eine stabile Methankonzentration von mindestens 4,4 Vol.-% in der Luft erforderlich (ULLMANN 1978). Danach seien nur noch einzelne Gasblasen ausgetreten. Gleichzeitig habe sich das Ausgasungszentrum seit 1985 um etwa 100 m nach SSE verlagert (Abb. 8.40). Die Zerteilung eines kontinuierlichen Gasstroms in einzelne Blasen spricht für den wachsenden Einfluß des kapillaren Eindringdruckes. Die „Brennenden Felder" haben den Zenit der Ausgasung also bereits überschritten. Emissionsraten während der Hauptausgasungsphase sind nie gemessen worden. Im Zeitraum 1997 bis 1999 konnten keine Veränderung der Ausgasungsintensität und der räumlichen Position der Gasaustritte festgestellt

werden. Daher wird hier (gegen besseres Wissen, aber mangels Daten) mit einer zeitlich konstanten Ausgasungsrate gerechnet, basierend auf den Daten von 1997 bis 1999.

Unter Beachtung dieser vier Punkte und bei einer täglichen Methanemission in den „Brennenden Feldern" von 5 bis 9 kg/d (Tab. 8.5b) würden die Methanemissionen im Modell 1 theoretisch zwischen 22.830 und 41.092 Jahren andauern, im Modell 2 zwischen 80.381 und 144.681 Jahren. Diese Zeiträume geben aus den folgenden Gründen die absoluten Obergrenzen wieder:

1. Das Gaseinzugsgebiet ist nicht genau bekannt. Es ist wohl kleiner als eine Fläche mit einem Radius von 400 m um das rezente Hauptausgasungszentrum, weil die Abbaufelder eine geringere Fläche einnehmen (Abb. 8.40).
2. Die Ausgasungsintensität ist nicht konstant. Sie war in den vergangenen Jahrzehnten höher.
3. Weil der Lagerstättengasdruck und die kapillaren Eindringdrücke unbekannt sind, ist nicht vorhersagbar, wann die Ausgasung (vor der kompletten Reservoirentleerung) enden wird.

Realistisch kann von einer Ausgasungsdauer von einem bis einigen Jahrhunderten ausgegangen werden. Die Modellrechnungen für den Ausgasungszeitraum an den „Brennenden Feldern" ergeben: Auslöser für die Methanemissionen ist der Bergbau; eine natürliche Ursache liegt nicht vor. Dieser Schluß ergibt sich aus den folgenden Gründen:

1. Das permokarbonische, kohlebürtige Gas ist um drei bis vier Größenordnungen älter als die maximal berechneten Ausgasungszeiträume. Eine kontinuierliche Ausgasung im heutigen Umfang seit der Gasbildung hätte die Gaslagerstätte in geologisch kurzer Zeit entleert.
2. Ein natürlicher Start der Ausgasung durch tektonische Bewegungen im Quartär ist auszuschließen, da das Quartär im Ruhrbecken kein Zeitraum erheblicher tektonischer Aktivität war und ist.
3. Natürliche Emissionen thermogenen Methans sind nur an einzelnen, das Grund- und Deckgebirge durchlaufenden Abschiebungen nachzuweisen (Sachsen- und Münster-Sprung, Kap. 8.4.3.1). Diese Schwächezonen existieren im geologischen Untergrund der „Brennenden Felder" nicht.

Mathematische Ableitung der Emissionsursache

Der advektive Aufstieg von Gas aus dem Grundgebirge durch das Deckgebirge an die Geländeoberfläche erfolgt durch das Poren- und Kluftsystem der Gesteine. Die Emissionsraten von Methan hängen wesentlich ab von den Kluftöffnungsweiten, die sich durch eine bergbauliche Beanspruchung vergrößern (KRATZSCH 1974). Sind die natürlichen Kluftöffnungsweiten der Gesteine bekannt, dann läßt sich rechnerisch begründen, ob eine beobachtete Methanausgasung an der Erdoberfläche auf eine rein natürliche Migration zurückzuführen ist, oder ob die Emissionsraten nur durch eine bergbauliche Aufweitung der Kluftöffnungen zu erklären sind. Der Berechnungsweg wird hier vorgestellt.

Nach ihrer Migrationscharakteristik sind das karbonische geklüftete Grundgebirge von dem Deckgebirge zu unterscheiden, welches im Ruhrbecken in zwei Teile geteilt werden kann. Der erste Teil sind gering permeable Ablagerungen aus dem Perm (Zechsteinsalz und –kalk) und der Kreide (Grünsandsteine, Kalke, Emschermergel), untergeordnet aus der Trias und dem Jura. Sie werden von einem zweiten Teil bedeckt, den höherpermeablen, geklüfteten und porösen Einheiten aus der Kreide (Sande, Sandmergel, Kalksandsteine), dem Tertiär (Grob- bis Feinklastite) und dem Quartär (Löß, Geschiebemergel, fluviatile Sedimente).

Natürlicher Fluidtransport in geklüfteten Gesteinen ist ein Zwei-Phasen-Fluß von Wasser (wetting phase) und Gas (non-wetting phase). In einem nassen System kann Gas nur aufsteigen, wenn sein Auftrieb den kapillaren Eindringdruck des Wassers übersteigt, welches die Klufthohlräume füllt. Dies

ist beeinflußt von Hysterese-Effekten (HELMIG 1993, 1997). Da die Anwesenheit von Wasser in den Klüften mit Zeit und Raum in einem im Detail nicht zu rekonstruierenden Maße variiert, wurde dieser Studie ein trockenes Kluftsystem mit einem Ein-Phasen-Fluß einer Gasphase zugrunde gelegt. Diese Vereinfachung überschätzt die entlang nasser Klüfte möglichen Gasflüsse. Daher liegen die tatsächlichen, natürlichen Gastransportraten durch die Sedimente des Ruhrbeckens in jedem Fall unter den hier berechneten Maximalraten.

Die Transportgeschwindigkeit für advektiven Ein-Phasen-Fluß in einem Kluftsystem hängt von Druckgradienten, Kluftweiten b und Kluftabständen d ab. In einem ersten Schritt gilt es, die Kluftweiten zu berechnen. Nach KOLDITZ (1997) sind die Kluftweiten auch ohne Kenntnis des Kluftsystems aus der hydraulischen Leitfähigkeit k_f einer wassergesättigten Gesteinseinheit abzuleiten:

$$b = \sqrt[3]{\frac{k_f \cdot \eta_W \cdot 12 \cdot d}{\rho_W \cdot g}} \qquad [m] \qquad \text{Gleichung 8.33}$$

Hier sind η_W die dynamische Viskosität von Wasser, ρ_W die Wasserdichte und g die Erdbeschleunigung. Nach dem DARCY'schen Gesetz gilt die folgende Beziehung zwischen der hydraulischen Leitfähigkeit k_f und dem Permeabilitätskoeffizienten K:

$$K = k_f \cdot \frac{\eta_W}{\rho_W \cdot g} = \frac{10^{-6} \cdot kg \cdot m^3 \cdot s^2}{9{,}81 \cdot m \cdot s \cdot kg \cdot m} \cdot k_f \qquad [m^2] \qquad \text{Gleichung 8.34}$$

Somit ist Gleichung 8.33 zu verkürzen auf:

$$b = \sqrt[3]{K \cdot 12 \cdot d} \qquad [m] \qquad \text{Gleichung 8.35}$$

Mit Hilfe der Gleichungen 8.33 bis 8.35 läßt sich die durchschnittliche Kluftweite einer Gesteinseinheit aus dem Kluftabstand d und der hydraulischen Leitfähigkeit k_f oder dem effektiven Permeabilitätskoeffizienten K herleiten.

Nach WEDEWARDT (1995) besitzen Gesteine des ungestörten Karbons k_f-Werte zwischen 10^{-13} m/s in Kohlen, Tonsiltsteinen und Grobsiltsteinen und 10^{-9} m/s in geklüfteten Sandsteinen. Diese Durchlässigkeiten werden durch den Bergbau auf etwa 10^{-7} m/s gesteigert. Die hydraulischen Leitfähigkeiten des unteren, gering permeablen Teils des Deckgebirges schwanken zwischen 10^{-12} und 10^{-9} m/s (STRUCKMEIER 1990), des oberen, höher durchlässigen Teils zwischen 10^{-8} und 10^{-5} m/s (WEDEWARDT 1995). Die Kluftabstände in diesem höher durchlässigen Teil variieren nach eigenen Messungen zwischen 1 und 5 m.

Aus diesen Daten kann in einem zweiten Schritt aus dem DARCY'schen Gesetz für kompressible Medien der advektive Ein-Phasen-Fluß v für Methan nach einem Ansatz von KROOSS (1992) berechnet werden:

$$v = \frac{K}{\eta_{gas}} \cdot \frac{(P_{entry} - P_{outlet}) \cdot (P_{entry} + P_{outlet})}{2 \cdot l \cdot P_{outlet}} \qquad \left[\frac{m}{s}\right] \qquad \text{Gleichung 8.36}$$

Kohlebürtiges Gas, welches aus einer Tiefe l aufsteigt, folgt dem Druckgradienten zwischen dem Druck am Kohleflöz P_{entry} und dem Atmosphärendruck P_{outlet}. In dieser Studie wurde bei der Berechnung der Gasflüsse ein hydrostatischer Druckgradient zugrunde gelegt. Die resultierenden Gasflüsse wurden in Emissionsraten Q für Methan konvertiert nach der Formel:

$$Q = v \cdot \rho_{Methan} \cdot 60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 1000 \qquad \left[\frac{g}{m^2 \cdot d}\right] \qquad \text{Gleichung 8.37}$$

ρ_{Methan} ist hier die Dichte von Methan.

Die Transporteigenschaften für Methan karbonischer Gesteine und beider Deckgebirgsteile sind in der Tab. 8.8 zusammengefaßt. Hervorgehoben sind darin die niedrigen Emissionsraten Q des gering permeablen Deckgebirgsabschnittes aus permischen bis kretazischen Ablagerungen. Die Bandbreite der theoretisch für jede hier zusammengefaßte Gesteinseinheit möglichen Emissionsraten ist in der Abb. 8.43 gezeigt. Dieser Abbildung ist zu entnehmen, daß die Einheit aus Zechsteinsalzen bis zum kretazischen Emschermergel das „Nadelöhr" darstellt, welches die natürlichen Methanemissionsraten auf maximal 15,5 g/(m²*d) eingrenzt (aus Tiefen von 1000 m). An jedem Ort im Ruhrbecken, an dem diese Gesteine präsent sind und eine Gasmigration aus Tiefen kleiner/gleich 1000 m erfolgt, kann eine höhere Ausgasungsrate nur als anthropogen induziert interpretiert werden. Vermutlich sind bereits Emissionsraten um 15,5 g/(m²*d) natürlich nicht möglich, da der Berechnung hier ein (unrealistischer) Ein-Phasen-Fluß im trockenen Kluftsystem zugrundegelegt wurde. Die natürlichen Ausgasungen erfolgen langsamer. In diese Richtung weisen auch die am Sachsen- und Münster-Sprung (Kap. 8.3.2.5) gemessenen Emissionsraten, die 8,8 g/(m²*d) nicht überschreiten. Eine ganze Reihe gemessener Emissionsraten übertrifft die Obergrenze natürlicher Ausgasungen von 15,5 g/(m²*d), wie in Abb. 8.38 und Abb. 8.39 zu sehen. Auf der Basis dieses Rechenweges können die Methanemissionen am Standort RB 2 (Kap. 8.3.2.2), an der Romberger Straße und der Holzstraße 1 und 2 (alle RB 11, Tab. 8.5a) und auf den „Brennenden Feldern" (RB 12, Tab. 8.5b) eindeutig auf Bergbauaktivitäten zurückgeführt werden. Diese Feststellung schließt jedoch einen Bergbaueinfluß bei niedrigeren Emissionsraten unter 15,5 g/(m²*d) nicht aus.

	Karbon, Naturzustand	**Karbon, unter Abbaueinwirkung**	**gering permeables Perm bis Kreide**	**hoch permeable Kreide bis Quartär**
k_f [m/s]	10^{-13} bis 10^{-9} m/s	10^{-9} bis 10^{-7} m/s	10^{-12} bis 10^{-10} m/s	10^{-8} bis 10^{-5} m/s
K [m²]	$1{,}02*10^{-20}$ bis $1{,}02*10^{-16}$	$1{,}02*10^{-16}$ bis $1{,}02*10^{-14}$	$1{,}02*10^{-19}$ bis $1{,}02*10^{-17}$	$1{,}02*10^{-15}$ bis $1{,}02*10^{-12}$
d [m]	5 bis 10 m	5 bis 10 m	5 bis 10 m	1 bis 5 m
b [µm]	0,85 bis 18,3 µm	18,3 bis 84,9 µm	1,83 bis 8,5 µm	39,4 bis 394 µm
v [m/s]	$1{,}25*10^{-10}$ bis $2{,}5*10^{-6}$	$1{,}25*10^{-6}$ bis $2{,}5*10^{-4}$	$1{,}25*10^{-9}$ bis $2{,}5*10^{-7}$	$2{,}5*10^{-5}$ bis $1{,}25*10^{-1}$
Q [g/(m²*d)]	0,008 bis 155,1	77,6 bis 15.490	**0,08 bis 15,5**	1.548 bis 7.740.780

Tab. 8.8: Transporteigenschaften des natürlichen und des vom Abbau beeinflußten karbonischen Gesteins, sowie des Deckgebirges. Die Emissionsraten Q wurden nach Gl. 8.37 unter der Annahme eines Ein-Phasen-Flusses mit hydrostatischem Druckgradienten berechnet. k_f = hydraulische Leitfähigkeit, K = effektive Permeabilität, d = Kluftabstand, b = Kluftweite, v = Geschwindigkeit des Ein-Phasen-Flusses. Q und v wurden für eine Transportdistanz/Tiefe von 1000 m kalkuliert.

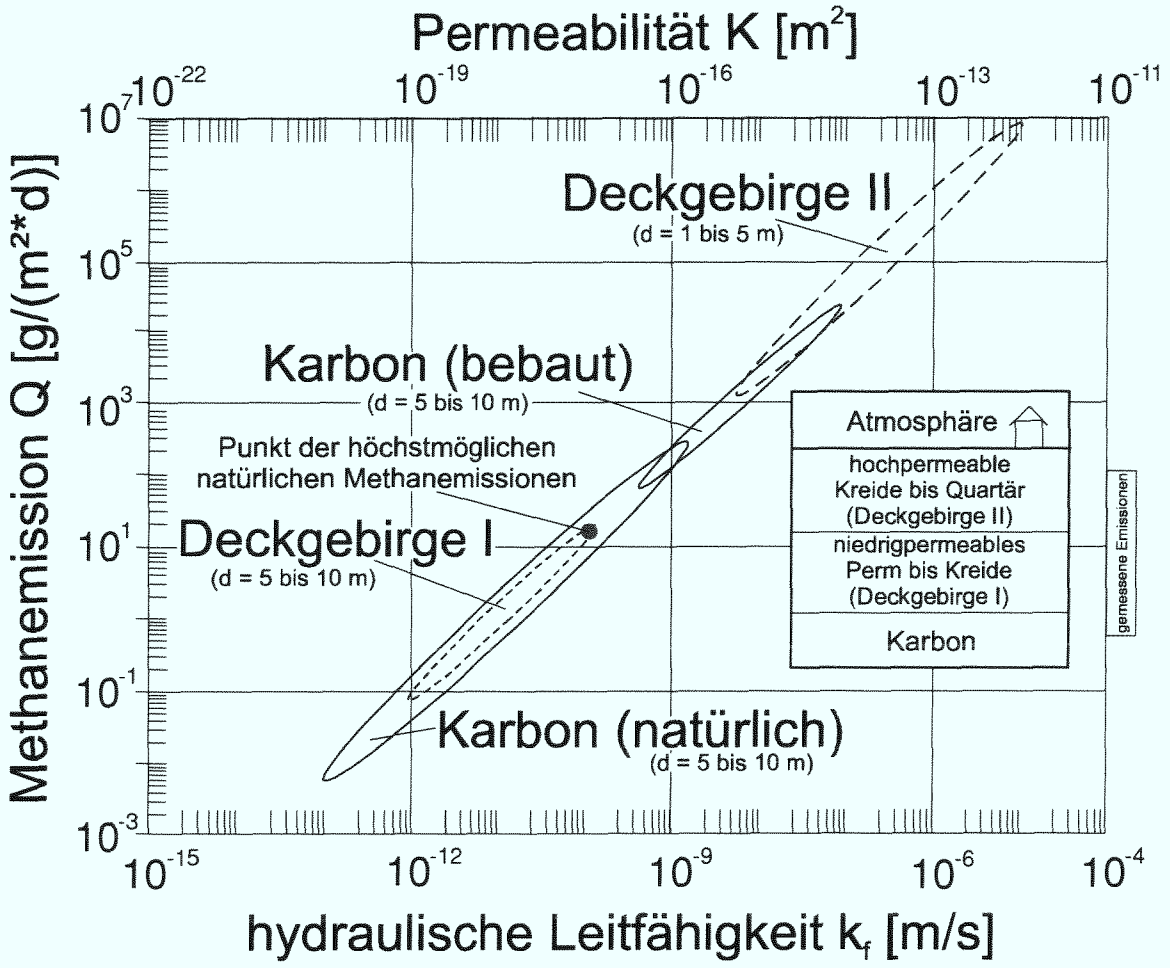


Abb. 8.43: Bandbreite der theoretisch möglichen Methanemissionsraten in Abhängigkeit verschiedener hydraulischer Leitfähigkeiten einzelner Gesteinseinheiten, sowie der gemessenen Ausgasungsraten. Die Kluftabstände (d) sind für jede Einheit angegeben. Die Gesteine geringster Permeabilität (Kohleflöze) befinden sich im natürlich belassenen Karbon. Da diese Flöze mit permeableren Gesteinen wie geklüfteten Sandsteinen wechsellagern, überschreitet die maximale theoretische Methanemissionsrate des naturbelassenen Karbons jene des gering permeablen Deckgebirges (Deckgebirge I). Damit begrenzt das Deckgebirge I bei einer Methanübersättigung der Flöze die höchstmöglichen natürlichen Methanemissionen. Die Daten sind logarithmisch aufgetragen.

8.4.4 Methanemissionen aus Bohrungen

Im Ruhrbecken sind aus einigen Explorations- und Grundwasserbohrungen Gasaustritte zu verzeichnen. Die Explorationsbohrung *Dora 18* bei Werne war 1906 bis 70 m unter die Karbonoberfläche gebohrt worden (SCHMIDT 1931). Steinkohle wurde nie gefördert. Diese Bohrung liefert seitdem brennbares Gas, mit dem auf dem Hof Rotert seit drei Generationen ein Sägewerk betrieben wird. Sie ist auf dem Bild 5 im Anhang 8.I zu sehen. Damit unterscheidet sich diese Bohrung von anderen in der Umgebung, die das Deckgebirge nicht durchteuft und nur kurze Gasaustritte gezeigt haben (MÜLLER 1904a,b). Analysenergebnisse sind in Tab. 8.9 aufgeführt. Das Gas aus der Bohrung Dora 18 ist identisch mit dem in 6 km Entfernung in den „Brennenden Feldern" an der Oberfläche austretenden Gas (Tab. 8.6) und genau wie dieses als thermogenes, kohlebürtiges Gas anzusprechen.

Die große Ähnlichkeit der Gase spricht für ein homogen zusammengesetztes Flözgasreservoir mit gleicher Bildungs- und Migrationsgeschichte.

In den ländlichen Regionen der Kreise Coesfeld, Warendorf und Münster versorgen sich viele Tausend Anwohner mit Trinkwasser über Hausbrunnen. Diese Brunnen sind 20 bis 70 m tief und stehen in Mergeln des Coniac bis Campan. Die Grundwässer sind ausnahmslos sehr HCO_3^--reich. Dies kennzeichnet sie als Austauschwässer, welche bereits seit Jahrtausenden in den Kreidemergeln zirkulieren (persönliche Mitteilung Dipl.-Geol. B. Meyer, GLA Krefeld). Das Wasser einiger dieser Brunnen ist aus gesundheitlicher Sicht bedenklich, da es Fluoridgehalte > 5 mg/l enthält. Diese können bei Kleinkindern zu Zahnschäden führen. Im Rahmen einer von den Kreisgesundheitsämtern initiierten Probenahme des Geologischen Landesamtes NRW (Krefeld) konnten am 22.03.1999 an Wasserkesseln dreier Hausbrunnen Gasproben gewonnen werden. Dieses waren die Brunnen der Familien Schröer (Daverthauptweg 23) und Heubrock (Daverthauptweg 21) in Ascheberg, sowie der Familie Rosenbaum (Kappenberger Damm 320) in Münster. Bei der erstgenannten Familie ist es vor einigen Jahren beim Hantieren mit Feuer am offenen Wasserkessel zu einer Verpuffung gekommen. Eine weitere Probenahme erfolgte aus dem Wasserkessel der Familie Homann, Ortschaft Ester bei Ahlen, nahe dem Münster-Sprung (RB 14). Die Analysenergebnisse zeigt Tab. 8.9.

Ort	Position (R/H)	Vol.-% Methan	Vol.-% Ethan	Vol.-% Propan	Vol.-% Kohlen-dioxid	$\delta^{13}C$ (‰) C_{1-3}	$\delta^{13}C$ (‰) Kohlen-dioxid	Gas-herkunft
Bohrung Dora 18 Hof Rotert	R 3408650 H 5732100	85,28	0,79	0,031	0,33	-34,4	-11,5	thermogen
Bohrung Dora 18 Hof Rotert	R 3408650 H 5732100	85,53	0,78	0,029	0,34	-35,8	-8,9	thermogen
Wasserkessel Fam. Schröer	R 3406600 H 5741940	9,46	0,0041	---	0,55	-68,9	-9,7	thermogen / bakteriell
Wasserkessel Fam. Schröer	R 3406600 H 5741940	9,66	0,0036	---	0,51	-68,7	-15,1	thermogen / bakteriell
Wasserkessel Fam. Heubrock	R 3406690 H 5741770	4,29	0,0015	---	0,17	-64,0	-10,4	thermogen / bakteriell
Wasserkessel Fam. Rosenbaum	R 3403750 H 5754680	0,44	---	---	0,065	-65,4	-14,3	thermogen / bakteriell
Wasserkessel Fam. Rosenbaum	R 3403750 H 5754680	5,83	0,0004	---	1,47	-61,9	-21,2	thermogen / bakteriell
Wasserkessel Fam. Homann	R 3419320 H 5735400	0,0003	---	---	0,49	-45,9	-8,4	Atmosphäre
Wasserkessel Fam. Homann	R 3419320 H 5735400	0,00007	---	---	0,64	-46,5	-8,1	Atmosphäre

Tab. 8.9: Volumetrischer Anteil kohlenstoffhaltiger Gase und ihre stabile Kohlenstoffisotopie in einer Explorationsbohrung und in der Gasphase von vier Wasserkesseln, Münsterland. Datum: Familie Homann 03.04.1999, übrige Proben 22.03.1999.

Die Methangehalte im Grundwasser, von der Ruhranalytik GmbH in Herne bestimmt (purge-and-trap-Verfahren), betragen 16,3 ml/l bei der Familie Schröer, 8,4 ml/l bei Heubrock und 11,1 ml/l bei Rosenbaum. Wird das Wasser aus dem Brunnen in einen Wasserkessel gepumpt, so kommt es zu einer Druckentlastung. Dies senkt die Methanlöslichkeit in Wasser (HAAS 1978, BATTINO 1984). Im Wasserkessel entweicht Methan aus der wässrigen in die Gasphase. Je nach Methangehalt des Wassers und nach der Regelmäßigkeit der Kesselentlüftung kann sich Methan anreichern, im Fall der Familie Schröer bis in den explosiven Konzentrationsbereich (4,4 bis 16 Vol.-%).

Unklar ist die genetische Herkunft des Methans in den Wasserkesseln. Das gemeinsame Auftreten von Methan und Ethan, sowie eine Methankonzentration von mehreren Prozent spricht für eine thermogene Herkunft. Eine bakterielle Ethanproduktion ist bisher nur im Laborversuch nachgewiesen (DAVIES & SQUIRES 1954), und bakterielles Methan tritt etwa im Grundwasser der Niederrheinischen Bucht nur in Konzentrationen bis maximal 0,32 ml/l auf (SCHULTE 1998). Die Kohlenstoffisotopie des Methans spricht hingegen für ein bakterielles Gas, welches mit Werten zwischen -64 und -68,9 ‰ an der Grenze der Isotopencharakteristiken von Acetatfermentation und CO_2-Reduktion liegt (Abb. 4.3). GERLING (1987) analysiert Methan aus einem Hausbrunnen in Münster-Hiltrup und erhält ähnliche Isotopendaten, die er als typisch für die CO_2-Reduktion interpretiert. Die Deutung der Isotopie des in den Grundwässern gemessenen Methans erlaubt drei mögliche Entstehungswege:

1. Eine bakterielle Methangenese (Acetatfermentation oder CO_2-Reduktion) in einem vom sauerstoffreichen Oberflächenwasser weitgehend isolierten (anaeroben) Grundwasserkörper.
2. Ein Isotopenaustausch zwischen dem Methankohlenstoff und dem HCO_3^--reichen Grundwasser.
3. Eine thermogene Methanbildung mit einer Verarmung an ^{13}C nach dem Transport ins Deckgebirge durch einen unbekannten Mechanismus, etwa durch Ad/Desorption an Tonmineralen im Mergel und/oder durch eine bevorzugte Lösung von ^{12}C-Methan im Grundwasser.

Es ist wegen des Auftretens von Ethan, wegen der hohen Methangehalte im Grundwasser und wegen der nachgewiesenen thermogenen Methanquelle im Grundgebirge der dritte Weg, eine thermogene Methanbildung, zu favorisieren.

Die bei der Familie Homann aus dem Wasserkessel genommenen Gasproben enthalten Methan in praktisch atmosphärischen Konzentrationen. Die Kohlenstoffisotopie von durchschnittlich -46,2 ‰ (Tab. 8.9) weist das Methan als aus der Atmosphäre gelöst aus. Damit ist am Münster-Sprung (RB 14) nicht nachzuweisen, daß die anhand der Emissionsraten belegte Migration von Flözgas entlang der Abschiebung (Kap. 8.3.2.5) zu erhöhten Methangehalten der benachbarten Grundwässer führt. Eventuell wirkt der ausgasende Münster-Sprung als druckentlastendes Ventil, welches so die Methanlöslichkeit im der Abschiebung benachbarten Grundwasser herabsetzt. Nach dieser Theorie wäre dann auch eine erhöhte gelöste Methanmenge im Wasser der Hausbrunnen Schröer, Heubrock und Rosenbaum erklärbar mit der dort fehlenden Druckentlastung (in Form einer Störung).

8.5 Bilanzierung der Methanaustauschprozesse

Mit Hilfe von Einschlußkammerversuchen konnten die folgenden Methanaustauschprozesse an der Grenzfläche Lithosphäre/Atmosphäre gemessen werden: der bakterielle Methankonsum, die bakteriellen Methanemissionen und thermogene Methanemissionen. Diese drei Prozesse werden hier für eine größere Fläche, die Niederrheinische Bucht und das Ruhrbecken, bilanziert. Anschließend werden sie mit weiteren Emissionen aus dem Braun- und Steinkohlebergbau in ein Verhältnis gesetzt, um die rezente Rolle dieser beiden Sedimentbecken für den globalen Methanhaushalt zu bestimmen.

8.5.1 Bilanzierung des bakteriellen Methankonsums

Die Ergebnisse des bakteriellen Methankonsums wurden im Kap. 8.3 vorgestellt und im Kap. 8.4 interpretiert. Dabei war festzustellen, daß der Konsum in naturbelassenen Böden im wesentlichen diffusionslimitiert ist und von Bodentyp und Bodennutzung stark beeinflußt wird. Die Konsumwerte eines Bodentyps gleicher Nutzung sind in beiden Sedimentbecken sehr ähnlich, so daß ihre Ergebnisse gemeinsam nach Bodentyp und –nutzung getrennt werden können. Es sind die in Kap. 8.3 dargestellten Konsumdaten in sechs Konsumklassen auf natürlichen Böden und in fünf Konsumklassen auf kultivierten, gedüngten Böden gegliedert (Tab. 8.10). Angegeben sind die Konsummittelwerte jeder Klasse, ihre Standardabweichung und der relative Fehler. Die einzelnen Klassen sind nach größer werdender durchschnittlicher Korngröße, vom Gleyboden (Silt-dominiert) zum Podsol (sandig) geordnet. Unter Ausklammerung der Rohböden ist zu sehen, daß der relative Fehler der Meßwerte zum Podsol sprunghaft ansteigt, weil in gröberkörnigen Böden (sandiger Podsol) die saisonale Variabilität ein Maximum erreicht.

Bodentyp	Daten verwendet aus Standort...	Anzahl Daten	Mittelwert [mg/(m²*d)]	Standard-abweichung	relativer Fehler [%]
natürliche (naturbelassene) Böden					
Rohboden (Flöz)	NRB 1, RB 1, RB 2, RB 3	30	-0,34	0,18	53
Gley	NRB 7, RB 12 (Teil)	61	-1,38	0,37	27
Pseudogley	NRB 2 (Teil)	345	-1,38	0,49	36
Parabraunerde	NRB 3 (Teil)	10	-0,92	0,14	15
Braunerde	RB 5	8	-0,94	0,3	32
Podsol	RB 8 (Teil), RB 10, RB 12 (Teil)	77	-1,69	0,85	50
ackerbaulich genutzte (kultivierte, gedüngte) Böden					
Gley	RB 12 (Teil)	20	-1,04	0,35	34
Pseudogley	NRB 2 (Teil)	57	-0,75	0,32	42
Parabraunerde	NRB 3 (Teil), NRB 5, NRB 6, RB 4	95	-0,68	0,29	43
Braunerde	NRB 4, RB 9	13	-0,91	0,43	47
Podsol	RB 6, RB 7, RB 8 (Teil), RB 11	51	-0,94	0,63	67

Tab. 8.10: Einteilung in Methankonsumklassen der Böden unterschiedlichen Typs und unterschiedlicher Nutzung in der Niederrheinischen Bucht und dem Ruhrbecken.

Für die Bilanzierung des Methankonsums über eine größere Fläche war die Frage zu klären, ob die Ergebnisse des bakteriellen Methankonsums an einem Ort auf andere Lokalitäten gleichen Bodentyps und gleicher Bodennutzung zu übertragen sind. In der Umgebung der Meßstation R2 des Standortes NRB 2 wurden daher insgesamt 25 Punkte im Jahr 1997 einmal monatlich beprobt. Alle 25 Meßpunkte standen in einem Laubwald auf Pseudogley. Es war immer ein Methankonsum zu messen. Um den Aspekt der räumlichen (Nicht-)Variabilität zu betonen, sind die in Abb. 8.20 dargestellten Daten aus dem Jahr 1997 in Abb. 8.44 in Kartenform aufgeführt. Je fünf Einschlußkammerversuche wurden in einer Reihe durchgeführt, mit Abständen von etwa 5 m voneinander. Die ersten drei dieser 5er-Reihen wurden in Abständen von 5 m aufgestellt. Der Abstand zwischen Reihe drei und vier betrug 10 m, die Distanz zwischen Reihe vier und fünf 50 m (Abb. 8.44). So war es möglich festzustellen, ob ein kleinräumig beobachtetes Konsummuster auch großräumig Gültigkeit besaß. Der Abb. 8.44 ist zu entnehmen, daß die räumliche Variabilität des Konsums im Winter sehr gering ist und mit steigenden Temperaturen zum Sommer etwas an Umfang gewinnt. Zu einem Zeitpunkt ist die

Abweichung eines Datenpunktes von einem benachbart gemessenen Wert nicht größer als die Abweichung zu einem entfernt aufgenommenen Datenpunkt. Die saisonale Variabilität betrifft alle Meßpunkte gleichermaßen. Der jährliche Mittelwert der Ergebnisse an einem Meßpunkt weicht um weniger als 10 % von dem Mittelwert aller Meßpunkte ab und kann daher als ausreichend aussagekräftig für die Grundgesamtheit betrachtet werden. Auch zwischen Daten verschiedener Jahre gibt es keine wesentlichen Unterschiede. So waren die 1998 und 1999 an der Meßstelle R2 des Standortes NRB 2 genommenen Daten verglichen mit 1997 deutlich geringer in der Anzahl (45 anstelle von 300, Abb. 8.20), aber sie weisen mit –1,35 mg/(m²*d) einen gegenüber –1,38 mg/(m²*d) für 1997 sehr ähnlichen Mittelwert auf. Generell wichen die jährlichen Mittelwerte von über mehrere Jahre gesammelten Daten an einem Standort um weniger als 7 % voneinander ab. Damit ist eine Übertragbarkeit von Einzelergebnissen auf Flächen mehrerer Quadratkilometer Größe mit gleichem Bodentyp und gleicher Nutzung gegeben.

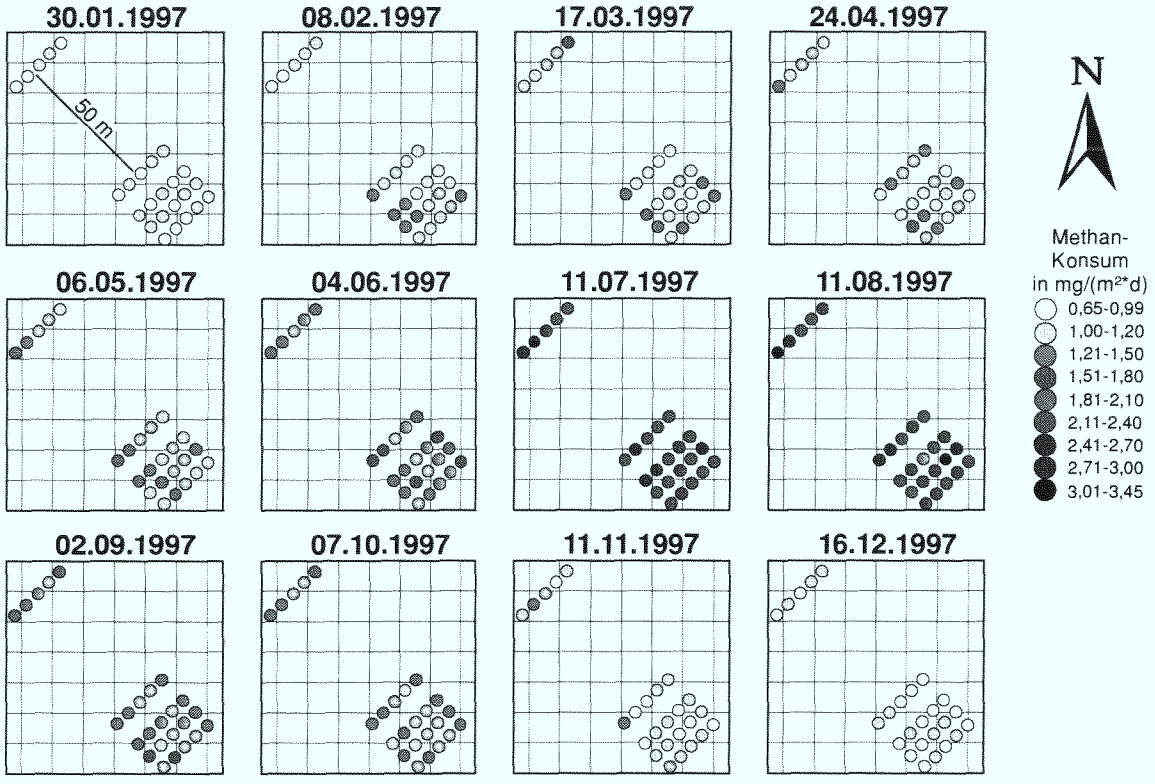


Abb. 8.44: Jahresgang des Methankonsums auf einem Pseudogley unter Laubwald, Standort NRB 2, 1997.

Nachdem die Eigenschaften der einzelnen Konsumklassen bestimmt sind, ist deren Vorkommen zu ermitteln. Die räumliche Verbreitung der Bodentypen beider Sedimentbecken wurde Bodenkarten des geologischen Landesamtes NRW sowie HEIDE (1988) und DAHM-ARENS (1995) entnommen. Die Bodennutzung war in Satellitenbildern aus den Jahren 1984 bis 1989 (LANDESVERMESSUNGSAMT NRW 1991) zu sehen und aus landwirtschaftlichen Statistiken (LANDWIRTSCHAFTSKAMMER WESTFALEN-LIPPE 1996, LANDWIRTSCHAFTSKAMMER RHEINLAND 1997) zu ziehen. War die eingenommene Fläche einer jeden Konsumklasse ermittelt, wurden über die Konsummittelwerte der Klassen aus Tab. 8.10 mittlere Jahreskonsumwerte berechnet (Tab. 8.11a,b). Deutlich in Tab. 8.11a ist die Dominanz der ackerbaulich genutzten Parabraunerde in der Niederrheinischen Bucht zu sehen (68,6 % der Fläche), bedingt vor allem durch die weite Verbreitung von fruchtbarem Löß/Lößlehm. Vielgestaltiger aufgrund der abwechslungsreicheren Bodentypen gestaltet sich das Bild im Ruhrbecken (Tab. 8.11b). Aber auch hier dominieren die ackerbaulich genutzten Flächen. So machen entsprechende Podsolböden 32,2 % des Ruhrbeckens aus, gefolgt von Parabraunerden (14,1 %),

Pseudogley (13,5 %) und Braunerden (11,9 %) landwirtschaftlicher Nutzung. Insgesamt werden in der Niederrheinischen Bucht jährlich etwa 2049 t Methan bakteriell konsumiert, während auf das Ruhrbecken 2727 t Methan entfallen. Beide Werte beinhalten aufgrund von jahreszeitlichen Schwankungen des Konsums und wegen Unsicherheiten bei der flächigen Ausdehnung einzelner Konsumklassen einen Fehler von ± 30 %. Rechnet man die versiegelten Flächen heraus, so ergibt sich für die Niederrheinische Bucht ein Mittelwert von 0,77 mg/(m²*d) und für das Ruhrbecken ein Mittelwert von 0,96 mg/(m²*d). Der Unterschied von 19,8 % zwischen beiden Sedimentbecken reflektiert die generell gröberkörnigen (sandigeren) Böden des Ruhrbeckens gegenüber dem siltreichen (Löß-) Grund und Boden der Niederrheinischen Bucht. Vor der industriell-landwirtschaftlichen Nutzung der Untersuchungsgebiete und vor einer Intensivdüngung wird der bakterielle Methankonsum um 30 bis 40 % über den hier bilanzierten Werten gelegen haben.

Bodentyp	**Nutzung**	**Fläche [km²]**	**Methankonsum (Mittelwert) [t/a]**
Niederrheinische Bucht 7730 km²			
Rohboden (Flöz)	naturbelassen	1	0,124
Gley	naturbelassen	14	7,556
	ackerbaulich genutzt	56	21,258
Pseudogley	naturbelassen	300	151,110
	ackerbaulich genutzt	634	173,558
Para-braunerde	naturbelassen	110	36,938
	ackerbaulich genutzt	5300	1315,460
Braunerde	naturbelassen	40	13,724
	ackerbaulich genutzt	325	107,949
Podsol	naturbelassen	120	74,022
	ackerbaulich genutzt	430	147,533
---	versiegelt/bebaut	400	---
Summe für die Niederrheinische Bucht		**7730**	**2049,232**

Tab. 8.11a: Bilanz des bakteriellen Methankonsums in der Niederrheinischen Bucht.

Bodentyp	**Nutzung**	**Fläche [km²]**	**Methankonsum (Mittelwert) [t/a]**
Ruhrbecken 8520 km²			
Rohboden (Flöz)	naturbelassen	1	0,124
Gley	naturbelassen	250	125,925
	ackerbaulich genutzt	216	81,994
Pseudogley	naturbelassen	170	85,629
	ackerbaulich genutzt	1153	315,634
Para-braunerde	naturbelassen	210	70,518
	ackerbaulich genutzt	1202	298,336
Braunerde	naturbelassen	150	51,465
	ackerbaulich genutzt	1018	338,129
Podsol	naturbelassen	680	419,458
	ackerbaulich genutzt	2740	940,094
---	versiegelt/bebaut	730	---
Summe für das Ruhrbecken		**8520**	**2727,306**

Tab. 8.11b: Bilanz des bakteriellen Methankonsums in dem Ruhrbecken.

8.5.2 Bilanzierung der bakteriellen Methanemissionen

Eine bakterielle Methanproduktion erfolgt unter anaeroben Bedingungen. Diese können in Nieder- und Hochmooren gegeben sein. Stellvertretend für die wenigen verbliebenen Nieder- und Hochmoore in der Niederrheinischen Bucht und dem Ruhrbecken wurden auf je einer Nieder- und Hochmoorfläche Einschlußkammerversuche durchgeführt. Das in Kap. 8.3.1.5 beschriebene Niedermoor (Standort NRB 7) zeigte keinerlei Methanemissionen. Da sie – wie viele Niedermoore in den Untersuchungsgebieten – vorfluterreguliert und damit entwässert ist, bestehen keine anaeroben Bedingungen im Boden. Es wird postuliert, daß dieses Ergebnis auf andere Niedermoorflächen übertragbar ist. Damit stellen die Niedermoore der Niederrheinischen Bucht und des Ruhrbeckens keine Methanquelle dar.

In Hochmooren wird bakterielles Methan freigesetzt. Messungen im Venner Moor (RB 15, Kap. 8.3.2.6) ergaben einen Jahresdurchschnitt von 35,7 mg/(m²*d). Nach BUBIER et al. (1995) ist die räumliche Variabilität dieser Emissionen gering. Die Emissionsraten zu einem Zeitpunkt schwanken räumlich um 10 bis 15 %. Dieses entspricht auf der Grundlage eigener Daten einer Emission im Jahresdurchschnitt von 30 bis 40 mg/(m²*d) und steht in guter Übereinstimmung mit anderen europäischen Hochmooren (SELZER & ZITTEL 1990). Somit lassen sich die hier gemessenen Emissionsraten auf die gesamte Hochmoorfläche beider Sedimentbecken hochrechnen. Im Ruhrbecken bedecken die Hochmoore etwa 20 ha (DAHM-ARENS 1995), in der Niederrheinischen Bucht sind es 2 ha (HEIDE 1988). Daraus errechnen sich für das Ruhrbecken jährliche Emissionen bakteriellen Methans von 2,2 bis 2,9 t/a, für die Niederrheinische Bucht von 0,2 bis 0,3 t/a.

8.5.3 Bilanzierung thermogener Methanemissionen über die Erdoberfläche

Mit der Einschlußkammer konnten sowohl natürliche als auch durch den Bergbau induzierte thermogene Methanemissionen verfolgt werden. Natürliche thermogene Methanaustritte wurden an nur zwei Abschiebungen festgestellt (Kap. 8.3.2.5). Andere aktive Abschiebungen zeigten keine Emissionen (Abb. 8.36). Somit erfolgen natürliche Methanemissionen nur an Standorten mit einem Gasstau unter der Karbonoberfläche und mit einem gering permeablen Deckgebirge, welches von einer Störung vollkommen durchschlagen wird. Dieses ist nur in kleinen Teilen des östlichen Ruhrbeckens gegeben. Da an Orten vergleichbarer geologischer Situation nicht von Folgeschäden durch Methanemissionen berichtet wird, ist davon auszugehen, daß die Ausgasungen am Sachsen- (RB 13) und Münster- (RB 14) Sprung Einzelfälle sind. Die ausgasende Fläche mißt in beiden Fällen etwa 20 m². Unter der Voraussetzung, daß die Ergebnisse der je 12 Einschlußkammerversuche repräsentativ für ein ganzes Jahr sind, treten an beiden Sprüngen insgesamt 0,0158 t Methan pro Jahr in die Atmosphäre. Dieses ist gleichzeitig die Summe natürlicher thermogener Methanemissionen im Ruhrbecken. In der Niederrheinischen Bucht fehlen diese Ausgasungen.

An einer Reihe von Standorten konnten Emissionen thermogenen Methans gemessen werden, die entweder sicher durch den Bergbau induziert wurden (RB 2, RB 11, RB 12) oder sehr wahrscheinlich auf Bergbauaktivitäten zurückzuführen sind (RB 4, RB 5). Die Emissionsraten an diesen Standorten sind in den Tab. 8.4 und Tab. 8.5a,b aufgeführt. Die Emissionen erfolgten in einem räumlich variablen Muster. Daher wurde in einem dichten Raster beprobt, um das räumliche Ausmaß großer und kleiner Emissionspunkte zu bestimmen. Die Abb. 8.38 und Abb. 8.39 zeigen zwei Beispiele. Aus den Ergebnissen wurden durchschnittliche Emissionsraten für Flächen weniger m² bis zu 100 m² bestimmt.

Viele Punkte zeigten über den Untersuchungszeitraum Emissionsraten, die nicht mehr als 20 % voneinander abwichen. Daher sind die hier ermittelten Daten für einen Jahresgang als repräsentativ zu erachten. Diese Methode erlaubte, unter Beachtung der räumlichen Variabilität die Gesamtmasse emittierten Methans zu berechnen. Sie summiert sich auf 1,88 bis 4,21 t/a für das Ruhrbecken.

Die Bilanzierung der in Einschlußkammern gemessenen Emissionen vermittelt den Eindruck, daß es außerhalb dieser Standorte zu keinen Emissionen komme. Im Ruhrbecken waren jedoch an wenigen Baustellen außerhalb der regulären Meßstellen ebenfalls Emissionen festzustellen, von denen vor Auskofferung des Geländes an der Oberfläche (etwa in Form von Kümmerwuchs der Vegetation) nichts zu erkennen war. Da diese Emissionen nur in Baustellen innerhalb von Bergsenkungströgen auftraten, sind sie sehr wahrscheinlich bergbauinduziert und daher hier aufgeführt. Eine Baustelle bei Hamm-Pelkum wird herangezogen. Im Herbst 1997 war dort eine Fläche von 5 ha bis zu einer Tiefe von 3 m ausgekoffert, um für den Pelkumer Bach zur Errichtung einer Bergehalde ein neues Bachbett zu schaffen. Kreidezeitliche Mergel waren freigelegt. Nach heftigen Regenfällen war das Kluftsystem der Mergel wassergesättigt, und es entstanden Regenpfützen. Gasblasen aufsteigenden Gases konnten leicht mit dem Auge entdeckt werden. Das Gas war typisch thermogen und kohlebürtig (Analyse Tab. 8.6). Gasblasen waren auf nur 0,1 bis 0,2 % der freigelegten Fläche zu sehen. Einschlußkammerversuche erbrachten Methanemissionsraten zwischen 5 und 13 g/(m²*d). Da das Gas extrem fokussiert aufstieg, muß es vor Anlage der Baustelle die letzten drei Meter durch den Boden bis zur Atmosphäre rasch durchlaufen haben. Die bakterielle Methanoxidation im Boden konnte und kann die Emission des Gases nur um maximal 1 ‰ mindern, so daß auch außerhalb der Baustelle eine praktisch vollständige Emission der gemessenen Methanausgasung in die Atmosphäre erfolgen kann. Daraus resultiert eine durchschnittliche Methanemission von 5 bis 26 mg/(ha*d) an dieser Baustelle. SCHMIDT (1931), HOLLMANN et al. (1978) und HOLLMANN & SCHÖNE-WARNEFELD (1982) berichten, daß Oberflächenemissionen von Methan auf das östliche Ruhrbecken, östlich der Linie Essen-Gelsenkirchen-Haltern, beschränkt sind. Die eigenen Einschlußkammerversuche bestätigen diese räumliche Eingrenzung. Dies ist eine Fläche von 4000 km². Unter der Annahme, daß die in Hamm-Pelkum gefundenen Emissionen charakteristisch für das gesamte östliche Ruhrbecken sind, wenn auch aufgrund ihrer Geringfügigkeit unauffällig, so resultiert daraus eine in weiten Teilen vom Bergbau beeinflußte Methanemission von 0,73 bis 3,8 t pro Jahr außerhalb der mit Einschlußkammerversuchen bilanzierten Lokalitäten.

Die Methankonzentrationen in der Atmosphäre sind im Braunkohlentagebau Hambach direkt über dem freigelegten Flöz bei sommerlichen Bedingungen deutlich erhöht (Abb. 8.18). Die stabile Kohlenstoffisotopie weist dieses Methan als bakteriell entstanden aus (Kap. 8.3.1.2). Somit sind Methanemissionen in der Folge des Aufschließens einer Braunkohlenlagerstätte für die Niederrheinische Bucht belegt. Leider konnten im Tagebau Hambach keine Einschlußkammerversuche durchgeführt werden. Die emittierten Mengen sind daher nicht direkt bekannt. Sie können indirekt aus den Braunkohle-Förderzahlen hochgerechnet werden. Dies wird im Kap. 8.5.4.1 durchgeführt.

8.5.4 Bilanzierung weiterer thermogener Methanquellen aus dem Bergbau

Die hier aufgeführten Ausgasungsmengen sind mit Hilfe von Literaturangaben berechnet worden. Für das Jahr 1993 stehen die umfassendsten Angaben zur Verfügung; daher werden die Emissionen hier auf das Jahr 1993 bezogen.

8.5.4.1 Thermogene Methanemissionen aus der Braunkohle

Es ist nicht genau bekannt, wie viel Methan pro Tonne geförderter Braunkohle in die Atmosphäre emittiert wird. ENGELHARDT & SCHLÖSSER (1992) ermitteln an drei Proben einen durchschnittlichen Methangehalt von 0,015 m³/t Weichbraunkohle. Die tatsächliche Emission dürfte jedoch darüber liegen, da auch nicht gewonnene Braunkohle im Tagebau ausgast. SCHÖN et al. (1993) empfehlen auf der Grundlage von Daten US-amerikanischer und deutscher Braunkohlen, eine mittlere Methanemission von 0,1 m³/t gefördeter Braunkohle anzusetzen. Diesen Vorschlag übernimmt das Umweltbundesamt Berlin für seine nationalen Klimabilanzen. Danach haben 102.096.000 t 1993 geförderter Braunkohle (Zahlen Rheinbraun AG, Köln) 7.318,2 t Methan in die Atmosphäre entlassen.

8.5.4.2 Weitere thermogene Methanemissionen aus der Steinkohle

Bei einem Abbau von Steinkohle wird Methan frei, das unter Tage explosive Luft/Gas-Gemische hervorbringen kann. Unter anderem um dieses Sicherheitsrisiko zu beseitigen, werden Grubenbauten bewettert. Ventilatoren erzeugen an einem ausziehenden Wetterschacht einen Luftsog, der Grubenwetter aus der Steinkohlengrube in die Atmosphäre befördert. Der Eintrag von thermogenem Methan in die Atmosphäre wird an diesen Wetterschächten halbjährlich bestimmt. Die Methanemissionswerte sind für einige Jahre veröffentlicht (TRESKOW 1978, TRESKOW 1985, FITZNER 1988, 1989, 1990, 1992a,b, ZIMMERMEYER & SEELIGER 1989, GRAßL 1991, UMWELTBUNDESAMT 1995, KÜHL 1996, LANDESUMWELTAMT 1997). Den Zahlen abzulesen ist, daß die Emissionen wesentlich mit der jährlichen Kohleförderungsmenge korrelieren. 1993 betrugen die Methanemissionen aus ausziehenden Wetterschächten für das Ruhrbecken (Ruhrrevier) 450.596,5 t und für die Niederrheinische Bucht (Aachen-Erkelenzer Revier) 24.641,9 t (UMWELTBUNDESAMT 1995, KÜHL 1996).

Nach der Förderung verbleibt ein Restgehalt von Methan in der Kohle. Dieses Gas desorbiert erst im Laufe von Tagen bis zu wenigen Monaten aus der Kohle. Es wird beim Transport, bei der Verkokung und der (unvollständigen) Verbrennung der Kohle freigesetzt (SCHÖN et al. 1993, POSPISCHILL 1993, 1994) und wird auf 0,8 m³/t geschätzt (BUNDESUMWELTMINISTERIUM 1994, 1997). Da die Steinkohleförderung 1993 im Ruhrbecken 45.693.732 t (aus 11 Kohlegruben) und in der Niederrheinischen Bucht 1.482.663 t (aus 1 Kohlegrube) betrug (Daten des Gesamtverbandes des deutschen Steinkohlenbergbaus), errechnet sich daraus eine Freisetzung thermogenen Methans nach der Kohleförderung von 26.202,6 t bzw. 850,2 t.

Bei dem Betrieb einer Steinkohlengrube werden nur vergleichsweise wirtschaftlich förderbare Flöze abgebaut. Ein großer Teil der Kohle verbleibt unter Tage und enthält noch einen Restgasgehalt. Dieses Gas desorbiert aufgrund der Auflockerung des Gesteingefüges leichter als in einem unverritzten Gebirge. Nach dem Schließen eines Bergwerkes hat das Grubengebäude gewöhnlich weiterhin direkten Druckkontakt mit der Atmosphäre. Somit kann bei Druckschwankungen desorbiertes Methan in die Atmosphäre gelangen. EICKER & HEßBRÜGGE (1984) führen umfangreiche Ausgasungsmessungen an Schächten stillgelegter Gruben des Ruhrbeckens durch. Sie berechnen für drei Viertel der stillgelegten Minen eine jährliche Emission von 98 Mill. m³. Diese Zahl rechnen sie für alle stillgelegten Gruben des Ruhrbeckens auf 120 Mill. m³/a hoch. Das entspricht einer Methanausgasung von 86.016 t/a. Aus den stillgelegten Bergwerken der Niederrheinischen Bucht tritt ebenfalls Methan in die Atmosphäre. Hierzu sind jedoch keine Mengenangaben publiziert.

8.5.5 Bilanzierung des rezenten Methanhaushaltes

Nachdem die einzelnen Quellen und Senken von Methan entlang der Grenzfläche Litho-/Atmosphäre in ihrem Umfang bestimmt sind (Kap. 8.5.1 bis 8.5.4), kann hier eine Gesamtbilanz des Methanaustausches erfolgen. Tabelle 8.12 listet die einzelnen Größen auf. Danach haben die (erstmals in dieser Arbeit bilanzierten) über die Geländeoberfläche erfolgenden Methanausgasungen (Nr. 1 bis 3) keine Klimarelevanz. Bei weitem die größte Methanquelle stellt das über ausziehende Wetterschächte in die Atmosphäre transportierte Methan dar (Nr. 5). Es macht im Ruhrbecken 80,1 % des Methaneintrags aus, in der Niederrheinischen Bucht 75,1 %. In ihrer Bedeutung gefolgt wird diese Methanquelle von den Emissionen aus stillgelegten Bergwerken (Nr. 7) und aus der Steinkohleförderung nachgeordneten Prozessen (Nr. 6). Aus klimatischer Sicht vernachlässigbar sind thermogene Methanausgasungen aus aufsteigenden Thermalsolen (Nr. 8) und bakterielle Methanemissionen (Nr. 9). Nicht berücksichtigt sind anthropogen induzierte Emissionen bakteriellen Methans aus der Abfallwirtschaft und der Landwirtschaft, dort speziell aus der Haltung von Wiederkäuern.

Nr.	Methanquelle/-senke	Ruhrbecken	Niederrheinische Bucht
1	natürliche Methanemissionen über Störungen, mit der Einschlußkammer gemessen 1997-1999 [t/a]*	0,0158	---
2	bergbauinduzierte Methanemissionen, mit der Einschlußkammer gemessen 1997-1999 [t/a]*	1,88 bis 4,21	---
3	geschätzte bergbauinduzierte Methanemissionen außerhalb der Meßstellen 1997-1999 [t/a]*	0,73 bis 3,8	---
4	Methanemissionen aus der Braunkohleförderung 1993 (0,1 m^3/t)[1]	---	7.318,2
5	Methanemissionen aus Wetterschächten des Steinkohlebergbaus 1993 [t/a][2]	450.596,5	24.641,9
6	Methanemissionen aus der Steinkohlelagerung /-verkokung 1993 (0,8 m^3/t) [t/a][3]	26.202,6	850,2
7	Methanemissionen aus stillgelegten Bergwerken 1993 (120 Mill. m^3) [t/a][4]	86.016	? (> 0)
8	Methanemissionen aus der Methanübersättigung aufsteigender Thermalsolen 1997-1999 [t/a]*	< 0,5	---
9	bakterielle Methanemissionen aus Hochmooren 1997-1999 [t/a]*	2,2 bis 2,9	0,2 bis 0,3
10	bakterieller Methankonsum 1997-1999 [t/a]*	-2.727,3	-2.049,2
	Summe [t/a]	**560.092,63 bis 560.098,73**	**30.761,3 bis 30.761,4**

* eigene Messungen/Berechnungen

[1] Daten von SCHÖN et al. (1993)

[2] Daten vom UMWELTBUNDESAMT (1995) und von KÜHL (1996)

[3] Daten vom BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997)

[4] Daten von EICKER & HEßBRÜGGE (1984)

Tab. 8.12: Bilanz der bakteriellen Emissionen, der natürlich und vom Bergbau induzierten thermogenen Methanausgasungen und des bakteriellen Methankonsums für das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht. Eigene Messungen umfassen den Zeitraum Januar 1997 bis April 1999. Die übrigen Größen sind für das Jahr 1993 berechnet. Für die Berechnungen wurde eine Methandichte von 0,7168 kg/m^3 CH_4 (bei 0°C; 1013,25 hPa) herangezogen.

Der Methanaustausch an der Grenzfläche Litho-/Atmosphäre über dem Ruhrbecken und der Niederrheinischen Bucht ist rezent unter dem Strich eine Quelle für atmosphärisches Methan. Ausschlaggebend für die Gesamtbilanz sind durch Bergbauaktivitäten induzierte Freisetzungen thermogenen Methans. In vor-bergbaulicher Zeit hingegen war der Methanaustausch von dem bakteriellen Methankonsum (Nr. 10 in Tab. 8.12) geprägt, welcher durch das Fehlen einer industriellen Landwirtschaft um 30 bis 40 % über den hier bilanzierten Mengen gelegen haben wird. Die einzigen Methanquellen waren in vor-bergbaulicher Zeit thermogene Methanemissionen über Störungszonen (Nr. 1), Methanfreisetzungen aus aufsteigenden Thermalsolen (Nr. 8) und bakterielle Methanausgasungen in Mooren (Nr. 9). Die Methanfreisetzungen über Störungszonen mögen zu Methangenesezeiten und zu tektonisch aktiven Zeiten höher gewesen sein als heute (vgl. Abb. 7.6). Die Produktion bakteriellen Methans lag vor der Entwässerung von Nieder- und Hochmooren sicher über dem heutigen Wert. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist aber davon auszugehen, daß seit dem Rückzug des Oberkreidemeeres im Obercampan aus dem Ruhrbecken (dem Münsterländer Becken) und seit dem Rückzug der Nordsee im Miozän aus der Niederrheinischen Bucht bis zum Beginn kohlebergbaulicher Tätigkeiten der Methanhaushalt über beiden Sedimentbecken eine Senke für atmosphärisches Methan darstellte. Somit sind das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht eindrucksvolle Beispiele für die Steigerung der globalen atmosphärischen Methankonzentration durch die anthropogene Nutzung der Braun- und besonders Steinkohle.

9 Methan und das Klima

9.1 Die Klimarolle des Methans

9.1.1 Die rezente Situation

Das Vorkommen von Methan in der Erdatmosphäre ist seit langem bekannt (MIGEOTTE 1948a,b). Methan wurde für ein Gas stabiler atmosphärischer Konzentration gehalten. SINGER (1971) publizierte Daten, die erstmals einen Anstieg in der atmosphärischen Methankonzentration belegten. Diese Beobachtung fand weltweit keine Beachtung. Das änderte sich, als RASMUSSEN & KHALIL (1981) eine lückenlose Datenreihe über einen Zeitraum von 22 Monaten vorlegen konnten, die am Cape Meares (Oregon, USA) einen Anstieg der Methankonzentration von 1605 (Januar 1979) auf 1662 vpb (Oktober 1980) zeigte. Dieser Anstieg beruht auf einer summativen Zunahme der Methanemissionen gegenüber weitgehend konstanten Abbauprozessen atmosphärischen Methans (KHALIL 1993).

Heute noch gültige Abschätzungen der Methanquellen und -senken unternahmen CICERONE & OREMLAND (1988) und LELIEVELD et al. (1993). Danach wird Methan in mengenmäßig abnehmender Reihenfolge freigesetzt aus natürlichen Feuchtgebieten, aus Anbaufeldern von Naßreis, aus der Verdauung der Wiederkäuer, aus der Erdöl- und Erdgasproduktion und -verteilung, aus Deponiekörpern, aus dem Kohlebergbau, aus der Biomassenverbrennung, aus Ozeanen, von Termiten, aus dem Süßwasser und schließlich als Folge der Destabilisierung von Gashydraten. Der Methanabbau erfolgt im wesentlichen photochemisch in der Atmosphäre durch die Reaktion mit OH-Radikalen, daneben oxidativ durch Bodenbakterien und photochemisch durch die Reaktion mit Cl- und O-Radikalen in der Atmosphäre. Insgesamt werden zu den 4800 bis 5000 Tg (Mt) Methan in der Atmosphäre pro Jahr 500 bis 520 Tg addiert und davon 450 bis 480 Tg subtrahiert (CRUTZEN 1991). Somit unterliegen 10 % des atmosphärischen Methans einer jährlichen Umsetzung, bei einem gleichzeitigen Nettoanstieg um 20 bis 50 Tg/a. Daraus resultiert eine durchschnittliche Aufenthaltsdauer des Methans in der Atmosphäre von 10 Jahren.

Die atmosphärische Methankonzentration übersteigt auf der dichter besiedelten Nordhalbkugel die der Südhalbkugel (Abb. 9.1). Sie unterliegt saisonalen Schwankungen, mit Maxima im Nordherbst und -winter. Dies ist vermutlich auf die erhöhte Nutzung fossiler Energieträger im Winter der Nordhemisphäre zurückzuführen (FRASER et al. 1981, KHALIL 1993). Die jährliche Nettozunahme an Methan sank in den 1990er Jahren (Abb. 9.1). Dieses mag seinen Grund in sinkenden Methan-freisetzungen bei gleichzeitig gesteigertem Methanabbau finden. So stabilisierten sich die Methanemissionen, bedingt durch einen abgeschwächten Anstieg der weltweit eingesetzten Primärenergie in den 1990er Jahren. Dabei kam es 1998 erstmals in der Menschheitsgeschichte zu einem Rückgang der Primärenergienutzung um 0,12 % gegenüber dem Vorjahr (BP AMOCO 1999). Andererseits postulieren BEKKI et al. (1994) eine durch das Ozonloch gesteigerte Konzentration von OH-Radikalen in der Atmosphäre, welche einen Methanabbau beschleunigt. DLUGOKENCKY et al. (1998) vermuten für die nächsten zwei Jahrzehnte eine Stabilisierung der globalen atmosphärischen Methankonzentration bei etwa 1800 vpb.

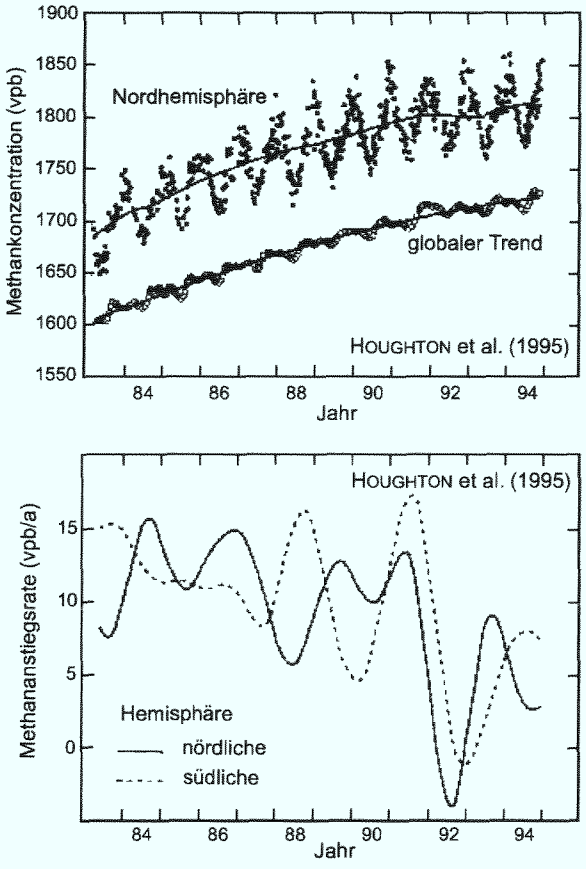


Abb. 9.1: Entwicklung der atmosphärischen Methankonzentration und der jährlichen Anstiegsrate von 1983 bis 1994, zusammengestellt in HOUGHTON et al. (1995).

Der Treibhauseffekt des Methans hat eine direkte und eine indirekte Komponente. Die direkte Wirkung liegt in der Absorption von Infrarotlicht. Methan absorbiert die Wellenlänge 8 µm. Die indirekte Treibhauswirkung des Methans beruht auf der komplexen Photochemie in der Atmosphäre und ist nicht in jeder Einzelheit bekannt. Methan beeinflußt das Auftreten anderer Gase in der Atmosphäre je nach Randbedingungen positiv oder negativ. Es existieren Wechselwirkungen zwischen dem atmosphärischen Methanhaushalt und den Haushalten von Kohlendioxid, Wasser, Kohlenmonoxid, Ozon, Stickoxiden und OH-, O- und Cl-Radikalen (MAYER et al. 1982, EHALT 1985, RAMANATHAN et al. 1985, DAVIDSON et al. 1987, JANACH 1989, BEKKI et al. 1994, PICKETT & PETERSON 1996). Verschiedene Gase unterscheiden sich in ihrer Treibhauswirkung. Für einen Zeithorizont von 100 Jahren geben HOUGHTON et al. (1995) ein globales Erwärmungspotential für Methan an, welches dem 21fachen der Wirkung von Kohlendioxid entspricht. Insgesamt hatte Methan 1990 einen Anteil von 23 % an dem anthropogenen Treibhauseffekt (HOUGHTON 1997).

9.1.2 Die fossile Situation

In der historischen und geologischen Vergangenheit unterlag die atmosphärische Methankonzentration systematischen Schwankungen. Aus Lufteinschlüssen in Eisbohrkernen, die aus der Gletscherdecke der östlichen Antarktis gewonnen wurden, sind die Methankonzentrationen der letzten 160 ka (Jungpleistozän, Holozän) bekannt. Danach sank der Methananteil in der fossilen Atmosphäre auf 340 vpb in kalten Zeiten und stieg in wärmeren Perioden auf bis zu 660 vpb (Abb. 9.2, CHAPPELLAZ et al. 1990, RAYNAUD 1993, RAYNAUD & CHAPPELLAZ 1993, CHAPPELLAZ 1994). Interglazial- und Interstadial-Zeiten sind durch erhöhte Methankonzentrationen gekennzeichnet. Das Methan stammt aus der bakteriellen Methanproduktion, die besonders in den während der Warmzeiten verbreiteten Feuchtgebieten erfolgt. Erst seit ca. 1750 steigt die Methankonzentration über den „Warmzeitenpegel" von 660 vpb (Abb. 1.1, CICERONE & OREMLAND 1988). Die rezente Methankonzentration von 1800 vpb auf der Nordhalbkugel ist in den vergangenen 160 ka nie erreicht worden. Dies zeigt die Sonderstellung der rezenten Atmosphärenzusammensetzung.

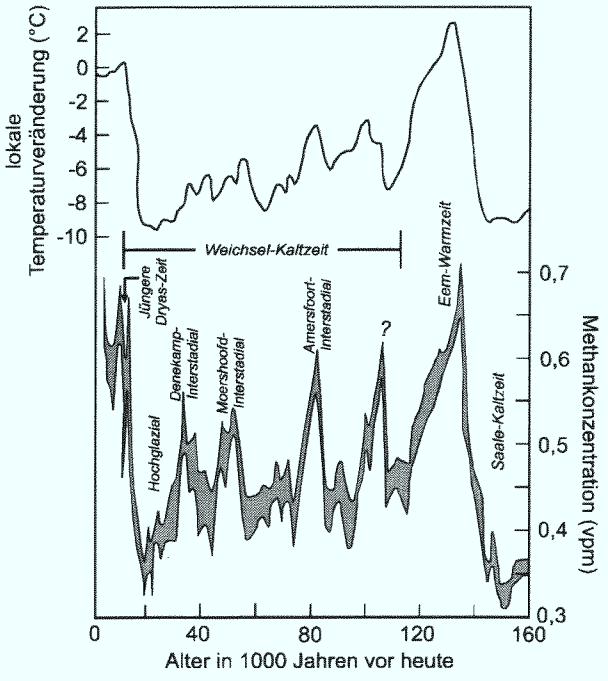


Abb. 9.2: Entwicklung der atmosphärischen Methankonzentration und der Temperatur in den letzten 160 ka, östliche Antarktis. Die Temperaturabweichung gegenüber heute (0 °C) wurde über die δD-Werte des Eises bestimmt. Verändert nach CHAPPELLAZ et al. (1990) und RAYNAUD (1993). Positive und negative Methananomalien korrelieren gut mit wärmeren und kälteren Klimaphasen am Niederrhein (aus KLOSTERMANN 1992). Das unterstützt die globale Übertragbarkeit des Methantrends.

Eine weitere Methananomalie, die im späten Paläozän zu einer Erwärmung der Erdatmosphäre um 2 °C geführt haben soll, postulieren DICKENS et al. (1995, 1997). Im ausgehenden Paläozän veränderte sich die Kohlenstoffisotopie kalkschaliger Foraminiferen. Innerhalb von 10 ka erfuhren deren Schalen eine Verarmung an ^{13}C um 2,5 ‰, die erst in den folgenden 200 ka langsam revidiert wurde. DICKENS et al. (1995, 1997) deuten dies als Beleg für eine schnelle Zufuhr großer Mengen ^{12}C zu dem Kohlenstoffkreislauf der Ozeane und der Atmosphäre. Sie vermuten eine Senkung der Lysokline für Gashydrate um 500 m Wassertiefe, die bakterielles Methan aus den Gashydraten in das Ozeanwasser und die Atmosphäre freigesetzt habe.

In beiden hier betrachteten Zeiten – dem Quartär und dem Paläozän – mag der Anstieg der atmosphärischen Methanmenge ursächlich zu einer Klimaerwärmung geführt haben. Sicher zu belegen ist dies jedoch nicht. Gerade die Klimavariationen der letzten 160 ka sind in 60 % ±10% der Fälle nicht auf Treibhausgaseffekte, sondern auf die Milanković-Zyklen zurückzuführen (HOUGHTON 1997). Doch ist es möglich, daß in der geologischen Vergangenheit Klimaveränderungen durch Treibhausgase wie Methan unterstützt und beschleunigt wurden. In Ausnahmefällen wie dem kurzen Klimaoptimum im Paläozän, welches mit den Milanković-Zyklen nicht zu erklären ist, mögen erhöhte Methankonzentrationen nicht nur Beschleuniger, sondern Ursache für eine Erwärmung gewesen sein.

Erhöhte atmosphärische Methankonzentrationen in der geologischen Vergangenheit werden auf die verstärkte Emission bakteriellen Methans aus Feuchtgebieten zurückgeführt. Die bakterielle Methanproduktion ist positiv an die Temperatur gekoppelt (Abb. 8.29); daher steigt die Methangenese pro Fläche und Zeit in wärmeren Zeiten. Zusätzlich ließ eine stärkere Monsuntätigkeit in den Warmzeiten (methanproduzierende) Moore in niederen Breiten an Ausdehnung gewinnen. Diese Monsune lassen sich anhand von Sapropelhorizonten nachweisen (CHAPPELLAZ et al. 1990).

Die stabile Kohlenstoffisotopie fossilen atmosphärischen Methans ist bisher nicht untersucht worden. Daher sind keine langfristigen Trends bekannt. Zumindest für die letzten 160 ka ist davon auszugehen, daß Konzentrationsschwankungen auf einer klimabedingt unterschiedlichen Quellstärke bakteriellen Methans beruhten (CHAPPELLAZ et al. 1990). Eine Ausgasung thermogenen Methans mit globaler Bedeutung erscheint für diesen Zeitraum unwahrscheinlich. Ein möglicher Klimaeinfluß thermogenen Methans in der weiter zurückreichenden geologischen Vergangenheit wird im Kap. 9.3 untersucht.

Für den Zeitraum von 1978 bis 1989 existieren Daten zur stabilen Kohlenstoffisotopie atmosphärischen Methans. STEVENS (1988, 1993) beobachtet mit der Zeit eine Drift hin zu einer ^{13}C-reicheren Isotopie. Er deutet dies als eine Dominanz der Quellen schweren Methans aus der Nutzung und Verbrennung fossiler Energieträger und von Biomasse gegenüber Quellen leichten Methans aus dem Reisanbau und der Landwirtschaft. Auf der Südhalbkugel führt die umfangreiche Vernichtung tropischen Regenwaldes zu einer Drift der Methanisotopie von -47,9 ‰ in 1978 hin zu -46,4 ‰ in 1989. Auf der Nordhalbkugel ist dieser Trend aufgrund geringerer Biomassennutzung abgeschwächt, von -47,9 ‰ in 1978 auf -47 ‰ in 1989. Die rezente Kohlenstoffisotopie atmosphärischen Methans wird zunehmend von thermogenem Methan und von dem Ausgangsmaterial dieses Methans geprägt. Das ist ein deutlicher Unterschied zur fossilen Situation und zeigt den anthropogenen Einfluß.

9.2 Der rezente und zukünftige Einfluß des Kohlebergbaus auf den Methanhaushalt

Der Braun- und Steinkohlebergbau im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht hat die atmosphärische Methanbilanz dieser Untersuchungsgebiete von einer natürlichen Senke in eine Methanquelle überführt. Dieses ergibt sich aus dem im Kap. 8.5.5 bilanzierten Methanaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre für das Jahr 1993. An dieser Stelle werden alle veröffentlichten Daten zusammengestellt. Sie umfassen sechs Jahre in dem Zeitraum 1977 bis 1998. Daraus ist schließlich eine Prognose für die zukünftige Emissionsentwicklung möglich.

Wesentliche Methanquelle ist die aus den Wetterschächten der Bergwerke ausziehende Bewetterung. In den 1990er Jahren nahmen diese Emissionen deutlich ab (Abb. 9.3). Nach unveröffentlichten Daten der Deutschen Steinkohle AG lagen die Emissionen 1993 um 12 % und 1998 um 40 % unter den in Abb. 9.3 zitierten Mengen. Zwei wesentliche Gründe sind für den Emissionsrückgang anzuführen, nämlich die sinkende Steinkohlenförderung bei gleichzeitig gesteigertem Verwertungsanteil des unter Tage abgesaugten Gases. Diese energetische Verwertung methanreicher Gase schwankte in den 1990er Jahren zwischen 27 und 39 % der anfallenden Gesamtmethanmenge. Von den abgesaugten Gasmengen gelangten 1993 noch 32,5 % in die Atmosphäre, 1998 waren es 22,9 %, und 2005 sollen es nach Angaben der Deutschen Steinkohle AG (Essen) nur noch 20 % sein. So sind in Zukunft weiter zurückgehende Methanausgasungen aus den Wetterschächten zu erwarten. Die Methanemissionen pro Tonne geförderter Kohle können jedoch auch bei weiter sinkender Steinkohlengewinnung schwanken, wie der Vergleich der Zahlen von 1993 und 1998 zeigt (Abb. 9.3). Variierende Gasinhalte der von den Bergbaumaßnahmen betroffenen Kohle überprägen den Trend generell sinkender Emissionen. Eine weitergehende Dateninterpretation setzt eine Offenlegung der bebauten Abbaufelder, der in-situ Gasinhalte der Kohlen und häufigere Methanmessungen an den Wetterschächten durch den Bergbautreibenden voraus. Nach TRESKOW (1978, 1985) und FITZNER (1989) betragen die Methangehalte ausziehender Wetter durchschnittlich 0,2 Vol.-%. 000

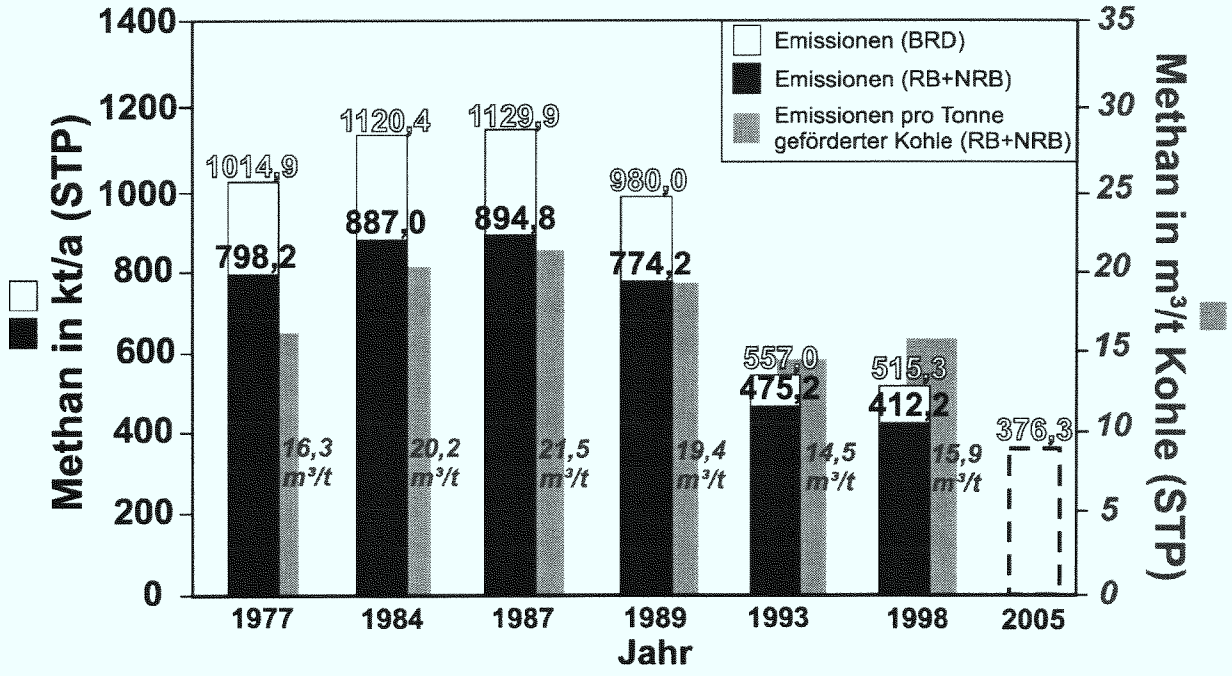


Abb. 9.3: Jährliche Methanemissionen über ausziehende Wetterschächte im Ruhrbecken (RB) und in der Niederrheinischen Bucht (NRB) bzw. in Gesamt-Deutschland (BRD), nach TRESKOW (1978, 1985), FITZNER (1989), ZIMMERMEYER & SEELIGER (1989), GRAßL (1991), UMWELTBUNDESAMT (1995) und KÜHL (1996). Generell nehmen die Emissionen mit der Kohleförderung ab. Die 1998 gegenüber 1993 erhöhten mittleren Methanemissionen (m³/t Kohle) sind auf die Förderung gasreicher Kohle und/oder auf das Anfahren neuer Abbaufelder zurückzuführen.

Mit Hilfe der Daten aus der Abb. 9.3, mit Daten zur Braunkohlenförderung von der Rheinbraun AG (Köln) und zur Steinkohlenförderung (Anhang 2.I) ist der Methanhaushalt aus geologischer Sicht für das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht für die Jahre 1977, 1984, 1987, 1989 und 1998 zu bilanzieren, so wie es exemplarisch für das Jahr 1993 in der Tab. 8.12 bereits vorgenommen wurde. Alle in dieser Arbeit mit Einschlußkammerversuchen im Zeitraum 1997 bis 1999 ermittelten

Austauschraten werden hier für jedes Bilanzjahr konstant gehalten, ebenso die Emissionen aus dem stillgelegten Bergbau, welche nach EICKER & HEßBRÜGGE (1984) 120 Mill. m³ Methan/a (= 86 kt) ausmachen. Es ist allerdings anzunehmen, daß die letztgenannten Emissionen mit der Zeit nachlassen, da dieses Grubengas eine begrenzte Quelle ist. Die Bilanzierungsergebnisse zeigt Abb. 9.4. Auffällig ist die Halbierung der Netto-Methanemissionen von 1987 bis 1998. Sie beruht wesentlich auf einer reduzierten Kohleförderung und der gesteigerten Nutzung des untertage abgesaugten Grubengases.

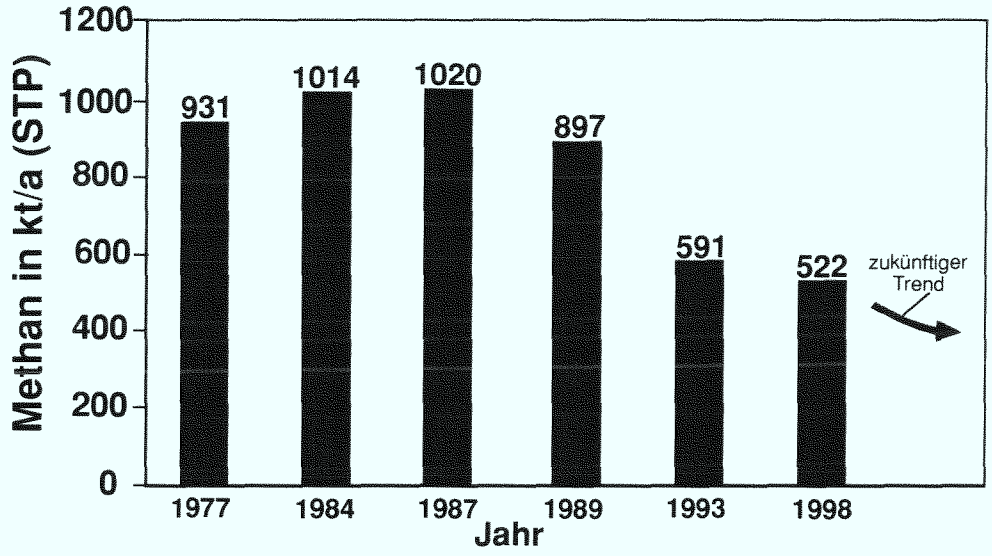


Abb. 9.4: Bilanz (Nettowerte) des Methanhaushaltes aus geologischer Sicht für das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht. Berücksichtigt sind Emissionen aus Wetterschächten, aus der Lagerung von Braun- und Steinkohle, aus stillgelegten Bergwerken und eigene Daten zu thermogenen und bakteriellen Methanemissionen, sowie zum bakteriellen Methankonsum (Tab. 8.12).

Die Methanemissionen der Bundesrepublik Deutschland sind für die Jahre 1990, 1993 und 1998 bilanziert, um Verschiebungen im nationalen Beitrag einzelner Methanquellen zu zeigen (Abb. 9.5). Die sinkenden Methanfreisetzungen aus dem Steinkohlenbergbau des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht sind mit ähnlichem Trend auch in den Steinkohlerevieren des Saarlandes und im Ibbenbürener Revier zu beobachten. Ihr Rückgang ist der wesentliche Grund für die Reduktion der nationalen Methanemissionen. Der Anteil des steinkohlebürtigen Methans an diesen bundesdeutschen Freisetzungen sank von 19,3 % in 1990 auf 13,3 % in 1998 (Abb. 9.5) und umfaßt Ausgasungen aus den Wetterschächten, der Steinkohlenlagerung und aus stillgelegten Bergwerken. Hierbei wurden für 1993 Zahlen der Emissionen aus Wetterschächten vom UMWELTBUNDESAMT (1995) zugrunde gelegt. Sie liegen mit 557 kt/1993 um 250 kt unter den vom BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997) genannten Daten, weil das BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997) abgesaugte und energetisch genutzte Gasmengen irrtümlich nicht berücksichtigt. Angaben in der Abb. 9.5 zu übrigen Methanquellen aus der Braunkohlenförderung, aus der Erdöl- und Erdgasverteilung, aus der unvollständigen Verbrennung im privaten und gewerblichen Sektor, aus der Abfallwirtschaft und aus der Tierhaltung stammen vom BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997), sowie für das Jahr 1998 aus der Emissionsprognose „Ohne-weitere-Maßnahmen" von STEIN et al. (1997). Die Ausgasungsmengen aus Wetterschächten 1998 (11,0 % in Abb. 9.5) wurden nicht dieser Prognose entnommen, sondern stellen Meßwerte der Deutschen Steinkohle AG (Essen) dar. Diese Meßwerte liegen deutlich unter den prognostizierten Zahlen. 1998 lagen die Wetterschacht-gebundenen Methanemissionen mit 515,3 kt bereits um 38,4 % unter dem von STEIN et al. (1997) für 2000 vorhergesagten Niveau von 836 kt. **Die Steinkohlenförderung und mit ihr verbundene Methanemissionen sinken demnach schneller als**

bisher in jeder Prognose vorhergesagt. Wie in dieser Arbeit erstmals belegt werden kann, haben die hier bilanzierten natürlichen und anthropogen induzierten Emissionen thermogenen Methans und bakteriellen Methans über die Geländeoberfläche mit 10^{-4} % einen verschwindend geringen Anteil an den nationalen Methanemissionen.

Natürliche Methanemissionen erfolgen nach SCHÖN et al. (1993) aus Feuchtgebieten, Oberflächengewässern und Grundwässern und werden auf 252 bis 383 kt/a geschätzt. Dabei werden für Moore sehr hohe Emissionsraten von 80 bis 250 mg/(m²*d) vermutet, während eigene Messungen jahresdurchschnittliche Ausgasungen von nur 30 bis 40 mg/(m²*d) belegen (Kap. 8.5.2). Natürliche Methanemissionen aus Gewässern waren im Rahmen dieser Arbeit nicht zu verzeichnen. Die tatsächlichen Emissionen dürften maximal 50 % der von SCHÖN et al. (1993) veranschlagten Mengen erreichen. Daher werden hier für die nationale Methanbilanz pauschal 150 kt/a veranschlagt (Abb. 9.5).

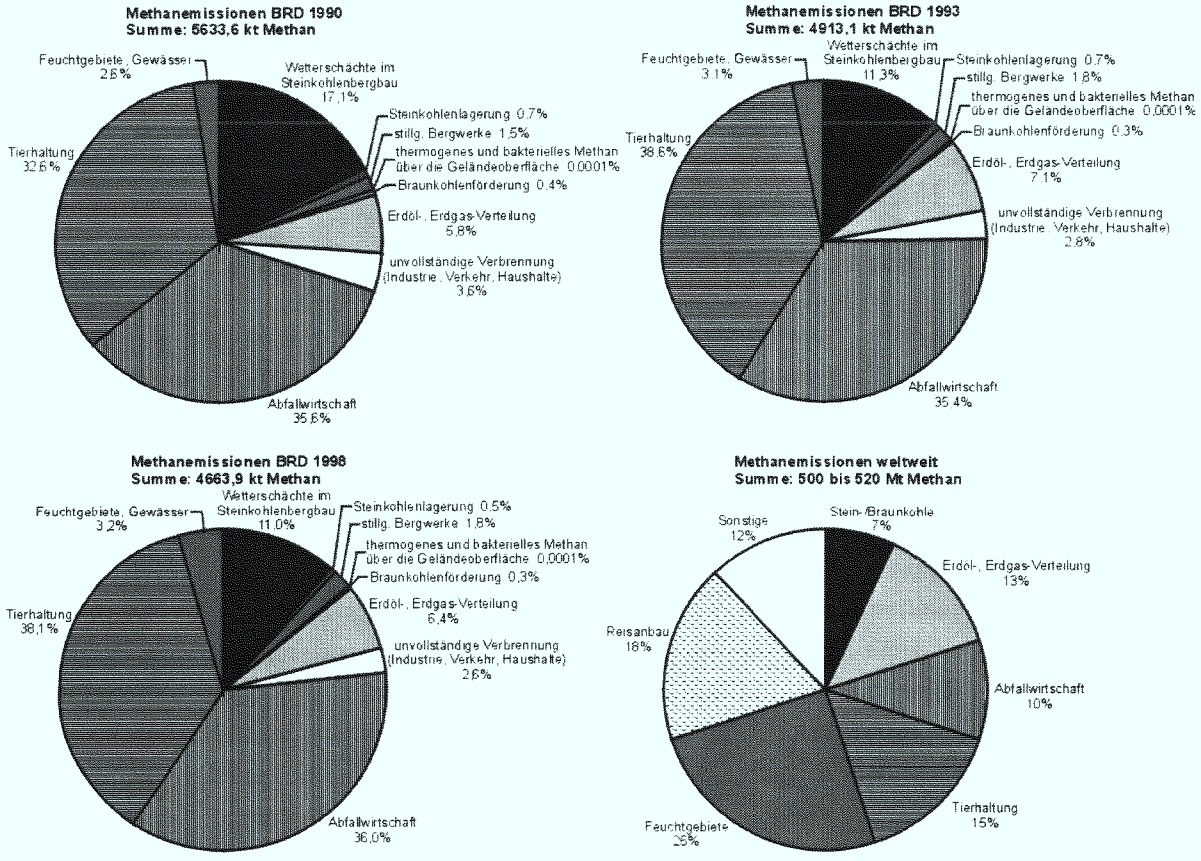


Abb. 9.5: Methanemissionen in der Bundesrepublik Deutschland 1990, 1993 und 1998 nach eigenen Daten, UMWELTBUNDESAMT (1995), BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997) und STEIN et al. (1997), sowie globale jährliche Emissionen laut CICERONE & OREMLAND (1988) und LELIEVELD et al. (1993).

Bei weltweiten Methanemissionen in einer geschätzten Höhe von 500 bis 520 Tg/a (CICERONE & OREMLAND 1988, CRUTZEN 1991) betrugen 1998 die Methanemissionen der Bundesrepublik Deutschland 0,87 bis 0,9 % aller globalen Methanausgasungen (Abb. 9.5). An den weltweiten Emissionen aus Kohlelagerstätten von 25 bis 45 Tg (BOYER et al. 1990, BECK et al. 1993, CLAYTON et al. 1993, KHALIL et al. 1993) hat Deutschland einen Anteil von 1,4 bis 2,5 %. Dies ist kein bedeutender Beitrag zu den anthropogen induzierten Methanemissionen. Allerdings kann die Rückführung der Methanfreisetzungen aus bundesdeutschen Wetterschächten von 980 kt in 1989 auf 515,3 kt in 1998 (Abb. 9.3) einen Beitrag zur Reduzierung des Anstiegs der atmosphärischen

Methankonzentration (Abb. 9.1) geleistet haben. Die Konzentration dieses Gases stieg in den 1990er Jahren durchschnittlich mit 0,6 %, gleichbedeutend einem Nettoinput von 30 Tg/a. Unter der Voraussetzung, daß die Senkung der Anstiegsrate allein auf eine Minderung der Methanemissionen zurückzuführen war, haben die Emissionsrückgänge aus dem deutschen Steinkohlebergbau einen Anteil am globalen atmosphärischen Methantrend von 1,6 %.

Zukünftig wird eine weltweite Steigerung der Stein- und Braunkohleförderung erwartet (IEA 1999). Da gleichzeitig die deutsche jährliche Kohlegewinnung zurückgefahren wird, sinkt der bereits geringe deutsche Beitrag (1,4 bis 2,5 % in 1998) zu kohlebürtigen Methanemissionen auf der Welt weiter. Ebenso werden eine anhaltende Reduzierung der Stückzahl von Rindern in deutschen landwirtschaftlichen Betrieben Methanfreisetzungen aus der Tierhaltung zurückfahren. Es wird damit gerechnet, daß die Umsetzung der „Technischen Anweisung (TA) Siedlungsabfall" (u. a. Senkung des Kohlenstoffgehaltes zu deponierender Substanz) Methanemissionen aus der Abfallwirtschaft bis 2020 gegenüber 1990 um mehr als 90 % vermindern wird (STEIN et al. 1997). Damit wird der deutsche Beitrag zu einem Anstieg der globalen atmosphärischen Methankonzentration (erfreulicherweise) bedeutungslos. Dieses Beispiel eines hochindustrialisierten Staates kann eine Vorbildfunktion für das klimarelevante Verhalten anderer Nationen haben. Dieses gilt in zweierlei Hinsicht: Erstens können die umfangreichen Inventarisierungsmaßnahmen Deutschlands im Hinblick auf Treibhausgasemissionen Nachahmer finden. Zweitens ist die deutsche Vorreiterrolle Anreiz für andere Staaten, es Deutschland in ihren Bemühungen um eine Stabilisierung des Klimas gleichzutun.

9.3 Kohlebürtiges Methan in der historischen und fossilen Atmosphäre

9.3.1 Die historische Atmosphäre

Bereits in der historischen Vergangenheit kam es im untertägigen Steinkohlebergbau zu Grubengasausbrüchen (VOLKERT 1988). Dieses Gas gelangte in die historische Atmosphäre. Wie in Kap. 9.2 gezeigt, hat das Ausmaß der Steinkohleförderung einen entscheidenden Einfluß auf die Ausgasungsmengen. Aus dem Ruhrbecken existieren vollständige Daten zur jährlichen Steinkohleförderung seit 1792, aus den anderen deutschen Steinkohlerevieren seit 1852 (Anhang 2.I). Daraus werden hier historische Methanemissionsmengen abgeleitet.

Da vor 1977 Methanemissionen nicht quantifiziert wurden, werden hier drei verschiedene Szenarien vorgestellt, welche die Methanausgasungen aus dem deutschen Steinkohlebergbau vergangener Jahrhunderte zu rekonstruieren versuchen. Dem Szenario 1 liegt eine durchschnittliche Methanemission von 10 m³/t Kohle zugrunde. Diese Annahme trifft sehr wahrscheinlich auf die Kohleförderung bis um 1850 zu. Bis 1850 wurde ein großer Teil der Kohle in geringen Teufen abgebaut. Die Flözgasinhalte lagen dort im Ruhrbecken um 5 m³/t (PATTEISKY 1952, 1955b, 1959). Weil der Stollenabbau Anwendung fand, war der zusätzliche Gasanfall aus dem Nebengestein geringer, als es im modernen Strebabbau der Fall ist. Doch der Einsatz von Dampfmaschinen ab etwa 1820 (VOLKERT 1988) erlaubte Entwässerungsmaßnahmen und das Vordringen in gasreichere Flöze. Daher wird im Szenario 1 bundesweit ein durchschnittlicher Methananfall von 10 m³/t Kohle angesetzt (Abb. 9.6).

Dazu kommt aus lagernder Steinkohle eine Methanemission von 0,8 m³/t (SCHÖN et al. 1993), die hier vereinfachend zeitlich konstant gehalten wird. Ab 1870 wurden Zechen stillgelegt (VOLKERT 1988), aus denen weiter Methan austrat. Hier wird ab 1870 pauschal eine Methanfreisetzung aus stillgelegten Schächten von 40 Mill. m³/a angenommen, die 1940 auf 80 Mill. m³/a und schließlich ab 1960 auf 120 Mill. m³/a steigt, wie sie EICKER & HEßBRÜGGE (1984) bilanzieren. Die in dieser Arbeit gemessenen thermogenen Methanemissionen von 2,6 bis 8 t/a (Tab. 8.12) sind ebenfalls enthalten (Abb. 9.6).

Bundesweit sind durchschnittliche Methanemissionen von 13,4 m³/t (1993) bis 20,8 m³/t (1987) belegt (Daten aus Abb. 9.3 und Anhang 2.I). Daher sind zwei weitere Szenarien zu entwickeln, mit mittleren Emissionsmengen von 15 m³/t (Szenario 2) und 20 m³/t (Szenario 3). Die bekannten Emissionsmengen pro Tonne geförderter Kohle variieren etwa zwischen 15 und 20 m³/t. Während in den 1980er Jahren das durchschnittliche Methanaufkommen bei 20 m³/t lag, reduzierte sich dieses durch eine intensivierte Gasabsaugung untertage auf etwa 15 m³/t in den 1990er Jahren (Abb. 9.3). Diese Beobachtung spricht für Methanfreisetzungen um 20 m³/t vor 1980. Tatsächlich lag sie 1977 jedoch nur bei bundesweit 16,8 m³/t. Damit kann vor 1980 Szenario 2 oder 3 für einzelne Jahre zutreffen.

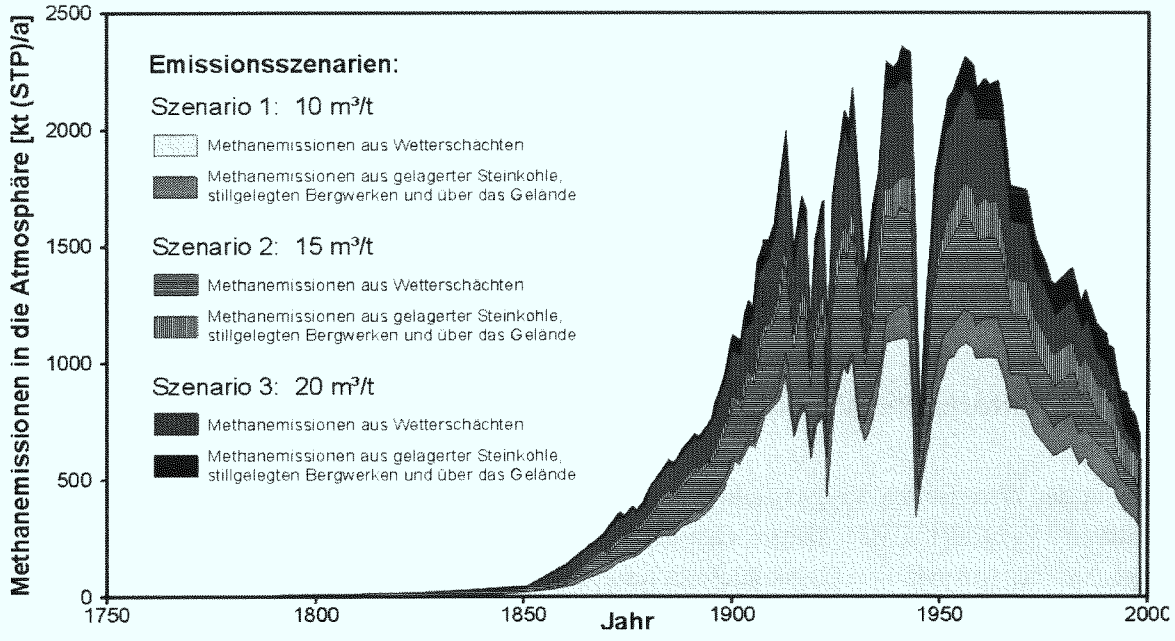


Abb. 9.6: Rekonstruktion der jährlichen Methanemissionen aus dem deutschen Steinkohlenbergbau von 1792 bis 1998. Die aus Wetterschächten austretenden Gasmengen wurden auf der Grundlage der jährlichen Steinkohlenförderung (Abb. 2.2) bilanziert und mit Ausgasungen aus gelagerter Kohle, aus stillgelegten Gruben und über die Geländeoberfläche ergänzt. Nähere Erläuterungen im Text.

Insgesamt belaufen sich die seit 1792 in die Atmosphäre entlassenen Methanmengen auf 96.756 kt (135,0 km³, Szenario 1) bis 118.102 kt (164,8 km³, Szenario 3). Dies entspricht nur 0,12 bis 0,17 % der allein im Ruhrbecken im Permokarbon gebildeten Methanmengen von 100.000 bis 110.000 km³ (vgl. Kap. 6.4.3) und belegt eindrucksvoll, daß der deutsche Steinkohlenbergbau in gut 200 Jahren bis heute nur einen Bruchteil der deutschen Steinkohlenreserven abgebaut bzw. entgast hat.

In der globalen Atmosphäre befindet sich nach HOUGHTON (1997) eine Methanmenge von 4.800 bis 5.000 Tg (Mt). Die Gesamtmengen des deutschen kohlebürtigen Methans, emittiert von 1792 bis 1998, belaufen sich auf 1,9 bis 2,5 % dieser Menge. Da jedoch die Verweildauer von Methan in der Atmosphäre nur 10 Jahre beträgt, ist der maximale Beitrag des deutschen Steinkohlebergbaus zum

weltweiten Methanhaushalt geringer. Das Jahrzehnt mit der höchsten Kohleförderung und vermutlich umfangreichsten Methanemission umfaßt die Jahre 1954 bis 1963 (Anhang 2.I). In dieser Zeit wurden zwischen 11.932,5 kt (Szenario 1) und 22.342,4 kt (Szenario 3) Methan freigesetzt. Dieses sind nur 0,24 bis 0,47 % des globalen atmosphärischen Methanbudgets. Das zeigt die selbst in seinen Hochzeiten geringe klimawirksame Rolle des deutschen Steinkohlenbergbaus.

9.3.2 Die fossile Atmosphäre

Eine umfangreiche Bilanzierung der thermogenen Methanbildung und Migration wurde in dieser Arbeit für das Ruhrbecken vorgenommen (Kap. 6 und Kap. 7). Die Ergebnisse erlauben, die Methanemissionen in der geologischen Vergangenheit zu quantifizieren. Nach Abb. 9.7a traten 8,73 % der insgesamt 100.000 km³ gebildeten Methans bereits an der Wende Karbon/Perm in die Atmosphäre. Die zeitgleiche Flözgasbildung führte zu einer Gasübersättigung der Speicherkapazitäten und zu einem Gasüberschuß, der in diesem Ausmaß in späteren Zeiten nicht mehr erreicht wurde. Im Vergleich hierzu abgeschwächt sind die natürlichen Methanemissionen in den beiden Beckeninversionszeiträumen im Oberperm (252-248 Ma) und an der Wende Unter-/Oberkreide (100-90 Ma). Die Bergbauphase 1792-1998 führte zu einer drastischen Senkung der Methanspeicherkapazitäten karbonischer Gesteine, besonders der Adsorptionskapazitäten des organischen Materials. Die Gesamtemissionsmenge bleibt hinter den drei natürlichen Ausgasungszeiträumen zurück, weil die betrachtete Bergbauphase hier nur 207 a umfaßt (Abb. 9.7a).

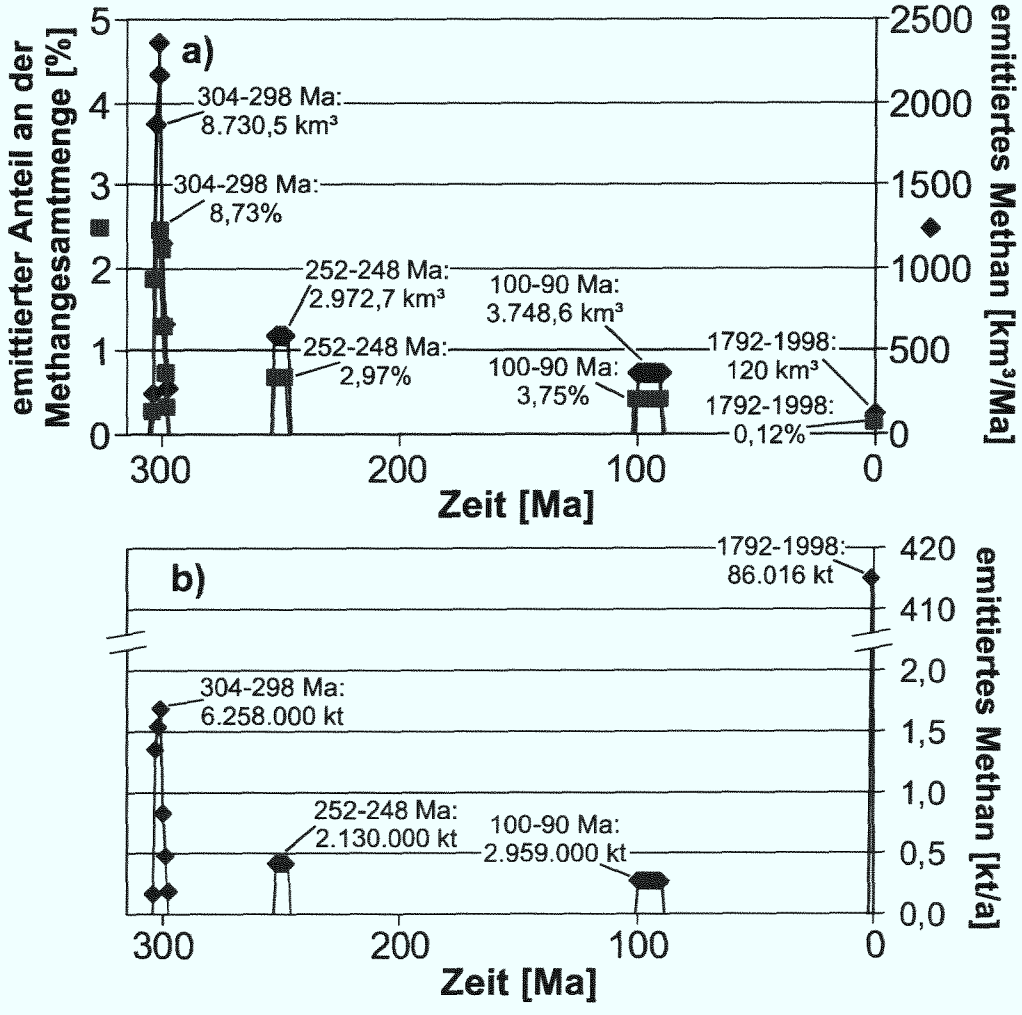


Abb. 9.7a,b (vorherige Seite): Quantifizierung der Emission kohlebürtigen Methans aus dem Ruhrbecken, nach dem Modell „Fossile Migration" (Kap. 7.1.5). Aufgrund der Beckengeschichte kam es zu drei größeren Emissionsereignissen. Dazu addierte die bergbauliche Tätigkeit eine vierte Ausgasungsphase. Die umfangreichsten Emissionen erfolgten während der Flözgasbildung vor 304 bis 298 Ma (Abb. 9.7a). Die jährlichen Emissionsraten sind jedoch während der rezenten Bergbauphase am höchsten (Abb. 9.7b), da der Bergbau über die Wetterschächte und über eine Zerrüttung des Gebirges höhere Gaswegsamkeiten schafft (vgl. Abb. 8.43). In der Abb. 9.7b ist der Bruch in der y-Achse zu beachten.

Das Modell „Fossile Migration" verfolgt eine konservative Philosophie und berechnet Methanemissionen erst nach einer vollständigen Sättigung der Speicherkapazitäten. Tatsächlich ist es jedoch entlang von Klüften bereits früher zu Ausgasungen gekommen. Die Emissionsmengen werden um einen Faktor 5 bis 6 über den hier berechneten Massen gelegen haben, so daß bis heute etwa 90 bis 95 % des kohlebürtigen Gases entweichen konnten. Die Verhältnisse der in Abb. 9.7 aufgeführten Massen und Anteile bleiben davon unberührt.

Wird der Betrachtungsmaßstab verändert und anstatt der Emissionsmenge pro Ma jene pro a berechnet, so verschieben sich die Verhältnisse innerhalb der drei natürlichen Ausgasungszeiträume nicht. Mit zunehmender zeitlicher Distanz von der Flözgasbildung im Permokarbon sinken die Emissionsraten (Abb. 9.7b). Aber die Emissionsraten während der Bergbauphase übersteigen ihre natürlichen Äquivalente um 2 bis 3 Größenordnungen und erreichen gemittelte 415,5 kt/a (Abb. 9.7b). Dies belegt eindrucksvoll das Ausmaß bergbaulicher Mobilisierung der kohlebürtigen Gase.

Die atmosphärische Methankonzentration schwankte in den letzten 160 ka zwischen 340 vpb in Kaltzeiten und 660 vpb in Warmzeiten (CHAPPELLAZ et al. 1990). Dies entspricht einer gesamten globalen Methanmenge von 1000 Tg in der kaltzeitlichen und von 1950 Tg in der warmzeitlichen Atmosphäre. Methandaten aus weiter zurückliegenden Zeiten existieren nicht. Es wird hier mangels anderer Informationen postuliert, daß die globale Methanmenge im gesamten Phanerozoikum zwischen 1000 und 1950 Tg variierte. Ein möglicher Klimaeffekt kohlebürtigen Methans wird auf der Grundlage dieser Masse beurteilt.

Rezent hat das Methan in der Atmosphäre eine Verweildauer von durchschnittlich 10 a, weil von den insgesamt 5000 Tg atmosphärischen Methans jährlich 10 % (500 bis 520 Tg) umgesetzt werden. Es ist nicht bekannt, ob das Mengenverhältnis zwischen Methanquellen und -senken in der fossilen Atmosphäre und ihr Verhältnis zur Methangesamtmenge konstant blieben. Dies ist bei der Komplexität des Methanhaushaltes unwahrscheinlich. Da viele Methanquellen eine anthropogene Ursache haben und sich erst in den letzten 250 a bemerkbar machen, ist in der geologischen Vergangenheit von einer wichtigeren Rolle der Methansenken auszugehen, die einen Umfang von bis zu rezentem Ausmaß (-500 Tg/a) gehabt haben können. Demnach kann die mittlere Verweildauer des Methans in der fossilen Atmosphäre in Kaltzeiten zwischen 2 und 10 a betragen haben, während sie sich in Warmzeiten zwischen 4 und 10 a bewegt haben mag.

Aus diesen Überlegungen und den in Abb. 9.7a,b dargestellten Emissionsmengen ist die klimabeeinflussende Rolle der fossilen Emissionen im Ruhrbecken zu bestimmen (Tab. 9.1).

	Kaltzeit (1000 Tg Methan)			Warmzeit (1950 Tg Methan)		
Zeit [Ma]	Gesamt-anteil [%]	Anteil [%] (Verweil-dauer: 2a)	Anteil [%] (Verweil-dauer: 10a)	Gesamt-anteil [%]	Anteil [%] (Verweil-dauer: 4a)	Anteil [%] (Verweil-dauer 10a)
304 - 298	625,8	0,00018	0,00089	320,9	0,00018	0,00046
252 - 248	213,0	0,00009	0,00043	109,2	0,00009	0,00022
100 - 90	295,9	0,00005	0,00027	151,7	0,00006	0,00014
(theoretischer Vergleich: 1792-1998)	(8,6)	(0,0831)	(0,4155)	(4,4)	(0,0213)	(0,0533)

Tab. 9.1: Gesamtanteil und von der atmosphärischen Verweildauer des Methans abhängender Anteil des aus dem Ruhrbecken emittierten Methans am globalen fossilen Methanhaushalt, berechnet für Kalt- und Warmzeiten. Erläuterungen im Text.

Die gesamte Methanmenge reicht in den drei natürlichen Emissionsphasen (304-298, 252-248, 100-90 Ma) aus, die globale atmosphärische Methanmenge einmal (109,2 %) bis sechsmal (625,8 %) zu ersetzen. Aufgrund langer Emissionsphasen und der eingeschränkten Existenzdauer von Methan in der Atmosphäre (2 bis 10 a) ist der tatsächliche Beitrag jedoch verschwindend gering. Er variiert zwischen 0,00005 % und 0,00089 % (Tab. 9.1). Diese Anteile sind nicht direkt mit der rezenten Situation zu vergleichen, weil der rezente globale Methanhaushalt an Umfang gewonnen hat (5000 Tg). Unter den (theoretischen) Bedingungen einer fossilen Atmosphäre mit 1000 bis 1950 Tg Methan würden die in der Bergbauphase 1792-1998 freigesetzten Methanmengen einen Anteil von 0,02 bis 0,42 % haben (Tab. 9.1). Tatsächlich liegt dieser Anteil heute bei durchschnittlich 0,0078 bis 0,0831 %.

Es ist festzustellen, daß die großen in geologischer Vergangenheit aus dem Ruhrbecken in die Atmosphäre getretenen Methanmengen aufgrund ihrer langsamen Emission und der kurzen Existenz einzelner Methanmoleküle in der Atmosphäre (2 bis 10 a) praktisch keinen positiven Einfluß auf die fossile atmosphärische Methankonzentration hatten. Theoretisch ist es denkbar, daß die vielen im Karbon weltweit entstandenen Kohlelagerstätten sich bei gleichzeitiger Methanemission in ihrer Klimawirkung addiert haben und so einen deutlichen Einfluß auf das fossile Klima (Warm-/Kaltzeiten) genommen haben könnten. Dies setzt jedoch eine praktisch gleichzeitige Gasbildung und Migration voraus. Dieses erfordert eine ähnliche Versenkungsgeschichte der Kohlevorkommen. Tatsächlich zeichnen sich die Kohlelagerstätten weltweit jedoch durch eine große Vielfalt in der chemischen Zusammensetzung des organischen Materials, in den Inkohlungsabläufen, in den Zeiträumen der Methanbildung, in den Speicherkapazitäten der Gesteine und in der tektonischen Beanspruchung aus. Daher erscheint es als äußerst unwahrscheinlich, daß thermogenes, kohlebürtiges Methan in vorindustrieller Zeit jemals eine klimarelevante Rolle eingenommen hat. Veränderungen in der fossilen atmosphärischen Methankonzentration dürften auch vor dem von CHAPPELLAZ et al. (1990) untersuchten Zeitraum von 160 ka praktisch ausschließlich auf eine variierende Ausdehnung von Feuchtgebieten bzw. auf einen sich wandelnden Umfang der dortigen bakteriellen Methanproduktion zurückzuführen sein.

10 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde ein umfassendes Bild des Methanhaushaltes über dem Ruhrbecken und der Niederrheinischen Bucht erstellt. Das organische Material wurde charakterisiert und quantifiziert. Es wurde die Reaktionskinetik und das Alter der thermogenen Methanbildung bestimmt, und es wurden präferentielle Zeiträume der Methanmigration ermittelt. Zusätzlich wurden in umfangreichen experimentellen Untersuchungen die Methanaustauschprozesse zwischen der Litho- und Atmosphäre bilanziert. Die Einzelergebnisse liefern ein Bild der Methanbildung, -migration und -emission für den Zeitraum vom Karbon bis heute. Dieses Bild wird hier zusammenfassend diskutiert.

10.1 Organisches Material

Das organische Material des Ruhrbeckens und der Niederrheinischen Bucht besteht aus Typ III-Kerogen, wie Rock-Eval-Pyrolysen an Proben aus dem Karbon bis Quartär gezeigt haben. In beiden Untersuchungsgebieten ist ein deutlicher Inkohlungssprung zwischen karbonischen und post-karbonischen Gesteinen festzustellen. Karbonische Gesteine sind reifer. So hat das organische Material des Prä-Perms in der Niederrheinischen Bucht eine Reife von minimal 0,9 % VR_r (eigene Daten, WREDE 1985, WREDE & ZELLER 1988, OTTENJANN & VIETH-REDEMANN 1991), während die ältesten Einheiten des überlagernden Deckgebirges maximal 0,4 % VR_r erreichen (WREDE 1985). Eine genaue Betrachtung des organischen Materials in der Kreide, wie sie in dieser Arbeit vorgenommen wurde, belegt zwei Kerogenpopulationen unterschiedlicher Reife. Eine Population enthält aufgearbeitetes Material aus dem in der Kreide anstehenden Paläozoikum (Karbon, Devon), die zweite Gruppe besteht aus kretazischer organischer Substanz. Diese zweite Population hat in den hier untersuchten Proben eine Reife von 0,63 bis 0,41 % VR_r (Tab. 6.1) und unterlag damit keiner wesentlichen thermogenen Methanbildung. Werden diese Kerogenpopulationen nicht voneinander getrennt, so resultiert ein falsches Reifemuster der Kreidedeckgebirgsbasis mit scheinbar innerhalb einer sehr/zu kurzen Distanz von 10 km zwischen 0,5 und 1,0 % Vitrinitreflexion schwankenden Werten. Dies führt LOMMERZHEIM (1988, 1991a, 1994) zu dem nicht zutreffenden Schluß der kleinräumig wechselnden Wärmeflüsse und des Auftretens von lokalen Intrusionskörpern. Da zusätzlich zu eigenen Ergebnissen zahlreiche Autoren von einem Inkohlungssprung zwischen Grund- und Deckgebirge berichten (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1971a, BÜKER 1996, KARG 1998) bzw. dies aus ihren Daten abzuleiten ist (LOMMERZHEIM 1988, PÜTTMANN et al. 1989), ist davon auszugehen, daß dieser Inkohlungssprung lückenlos in beiden untersuchten Sedimentbecken auftritt.

Im Ruhrbecken enthielt das flözführende Oberkarbon (Namur C bis Westfal C2) nach erfolgter Inkohlung, jedoch prä-erosiv auf einer Fläche von 8.500 km² eine Menge organischen Kohlenstoffs von etwa 1.800 Mrd. Tonnen. Diese ursprüngliche Menge wurde durch das Einrumpfen des variszischen Orogens reduziert. Berücksichtigt ist bei dieser Bilanzierung eine faziell bedingte Abnahme des TOC-Gehaltes nach Nordwesten, von 216,4 t TOC/m² Grundfläche auf 108,2 t TOC/m² Grundfläche. Die Masse organischen Kohlenstoffs wurde für das flözführende Oberkarbon (oberes Namur A bis Westfal B2) der Niederrheinischen Bucht getrennt nach den Bergbauprovinzen bilanziert, dem Erkelenzer, Wurm- und Inde-Revier. Das Erkelenzer Revier führte prä-erosiv auf einer Fläche von 70 km² im bergbaulich erschlossenen stratigraphischen Abschnitt vom Westfal A1 bis Westfal B1 75,7 t TOC/m² Grundfläche, das sind insgesamt 5,3 Mrd. Tonnen. Im Wurm-Revier

befanden sich prä-erosiv im stratigraphischen Intervall vom Namur C bis Westfal B2 25,5 Mrd. Tonnen TOC auf einer Fläche von 250 km². Das entspricht einer Masse von 102,1 t TOC pro Quadratmeter. Das Inde-Revier enthielt prä-erosiv 59,1 t TOC/m² Grundfläche in Schichten des Namur A bis Westfal A2. Auf einer Fläche von 60 km² summiert sich diese Menge auf 3,5 Mrd. Tonnen.

Die stabile Kohlenstoffisotopie organischen Materials zeigt einen Isotopietrend im Zuge der Degradation der organischen Substanz. Während lebendes organisches Material (Laub, Holz) Werte zwischen -28,7 und -26,0 ‰ (vs. PDB) aufweist, erfolgt bereits in der Humusdecke des Bodens durch bakterielle Degradation eine isotopenselektive Umsetzung und Anreicherung des Isotops ^{13}C im organischen Material. Diese bakterielle Isotopenfraktionierung wird mit gleichem Vorzeichen in den thermogenen Umsetzungsprozessen der Inkohlung fortgesetzt. Aus der Summe dieser Reaktionen resultiert eine stabile Kohlenstoffisotopie in der Braunkohle von -25,7 bis -24,5 ‰ und in der Steinkohle von -23,8 bis -23,0 ‰.

10.2 Methanbildung

10.2.1 Thermogene Methanbildung

An vier Kohlen, die ein Reifeintervall von der Weichbraunkohle zur Magerkohle umfassen, wurden mit je drei Heizraten nicht-isotherme Pyrolyseexperimente im offenen System durchgeführt. Aus den Ergebnissen waren für jede Probe reaktionskinetische Daten (Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergieverteilungen) zu berechnen. Die Aktivierungsenergien steigen mit zunehmender Reife an. So verschiebt sich ihr Maximum von 45 kcal/mol in der Weichbraunkohle auf 59 kcal/mol in der Magerkohle. Mit zunehmender Reife konzentriert sich die Methanbildung auf immer weniger Aktivierungsenergien. Dies belegt eine mit der Inkohlung fortschreitende Homogenisierung der Kerogenstruktur, die zu einer Fokussierung der Methanabspaltungen auf die noch verbliebenen Reaktionsplätze führt. Höhere Aktivierungsenergien erfordern höhere Temperaturen für eine Methanbildung. Damit ist für eine kontinuierliche Methangenese aus Kohlen eine fortschreitende Inkohlung erforderlich, bei der die bisher erreichte Maximaltemperatur übertroffen wird.

Die Temperaturgeschichten des flözführenden Oberkarbons im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht sind weitgehend bekannt. So haben diese Sedimente in der Regel ihre maximale Versenkung und die höchsten Temperaturen an der Wende Karbon/Perm erfahren (BÜKER et al. 1994, LITTKE et al. 1994a, BÜKER et al. 1995, BÜKER 1996, KARG 1998). Das Erkelenzer Revier bildet eventuell eine Ausnahme. Es kann dort zu einer post-karbonischen bis prä-campanen Intrusion eines Plutons gekommen sein (BOSUM 1965), welche die Temperaturen in der kohleführenden Abfolge für eine geologisch kurze Zeit über jene der permokarbonischen Maximalversenkung gesteigert haben kann. In dieser Arbeit werden die verschiedenen Temperaturgeschichten mit den hier gewonnenen reaktionskinetischen Daten kombiniert, um den Zeitraum der Methanbildung zu rekonstruieren. Als Ergebnis ist klar festzuhalten, daß das Methan im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht außerhalb des Erkelenzer Revieres an der Wende Karbon/Perm entstanden ist. Eine jüngere thermogene Methanbildung ist auszuschließen. Im Erkelenzer Revier wurde Methan ebenfalls an der

Wende Karbon/Perm generiert. Wenn es dort zu einer späteren magmatischen Intrusion gekommen ist, kann ein zweiter, jüngerer Methanbildungsschub die Folge gewesen sein.

In der geologischen Zukunft ist eine erneute thermogene Methanbildung für das Ruhrbecken nicht zu erwarten, da es Teil einer konsolidierten Kontinentalkruste ist. Eine Wiederholung bzw. das Übertreffen der permokarbonischen Versenkung durch eine Beckensubsidenz um 2 bis 3 km ist aus isostatischen Gründen unwahrscheinlich. Gleiches gilt für die Niederrheinische Bucht. Dort ist jedoch (theoretisch) eine weitere, zukünftige Methanbildungsphase denkbar, falls die rezenten Senkungsbewegungen verbunden mit einer Krustenausdünnung (ZIEGLER 1990, KLOSTERMANN et al. 1998) anhalten sollten. Dann würden die Wärmeflüsse ansteigen und könnten eventuell die bisherigen Maximaltemperaturen im flözführenden Oberkarbon übertreffen.

Für das Ruhrbecken liegen sehr detaillierte lithologische Informationen über das flözführende Oberkarbon in Form eines Richtschichtenschnittes vor (FIEBIG 1954, 1957, 1960, 1961, 1970). Für die Sedimente jeder Stufe wurde die Methangenese abhängig von den TOC-Mengen, den Temperaturgeschichten und der Inkohlung berechnet (Tab. 6.6). Danach kam es im Ruhrbecken zwischen 312 und 288 Ma zur Methanbildung, mit einem Maximum um 300 Ma (Abb. 6.9). Die Gesamtmenge gebildeten Methans betrug etwa 16.000 m^3 pro m^2 Einheitsgrundfläche. Die fazielle Ausbildung im Ruhrbecken ist jedoch nicht einheitlich. Nach Nordwesten sinken die TOC-Gehalte um bis zu 50 % (DROZDZEWSKI 1992). Daraus berechnet sich für das Ruhrbecken (8.500 km^2) eine thermogene Methanbildung von 100.000 bis 110.000 km^3 (STP). Einheiten des Namur C und Westfal A1 haben einen Anteil von 21,2 bzw. 23,6 % an der gesamten Methanbildung. Mit 29,8 % tragen die Ablagerungen des Westfal A2 den Hauptanteil an diesem Gasaufkommen, bedingt durch ihren Kohlereichtum. Der Beitrag jüngerer Schichten zur permokarbonischen Methangenese nimmt aufgrund ihrer geringeren Inkohlung rasch ab, auf 14,1 % für das Westfal B1, auf 6,2 % für das Westfal B2, auf 3,8 % für das Westfal C1 und schließlich auf 1,3 % für das Westfal C2 (Abb. 6.8).

Die im flözführenden Oberkarbon gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe treten rezent in sehr unterschiedlichen Formen auf. Sie wurden im Rahmen dieser Arbeit beprobt und auf ihre stabile Kohlenstoffisotopie hin untersucht. Dazu zählen aus den Kohleflözen einer Explorationsbohrung kontrolliert desorbiertes Flözgas (Abb. 7.9, 7.10), an der Erdoberfläche austretendes Gas (Tab. 8.6) und aus einer alten Explorationsbohrung seit 1906 ausströmendes Gas (Tab. 8.9). Alle Gase führten zu über 85 Vol.-% Methan, sowie etwa 0,75 Vol.-% an Ethan und 0,03 Vol.-% an Propan. Die methandominierte stabile Kohlenstoffisotopie lag zwischen -32 und -43 ‰. Das Auftreten von Ethan und Propan und die Isotopie belegen die thermogene, kohlebürtige Herkunft dieser Gase.

10.2.2 Bakterielle Methanbildung

Bakterielle Methanemissionen konnten im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht nur in einem Hochmoor nachgewiesen werden. Dort wird Methan durch den Stoffwechselprozeß der Acetatfermentation gebildet, wie die stabile Kohlenstoffisotopie des Methans (-58 bis -65 ‰, Abb. 4.3, Abb. 8.13a) zeigt. Die Methanproduktion korreliert positiv mit der Temperatur. Dies weist die Acetatfermentation als reaktionskinetisch kontrolliert aus. Aus den eigenen Daten ergaben sich saisonale Unterschiede in den Aktivierungsenergien der Acetatfermentation. Sie liegt bei Bodentemperaturen oberhalb 8 °C bei 14,0 kcal/mol und steigt bei kühleren Temperaturen auf 21,3 kcal/mol. Dieses

Ergebnis deutet darauf hin, daß die bakterielle Methangenese durch Acetatfermentation nicht nur temperaturabhängig ist, sondern sich bei Temperaturen oberhalb 8 °C auch der Syntheseweg ändert.

10.3 Methanmigration

10.3.1 Migration in der Gasphase

Das Modell „Fossile Migration"

Zu einer Migration von thermogen gebildetem Methan in der Gasphase kommt es, wenn die Gasspeicherkapazitäten an einem Ort das Gasaufkommen unterschreiten. Die Speicherkapazität einer Gesteinsabfolge ist die Summe aus den Adsorptionskapazitäten des darin enthaltenen organischen Materials und der Porenspeicherkapazitäten der Gesteine. Negativen Einfluß auf die Gasspeicherung haben eine Verringerung der Gasspeicherkapazitäten und das advektive Fließen von Gas. Das Ausmaß der Advektion hängt von Kluftweiten, der Wassersättigung und Gesamtdruckunterschieden im Gestein ab. Diese kontrollierenden Größen sind für die geologische Vergangenheit eines Sedimentbeckens nicht bekannt. Daher wurde in dieser Arbeit ein rein auf Gasspeicherkapazitäten der Gesteine beruhendes Modell der „Fossilen Migration" entwickelt. Es erlaubt Aussagen zum Alter und Umfang der Methanmigration in der geologischen Vergangenheit. Unter Beachtung der Adsorptions- und Porenspeicherkapazitäten einer Sedimentabfolge, der Druck- und Temperaturabhängigkeiten dieser Eigenschaften und unter Einbeziehung der Versenkungsgeschichte eines Sedimentbeckens entwirft das Modell „Fossile Migration" ein bilanziertes Szenario der fossilen Methanmigration.

Das Bilanzierungsmodell „Fossile Migration" wurde auf das Ruhrbecken angewendet, da von dort umfangreiche sedimentologische, kohlenpetrographische und die Versenkungsgeschichte betreffende Daten existieren. Im Ruhrbecken kam es während dreier Zeiträume zu umfangreichen, aufwärtsgerichteten Migrationsbewegungen (Abb. 7.6). Erstmals war dies an der Wende Karbon/Perm (304 bis 298 Ma) der Fall. Zu dieser Zeit überstiegen die generierten Methanmengen in den ältesten flözführenden Einheiten (Namur C, Westfal A1) und im Westfal B1 die Methan-Speicherkapazitäten. Dieser Methanüberschuß pro Ma betrug zwischen 5 und 45 % der bis dahin gebildeten Methangesamtmenge und migrierte in nächstjüngere Formationen des Oberkarbons. Dieses Modellergebnis stimmt mit Untersuchungen variszischer Vererzungen im Oberkarbon des Ruhrbeckens überein. Nach JOCHUM (1996) zeichnen sich diese Vererzungen (Galenit, Sphalerit) entlang herzynisch (NW-SE) streichender Störungen durch Fluideinschlüsse mit außergewöhnlich hohen Methangehalten aus. Damit sind zwei Dinge bewiesen: Erstens kam es zu einer Migration von Methan an der Wende Karbon/Perm. Zweitens hat das Methan zu dieser Zeit Gesteinsklüfte erreicht, auf denen es bei der Erzmineralisation eingeschlossen wurde. Folglich ist davon auszugehen, daß ein Großteil des Methans über diese Klüfte die auflagernden Sedimente advektiv passieren konnte und zu einem Großteil vor 304 bis 298 Ma in die fossile Erdatmosphäre gelangt ist.

Jüngere Migrationsereignisse thermogenen Methans sind nicht mit letzter Sicherheit zu beweisen, da etwa in den Fluideinschlüssen postvariszischer Mineralisationen Methan nur in Spuren auftritt (JOCHUM 1996, 1999). Aus der Bilanzierung der fossilen Migration geht hervor, daß im Ruhrbecken vor etwa 250 und vor 100 bis 90 Ma die vorhandenen Gasvolumina die Speicherkapazitäten über-

trafen, so daß mit einer größeren Freisetzung von Flözgas zu rechnen war (Abb. 7.6). In diesen beiden Zeiträumen kam es zu Beckeninversionen (BÜKER 1996, KARG 1998). Flözführende Sedimente des Oberkarbons wurden in geringere Teufen gehoben. Aufgrund des abnehmenden Lagerstättendrucks sank die Porenspeicherkapazität, besonders aber die Adsorptionskapazität der Kohlen. Die obersten, weil jüngsten Einheiten des Oberkarbons (Westfal B1 bis C2) waren von dieser Drucksenkung besonders betroffen; daher trugen sie überproportional zu den migrierenden Gasvolumina bei (Abb. 7.6).

Es ist davon auszugehen, daß außerhalb dieser umfangreichen Migrationsphasen das kohlebürtige Gas analog zur rezenten Situation (Abb. 7.11) im wesentlichen adsorptiv in gasuntersättigten Kohleflözen gebunden war. An großen Störungsbahnen wird es außerhalb der Migrationsphasen sehr lokal zur Flözgasmigration und -emission in die fossile Atmosphäre gekommen sein, so wie es rezent zu beobachten ist (Kap. 8.4.3.1). Folglich haben sich kurze Migrations- und Emissionsphasen mit langen Ruhephasen abgewechselt.

In diesen Ruhephasen kam und kommt die Gasmigration nicht vollständig zum Erliegen, weil kontinuierlich Methan von karbonischem organischen Material desorbiert und über Porenraum und Klüfte in der Gasphase und gelöst in Wasser schließlich in das Deckgebirge gelangt. Legt man die an einzelnen Standorten zu messenden Emissionsraten (Kap. 8.3.2.5) den Migrationsgeschwindigkeiten zugrunde, so kann in 1 m^3 Gasvolumen im Deckgebirge, welches über eine ausgasende Fläche von 1 m^2 gespeist wird, bei Ausgasungsraten zwischen 6,8 und 8.803 mg/(m^2*d) (Kap. 8.3.2.5) eine Methankonzentration von 5 Vol.-% innerhalb von 4,1 bis 14,4 a entstehen. Methankonzentrationen von 50 Vol.-% werden entsprechend in 41 bis 144 a erreicht. Diese Abschätzung zeigt, daß auch in Ruhephasen der Migration in geologisch sehr kurzen Zeiträumen im kretazischen Deckgebirge des Ruhrbeckens Methan angereichert werden konnte, so wie es im östlichen Ruhrbecken bei vielen Explorationsbohrungen angetroffen wurde (MÜLLER 1904a,b, WEGNER 1924a,b) und wird. Die hier angesetzten Ausgasungsraten sind Maximalwerte. Doch selbst bei um Größenordnungen geringeren Raten können Methankonzentrationen von 5 oder 50 Vol.-% lokal innerhalb einiger Jahrtausende erreicht werden.

Rezente Gasinhalte als Spiegel der Migration

Das Resultat der fossilen Migration sind die rezenten Flözgasinhalte der Steinkohlenflöze. Die bisher publizierten Gesetzmäßigkeiten in den Gasinhaltsprofilen des Ruhrbeckens (TRESKOW 1985, KAFFANKE 1988, HINDERFELD et al. 1993, KUNZ 1999, GASCHNITZ 2000) beschränken sich auf Bohrungen in der Kohlebergbauzone der 1950er und folgenden Jahre. Die Gasinhalte der Steinkohlen südlich davon, am Südrand des Ruhrbeckens mit einem fehlenden oder bis 100 m mächtigen Deckgebirge, weichen von den bisherigen Gliederungsschemata ab. Daher wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, neben den fünf Profiltypen nach GASCHNITZ (2000) noch einen weiteren Profiltyp VI hinzuzufügen, das „alte Revier". Gasinhaltsprofile im „alten Revier" sind gekennzeichnet durch fehlende bis geringe Gasinhalte unter 5 m^3/t ohne (einheitlichen) Teufentrend (Abb. 7.7).

FREUDENBERG et al. (1996) deuten hohe Gasinhalte direkt unter der Karbonoberfläche als aus der Einwanderung bakteriellen Methans entstanden, da die Isotopie des Methans in Bohrprofilen zum Top Karbon ^{13}C-ärmer wird. Diesen Trend haben sie COLOMBO et al. (1970) und TEICHMÜLLER et al. (1970) entnommen. Er kann qualitativ durch eigene Daten bestätigt werden. In diesen Arbeiten beschriebenes isotopisch leichtes Methan bis -70 ‰, welches bakteriell entstanden sein kann, ist durch eigene Daten jedoch nicht zu stützen. Danach liegt das Methan kohlenstoffisotopisch zwischen -43

und -32 ‰ und ist eindeutig thermogener Herkunft (Abb. 7.10). Spekulationen von FREUDENBERG et al. (1996), im Ruhrbecken sei bakterielles Methan von Norden nach Süden eingewandert, sind aus vier Gründen zurückzuweisen. Erstens ist eine Quelle bakteriellen Methans im Karbon Norddeutschlands unbekannt, zweitens spricht die Isotopie für thermogenes Methan, drittens wäre eine horizontale Migration an der nächsten Sattelstruktur gestoppt und in eine Vertikalmigration gewendet worden und viertens hätte eine so weiträumige Horizontalmigration die bestehenden regionalen Unterschiede in den Gasinhalten nivelliert. Ein Einwandern bakteriellen Methans aus dem Deckgebirge ist ebenfalls nicht möglich, da der Emschermergel unter natürlichen Bedingungen Grundwässer im Karbon bis Turon von denen in jüngeren Sedimenten trennt (WEDEWARDT 1995).

Die Auswertung eigener Daten und solcher von HINDERFELD et al. (1993), FREUDENBERG et al. (1996) und GASCHNITZ (2000) zeigt, daß die rezenten Gasinhalte nicht von der Reife abhängen und auch kein bakterieller Einfluß vorliegt. Der Grund für einen „Gasbauch" in 800 bis 1500 m Teufe ist in den dort maximalen Adsorptionskapazitäten des organischen Materials zu suchen (vgl. Abb. 7.4, 7.8, 7.10, 7.11, Fig. 11 in FREUDENBERG et al. 1996). Die Bruch- bzw. Überschiebungstektonik hat in vielen Fällen einen migrationsfördernden bzw. -hemmenden Einfluß, wenn auch die Ausnahmen von dieser Regel schwer/nicht vorherzusagen sind. Die plausibelste Erklärung für die rezente Gasansammlung direkt unter der Karbonoberfläche im östlichen Ruhrbecken ist eine vom westlichen Ruhrbecken geringfügig abweichende Versenkungsgeschichte, bei der die kretazische Versenkung diejenige in der Trias/im Jura im östlichen Ruhrbecken überschritten hat, im westlichen Ruhrbecken nicht. So konnten im östlichen Ruhrbecken größere Flözgasmengen desorbiert und mobilisiert werden. Jedoch wird dieses auch von GASCHNITZ (2000) beschriebene Modell nicht durch Apatitspaltspurdaten von BÜKER (1996) gestützt, die keinen Unterschied in der Versenkungsgeschichte zwischen östlichem und westlichem Ruhrbecken anzeigen. Dies muß aber kein Widerspruch sein. Sollte die Gassättigung vor der Versenkung in der Oberkreide hoch gewesen sein und sollten die Gesteinstemperaturen jene der Trias/des Juras nur geringfügig um etwa 10 °C übertroffen haben, so konnten einerseits Flözgase desorbiert werden, während andererseits es zu keiner merklichen Veränderung in den Apatitspaltspuren kam. Somit erscheint eine Deutung der unterschiedlichen rezenten Gasinhalte nahe der Karbonoberfläche über variable Versenkungsgeschichten als plausibel.

Die rezente, natürliche Flözgasmigration ist vernachlässigbar gering. In Explorationsbohrungen lassen sich entlang nur weniger Klüfte erhöhte Gasinhalte gegenüber dem Nebengestein ausmachen (Abb. 7.11). Ausgasungen von thermogenem Methan entlang natürlicher Störungen sind ein auf wenige Quadratmeter beschränkter Sonderfall, der im Ruhrbecken auftreten kann und in der Niederrheinischen Bucht fehlt. Natürliche Gasmigrationsbewegungen ruhen folglich heute weitgehend in beiden Sedimentbecken. Anthropogen induzierte Migrationen treten aber sehr wohl auf (Kap. 10.4.4).

10.3.2 Migration in der wässrigen Phase

Der Methantransport in wässriger Phase ist bei einer umfassenden Betrachtung des Methanhaushaltes zu berücksichtigen, da er etwa im westsibirischen Becken zu großen Methanakkumulationen geführt hat (CRAMER 1997, CRAMER et al. 1999, LITTKE et al. 1999). In jüngster Vergangenheit ist von einem Wasserversorger vermutet worden, daß die Braunkohlegewinnung in der Niederrheinischen Bucht zu Methanfreisetzungen in das Grundwasser führe und die Trinkwasseraufbereitung des Grundwassers erschwere. Dies galt es zu überprüfen. Dazu wurde exemplarisch ein Teil der Niederrheinischen

Bucht, die Venloer Scholle mit einer Fläche von 980 km², herausgegriffen. Die Venloer Scholle ist hydrogeologisch komplex, sehr gut untersucht und von Grundwasserabsenkungen durch Sümpfungsmaßnahmen des Braunkohletagebaus weiträumig betroffen.

Es wurden die Grundwasservolumina in den einzelnen Grundwasserleitern bestimmt und die darin zu lösenden Methanmengen berechnet. Diese im Grundwasser zu lösenden Methanmengen wurden mit den tatsächlich gelösten Mengen nach ENGELHARDT & SCHLÖSSER (1992) und SCHULTE (1998) verglichen. Das Ergebnis war: Die Grundwässer in der Niederrheinischen Bucht sind deutlich an Methan untersättigt. Hinweise auf sümpfungsbedingt erhöhte Methangehalte, etwa durch eine Methanfreisetzung aus druckentlasteter Braunkohle, finden sich im Grundwasser nicht. Wegen mit dem Druck ansteigender Methanlöslichkeit sinkt die Methansättigung des Grundwassers mit der Teufe und erreicht maximal 0,15 % (Tab. 7.4).

Das gelöste Methan ist bakterieller Herkunft. Dies belegen Isotopiedaten nach SCHULTE (1998). Das bakterielle Methan entsteht nicht nur in den anaeroben Grundwasserkörpern, wie es SCHULTE (1998) postuliert, sondern eigene Messungen belegen auch eine Bildung in den Braunkohlenflözen (Kap. 8.3.1.2). Aus dem Konzentrations/Isotopie-Verhältnis läßt sich ein Oxidationsgrad von Methan ableiten, der in den meisten Proben bei über 90 % liegt. Folglich wird Methan im Grundwasser der Venloer Scholle schnell oxidiert und nicht über weite Strecken transportiert. Der Transport von Methan im Grundwasser ist vernachlässigbar. Dies gilt aufgrund der sehr ähnlichen Hydrochemie der Grundwässer für die gesamte Niederrheinische Bucht.

Methan tritt ebenfalls in den Grundwässern des Ruhrbeckens auf. Dort sind zwei Grundwasserleiter voneinander zu trennen, die im Osten vom Emschermergel, im Westen vom Septarienton separiert werden. Handelt es sich bei dem oberen Aquifer um Süßwasser, so können im unteren Grundwasserhorizont die Salzgehalte auf 250 g/kg steigen. Die Bilanzrechnungen in dieser Arbeit ergaben, daß die Wässer im Ruhrbecken an Methan untersättigt sind. Die Methansättigung erreicht maximal 3,3 %. Das gelöste Methan ist thermogener Herkunft. Im Gegensatz zur Niederrheinischen Bucht sind im Ruhrbecken Methanfreisetzungen dort möglich, wo Thermalsolen aufsteigen bzw. als Grubenwässer gehoben werden und durch Drucksenkung an Methansättigung gewinnen. An einer Lokalität im östlichen Ruhrbecken, dem Flierícher Sprung, war diese Methanausgasung zu messen. Auf der Basis eigener Versuche und einer Verbreitungskarte der Thermalsolen (PATTEISKY 1954a) dürften diese Methanemissionen jedoch unter 0,5 t/a liegen.

10.4 Gasaustausch zwischen Litho- und Atmosphäre

10.4.1 Bodengas

Es wurden die Einflüsse des ungesättigten Bodens auf die Migration und Emission kohlebürtiger Gase aus dem Untergrund des Ruhrbeckens in die Atmosphäre untersucht. Ausgasungspunkte zeichnen sich im Bodengas durch erhöhte Konzentrationen kohlebürtiger Gasbestandteile (im wesentlichen Methan) aus. Dabei reduzieren sich die Methankonzentrationen mit Annäherung an die Geländeoberfläche aufgrund einer Verdünnung mit Luft. Die stabile Kohlenstoffisotopie des Methans zeichnet diese Verdünnung nach. Sie verschiebt sich an einem Standort bei Hamm von -36,5 ‰ in 0,5 m Tiefe auf -

43 ‰ in 0,1 m Tiefe (Abb. 8.3) und nähert sich so der Isotopie atmosphärischen Methans von -47 ‰ (STEVENS 1988). Die Humusschicht eines Bodens modifiziert das Konzentrationsmuster. Sie kann aufgrund der geringen Korngröße des organischen Materials und/oder seiner adsorbierend wirkenden großen Oberfläche den Methanfluß geringfügig einschränken.

Kohlendioxid ist das oxidative Endprodukt von Kohlenwasserstoffen wie Methan. Es war daher zu klären, ob Methanemissionen an einem Ort zu erhöhten Kohlendioxidkonzentrationen im Bodengas führen. Dies ist nicht der Fall. An den untersuchten Standorten stieg das Methan advektiv auf. Dieser schnelle Transport verhinderte offensichtlich eine partielle bakterielle Oxidation des aufsteigenden Methans. Statt dessen war in der ungesättigten, aeroben Bodenzone außerhalb von Methanemissionspunkten ein charakteristischer Jahreszyklus der Kohlendioxidverteilung festzustellen. Im Frühjahr stiegen die Kohlendioxidkonzentrationen in den oberen 0,7 m des Bodens an. Dies ist die mikrobiell aktive Zone, in der organisches Material veratmet wird (RICHTER 1986). Konzentrationsänderungen erfolgen diffusiv und daher nur langsam innerhalb weniger Wochen. Im Sommer gewinnt das Konzentrationsmaximum an Breite, während im Herbst eine diffusive Entleerung des Kohlendioxids in die Atmosphäre zu beobachten ist, welche im Winter fortschreitet und dann zu den im Jahresmittel geringsten Konzentrationen führt. Da sich das Kohlendioxid-Konzentrationsprofil im aeroben Boden innerhalb eines Jahres immer wieder neu auf- und abbaut, fehlt es der stabilen Kohlenstoffisotopie des Kohlendioxids an Aussagekraft. Diese Isotopie zeigt keinen Tiefentrend und schwankte zwischen -22,0 und -25,8 ‰ (Abb. 8.10, 8.11). Es war keinerlei gegenseitige Beeinflussung der Kohlendioxid- und Methanhaushalte im Boden festzustellen.

Außerhalb von Methanemissionsorten war eine exponentielle Abnahme der Methankonzentration mit der Tiefe im Bodengas festzustellen. Diese ist auf die bakterielle Oxidation von Methan zurückzuführen, das aus der Atmosphäre in den Boden diffundiert (KASERER 1906, SÖHNGEN 1906, DÖRR et al. 1993). Es konnte nach einem mathematischen Modell von STRIEGL (1993) die Verteilung des Methankonsums im Boden berechnet werden. Unabhängig vom Bodentyp erfolgte die bakterielle Methanoxidation zu 93 bis 98 % in den oberen 0,7 m eines jeden aeroben Bodens, mit einer Konzentration auf die obersten 0,2 m. Dort fanden 39 bis 51 % des gesamten Konsums statt (Tab. 8.1 bis 8.3). Damit ist dieser Prozeß, der an den globalen Senken atmosphärischen Methans einen Anteil von etwa 6 % haben soll (LELIEVELD et al. 1993), im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht auf die oberen Bodenhorizonte beschränkt. Die bakterielle Oxidation von Methan in Tiefen unterhalb 1,5 m ist in Gebieten ohne Methanaufstieg aus größerer Tiefe ohne Bedeutung.

10.4.2 Bakterieller Methankonsum

Bei insgesamt 860 Einschlußkammerversuchen war in 627 Fällen ein bakterieller Methankonsum zu verzeichnen (Tab. 8.4). Drei Faktoren übten einen Einfluß auf die Methankonsumrate aus, nämlich die diffundierende Masse von Methan, die Bodentemperatur und die Bodennutzung. Die Konsumrate hing linear von dem effektiven Diffusionskoeffizienten ab (Abb. 8.32). Bei gleicher Bodennutzung und -temperatur lag der Methankonsum in gröberkörnigen Böden über dem feinerkörniger Böden. Die Korngrößenzusammensetzung der untersuchten Böden reichte von einem tonigen Schluff bis zu einem feinkiesigen Grobsand. Mit zunehmender durchschnittlicher Korngröße stieg der Anteil der gaserfüllten an der Gesamtporosität, so daß der diffusive Massenaustausch in grobkörnigen Böden begünstigt war. Dieses bestätigt Ergebnisse von BORN et al. (1990), CRILL (1991), DÖRR et al. (1993)

und KING (1993). Es überrascht nicht, daß KING & ADAMSEN (1992) an Bakterienkulturen im Labor eine Temperaturabhängigkeit des Methankonsums verzeichnen, da ihren Proben die Bodenmatrix als transportlimitierende Größe fehlt. Anhand der Daten aus dieser Arbeit ist jedoch nicht sicher auszuschließen, daß mit steigender Temperatur und Belüftung des Bodens die bakterielle Aktivität eine zunehmend limitierende Rolle gewinnt. Eine Beurteilung dieser Frage würde eine genaue Kenntnis der am Konsum beteiligten Bakterienarten und ihrer Populationsdichten erfordern. Bisher ist deren mikrobiologische Bestimmung jedoch nicht möglich (mündl. Mitteilung Dr. R. Wilhelm, FZ Jülich). Aus der Temperaturabhängigkeit des Methankonsums läßt sich die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß berechnen. Sie beträgt 7,4 kcal/mol und wurde hier erstmals an Proben in der Natur bestimmt. Da der Methankonsum jedoch im wesentlichen diffusionslimitiert ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß dieses Ergebnis ein Mischsignal aus dem Temperatur- und Diffusionseinfluß auf den Methankonsum ist. Weil die Konsumraten ohne negativen Effekt der Bodenmatrix über die gemessenen Beträge reichen würden, läge die reale Aktivierungsenergie für den bakteriellen Methankonsum in einem solchen Fall unter 7,4 kcal/mol.

Zahlreiche Einschlußkammerversuche belegten eine temperaturabhängige Isotopenfraktionierung durch den bakteriellen Methankonsum, denn dieser Stoffwechselprozeß setzt präferentiell $^{12}CH_4$ anstelle von $^{13}CH_4$ um. Mit sinkender Bodentemperatur steigt die Selektivität; das energetisch günstigere $^{12}CH_4$ wird häufiger umgesetzt (Abb. 8.34). Der kinetische Isotopieeffekt schwankt entsprechend zwischen 1,0090 bei 23 °C und 1,0227 bei 2 °C.

In einer umfassenden Einschlußkammer-Versuchsreihe konnte belegt werden, daß der an einem Punkt gemessene Methankonsum charakteristisch für gleichartige Flächen ist (Abb. 8.44). Dies ermöglicht ein Hochrechnen von Ergebnissen einzelner Versuche auf größere Flächen. In dieser Arbeit wurden Flächen, auf denen Methan konsumiert wird, nach ihrer Bodennutzung und dem Bodentyp klassifiziert. Es entstanden Methankonsumklassen, für die der Konsum bilanziert wurde. Somit ist es möglich, den bakteriellen Methankonsum für große Areale zu quantifizieren. Er beträgt für die Niederrheinische Bucht etwa 2049 t/a, für das Ruhrbecken 2727 t/a (Tab. 8.11). Beide Zahlen sind mit einem Fehler von ±30 % behaftet.

Die industrialisierte landwirtschaftliche Nutzung der Böden vermindert den bakteriellen Methankonsum wesentlich, nach eigenen Daten um bis zu 52 %. Erste Zeugen einer landwirtschaftlichen Nutzung in den Untersuchungsgebieten sind 6.500 a alt. Die Landwirtschaft hatte sich wesentlich auf die fruchtbaren Lößböden beschränkt (Kap. 2.3.1). Der Methankonsum im Boden dürfte erst nach großflächiger Einführung der Kunstdüngernutzung Anfang des 20. Jahrhunderts drastisch reduziert worden sein. Folglich ist anzunehmen, daß der bakterielle Methankonsum unter Berücksichtigung der heutigen Agrarflächen im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht vor dem Jahr 1900 einen im Vergleich zu heute um bis zu 40 % erhöhten Umfang hatte.

10.4.3 Bakterielle Methanemissionen

Eine bakterielle Methanproduktion konnte in den Untersuchungsgebieten nur auf den wenigen verbliebenen Hochmoorflächen registriert werden. Diese bakterielle Stoffwechselaktivität ist sehr deutlich temperaturabhängig (Abb. 8.29), wie es auch HARRISS et al. (1982), CRILL et al. (1988), CRILL et al. (1991), CRILL et al. (1992), BARTLETT & HARRISS (1993), DISE (1993), WESTERMANN

(1993), CHRISTENSEN et al. (1995), CLEMENT et al. (1995) und THOMAS et al. (1996) beobachtet haben. Die Torfdecke behindert die Diffusion des Methans in die Atmosphäre nicht. Dies hätte die gute Temperaturkorrelation der Methanemission gemindert. Offensichtlich ist das Torflager zu gasdurchlässig, um eine meßbare Diffusionsbarriere darzustellen. Auf der Grundlage eigener Daten können in Hochmooren jahresdurchschnittliche Methanemissionsraten von 30 bis 40 mg/(m²*d) angenommen werden. Daraus errechnen sich für die Niederrheinische Bucht jährliche Emissionen von 0,2 bis 0,3 t/a, für das Ruhrbecken Emissionen bakteriellen Methans von 2,2 bis 2,9 t/a.

10.4.4 Thermogene Methanemissionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals für kohleführende Sedimentbecken die Masse des über die Geländeoberfläche in die Atmosphäre tretenden thermogenen Methans bilanziert. Bisher existiert nur eine Einzelschätzung über freigesetzte thermogene Methanmengen entlang einer Störung im Black Warrior Basin, Alabama (CLAYTON et al. 1993). Das Hauptaugenmerk lag auf der Bilanzierung bakterieller Methanausgasungen (FLESSA et al. 1995, CRAMER 1997, CONEN & SMITH 1998). Im Ruhrbecken wurde die räumliche Verteilung von Emissionspunkten thermogenen Methans untersucht, ohne daß einzelne Ausgasungsraten bestimmt oder gar ein Bilanzierungsversuch unternommen wurde (SCHMIDT 1931, HOLLMANN et al. 1978 und HOLLMANN & SCHÖNE-WARNEFELD 1982).

Für das Gebiet der Niederrheinischen Bucht sind thermogene Methanemissionen an der Geländeoberfläche – auch an aktiven Störungszonen wie dem Rurrandsprung – aus drei Gründen auszuschließen. Erstens treten in dem flözführenden Oberkarbon dieser Region erhöhte Flözgasinhalte zwischen 5 und 7,8 m³/t Kohle erst etwa 300 bis 400 m unterhalb der rezenten Karbonoberfläche auf (HINDERFELD et al. 1993). Zweitens sind die terrestrischen und marinen Sedimente des Känozoikums der Niederrheinischen Bucht als (teils verfestigte) Lockersedimente anzusprechen, in denen eventuell migrierendes Gas keine Fokussierung erfahren würde. Drittens enthalten die Grundwässer in diesen Schichten kein thermogenes Methan.

Im Ruhrbecken ist die Situation eine andere. Hier kommt es östlich einer Linie Essen-Gelsenkirchen-Haltern örtlich an der Geländeoberfläche zu Ausgasungen thermogenen Methans. Die Emissionen thermogenen Methans im östlichen Ruhrbecken sind nach ihrer Ursache in zwei Gruppen zu gliedern, in natürlich und anthropogen induzierte Ausgasungen. Natürliche Emissionen wurden außerhalb der Bergbauzone mit Hilfe von Einschlußkammerversuchen über zwei Abschiebungen nachgewiesen, dem Münster- und dem Sachsen-Sprung. Die Emissionsraten waren mit dem Luftdruck negativ korreliert (Abb. 8.37). An beiden Störungen traten pro Jahr insgesamt 0,0158 t Methan in die Atmosphäre. Den Daten dieser Arbeit ist eine Ausgasungssystematik für natürliche Methanemissionen zu entnehmen: Sie sind rezent im Ruhrbecken nur an Standorten mit einer Akkumulation kohlebürtiger Gase unter der Karbonoberfläche und mit einem gering permeablen Deckgebirge zu erwarten, wenn gleichzeitig alle Gesteine vollständig von einer Störung durchschlagen werden.

Innerhalb der aktiven und stillgelegten Bergbauzone des östlichen Ruhrbeckens (östlich der Linie Essen-Gelsenkirchen-Haltern) tritt thermogenes Methan an der Geländeoberfläche in Tagesbrüchen und in Bergsenkungströgen zu Tage. Besonders auffällig war die Konzentration der Emissionspunkte an den Rändern dieser Bergsenkungströge, entlang der Zone stärkster Gefügezerrüttung (KRATZSCH 1974). In der Vegetationsperiode waren etwa 80 % der Flächen, auf denen Gasaustritte zu verzeichnen

waren, durch Kümmerwuchs, häufig auch durch Gelbfärbung ehemals grüner Blätter gekennzeichnet. Dieses ist eine Folge von Sauerstoffmangel in der Wurzelzone (SCHÜTZ et al. 1991) und war eine große Kartierhilfe. Augenscheinlich reagieren einkeimblättrige Pflanzen empfindlicher auf einen Sauerstoffmangel als zweikeimblättrige, denn der Kümmerwuchs war nur bei Getreidepflanzen und anderen Gräsern festzustellen. Das austretende Gas war aufgrund der stabilen Kohlenstoffisotopie und wegen des Auftretens von Methan, Ethan und Propan eindeutig als thermogen und kohlebürtig zu identifizieren. Anwohner im Kreis Hamm berichten, daß es innerhalb von Tagen bis zwei Wochen nach dem erstmaligen Unterfahren ihres Grundstückes durch den Bergbau zu ersten Bergsenkungen kam, die von einem Einsetzen von Gasaustritten begleitet sein konnten. Die zeitliche Nähe zwischen Bergbauaktivitäten und Emissionen an der Erdoberfläche, die Lage der Emissionspunkte am Rand von Bergsenkungströgen (Abb. 8.38 bis 8.41), sowie die Herkunft des austretenden Gases aus karbonzeitlichen Gesteinen belegen, daß diese Emissionen durch bergbauliche Akivitäten verursacht wurden.

Die Ursache thermogener Methanemissionen im östlichen Ruhrbecken war auch durch zwei mathematische Ansätze zu ermitteln. Auf einem ersten Weg wurde der maximale Zeitraum bestimmt, den es bedarf, um bei heutigen Emissionsraten ein Flözgasreservoir zu entleeren. Reicht dieser Zeitraum bis in das Karbon zurück, kann eine natürliche Emissionsursache angenommen werden, andernfalls nicht. Rechenbeispiel waren die „Brennenden Felder", eine Grubengasemissionsfläche bei Hamm. Dort wurden zwei Ausgasungsszenarien angenommen, die bei rezenten Emissionsraten zu maximalen Emissionszeiten von 41.000 a bzw. 144.700 a führten. Diese Zeiträume zeigen, daß unter Annahme eines Ausgasungsbeginns vor 300 Ma die Flözgaslagerstätte Ruhrbecken in geologisch kurzer Zeit entleert worden wäre. So muß eine Gasmobilisierung in geologisch sehr junger Zeit erfolgt sein. Das geschah in Form einer Änderung der Lagerstättenbedingungen durch den Steinkohlenbergbau.

Auf einem zweiten Rechenweg wurden die rezenten Methanemissionsraten mit den natürlichen Transportparametern des Untergrundes (hydraulische Leitfähigkeiten, effektive Permeabilitäten, Kluftabstände, Kluftweiten) verglichen. Vereinfachend wurde dieser Studie ein trockenes Kluftsystem mit einem advektiven Ein-Phasen-Fluß einer Gasphase (Methan) zugrunde gelegt. Für die einzelnen Gesteine im Ruhrbecken wurden maximale Methanemissionsraten berechnet (Gleichungen 8.33 bis 8.37). So war es möglich, die an der Geländeoberfläche gemessenen Ausgasungsraten mit den im Grund- und Deckgebirge natürlich möglichen Gasflüssen zu vergleichen. Bei Übereinstimmung beider Größen war eine natürliche Emissionsursache möglich, andernfalls nicht.

Die Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede in den Transporteigenschaften von natürlich anstehendem, von vom Abbau beeinflußten karbonischen Gesteinen und von Deckgebirgsschichten (Tab. 8.8). Das naturbelassene Karbon führt in Form der Steinkohleflöze die geringstpermeablen Einheiten im Ruhrbecken. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Speicherung von Flözgas über geologisch lange Zeiträume. Ist das Flözgas jedoch erst einmal desorbiert, dann gelangt es im Karbon rasch in durchlässigere Einheiten. Eine echte Migrationsbarriere stellen in einem solchen Fall Einheiten des Perm (Zechsteinsalz, -kalk) und der Kreide (Essener Grünsand, Emschermergel) dar. Sie reduzieren die maximal möglichen Emissionsraten unter natürlichen Lagerungsverhältnissen auf 15,5 g/(m²*d). Da große Teile der Migration in Form eines Mehrphasenflusses erfolgen werden, liegen die natürlichen Emissionsraten noch darunter. Im Rahmen dieser Arbeit wurden natürliche Ausgasungsraten von maximal nur 8,8 g/(m²*d) registriert (Abb. 8.27). Das Spektrum reichte jedoch hinauf bis zu Methanemissionsraten von 99,8 g/(m²*d), die sich folglich nur durch eine bergbaubedingte Aufweitung der Gesteinsklüfte und durch eine Gefügezerrüttung erklären lassen.

10.5 Methan und das Klima

Der Anstieg der atmosphärischen Methankonzentration auf heute 1800 vpb in der Nordhemisphäre beruht im wesentlichen auf anthropogenen Methanquellen. Die Methananstiegsrate variiert und zeigt in den 1990er Jahren einen abnehmenden Trend. 1992 kam es sogar zu einem Rückgang der Methankonzentration, vermutlich bedingt durch den politischen und wirtschaftlichen Zusammenbruch der Sowjetunion (Abb. 1.1, Abb. 9.1, HOUGHTON et al. 1995). Die globale Primärenergienutzung ist 1998 gegenüber 1997 geringfügig gesunken (BP AMOCO 1999). Diese Daten deuten auf eine Stabilisierung der Methankonzentration. Andererseits ist für das 21. Jahrhundert ein weiter steigender Primärenergieverbrauch zu erwarten. Unterschiedliche Szenarien sehen 2020 einen gegenüber 1995 um 25 % bis 100 % gestiegenen Energieeinsatz, an dem fossile Energieträger (Methanquellen) einen Anteil von 60 bis 80 % haben werden (HOUGHTON 1997).

Folglich lassen die aktuellen Daten auf eine Stabilisierung der Methankonzentration hoffen. Der zukünftig steigende Energieverbrauch mit hohem Anteil fossiler Energieträger hingegen spricht für weiter zunehmende Emissionen des Treibhausgases Methan. Es ist heute keine sichere Prognose über die zukünftige Methankonzentration möglich. Unter Berücksichtigung des anthropogenen Einflusses auf den Methanhaushalt in den vergangenen 250 Jahren spricht die zu erwartende Entwicklung des Weltenergieverbrauchs jedoch eher für eine steigende als für eine sinkende Methankonzentration in der Atmosphäre der Zukunft.

Die Methankonzentration in der fossilen Atmosphäre lag deutlich unter den rezenten Mengen. Sie schwankte in der Antarktis in den letzten 160 ka zwischen 340 vpb in den kälteren Klimaperioden und 660 vpb in warmen Zeiten (CHAPPELLAZ et al. 1990). Diese Daten korrelieren sehr gut mit Klimadaten aus dem Quartär der Niederrheinischen Bucht (Abb. 9.2). Das spricht für eine globale Übertragbarkeit der im antarktischen Eis gemessenen Methankonzentrationen. Fossile Konzentrationsschwankungen sind wohl auf zeitliche Unterschiede in der Ausdehnung von Feuchtgebieten zurückzuführen. Isotopiedaten fossilen atmosphärischen Methans, welche diesen Zusammenhang belegen könnten, existieren nicht. Jedoch wird diese Vermutung durch Messungen am rezenten atmosphärischen Methan gestützt (STEVENS 1988, 1993). Danach bewegt sich die Methanisotopie graduell von einer (natürlichen) bakteriellen zu einer (anthropogen geprägten) thermogenen Charakteristik. Sehr wahrscheinlich waren Schwankungen in der atmosphärischen Methankonzentration in der geologischen Vergangenheit eher eine passive Reaktion auf Klimaveränderungen als eine aktive Ursache von Klimawechseln.

Die in dieser Arbeit erstmals vorgenommene Bilanzierung des Methanhaushaltes aus geologischer Sicht legt offen, daß der Braunkohlen- und Steinkohlenbergbau im Ruhrbecken und in der Niederrheinischen Bucht die atmosphärische Methanbilanz dieser Untersuchungsgebiete von einer natürlichen Senke in eine Methanquelle gewendet hat. Die bedeutendste kohlebürtige Methanquelle stellen ausziehende Wetterschächte dar. Hier sind die publizierten Daten für den Zeitraum 1977 bis 1998 zusammengefaßt. Sie zeigen eine drastische Reduzierung der wetterschachtsgebundenen Ausgasungen in den 1990er Jahren (Abb. 9.3). Diese Emissionsverminderung beruht auf einer reduzierten Steinkohlenförderung (vgl. Anhang 2.I) und auf einer gesteigerten energetischen Nutzung des untertage abgesaugten Grubengases. Dieser Trend hat den Netto-Methaneintrag in den Untersuchungsgebieten von 1020 kt in 1987 auf 522 kt in 1998 reduziert (Abb. 9.4) und hat einen geringen Beitrag von 1,6 % zur Senkung der globalen Methananstiegsrate in der Atmosphäre geleistet.

Die Methanemissionen in der Bundesrepublik Deutschland sind von 1990 bis 1998 um 17,2 % zurückgegangen. Das Absinken der Ausgasungen aus dem Steinkohlenbergbau hatte daran einen wichtigen Anteil von 43,1 %. Dieses reduzierte den nationalen Emissionsbeitrag des Braun- und Steinkohlenbergbaus von insgesamt 19,7 % in 1990 auf 13,7 % in 1998 (Abb. 9.5). Die Methanemissionen aus der Tierhaltung und der Abfallwirtschaft werden sich in Zukunft vermindern (STEIN et al. 1997). Das könnte den relativen Anteil der kohlegebundenen Methanfreisetzungen erneut ansteigen lassen. Generell werden jedoch auch zukünftig die deutschen Methanemissionen rückläufig sein.

Der aktuell beschleunigte Rückgang der Steinkohlengewinnung wird die Methanemissionen in den Untersuchungsgebieten und anderen deutschen Steinkohleregionen schneller absinken lassen als es bisher prognostiziert wurde. Doch selbst bei einer vollständigen Beendigung des Kohlebergbaus werden das Ruhrbecken und die Niederrheinische Bucht Methanquellen für die Atmosphäre bleiben, da auch stillgelegte Bergbauanlagen weiter ausgasen.

Neben den rezenten werden in dieser Arbeit auch die fossilen kohlebürtigen Methanemissionen nach dem Modell der „Fossilen Migration" ermittelt. Es zeigt sich, daß die größten Ausgasungen von mindestens 8.730 km³ Methan bereits während der Flözgasbildung vor 304 bis 298 Ma erfolgten. Nachfolgende Emissionsereignisse im Oberperm, an der Wende Unter-/Oberkreide und in der Bergbauphase von 1792 bis 1998 sind von deutlich geringerer Bedeutung (Abb. 9.7a). Die fossilen Emissionsraten sanken von durchschnittlich 0,176 bis 1,69 kt/a vor 304 bis 298 Ma auf 0,426 kt/a vor 252 bis 248 Ma und auf 0,269 kt/a vor 100 bis 90 Ma (Abb. 9.7b). Der Zeitraum von 1792 bis 1998 hingegen zeichnet sich im Ruhrbecken durch dramatisch gesteigerte Emissionsraten von im Mittel 415,5 kt/a aus, verursacht durch eine bergbauliche Mobilisierung der Migration kohlebürtiger Gase.

Ein Vergleich der freigesetzten Mengen mit dem fossilen globalen Methanhaushalt zeigt, daß in der geologischen Vergangenheit thermogenes Methan keine klimarelevante Rolle eingenommen hat. Dies liegt an den langsamen fossilen Emissionsraten und der kurzen Verweildauer eines Methanmoleküls in der Atmosphäre von durchschnittlich maximal 10 Jahren (Tab. 9.1). Die heutige Situation weicht davon ab. Weil die Emissionsraten um zwei bis drei Größenordnungen über den fossilen Werten liegen, kann sich das in der Atmosphäre geologisch kurzlebige Methan dort anreichern. Die weltweiten Methanemissionen aus dem Kohlebergbau von 25 bis 45 Tg/a (KIRCHGESSNER et al. 1993) haben einen Anteil von 0,5 bis 0,9 % am globalen Methanhaushalt. Damit erhält thermogenes Methan heute erstmals im Phanerozoikum eine klimawirksame Rolle.

11 Literaturverzeichnis

ADAM, G., LÄUGER, P. & STARK, G. (1988): Physikalische Chemie und Biophysik.- 530 S.; Berlin (Springer-Verlag, 2. Auflage).

ALBER, B.E., CLEMENTS, A.P., JABLONSKI, P.E., LATIMER, M.T. & FERRY, J.G. (1993): Enzymology of the methanogenic fermentation of acetate by *Methanosarcina thermophila*.- In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C_1 compounds., 163-170; Andover (Intercept-Verlag).

ALEKSEYEV, F.A., LEBEDEV, V.S. & KRYLOVA, T.A. (1972): Isotope composition of carbon in gaseous hydrocarbons and conditions for accumulations of natural gas. - *Internat. Geology Rev.*, **15**(3): 300-308.

ALLAN, J. & DOUGLAS, A.G. (1977): Variations in the content and distribution of n-alkanes in a series of carboniferous vitrinites and sporinites of bituminous rank. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**:1223-1230.

ALLISON, F.E. & MURPHY, R.M. (1962): Comparative rates of decomposition in soil of wood and bark particles of several hardwood species. - *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**:463-466;

ALTEBÄUMER, A.M. (1983): Geochemische Untersuchungen zur Klärung des Einflusses der Fazies sowie der primären Migration auf Menge und Zusammensetzung des organischen Materials im Flöz Katharina (Westfal A) und in den hangenden Schiefertonen (Westfal B) im Ruhrgebiet. - 305 S.; Dissertation (RWTH Aachen).

ANDER, P. & ERIKSSON, K. (1976): The importance of phenol oxidase activity in lignin degradation by the white -rot fungus Sporotrichum pulverulentum. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **109**:1-8.

APPS, J.A. & KAMP, P.C.V.D. (1993): Energy gases of abiogenic origin in the Earth's crust. - In: The future of energy gases. U.S. *Geological Survey Professional Paper*, **1570**: 81-132.

ARNOLD, H. (1964): Fazies und Mächtigkeit der Kreidestufen im Münsterländer Oberkreidegebiet. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 7:599-610; Krefeld.

ARNOLD, H., BODE, H. & WORTMANN, H. (1960): Erläuterungen zur Geologischen Übersichtskarte 1:100.000 Blatt C4310 Münster. - 64 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

ASTON, F.W. (1919): Mass Spectra and Isotopes. - 156 S.; New York (Longmans, Green & Co.).

ATKINS, P.W. (1996): Physikalische Chemie.- 1106 S.; Weinheim (VCH-Verlag, 2.Aufl.).

BABINECZ, W. (1962): Das Inkohlungsbild des Aachener Steinkohlengebirges, dargestellt im Niveau des Flözes Großlangenberg. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **3**(2): 679-686; Krefeld.

BAERTSCHI, P. (1976): Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, **31**: 341-344.

BALKE, K.D. (1973): Geothermische und hydrogeologische Untersuchungen in der südlichen Niederrheinischen Bucht. - *Geol. Jb.*, **C5**: 5-61.

BAKER-BLOCKER, A., DONAHUE, T.M. & MANCY, K.H. (1977): Methane flux from wetlands areas. - *Tellus*, **293**: 245-250.

BALABANE, M., GALIMOV, E., HERMANN, M. & LETOLLE, R. (1987): Hydrogen and carbon isotope fractionation during experimental production of bacterial methane. - *Org. Geochem.*, **11**: 115-119.

BARBER, L.E. & ENSIGN, J.C. (1978): Methane formation and release in a small Wisconsin Lake. - *Geomicrobiol. J.*, **1**: 341-353.

BARKER, J.F. & FRITZ, P. (1981): Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation.- *Nature*, **293**: 289-291.

BARTELL, L.S. & ROSKOS, R.R. (1966): Isotope effects on molar volume and surface tension: Simple theoretical model and experimental data for hydrocarbons. - *The Journal of Chemical Physics*, **44**(2): 457-463.

BARTLETT, K.B. & HARRISS, R.C. (1993): Review and assessment of methane emissions from wetlands. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 261-320.

BASIC, A. & VUKIC, M. (1989): Dependance of methane contents in brown coal and lignite seams on depth of occurrence and natural conditions. - 23rd International Conference of safety in mines research institutes, 11.-15.09.1989, 282-289; Washington.

BASSHAM, J.A. (1971): Photosynthetic carbon metabolism. - *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **68**: 2877-2882.

BATTINO, R. (1984): The solubility of methane in water between 298 and 627 K at a total pressure between 0.5 and 200 MPa. - In: YOUNG, C.L. & CLEVER, H.L. [Hrsg.]: Solubility Data Series, **27/28**: 24-44; Oxford (Pergamon Press).

BECK, L.L., PICCOT, S.D. & KIRCHGESSNER, D.A. (1993): Industrial Sources. - In: KHALIL, M.A.K. [Hrsg.]: Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change, 399-431; Berlin (Springer).

BÉDARD, C. & KNOWLES, R. (1989): Physiology, biochemistry, and specific inhibitors of CH_4, NH_4^+, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. - *Microbiology Review*, **53**: 68-84.

BÉHAR, F. & VANDENBROUCKE, M. (1987): Chemical modelling of kerogens.- *Org. Geochem.*, **11**(1): 15-24; London.

BÉHAR, F., VANDENBROUCKE, M., TEERMANN, S.C., HATCHER, P.G., LEBLOND, C. & LERAT, O. (1995): Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen. - *Chem. Geol.*, **126**: 247-260; Amsterdam.

BEKKI, S., LAW, K.S. & PYLE, J.A. (1994): Effect of ozone depletion on atmospheric CH_4 and CO. - *Nature*, **371**: 595-597.

BENDER, M.M. (1968): Mass spectrometric studies of carbon-13 variations in corn and other grasses. - *Radiocarbon*, **10**: 468-472.

BENDER, M.M. (1971): Variations in the $^{12}C/^{13}C$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. - *Phytochemistry*, **10**: 1239-1244.

BENNER, L.H., EDELHOFF, J. & MANTHEY, S. (1998): Erste Grundlagen zur Studie "Modellierung und Analyse von Mehrphasenprozessen zur Simulation von Methanausgasung im Untergrund". - 54 S.; Essen (Deutsche Montantechnologie, DMT).

BERGMANN, A. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen anoxischer Redoxprozesse in tiefen Porengrundwasserleitern der Niederrheinischen Bucht - im Umfeld des Tagebaus Garzweiler I. - *Bochumer Geologische und Geotechnische Arbeiten*, **51**: 167 S. (Dissertation Ruhr-Universität Bochum).

BERKOWITZ, N. (1979): An introduction to coal technology. - 230 S.; New York (Academic Press).

BERNARD, B.B. (1978): Light hydrocarbons in marine sediments. - 144 S. (Dissertation Texas A&M University).

BERNER, U. (1989): Entwicklung und Anwendung empirischer Modelle für die Kohlenstoffisotopen-variationen in Mischungen thermogener Erdgase. - 160 S. (Dissertation TU Clausthal-Zellerfeld).

BERNER, U. & FABER, E. (1988): Maturity related mixing model for methane, ethane and propane, based on carbon isotopes. - *Org. Geochem.*, **13**(1-3): 67-72.

BERNER, U. & FABER, E. (1997): Carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter. - *Geol. Jb.*, **D103**: 129-145.

BERTARD, C., BRUYET, B. & GUNTHER, J. (1970): Determination of desorbable gas concentration of coal (direct method). - *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*, **7**: 43-65.

BERTHELSEN, A. (1992): Mobile Europe. - In: BLUNDELL, D., FREEMAN, R. & MÜLLER, S. [Hrsg.]: A continent revealed - The European Geotraverse, 11-32; Cambridge (University Press).

BERTRAM, H.-G. & SCHLESER, G.H. (1985): Die Temperaturabhängigkeit der Bodenatmungsrate am Beispiel eines Pseudogleys unter Wald. - *Landwirtschaftliche Forschung*, **38**(1-2): 21-27.

BEYER, H. & WALTER, W. (1988): Lehrbuch der Organischen Chemie. - 1016 S.; Stuttgart (Hirzel-Verlag, 21. Aufl.).

BEYER, W. (1964): Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesen und Sanden aus der Kornverteilungskurve. - *WWT*, **14**(6): 165-168.

BIGELEISEN, J. & MAYER, M.G. (1947): Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. - *The Journal of Chemical Physics*, **15**(5): 261-267.

BIGELEISEN, J. & WOLFSBERG, M. (1958): Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics. - *Adv. Chem. Phys.*, **1**:15-76.

BINGEMER, H.G. & CRUTZEN, P.J. (1987): The production of methane from solid wastes. - *J. Geophys. Res.*, **92**(D2): 2181-2187.

BIRD, R.B., STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N. (1960): Transport Phenomena. - 780 S.; Madison (John Wiley & Sons).

BLAIR, N.E., BOEHME, S.E. & CARTER, W.D. (1993): The carbon isotope biogeochemistry of methane production in anoxic sediments: 1. Field observations. - In: OREMLAND, R.S. [Hrsg.]: Biogeochemistry of global change, 574-593; New York (Chapman & Hall).

BLAKE, D.R. & ROWLAND, S. (1988): Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. - *Science*, **239**: 1129-1131.

BLAKE, G.R. & PAGE, J.B. (1948): Direct measurement of gaseous diffusion in soils. - *Soil Sci. Am. Proc.*, **13**: 37-42.

BLAUT, M., DEPPENMEIER, U., KAMLAGE, B., WESTENBERG, D., BECHER, B., MÜLLER, V. & GOTTSCHALK, G. (1993): Mechanisms of energy conservation in methanogenic bacteria.- In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C_1 compounds., 171-180; Andover (Intercept-Verlag).

BORLAND, A.M. (1996): A model for the partitioning of photosynthetically fixed carbon during the C3-CAM transition in *Sedum teliphium*. - *New Phytologist*, **134**: 433-444.

BORN, M., DÖRR, H. & LEVIN, I. (1990): Methane consumption in aerated soils of the temperate zone. - *Tellus*, **42B**(1): 2-8.

BOSTICK, N.H. (1971): Thermal alteration of clastic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks. - *Geoscience & Man*, **3**: 83-93.

BOSUM, W. (1965): Interpretation magnetischer Anomalien durch dreidimensionale Modellkörper zur Klärung geologischer Probleme. - *Geol. Jb.*, **83**: 667-680; Hannover.

BOTT, M. & THAUER, R.K. (1989): Proton translocation coupled to the oxidation of carbon monoxide to CO_2 and H_2 in *Methanosarcina barkeri*. - *Eur. J. Biochem.*, **179**: 496-472.

BOTTINGA, Y. (1969): Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 49-64.

BOUCKAERT, J. & HERBST, G. (1960): Zur Gliederung des Namurs im Aachener Gebiet. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **3**(1): 369-384; Krefeld.

BOUDOU, J.P. & ESPITALIÉ, J. (1995): Molecular nitrogen from coal pyrolysis: Kinetic modelling. - *Chem. Geol.*, **126**: 319-333.

BOUDOU, J.P., PELET, R. & LETOLLE, R. (1984): A model of the diagenetic evolution of coaly sedimentary organic matter. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**: 1357-1362.

BOYER, C.M., KELAFANT, J.R., KUUSKRAA, V.A. & MANGER, K.C. (1990): Methane emissions from coal mining: Issues and opportunities for reduction. - 90 S.; U.S. Environmental Protection Agency.

BP AMOCO (1999): Statistical Review of World Energy 1999.
- Internet-Adresse: *http://www.bpamoco.com/worldenergy*, 43 Seiten.

BRAND, W.A. (1995): Precon: A fully automated interface for the pre-GC concentration of trace gases in air for isotopic analysis. - *Isotopes Environ. Health Studies*, **31**: 277-284.

BRAND, W.A. (1996): High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry.- *J. Mass Spectrometry*, **31**: 225-235.

BRAUN, F.J. & QUITZOW, H.W. (1961): Die erdgeschichtliche Entwicklung der niederrheinischen Landschaft. - *Niederrhein. Jb.*, **5**: 11-21; Krefeld.

BROWN, L.R., STRAWINSKI, R.J. & MCCLENSKY, C.S. (1964): The isolation and characterization of *Methanomonas methanooxidans* (Brown and Strawinski). - *Canad. J. Microbiol.*, **10**: 791-799.

BRUNNACKER, K. (1978a): Neuere Ergebnisse über das Quartär am Mittel- und Niederrhein. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **28**: 111-122; Krefeld (Geologisches Landesamt).

BRUNNACKER, K. (1978b): Der Niederrhein im Holozän. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **28**: 399-440; Krefeld (Geologisches Landesamt).

BUBIER, J.L., MOORE, T.R. & JUGGINS, S. (1995): Predicting methane emission from bryophyte distribution in northern canadian peatlands. - *Ecology*, **76**(3): 677-693.

BUCH, A. (1979): Kohle - Grundstoff der Energie. - 228 S.; München (Pfriemer-Verlag).

BUCHARDT, B. (1978): Oxygen isotope palaeotemperatures from the Tertiary period in the North Sea area. - *Nature*, **275**(5676): 121-123.

BUCHMANN, N., BROOKS, R.J., FLANAGAN, L.B. & EHLERINGER, J.R. (1998): Carbon isotope discrimination of terrestrial ecosystems. - In: GRIFFITHS, H. [Hrsg.]: Stable Isotopes. Integration of biological, ecological and geochemical processes, 203-222; Oxford (BIOS Scientific Publishers).

BÜKER, C. (1996): Absenkungs-, Erosions- und Wärmeflußgeschichte des Ruhr-Beckens und des nordöstlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirges. - JÜL-Bericht **3319**: 212 S. (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

BÜKER, C., CARPITELLA, F., LITTKE, R. & WELTE, D.H. (1994): Burial and thermal history of Carboniferous sediments in well Floverich 2E-1 (Aachen-Erkelenz coal district: Germany). - *Zbl. Geol. Paläont.* Teil I, **11/12**: 1261-1273; Stuttgart.

BÜKER, C., LITTKE, R. & WELTE, D.H. (1995): 2D-modelling of the thermal evolution of Carboniferous and Devonian sedimentary rocks of the eastern Ruhr basin and northern Rhenish Massif, Germany. - *Z. dt. geol. Ges.*, **146**: 321-339.

BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1994): Umweltpolitik - Klimaschutz in Deutschland. Erster Bericht der Regierung der Bundesrepublik Deutschland nach dem Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen.- 209 S.; Bonn.

BUNDESUMWELTMINISTERIUM (1997): Umweltpolitik - Klimaschutz in Deutschland. Zweiter Bericht der Regierung der Bundesrepublik Deutschland nach dem Rahmenübereinkommen der Vereinten Nationen über Klimaänderungen.- 324 S.; Bonn.

BUNTEBARTH, G., KOPPE, I. & TEICHMÜLLER, M. (1982a): Paleogeothermics in the Ruhr Basin.- In: CERMAK, V. & HAENEL, R. [Hrsg.]: Geothermics and geothermal energy, 45-53; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

BUNTEBARTH, G., MICHEL, W. & TEICHMÜLLER, R. (1982b): Das permokarbonische Intrusiv von Krefeld und seine Einwirkung auf die Karbon-Kohlen am linken Niederrhein. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **30**: 31-45; Krefeld.

BURKE, R.A. (1993): Possible influence of hydrogen concentration on microbial methane stable hydrogen isotopic composition. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 55-67.

BURKE, R.A., MARTENS, C.S. & SACKETT, W.M. (1988): Seasonal variations of D/H and $^{13}C/^{12}C$ ratios of microbial methane in surface sediments. - *Nature*, **332**: 829-831.

CAEMMERER, S.V. & EVANS, J.R. (1991): Determination of the average partial pressure of CO_2 in chloroplasts from leaves of several C3 plants. - *Aust. J. Plant Physiol.*, **18**:287-30.

CAPPENBERG, T.E. (1975): Relationships between sulfate-reducing and methane-producing bacteria. - *Plant and Soil*, **43**: 125-139.

CARPENTIER, B., UNGERER, P., KOWALEWSKI, I., MAGNIER, C., COURCY, J.P. & HUC, A.Y. (1996): Molecular and isotopic fractionation of light hydrocarbons between oil and gas phases. - *Org. Geochem.*, **24**(12): 1115-1139.

CHAPPELLAZ, J. (1994): Polar ice bibbles as recorders of past greenhouse gas concentrations. - *Analusis Magazine*, **22**(7): 25-28.

CHAPPELLAZ, J., BARNOLA, J.M., RAYNAUD, D., KOROTKEVICH, Y.S. & LORIUS, C. (1990): Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. - *Nature*, **345**: 127-131.

CHESHIRE, M.V., MUNDIE, C.M. & SHEPHERD, H. (1969): Transformation of ^{14}C glucose and starch in soil. - *Soil Biol. Biochem.*, **1**: 117-130.

CHODOT, W. (1961): Ergebnisse wissenschaftlicher Untersuchungen der Ursachen und des Mechanismus plötzlicher Kohlen- und Gasausbrüche. - *Freiberger Forschungshefte*, Reihe A, **183**: 82-122.

CHRISTELLER, J.T., LAING, W.A. & TROUGHTON, J.H. (1976): Isotope discrimination by ribulose-1,5-biphosphate carboxylase. No effect of temperature or HCO_3^- concentration. - *Plant Physiol.*, **57**: 580-582.

CHRISTENSEN, T.R., JONASSON, S., CALLAGHAN, T.V. & HAVSTROM, M. (1995): Spatial variation in high-latitude methane flux along a transsect across Siberian and European tundra environments. - *J. Geophys. Res.*, **100**(D10): 21035-21045.

CHUNG, H.M., GORMLY, J.R. & SQUIRES, R.M. (1988): Origin of gaseous hydrocarbons in subsurface environments: theoretical considerations of carbon isotope distribution. - *Chem. Geol.*, **71**: 97-103.

CICERONE, R.J. & OREMLAND, R.S. (1988): Biogeochemical aspects of atmospheric methane. - *Global Biogeochemical Cycles*, **2**(4): 299-327.

CLAYTON, J.L., OREMLAND, R.S., LEVENTHAL, J.S., DUDLEY, D.R., PASHIN, J.C., MOSHER, B. & CZEPIEL, P. (1993): Atmospheric methane flux from coals - preliminary investigation of coal mines and geologic structures in the Black Warrior Basin, Alabama. - In: HOWELL, D.G. [Hrsg.]: The future of energy gases, **1570**: 471-492; (U. S. Geological Survey).

CLAYTON, R.N., GOLDSMITH, J.R., KAREL, K.J., MAYEDA, T.K. & NEWTON, R.C. (1975): Limits on the effect of pressure on isotopic fractionation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**: 1197-1201.

CLEMENT, R.J., VERMA, S.B. & VERRY, E.S. (1995): Relating chamber measurements to eddy correlation measurements of methane flux. - *J. Geophys. Res.*, **100**(D10): 21047-21056.

COCO, L.T. & JOHNSON, A.E. (1981): A correlation of published data on the solubility of methane in H_2O-NaCl-solutions. - Proceedings of the 5th US Gulf Coast conference., 03.-06.03.1981, 215-220; Baton rouge.

COLEMAN, D.D., LIU, C.L. & RILEY, K.M. (1988): Microbial methane in the shallow paleozoic sediments and glacial deposits of Illinois, U.S.A. - Chem. Geol., **71**: 23-40.

COLEMAN, D.D., RISATTI, J.B. & SCHOELL, M. (1981): Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidizing bacteria. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**: 1033-1037.

COLOMBO, U., GAZARRINI, F., SIRONI, G., GONFIANTINI, R. & TONGIORGI, E. (1965): Carbon isotope composition of individual hydrocarbons from Italian natural gases. - *Nature*, **205**(4978): 1303-1304.

COLOMBO, U., GAZARRINI, F., GONFLANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1966): Measurements of C13/C12 isotope ratios on Italian natural gases and their geochemical interpretation. - *Org. Geochem.*, **1**: 279-292.

COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1968): Das Verhältnis der stabilen Kohlenstoff-Isotope von Steinkohlen und kohlenbürtigem Methan in Nordwestdeutschland. - *Z. angew. Geol.*, **14**(5): 257-265.

COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R., TONGIORGI, E. & CAFLISCH, L. (1968): Carbon isotoopic study of hydrocarbons in Italian natural gases. - *Org. Geochem.*, **1**:499-516.

COLOMBO, U., GAZARRINI, F., GONFLANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1970): Carbon isotope study on methane from German coal deposits. - *Org. Geochem.*, **2**: 1-26.

COMITA, P.B. & GAGOSIAN, R.B. (1983): Membrane lipid from deep-sea hydrothermal vent methanogen: a new macrocyclic glycerol diether. - *Science*, **222**: 1329-1331.

CONEN, F. & SMITH, K.A. (1998): A re-examination of closed flux chamber methods for the measurement of trace gas emissions from soils to the atmosphere. - *European Journal of Soil Science*, **49**: 701-707.

CONRAD, R. (1989): Control of methane production in terrestrial ecosystems. - In: ANDREAE, M.O. & SCHIMEL, D.S. [Hrsg.]: Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere, 39-58; Chichester (John Wiley & Sons).

CONRAD, R. (1993): Mechanisms controlling methane emission from wetland rice fields. - In: OREMLAND, R.S. [Hrsg.]: Biogeochemistry of global change, 317-335; New York (Chapmann & Hall).

CONZE, R. (1984): Sedimentologische Typisierung der feinklastischen Gesteine des Ruhrkarbons. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **32**: 187-230.

CRAIG, H. (1953): The geochemistry of stable carbon isotopes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**: 53-92.

CRAIG, H. (1954): Carbon-13 variations in *Sequoia* rings and the atmosphere. - *Science*, **119**: 141-143.

CRAIG, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12**: 133-149.

CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. - *Science*, **133**: 1702-1703.

CRAMER, B. (1997): Methan im nördlichen Westsibirischen Becken. - Bildung , Lagerstättendynamik und Austausch mit der Atmosphäre. - JÜL-Bericht **3412**: 187 S. (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

CRAMER, B., KROOSS, B.M. & LITTKE, R. (1998): Modelling isotope fractionation during primary cracking of natural gas: a reaction kinetic approach. - *Chem. Geol.*, **149**: 235-250.

CRAMER, B., POELCHAU, H.S., GERLING, P., LOPATIN, N.V. & LITTKE, R. (1999): Methane released from groundwater - the source of natural gas accumulations in northern West Sibiria. - *Marine and Petroleum Geology*, **16**: 225-244.

CRANK, J. (1975): The Mathematics of Diffusion. - 414 S.; Oxford (Clarendon Press, 2. Auflage).

CRAWFORD, D.L., CRAWFORD, R.L. & POMETTO, A.L. (1977): Preparation of specifically labeled ^{14}C-(lignin)- and ^{14}C-(cellulose)-lignocelluloses and their decomposition by the microflora of soil. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **33**: 1247-1251.

CREEDY, D.P. (1991): An introduction to geological aspects of methane occurrence and control in British deep coal mines. - *Quarterly Journal of Engineering Geology*, **24**: 209-220.

CRILL, P.M. (1991): Seasonal patterns of methane uptake and carbon dioxide release by a temperate woodland soil. - *Global Biogeochemical Cycles*, **4**(4): 319-334.

CRILL, P.M., BARTLETT, K.B., HARRISS, R.C., GORHAM, E., VERRY, E.S., SEBACHER, D.I., MADZAR, L. & SANNER, W. (1988): Methane flux from Minnesota peatlands. - *Global Biogeochemical Cycles*, **2**(4): 371-384.

CRILL, P.M., HARRISS, R.C. & BARTLETT, K.B. (1991): Methane fluxes from terrestrial wetland environments. - In: ROGERS, J.E. & WHITMAN, W.B. [Hrsg.]: Microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrogen oxides, and halomethanes., 91-109; Washington (American Society for Microbiology).

CRILL, P., BARTLETT, K. & ROULET, N. (1992): Methane flux from boreal peatlands. - *Suo*, **43**(4-5): 173-182.

CRUTZEN, P.J. (1991): Methane's sinks and sources. - *Nature*, **350**: 380-381.

CULBERSON, O.L., HORN, A.B. & MCKETTA, J.J. (1950): The solubility of methane in water between 277 and 573 K at pressures between 1.1 and 13.2 MPa. - *J. Petrol. Tech.*, **2**: 1-6.

CULBERSON, O.L. & MCKETTA, J.J. (1951): Phase equilibria in hydrocarbon-water systems. II. The solubility of methane in water at pressures to 10,000 PSI. - *Petrol. Transact. AIME*, **192**: 223-226.

CUNNINGHAM, R.E. & WILLIAMS, R.J.J. (1980): Diffusion in gases and porous media. - 275 S.; La Plata (Plenum Press).

DAHM-ARENS, H. (1995): Boden und Bodennutzung. - In: *GLA* [Hrsg.]: Geologie im Münsterland, 106-117; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DAI, J.X., SONG, Y., DAI, C.S. & WANG, D.R. (1996): Geochemistry and accumulation of carbon dioxide gases in China. - *AAPG Bull.*, **80**(10): 1615-1626.

DANIELS, L., FULTON, G., SPENCER, R.W. & ORME-JOHNSON, W.H. (1980): Origin of hydrogen in methane produced by Methanobacterium thermoautotrophicum. - *J. Bacteriology*, **141**: 694-698.

DAVIDSON, J.A., CANTRELL, C.A., TYLER, S.C., SHETTER, R.E., CICERONE, R.J. & CALVERT, J.G. (1987): Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH_4 with OH. - *J. Geophys. Res.*, **92**: 2195-2199.

DAVIS, J.B., COTY, V.F. & STANLEY, J.P. (1964): Atmospheric nitrogen fixation by methane-oxidizing bacteria. - *J. Bacteriol.*, **88**: 468-472.

DAVIS, J.B. & SQUIRES, R.M. (1954): Detection of microbially produced gaseous hydrocarbons other than methane. - *Science*, **119**: 381-382.

DE ANGELIS, M.A., LILLEY, M.D., OLSON, E.J. & BAROSS, J.A. (1993): Methane oxidation in deep-sea hydrothermal plumes of the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. - *Deep-Sea Research* I, **40**(6): 1169-1186.

DEBELAK, K.A. & SCHRODT, J.T. (1979): Comparison of pore structure in Kentucky coals by mercury penetration and carbon dioxide adsorption. - *Fuel*, **58**: 732-736.

DEINES, P. (1980): The isotopic composition of reduced organic carbon. - In: FRITZ, P. & FONTES, J.C. [Hrsg.]: Handbook of environmental isotope geochemistry, 1: The terrestrial environment, **A**: 329-406; Amsterdam (Elsevier).

DEINES, P. & GOLD, D.P. (1969): The change in carbon and oxygen isotopic composition during contact metamorphism of Trenton limestone by the Mount Royal pluton. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 1709-1733.

DENIRO, M.J. & EPSTEIN, S. (1977): Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis. - *Science*, **197**: 261-263.

DIAMOND, W.P. & LEVINE, J.R. (1981): Direct method determination of the gas content of coal: Procedures and results. - 27 S.; Pittsburgh (Bureau of Mines).

DICKENS, G.R., O'NEIL, J.R., REA, D.K. & OWEN, R.M. (1995): Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. - *Paleoceanography*, **10**(6): 965-971.

DICKENS, G.R., CASTILLO, M.M. & WALKER, J.C.G. (1997): A blast of gas in the latest Paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. - *Geology*, **25**(3): 259-262.

DIECKMANN, V. (1999): Zur Vorhersage der Erdöl- und Erdgaszusammensetzungen durch die Integration von Labor- und Fallstudien. - JÜL-Bericht **3648**: 285 S.; (Dissertation RWTH Aachen).

DIECKMANN, V., SCHENK, H.J., HORSFIELD, B. & WELTE, D.H. (1998): Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian Shales. - *Fuel*, **77**(1/2): 23-31.

DIN 18121 (1976): Wassergehalt. Bestimmung durch Ofentrocknung.- 2 S.; Berlin (Beuth Verlag).

DIN 18123 (1983): Bestimmung der Korngrößenverteilung.- 12 S.; Berlin (Beuth Verlag,

DIN 18124 (1989): Bestimmung der Korndichte. Kapillarpyknometer - Weithalspyknometer.- 5 S.; Berlin (Beuth Verlag,

DIN 52102 (1988): Bestimmung von Dichte, Trockenrohdichte, Dichtigkeitsgrad und Gesamtporosität.- 10 S.; Berlin (Beuth Verlag,

DISE, N.B. (1993): Methane emission from Minnesota peatlands: Spatial and seasonal variability. - *Global Biogeochemical Cycles*, **7**(1): 123-142.

DLUGOKENCKY, E.J., MASAIRE, K.A., LANG, P.M., TANS, P.P., STEELE, L.P. & NISBET, E.G. (1994): A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992. - *Geophysical Research Letters*, **21**(1): 45-48.

DLUGOKENCKY, E.J., MASARIE, K.A., LANG, P.M. & TANS, P.P. (1998): Continuing decline in the growth rate of the atmospheric burden. - *Nature*, **393**: 447-450.

DÖRR, H., KATRUFF, L. & LEVIN, I. (1993): Soil texture parameterization of the methane uptake in aerated soils. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 697-713.

DREIER, K.B. (1966): Über die Adsorption von Methan an Steinkohlen. - *Brennstoff-Chemie*, **47**(9): 275-280.

DRIESEN, B., KOCH, M., MICHEL, G., STEHN, O. & WREDE, V. (1990): Erläuterungen zu Blatt C 4310 Münster. - In: *GLA* [Hrsg.]: Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:100.000, 64; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DROZDZEWSKI, G. (1982): Horizontale Verschiebungen an Quer- und Diagonalstörungen im Ruhrrevier. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **30**: 47-60; Krefeld.

DROZDZEWSKI, G. (1992): Zur Faziesentwicklung im Oberkarbon des Ruhrbeckens, abgeleitet aus Mächtigkeitskarten und lithostratigraphischen Gesamtprofilen. - *Z. angew. Geol.*, **38**(1): 41-48.

DROZDZEWSKI, G. (1993): The Ruhr coal basin (Germany): structural evolution of an autochthonous foreland basin. - *Int. J. Coal Geol.*, **23**: 231-250.

DROZDZEWSKI, G. (1995): Die Alpen entstehen - was geschieht im Münsterland?- In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie im Münsterland., 63-65; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DROZDZEWSKI, G., BORNEMANN, O., KUNZ, E. & WREDE, V. (1980): Beiträge zur Tiefentektonik des Ruhrkarbons. - 192 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DROZDZEWSKI, G., JANSEN, F., KUNZ, E., PIEPER, B., RABITZ, A., STEHN, O. & WREDE, V. (1982): Geologische Karte des Ruhrkarbons 1 : 100.000, dargestellt an der Karbonoberfläche.- 1 Karte; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DROZDZEWSKI, G., KLOSTERMANN, J., RIBBERT, H.H., WREDE, V. & ZELLER, M. (1998): Sedimentation und Tektonik im Paläozoikum und Postpaläozoikum der Niederrheinischen Bucht. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **37**: 573-583; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DROZDZEWSKI, G. & WREDE, V. (1994): Faltung und Bruchtektonik - Analyse der Tektonik im Subvariszikum. - In: DRODZDZEWSKI, G., JUCH, D., LOMMERZHEIM, A.J., ROOS, W.F., WOLFF, M. & WREDE, V. [Hrsg.]: Das Subvariszikum Nordwestdeutschlands, **38**: 7-188; Krefeld (Geologisches Landesamt).

DRYKACZ, G.R., BLOOMQUIST, C.A.A. & RUSCIC, L. (1984): High-resolution density variations in coal macerals. - *Fuel*, **63**: 1367-1373.

DUFFY, J.R., SMITH, N.O. & NAGY, B. (1961): Solubility of natural gases in aqueous salt solutions. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**: 23-31.

DURST, H. (1985): Interpretation of a Reflectionseismic Profile across the North-eastern Stavelot-Venn Massif and its Northern Foreland. - *N. Jb. Geol. Paläont.*, **171**: 441-446; Stuttgart.

DUXBURY, J.M. & TATE, R.L. (1981): The effect of soil depth and crop cover on enzymatic activities in Pahokee muck. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**: 322-328.

DWORKIN, M. & FOSTER, J.W. (1956): Studies on *Pseudomonas methanica* (Söhngen) nov. comb. - *J. Bacteriol.*, **72**: 649-659.

EHHALT, D.H. (1985): Methane in the global atmosphere. - *Environment*, **27**(10): 6-12, 30-33.

EHHALT, D.H. & SCHMIDT, U. (1978): Sources and sinks of atmospheric methane. - *Pure and applied geophysics*, **116**: 452-464.

EHRLICH, G.G., GOERLITZ, D.G., GODSY, E.M. & HUNT, M.F. (1982): Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria: St. Louis Park, Minnesota. - *Groundwater*, **20**: 703-710.

EICKELBERG, U. (1988): Zur Inkohlung und Flözentwicklung im nordöstlichen Ruhrkarbon. - *Münster. Forsch. Geol. Paläon.*, **73**: 153 S.; Münster.

EICKER, H. (1987): Verlauf und Beherrschung der Ausgasung abgeworfener Grubengebäude. - *Glückauf-Forschungshefte*, **48**(6): 324-328; Essen.

EICKER, H. & HEßBRÜGGE, F.W. (1984): Beherrschung von Gasaustritten über Tage aus stillgelegten Gruben. - *Glückauf*, **120**(23): 1553-1558; Essen.

ENGELHARDT, J. & SCHLÖSSER, N. (1992): Ansatzpunkte und Potentiale zur Minderung des Treibhauseffektes aus Sicht der fossilen Energieträger. Kapitel V: Braunkohle. - DGMK-Projekt **448-2**: 35 S.; Hamburg.

ENGELHARDT, W.V. (1960): Der Porenraum der Sedimente. - 207 S.; Berlin (Springer-Verlag).

ESPITALIÉ, J. (1986): Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. - In: BURRUS, J. [Hrsg.]: Thermal modelling in sedimentary basins, 475-496; Paris.

ESPITALIE, J., DEROO, G. & MARQUIS, F. (1985): La pyrolyse rock-eval et ses applications. - *Rev. Inst. Franc. Petr.*, **40**(6): 755-784.

ESPITALIE, J., LAPORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J. & BOUTEFEU, A. (1977): Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution. - *Rev. Inst. Franc. Petr.*, **32**: 23-43.

FABER, E. (1987): Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. - *Erdöl-Erdgas-Kohle*, **103**(5): 210-218.

FABER, E., STAHL, W.J. & WHITICAR, M.J. (1993): Carbon and hydrogen isotope variations in marine sediment gases. - In: ITTEKKOT, V., KEMPE, S., MICHAELIS, W. & SPITZY, A. [Hrsg.]: Facets of modern biogeochemistry, 205-213; Berlin (Springer-Verlag).

FARQUHAR, G.D., O'LEARY, M.H. & BERRY, J.A. (1982): On the relationship between carbon isotope discrimination and the intercellular carbon dioxide concentration in leaves. - *Aust. J. Plant. Physiology*, **9**: 121-137.

FAURE, G. (1986): Principles of isotope geology. - 589 S.; New York (John Wiley & Sons).

FERRARA, G.C., FERRARA, G. & GONFIANTINI, R. (1963): Carbon isotopic composition of carbon dioxide and methane from steam jets of Tuscany. - Nuclear Geology of Geothermal Areas, 09.-13.09.1963, 275-282; Spoleto (Italien).

FICK, A. (1855): On diffusion. - *Phil. Mag.*, **10**: 30-32.

FIEBIG, H. (1954): Der neue Richtschichtenschnitt für die Wittener (Eßkohlen-) Schichten im niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet. - *Glückauf*, **90**(9/10): 260-270.

FIEBIG, H. (1957): Der neue Richtschichtenschnitt für die Bochumer (Fettkohlen-) Schichten im niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet. - *Glückauf*, **93**(15/16): 446-453.

FIEBIG, H. (1960): Der neue Richtschichtenschnitt für die Essener (Gaskohlen-) Schichten im niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet. - *Glückauf*, **96**(1): 30-42.

FIEBIG, H. (1961): Der neue Richtschichtenschnitt für die Horster (Gasflammkohlen-) Schichten im niederrheinisch-westfälischen Steinkohlengebiet. - *Glückauf*, **97**(8): 429-441.

FIEBIG, H. (1970): Das tiefe Oberkarbon (Namur) im Raum Haßlinghausen (Neuaufschlüsse der Bundesautobahn A77). - *Bochumer geograph. Arb.*, **7**: 23-31; Herne.

FIEBIG, H. (1971): Entwicklung der Schichtenmächtigkeiten. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **19**: 35-40; Krefeld.

FIEBIG, H. & GROSCURTH, J. (1984): Das Westfal C im nördlichen Ruhrgebiet. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **32**: 27-267; Krefeld.

FIGGE, K. (1964): Das Karbon am Nordwestrand des Harzes. - *Geol. Jb.*, **81**: 771-808; Hannover.

FINKE, W. (1995): Ur- und Frühgeschichte. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie im Münsterland., 96-105; Krefeld.

FISCHER, R. & THAUER, R.K. (1990): Ferredoxin-dependent methane formation from acetate in cell extracts of *Methanosarcina barkeri* (strain MS). - *FEBS Lett.*, **269**: 368-372.

FITZNER, G. (1988): Die Ergebnisse der Grubengasabsaugung im deutschen Steinkohlenbergbau in den Jahren 1986/87. - *Glückauf*, **124**(19): 1060-1062.

FITZNER, G. (1989): Das Absaugen von Methan im deutschen Steinkohlebergbau in den Jahren 1987/88. - *Glückauf*, **125**(19/20): 1236-1240.

FITZNER, G. (1990): Ergebnisse der Methanabsaugung im deutschen Steinkohlebergbau in den Jahren 1988/89. - *Glückauf*, **126**(17/18): 848-851.

FITZNER, G. (1992): Methanabsaugung und -verwertung im deutschen Steinkohlebergbau in den Jahren 1989/1990. - *Glückauf*, **128**(2): 129-131.

FITZNER, G. (1992): Methanabsaugung und -Verwertung im deutschen Steinkohlebergbau in den Jahren 1990/91. - *Glückauf*, **128**(12): 936-938.

FLESSA, H., DÖRSCH, P. & BEESE, F. (1995): Seasonal variation of N_2O and CH_4 fluxes in differently managed arable soils in southern Germany. - *J. Geophys. Res.*, **100**(D11): 23115-23124.

FOGEL, R. & CROMACK, K. (1977): Effect of habitat and substrate quality on Douglas fir litter decomposition in western Oregon. - *Can. J. Bot.*, **55**: 1632-1640.

FOSTER, J.W. (1962): Hydrocarbons as substrates for microorganisms. - The second A. J. Kluyver Memorial Lecture, 25.05.1962, 241-274; Delft (Netherlands Society of Microbiology).

FOSTER, J.W. & DAVIS, R.H. (1966): A methane-dependent coccus, with notes on classification and nomenclature of obligate, methane-utilizing bacteria. - *J. Bacteriol.*, **91**: 1924-1931.

FRASER, P.J., KHALIL, M.A.K., RASMUSSEN, R.A. & CRAWFORD, A.J. (1981): Trends of atmospheric methane in the southern hemisphere. - *Geophysical Research Letters*, **8**(10): 1063-1066.

FRISCH, W. & LOESCHKE, J. (1993): Plattentektonik. - 243 S.; Darmstadt (Wissenschaftliche Buchgesellschaft).

FÜCHTBAUER, H. (1962): Fazies, Porosität und Gasinhalt der Karbonatgesteine des norddeutschen Zechsteins. - *Z. dt. geol. Ges.*, 114: 484-530.

FUEX, A.N. (1980): Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. - *Org. Geochem.*, **12**: 725-732.

FUEX, A.N. & BAKER, D.R. (1973): Stable carbon isotopes in selected granitic, mafic and ultramafic rocks. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 2509-2521.

GALIMOV, E.M. (1966): Carbon isotopes in soil CO_2. - *Geochem. Int.*, **3**: 889-897.

GALIMOV, E.M. (1967): C13 enrichment of methane during passage through rocks. - *Geochem. Internat.*, **4**: 1180-1181.

GALIMOV, E.M. (1988): Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks. – Chem. Geol., **71**: 77-95.

GAMES, L.M. & HAYES, J.M. (1976): On the mechanisms of CO_2 and CH_4 production in natural anaerobic environments. - In: NRIAGUE, J.O. [Hrsg.]: Proceedings of the 2nd International Symposium on environmental biogeochemistry, **1**: 51-73; Butterworth (Massachusetts).

GAMSON, P.D., BEAMISH, B.B. & JOHNSON, D.P. (1993): Coal microstructure and micropermeability and their effects on natural gas recovery. - *Fuel*, **72**: 87-99.

GAMSON, P.D., BEAMISH, B.B. & JOHNSON, D.P. (1996): Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. - In: GAYER, R. & HARRIS, I. [Hrsg.]: Coalbed Methane and Coal Geology, **109**: 67-88; London (Geological Society).

GAN, H., NANDI, S.P. & WALKER, P.L. (1972): Nature of the porosity in american coals. - *Fuel*, **51**: 272-277; Guildford.

GARLICK, G.D., MACGREGOR, I.D. & VOGEL, D.E. (1971): Oxygen isotope ratios in eclogites from kimberlites. - *Science*, **172**: 1025-1027.

GASCHNITZ, R. (2000): Gasgenese und Gasspeicherung im flözführenden Oberkarbon des Ruhr-Beckens. - 220 S.; Dissertation RWTH Aachen.

GEBERT, F., KOPLIN, H. & STEINER, H. (1966): Desorptions- und Adsorptionsvorgänge beim Zerkleinern von Steinkohlen. II. - *Brennstoffchemie*, **47**: 26-37.

GERLING, P. (1987): Bericht über Gas- und Isotopendaten eines Gases aus einem Hausbrunnen in Hiltrup (Münster). - 6 S.; Hannover (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe).

GERLING, P., WHITICAR, M.J. & FABER, E. (1988): Extreme isotope fractionation of hydrocarbon gases in Permian salts. - *Org. Geochem.*, **13**(1-3): 335-341.

GILLON, J.S., BORLAND, A.M., HARWOOD, K.G., ROBERTS, A., BROADMEADOW, M.S.J. & GRIFFITHS, H. (1998): Carbon isotope discrimination in terrestrial plants: carboxylations and decarboxylations. - In: GRIFFITHS, H. [Hrsg.]: Stable Isotopes. Integration of biological, ecological and geochemical processes, 111-132; Oxford (BIOS Scientific Publishers).

GOLD, T. (1993): The origin of methane in the crust of the earth.- In: *Howell, D.G.* (ed.) The future of energy gases., **1570**: 81-132; (US Geol. Survey Prof. Pap.).

GOLD, T. & SOTER, S. (1980): Enthält das Erdinnere große Mengen Naturgas? - *Spektrum der Wissenschaft*, **23**(8): 41-48.

GOODWIN, S., CONRAD, R. & ZEIKUS, J.G. (1988): Influence of pH on microbial hydrogen metabolism in diverse sedimentary ecosystems. - *Appl. and Environ. Microbiol.*, **54**: 590-593.

GRABERT, H. (1998): Abriß der Geologie von Nordrhein-Westfalen. - 351 S.; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

GRAßL, H., JAHNEN, W., HINRICHSEN, K., ENGLISCH, G. & HENDEL, S. (1991): Methanquellen in der industrialisierten Gesellschaft. Beispiel Bundesrepublik Deutschland. - 129 S.; Hamburg (Max-Planck-Institut für Meteorologie).

GRBIC-GALIC, D. (1990): Methanogenic transformation of aromatic hydrocarbons and phenols in groundwater aquifers. - *Geomicrobiology Journal*, **8**: 167-200.

GREEN, P.N. (1993): Overview of the current state of methylotroph taxonomy. - In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C1 compounds., 253-265; Andover (Intercept).

GRIFFITHS, H. (1988): Crassulacean acid metabolism: a re-appraisal of physiological plasticity in form and function. - *Advances Bot. Res.*, **15**: 43-92.

GRÜNEKLEE, P., JÜNTGEN, H. & TEICHMÜLLER, M. (1969): Eigenschaften tektonisch gestörter Steinkohlen. Teil II: Kinetik der Methansorption. - *Brennstoffchemie*, **50**: 304-309; Essen.

GUNTER, B.D. & GLEASON, J.D. (1971): Isotope fractionation during gas chromatographic separations. - *J. Chromatograph. Sc.*, **9**: 191-192.

HAAS, J.L. (1978): An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and aqueous sodium chloride solutions up to 25 weight percent, 360°C and 138 MPa. - 28 S.; Reston (U.S. Geol. Survey).

HABERLANDT, R. (1991): Zur Berechnung von Isotopieeffekten. - 43 S.; Leipzig.

HAGEMANN, H.W. & PICKEL, W. (1989): Kohlenpetrologische und organisch-geochemische Untersuchung des Kohlenflözes in der Tongrube Kreuzau. - 14 S.; Aachen (unveröff. Bericht).

HAGEMANN, R., NIEF, G. & ROTH, E. (1970): Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. - *Tellus*, **22**: 712-715.

HAGER, H., KOTHEN, H. & SPANN, R. (1981): Zur Setzung der rheinischen Braunkohle und ihrer klastischen Begleitschichten. - *Fortschr. Geol. Rhld. u. Westf.*, **29**: 319-352; Krefeld.

HAGER, H. & PRÜFERT, J. (1988): Das Tertiär der Niederrheinischen Bucht. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 32-40; Krefeld (Geologisches Landesamt).

HAHNE, C. (1929): Neue Funde in den Stolberger Schichten der Inde-Mulde bei Aachen und ihre stratigraphische Bedeutung. - *Jversl. geol. Bur. nederl. Mijngeb.*, **1929**: 14-39; Heerlen.

HAHNE, C. (1931): Die Stratigraphie der Walhorner und Stolberger Schichten des Indegebietes bei Aachen. - *Jb. preuß. geol. L.-Anst.*, **51**: 759-804; Berlin.

HAHNE, C. (1932): Feststellung des Wasserfallniveaus im Inde-Gebiet. - *Glückauf*, **68**: 146-148.

HAHNE, C. (1933): Die Indemulde östlich des Weisweiler Horstes. - *Cbl. Mineral., Geol., Paläont.*, **1933**: 508-520; Stuttgart.

HAHNE, C. (1935): Die Faunenhorizonte der Gas- und Gasflamm-Kohlenschichten des Alsdorfer Horstes bei Aachen und eine neue Einteilung der Alsdorfer Schichten. - *Z. dt. geol. Ges.*, **87**: 152-157.

HAHNE, C. & FALKE, H. (1938): Das Steinkohlengebirge der Grube Sophia-Jacoba bei Hückelhoven (Kreis Erkelenz). - *Zbl. Mineral., Geol., Paläont.*, **1938**: 177-191; Stuttgart.

HAHNE, C. & FISENI, H. (1951): Die Gleichstellung und einheitliche Benennung der Flöze im Aachener Steinkohlenbezirk nunmehr durchgeführt und beschlossen. - *Glückauf*, **87**: 1061-1066; Essen.

HAHNE, C. & SCHMIDT, R. (1982): Die Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes. - 106 S.; Essen (Verlag Glückauf).

HALL, R.L. (1967): Those late corn dates: isotopic fractionation as a source of error. - *Mich. Archeol.*, **13**(3): 21-24.

HANBABA, P. (1967): Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffentbindung aus Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten (10^{-3} bis 1 grd/min). - 102 S.; Aachen (Dissertation RWTH Aachen).

HANBABA, P., JÜNTGEN, H. & PETERS, W. (1968): Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse. - *Brennstoff-Chemie*, **49**(12): 368-376; Essen.

HANSON, R.S. (1980): Ecology and diversity of methylotrophic bacteria. - *Adv. Appl. Microbiol.*, **26**: 3-39.

HANSON, R.S., BRATINA, B.J. & BRUSSEAU, G.A. (1993): Phylogeny and ecology of methylotrophic bacteria. - In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C1 compounds, 285-302.

HAQ, B.U. & EYSINGA, F.W.B.V. (1987): Geological Time Table. - 27 S.; Amsterdam (Elsevier).

HAQ, B.U., HARDENBOL, J. & VAIL, P.R. (1987): Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic. - *Science*, **235**: 1156-1167.

HARLAND, W.B., ARMSTRONG, R.L., COX, A.V., CRAIG, L.E., SMITH, A.G. & SMITH, D.G. (1990): A geologic time scale 1989. - 263 S.; Cambridge (University Press).

HARPALANI, S. (1987): Influence of microscopic structure of coal on methane migration. - 3rd Mine Ventilation Symposium, 113-118; Tucson.

HARPALANI, S. (1989): Permeability changes resulting from gas desorption. - *Quarterly review of methane from coal seams technology*, **6**(3-4): 58-61.

HARPALANI, S. & CHEN, G. (1993): Gas slippage and matrix shrinkage effects on coal permeability. - Int. Coalbed Methane Symposium, 17.-21.05.1993, 285-294; Birmingham (University of Alabama).

HARPALANI, S. & MCPHERSON, M.J. (1986a): Mechanism of methane flow through solid coal. - *Rock mechanics*, **3**: 690-695; Tucson.

HARPALANI, S. & MCPHERSON, M.J. (1986b): Retention and release of methane in underground coal workings. - *Int. Journal of Mining and Geological Engineering*, **4**(3): 217-233.

HARPALANI, S. & SCHRAUFNAGEL, R.A. (1990): Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. - *Fuel*, **69**: 551-556.

HARPALANI, S. & ZHAO, X. (1991): Microstructure of coal and its influence on flow of gas. - *Energy Sources*, **13**(2): 229-242.

HARRIS, E.C.J. & YUST, C.S. (1976): Transmission electron microscope observations of porosity in coal. - *Fuel*, **55**: 233-236.

HARRISS, R.C., SEBACHER, D.I. & DAY, F.P. (1982): Methane flux in the Great Dismal Swamp. - *Nature*, **297**: 673-674; London.

HARTGE, K.H. (1971): Die physikalische Untersuchung von Böden. Eine Labor- und Praktikumsanweisung. - 168 S.; Stuttgart (Enke Verlag).

HARTUNG, W. (1966): III. Pflanzenführung und Stratigraphie - Fossilführung und Stratigraphie im Aachener Steinkohlengebirge. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **13**(1): 339-564; Krefeld.

HAZEN, A. (1893): Some physical properties of sands and gravels with special reference to their use in filtration. - *Ann. Rep. Mass. State Bd. Health*, **24**: 541-556; Boston.

HEEK, K.H.v. & JÜNTGEN, H. (1968): Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter aus nichtisothermen Messungen. - *Berichte der Bunsengesellschaft*, **72**(9/10): 1223-1231.

HEEK, v.K.H., JÜNTGEN, H., LUFT, K.-F. & TEICHMÜLLER, M. (1971): Aussagen zur Gasbildung in frühen Inkohlungsstadien auf Grund von Pyrolyseversuchen. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, **24**(9): 566-572.

HEIDE, G. (1988): Boden und Bodennutzung. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 73-78; Krefeld (Geologisches Landesamt).

HEIDINGER, M. (1998): Kurzinterpretation zu den Ergebnissen der Proben aus dem Tagebau Hambach. – 16 S.; Schweitenkirchen (Hydroisotop GmbH).

HEITFELD, K.H. (1956): Die roten Schichten von Menden (Mendener Konglomerat). - *Z. dt. geol. Ges.*, **106**: 387-401; Hannover.

HELMIG, R. (1993): Theorie und Numerik der Mehrphasenströmungen in geklüftet-porösen Medien. – *Berichte der Universität Hannover*, **34**: 186 S.; Hannover.

HELMIG, R. (1997): Multiphase flow and transport processes in the subsurface. - 367 S.; Berlin (Springer-Verlag).

HEMPEL, D. & MUNKE, K. (1981): Auftreten von Grubengas im untertägigen Braunkohlenbergbau der DDR - Notwendigkeit und Umfang von Schlagwetterschutzmaßnahmen. - *Neue Bergbautechnik*, **117**: 393-397.

HENNESSY, W.W. (1987): Oxidation in stored coal samples. - Proceedings of the Coal Research Conference 1987, 03.-06.05.1987, 11-18; Lower Hutt (Coal Research Association).

HERBST, G. (1962): Ein Aufschluß im Oberkarbon an der Aachener Überschiebung. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **3**(3): 1155-1158; Krefeld.

HERBST, G. (1971): Das Revier von Aachen-Erkelenz. a) Stratigraphie und Tektonik. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **19**: 61-68; Krefeld.

HERCH, A. (1997): Untersuchungen zur hydrogeochemischen Charakteristik der Spurenelemente und Schwefelspezies im Aachener Thermalwasser. - *Mittl. Ing. u. Hydrogeol.*, **64**: 164 S.; Aachen.

HEYER, J. (1990): Der Kreislauf des Methans. - 250 S.; Berlin (Akademie-Verlag).

HIGGS, M.D. (1986): Laboratory Studies into the generation of natural gas from coals. - In: BROOKS, J., GOFF, J.C. & HOORN, B.v. [Hrsg.]: Habitat of Paleozoic Gas in N. W. Europe, **23**: 113-120.

HILDEN, H.D. (1988a): Devon. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 14-16; Krefeld.

HILDEN, H.D. (1988b): Karbon. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 16-18; Krefeld.

HILDEN, H.D. (1988c): Lagerstätten der Steinkohle. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 86-88; Krefeld.

HILDEN, H.D., DROZDZEWSKI, G., HIß, M., LEHMANN, F., MICHEL, G., SKUPIN, K., STAUDE, H., THIERMANN, A., DAHM-ARENS, H. & FINKE, W. (1995): Geologie im Münsterland. - 195 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

HILDEN, H.D. & THIERMANN, A. (1988): Die Kreide der Niederrheinischen Bucht. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 28-32; Krefeld.

HINDERFELD, G., KUNZ, E., OPHALE, M. & STENGEL, H. (1993): Die Gasführung des Ruhrkarbons in ihrer räumlichen Verteilung und Entstehung zur Prognose der Ausgasung. - *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung*, **14**: 1-85.

HISS, M. (1985): Faziesanalyse der Cenoman-Sedimente am Haarstrang zwischen Unna und Möhnesee (S-Rand der Münsterschen Kreidebucht). - *Münster. Forsch. Geol. Paläont.*, **63**: 109-170; Münster.

HOEFS, J. (1997): Stable isotope geochemistry. - 201 S.; Berlin (Springer-Verlag, 4. Aufl.).

HOFFMANN, M., SCHENK, V. & WOLLNY, R. (1996): Grundwasser im südlichen Verbandsbereich. - 185 S.; Bergheim (Erftverband).

HOLLEMAN, A.F., WIBERG, E. & WIBERG, N. (1995): Lehrbuch der anorganischen Chemie. - 2033 S.; Berlin (de Gruyter-Verlag, 34. Aufl.).

HOLLMANN, F., HÜLSMANN, K.H., SCHMIDT-SCHLEICHER, H. & SCHÖNE-WARNEFELD, G. (1978): Die Ausgasungen an der Erdoberfläche im niederrheinisch-westf. Steinkohlenrevier (Ruhrgebiet) als ingenieurgeologisches und bautechnisches Problem. - *Bergbau*, **5**: 211-219.

HOLLMANN, F. & SCHÖNE-WARNEFELD, G. (1982): Methan (CH_4). Ausströmungen an der Erdoberfläche und Vorkommen im oberflächennahen Untergrund im westfälischen Teil des Ruhrgebietes und im Münsterland. - *Bergbau*, **8**: 418-424.

HÖLTING, B. (1992): Hydrogeologie. - 415 S.; Stuttgart (Enke-Verlag, 4. Auflage).

HOLZAPFEL, E. (1910): Die Geologie des Nordabfalls der Eifel mit besonderer Berücksichtigung der Gegend von Aachen. - In: Der Bergbau auf der linken Seite des Niederrheins. - Festschr. 9. allgem. dt. Bergmannstag Aachen 1910, 1-214; Berlin.

HORN, M. (1960): Der erste Nachweis von Oberkarbon in der Attendorn-Elsper Doppelmulde des Rheinischen Schiefergebirges. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **3**(1): 301-302; Krefeld.

HORSFIELD, B., SCHENK, H.J., MILLS, N. & WELTE, D.H. (1992): An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis. - *Org. Geochem.*, **19**(1-3): 191-204.

HOUGHTON, J. (1997): Globale Erwärmung. Fakten, Gefahren und Lösungswege. - 230 S.; Berlin (Springer-Verlag).

HOUGHTON, J.T., FILHO, L.G.M. & CALLANDER, B.A. (1995): Climate Change 1995 - The Science of Climate Change. - 571 S.; Cambridge (Cambridge University Press).

HUBER, H., THOMM, M., KÖNIG, H., THIES, G. & STETTER, K.O. (1982): *Methanococcus thermolithotrophicus*, a novel thermolithic lithotrophic methanogen. - *Arch. Microbiol.*, **132**: 47-50.

HUNT, J.M. (1991): Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. - *Org. Geochem.*, **17**(6): 673-680.

HUNT, J.M. (1995): Petroleum geochemistry and geology. - 743 S.; New York (Freeman, 2. Aufl.).

HUYSSEN, A. (1855): Die Soolquellen des Westfälischen Kreidegebirges, ihr Vorkommen und muthmaßlicher Ursprung. - *Z. dt. geol. Ges.*, **7**: 17-252, 567-654.

IEA (International Energy Agency) (1999): World energy outlook.
- Internet-Adresse: *http://www.iea.org/stats/files/keystats/stats_98.htm*, Paris.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1972): Manual of symbols and terminology for physics, chemical quantities and units. - 178 S.; London (Butterworth-Verlag).

IVANOV, M.V., NESTEROV, A.I., NAMSARAEV, B.B., GALCHENKO, V.F. & NAZARENKO, A.V. (1978): Distribution and geochemical activity of methanotrophic bacteria in the waters of coal mines. - *Mikrobiologiya*, **47**: 489-494.

IVANOV, M.V., BELYAEV, S.S., LAURINAVICHUS, K.S. & NAMSARAEV, B.B. (1979): Microbial methane oxidation in underground waters of Nizhneye Povolzhye. - *Mikrobiologiya*, **48**: 133-135.

IVLEV, A.A. (1996): Fractionation of carbon ($^{12}C/^{13}C$) isotopes in glycine decarboxylase reaction. - *FEBS Lett.*, **386**: 174-176.

JACOB, A. (1902): Die östlichen Hauptstörungen im Aachener Becken mit besonderer Berücksichtigung ihres Alters. - *Z. prakt. Geol.*, **10**: 321-337; Berlin.

JANACH, W.E. (1989): Surface ozone: Trend details, seasonal variations, and interpretation. - *J. Geophys. Res.*, **94**(D15): 18289-18295.

JANKOWSKI, B. & LITTKE, R. (1986): Das organische Material der Ölschiefer von Messel. - *Geowissenschaften in unserer Zeit*, **4**(3): 73-80; Weinheim.

JOCHUM, J. (1996): Zur Bedeutung von Kohlenwasserstoffen bei der Bildung hydrothermaler Buntmetallmineralisation. - DFG-Zwischenbericht, 73 S.; Aachen (RWTH Aachen).

JOCHUM, J. (1999): Die Bedeutung von Kohlenwasserstoffen bei der Bildung hydrothermaler Buntmetallvorkommen. - Neue Modelle zur Genese am Beispiel variskischer und postvariskischer Lagerstätten des Rheinischen Schiefergebirges. - 153 S., Aachen (Habilitation RWTH Aachen).

JOLLY, D.C., MORRIS, L.H. & HINSLEY, F.B. (1968): An investigation into the relationship between the methane sorption capacity of coal and gas pressure. - *The Mining Engineer*, **127**(94): 539-548.

JONES, W.J., PAYNTER, M.J.B. & GUPTA, R. (1983a): Characterization of *Methanococcus maripaludis* sp. nov., a new methanogen isolated from salt marsh sediment. - *Arch. Microbiol.*, **135**: 91-97.

JONES, W.J., LEIGH, J.A., MAYER, F., WOESE, C.R. & WOLFE, R.S. (1983b): *Methanococcus jannaschii* sp. nov., an extremely thermophilic methanogen from a submarine hydrothermal vent. - *Arch. Microbiol.*, **136**: 254-261.

JONES, W.J., NAGLE, D.P. & WHITMAN, W.B. (1987): Methanogens and the Diversity of Archaebacteria. - *Microbiological Reviews*, **51**(1): 135-177.

JORDAN, H. (1985): Intrastratale Aufarbeitungssedimente in der Mittleren Kreide des Südmünsterlandes. - *Münster. Forsch. Geol. Paläont.*, **63**: 1-20; Münster.

JOUBERT, J.I., CLIFFORD, T.G. & BIENSTOCK, D. (1973): Sorption of methane in moist coal. - *Fuel*, **52**: 181-185.

JOUBERT, J.I., CLIFFORD, T.G. & BIENSTOCK, D. (1974): Effect of moisture on the methane capacity of american coals. - *Fuel*, **53**(3): 186-191.

JUCH, D. (1991): Das Inkohlungsbild des Ruhrkarbons - Ergebnisse einer Übersichtsauswertung. - *Glückauf-Forschungshefte*, **52**(1): 37-47.

JUCH, D. (1996): Assessment of West German hardcoal resources and its relation to coalbed methane. - In: GAYER, R. & HARRIS, I. [Hrsg.]: Coalbed Methane and Coal Geology, **109**: 67-88; London (Geological Society Special Publications).

JÜNTGEN, H. (1964): Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **17**(3): 180-186.

JÜNTGEN, H. & HEEK, K.H.V. (1970): Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen. - *Fortschr. chem. Forsch., Angew. phys. Chemie*, **13**: 601-699.

JÜNTGEN, H. & KARWEIL, J. (1966a): Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. I. Gasbildung. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **19**(4): 251-258; Weinheim.

JÜNTGEN, H. & KARWEIL, J. (1966b): Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. II. Gasspeicherung. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **19**(4): 339-344; Weinheim.

JÜNTGEN, H. & KLEIN, J. (1975): Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **28**(2): 65-73; Hamburg.

JÜNTGEN, H. & LANGHOFF, J. (1964a): Neue Ergebnisse zur Methansorption und Feinststruktur von Steinkohlen. I. Mechanismus der Methansorption und bei Raumtemperatur verfügbare innere Oberflächen. - *Brennstoff-Chemie*, **45**(2): 50-54.

JÜNTGEN, H. & LANGHOFF, J. (1964b): Neue Ergebnisse zur Methansorption und Feinststruktur von Steinkohlen. II. Gleichgewichtseinstellung der Methansorption bei niedrigen Drücken und Veränderung der Kohleproben bei der Messung. - *Brennstoff-Chemie*, **45**(4): 114-118.

KAFFANKE, H. (1988): Gasinhalt der Flöze in Explorationsbohrlöchern der Bergbau AG Lippe. - *Glückauf-Forschungshefte*, **49**(1): 38-47; Essen.

KAHRS, E. (1927): Zur Paläogeographie der Oberkreide in Rheinland-Westfalen. - *N. Jb. Mineral. Geol. Paläont., Beil.-Bd.*, **58B**: 627-687.

KARG, H. (1998): Numerische Simulation der thermischen Geschichte, Subsidenz und Erosion des westlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirges, des Ruhrbeckens und des Paläozoikums der Niederrheinischen Bucht. - JÜL-Bericht **3618**: 456 S. (Dissertation RWTH Aachen).

KARG, H., BÜCKER, C., WOHLENBERG, J., PETRY, W., SCHNEIDER, A. & WILHELMI, H. (1997a): Temperaturfeld und geothermisches Potential im Großraum Aachen. - *Geothermische Energie*, **5**(2/3): 1-13.

KARG, H., BÜCKER, C., WOHLENBERG, J., PETRY, W., SCHNEIDER, A. & WILHELMI, H. (1997b): Temperaturfeld und geothermisches Potential im Großraum Aachen. - *Elektrowärme International*, **55**(A1): 27-37; Essen.

KARRENBERG, H. & MEINICKE, K. (1962): Porosität und Raumgewicht von Sandsteinen des Ruhrkarbons. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **3**(2): 667-678; Krefeld.

KARWEIL, J. (1956): Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie. - *Z. dt. geol. Ges.*, **107**: 132-139; Hannover.

KASERER, H. (1906): Ueber die Oxydation des Wasserstoffes und des Methans durch Mikroorganismen. - *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionen*, **15**: 573-576.

KATZ, D.D., CORNELL, D., VARY, J.A., KOBAYASHI, R., ELENBAAS, J.R., POETTMANN, F.H. & WEINAUG, C.F. (1959): Handbook of natural gas engineering. - 802 S.; New York (McGraw-Hill Book Company).

KEELING, C.D. (1958): The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural areas. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**: 322-334.

KEELING, C.D. (1961): The concentration and isotopic abundance of carbon dioxide in rural and marine air. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **24**: 277-298.

KEELING, C.D., MOOK, W.G. & TANS, P.P. (1979): Recent trends in the $^{13}C/^{12}C$ ratio of atmospheric carbon dioxide. - *Nature*, **277**: 121-123.

KEITH, M.L., ANDERSON, G.M. & EICHLER, R. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1757-1786.

KEITH, M.L. & WEBER, J.N. (1964): Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28**: 1787-1816.

KEMPER, E. (1976): Geologischer Führer durch die Grafschaft Bentheim und die angrenzenden Gebiete mit einem Abriß der emsländischen Unterkreide. - 206 S.; Nordhorn-Bentheim.

KHALIL, M.A.K. (1993): An introduction to atmospheric methane. - In: KHALIL, M.A.K. [Hrsg.]: Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change, **13**: 1-6; Berlin (Springer).

KHALIL, M.A.K. & RASMUSSEN, R.A. (1993): Decreasing trend of methane: unpredictability of future concentrations. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 803-814.

KHALIL, M.A.K., RASMUSSEN, R.A., SHEARER, M.J., GE, S. & RAU, J.A. (1993): Methane from coal burning. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 473-477.

KILLOPS, S.D. & KILLOPS, V.J. (1993): An introduction to organic geochemistry. - 265 S.; Harlow (Longman Scientific & Technical).

KILLOPS, S.D., ALLIS, R.G. & FUNNELL, R.H. (1996): Carbon dioxide generation from coals in Taranaki Basin, New Zealand: Implications for petroleum migration in southeast asian Tertiary Basins. - *AAPG Bull.*, **80**(4): 545-569.

KIM, A.G. (1977): Estimating methane content of bituminous coalbeds from adsorption data. - Bericht Nr. **8245**: 22 S.; Washington (U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines).

KING, G.M. (1993): Ecophysiological characteristics of obligate methanotrophic bacteria and methane oxidation in situ. - In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C1 compounds, 303-313; Andover (Intercept).

KING, S.L., QUAY, P.D. & LANSDOWN, J.M. (1989): The $^{13}C/^{12}C$ kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations. - *J. Geophys. Res.*, **94**(D15): 18273-18277.

KING, G.M. & ADAMSEN, A.P.S. (1992): Effects of temperature on methane consumption in a forest soil and in pure cultures of the Methanotroph *Methylomonas rubra*. - *Applied and Environmental Microbiology*, **58**(9): 2758-2763.

KIRCHGESSNER, D.A., PICCOT, S.D. & WINKLER, J.D. (1993): Estimate of global methane emissions from coal mines. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 453-472.

KISSEL, F.N. (1989): Methane control in tunneling. - 16 S. (US Bureau of Mines handbook).

KISSEL, F.N., MCCULLOCH, C.M. & ELDER, C.H. (1973): The direct method of determining methane content of coalbeds for ventilation design. - 11 S. (US Bureau of Mines handbook).

KLINGE, U.J. (1980): Gasmessungen in der Bohrung Sinser Mähre 1 (1975). - 9 S.; Herne (Ruhrkohle AG).

KLINGER, L.F., ZIMMERMAN, P.R., GREENBERG, J.P., HEIDT, L.E. & GUENTHER, A.B. (1994): Carbon trace gas fluxes along a successional gradient in the Hudson Bay lowland. - *J. Geophys. Res.*, **99**(D1): 1469-1494.

KLOSTERMANN, J. (1983): Die Geologie der Venloer Scholle (Niederrhein). - *Geol. Jb.*, **A66**: 3-113; Hannover.

KLOSTERMANN, J. (1988): Das Quartär .- In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 40-63; Krefeld (Geologisches Landesamt).

KLOSTERMANN, J. (1989): Erläuterungen zu Blatt 4304 Xanten. - 154 S.; Krefeld.

KLOSTERMANN, J. (1990): Erdbeben - Ursachen und Wirkungen. - Geol. Karte NRW 1:100.000, Erläuterungen zu Blatt C 5102 Mönchengladbach: 75-78; Krefeld.

KLOSTERMANN, J. (1991): Die Wanderung der Kontinente. Grundlagen der Plattentektonik und die junge Beanspruchung der Niederrheinischen Bucht aus heutiger Sicht. - *Natur und Landschaft am Niederrhein*, **10**: 61-98; Krefeld.

KLOSTERMANN, J. (1992): Das Quartär der Niederrheinischen Bucht. - 200 S.; Krefeld.

KLOSTERMANN, J., KREMERS, J. & RÖDER, R. (1998): Rezente tektonische Bewegungen in der Niederrheinischen Bucht. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **37**: 557-571; Krefeld.

KLOSTERMANN, J., PAAS, W., PRÜFERT, J., SCHLIMM, W., THIERMANN, A. & ZELLER, M. (1990): Erläuterungen zu Blatt C 5102 Mönchengladbach. - 95 S.; Krefeld.

KLUSMAN, R.W. & SAEED, M.A. (1996): Comparison of light hydrocarbon microseepage mechanisms. - In: SCHUMACHER, D. & ABRAMS, M.A. [Hrsg.]: Hydrocarbon migration and its near-surface expression, **66**: 157-168; Tulsa (AAPG Memoir).

KNAPP, G. (1988): Die Trias der Niederrheinischen Bucht. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 23-27; Krefeld.

KNAUFF, W. (1988): Der Jura in der Niederrheinischen Bucht. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 27-28; Krefeld.

KOLDITZ, O. (1997): Strömung, Stoff- und Wärmetransport im Kluftgestein. - 263 S.; Stuttgart (Gebrüder Borntraeger-Verlag).

KÖNGETER, J., DEMNY, G., JANSEN, C., LAGENDIJK, V. & JANSEN, D. (1998): Grundwassermodelle Venloer Scholle, Erftscholle und Rurscholle. Randabgleich 1998. Wissenschaftliche Untersuchung im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen. - 69 S.; RWTH Aachen.

KOSCHORRECK, M. & CONRAD, R. (1993): Oxidation of atmospheric methane in soil: Measurements in the field, in soil cores and in soil samples. - *Global Biogeochemical Cycles*, **7**(1): 109-121.

KOSLOV, W.P. & TOKAREW, L.W. (1960): Gasbildung in sedimentären Schichten. - *Z. angew. Geol.*, **6**: 537-544; Stuttgart.

KOSSMAT, F. (1927): Gliederung des varistischen Gebirgsbaues. - *Abh. sächs. geol. Landesamt.*, **1**: 40 S.; Leipzig.

KOTHEN, H. & REICHENBACH, K. (1981): Teufenabhängigkeit und gegenseitige Beziehungen von Qualitätsparametern der Braunkohle der Niederrheinischen Bucht. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **29**: 353-380; Krefeld.

KRAPP, L., STOLTIDIS, I. & STORK, W. (1976): Niederschlagskarte von Nordrhein-Westfalen. - *Mitt. Ing. Hydrogeol.*, **4**: 1 Karte.

KRATZSCH, H. (1974): Bergschadenkunde. - 582 S.; Berlin (Springer-Verlag).

KRETZSCHMAR, R. (1991): Kulturtechnisch-bodenkundliches Praktikum. Ausgewählte Laboratoriumsmethoden. Eine Anleitung zum selbständigen Arbeiten an Böden. - 521 S.; Kiel.

KRÖGER, C. & HORTIG, H.P. (1966): Zur Berechnung der Inkohlungsgasmengen. - *Brennstoff-Chemie*, **47**(7): 193-224.

KROOSS, B.M. (1992): Diffusive loss of hydrocarbons through cap rock. - *Erdöl & Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **45**: 387-396.

KROOSS, B.M. & LEYTHAEUSER, D. (1988): Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks - II. Results and geochemical significance. - *Org. Geochem.*, **12**(2): 91-108; Oxford.

KROOSS, B.M., LITTKE, R., MÜLLER, B., FRIELINGSDORF, J., SCHWOCHAU, K. & IDIZ, E.F. (1995): Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. - *Chem. Geol.*, **126**: 291-318; Amsterdam.

KÜHL, H. (1996): Katalytische Vernichtung des Methans in Grubenabwettern. - In: EUROPÄISCHE KOMMISION [Hrsg.]: Technische Forschung Kohle, **EUR 17181**: 43 S.; Luxemburg (Generaldirektion Energie).

KUKUK, P. (1938): Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes. - 393 S.; Berlin (Springer-Verlag).

KÜMPER, K. (1998): Lokalisierung und Untersuchung von Methan-Ausgasungsstellen im Raum Hamm-Pelkum. - 103 S. (unveröffentlichte Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum).

KUNZ, E. (1994): Gasinhalt der Nebengesteine des Steinkohlengebirges. - *Glückauf-Forschungshefte*, **55**(4/5): 106-110; Essen.

KUNZ, E. (1999): Die Gasführung des Ruhrkarbons in ihrer räumlichen Verteilung und Entstehung zur Prognose der Ausgasung. - *Glückauf-Forschungshefte*, **60**(2): 40-44; Essen.

KUNZ, E. & WREDE, V. (1988): Ergänzende Untersuchungen zur Tiefentektonik der Essener Hauptmulde im östlichen Ruhrgebiet.- In: KUNZ, E., WOLF, R. & WREDE, V. [Hrsg.]: Ergänzende Beiträge zur Tiefentektonik des Ruhrkarbons, 53-61; Krefeld (Geologisches Landesamt).

LAI, S.H., TIEDJE, J.M. & ERICKSON, A.E. (1976): In situ measurement of gas diffusion coefficient in soils. - *Soil Science Society of America Journal*, **40**: 3-6.

LANCASTER, J. (1990): Carbon-13 fractionation in carbon dioxide emitting diurnally from soils and vegetation at ten sites on the North American Continent. - 185 S. (Dissertation University of California, San Diego).

LANDESUMWELTAM*t* (1997): Jahresbericht 1996.- 127 S.; Essen (Landesumweltamt NRW).

LANDESVERMESSUNGSAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (1991): Satellitenbildkarte Nordrhein-Westfalen 1:500.000. - 1 Karte; Bonn.

LANDWIRTSCHAFTSKAMMER RHEINLAND (1997): Agrarstatistische Übersichten 1997. - 127 S.; Bonn.

LANDWIRTSCHAFTSKAMMER WESTFALEN-LIPPE (1996): Zahlen zur Landwirtschaft in Westfalen-Lippe 1996. - 46 S.; Münster.

LAX, E.J. & SYNOWIETZ, C. (1983): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band I: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. - 1205 S.; Berlin (Springer-Verlag).

LEBEDEV, V.S., OVSYANNIKOV, W.M., MOGILEVSKI, G.A. & BOGDANOV, V.M. (1969): Fraktionierung der Kohlenstoffisotope durch mikrobiologische Prozesse in der biochemischen Zone. - *Angew. Geol.*, **12**: 621-624.

LELIEVELD, J., CRUTZEN, P.J. & BRÜHL, C. (1993): Climate effects of atmospheric methane. - *Chemosphere*, **26**: 739-768.

LILLACK, H. (1992): Untersuchungen zur Beeinflussung der pyrolytischen Gasbildung aus Kerogen durch Muttergesteinsmineralien. - JÜL-Bericht **2698**: 193 S. (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

LIN, G. & EHLERINGER, J.R. (1997): Carbon isotope fractionation does not occur during dark respiration in C3 and C4 plants. - *Plant Physiol.*, **114**: 391-394.

LIPPOLT, H.J., HESS, J.C. & BURGER, K. (1984): Isotopische Alter von pyroklastischen Sanidinen aus Kaolin-Kohlentonsteinen als Korrelationsmarken für das mitteleuropäische Oberkarbon. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **32**: 119-150; Krefeld.

LITTKE, R. (1987): Petrology and genesis of Upper Carboniferous seams from the Ruhr region, West Germany. - *Int. J. Coal Geol.*, **7**: 147-184; Amsterdam.

LITTKE, R., HORSFIELD, B. & LEYTHAEUSER, D. (1989): Hydrocarbon distribution in coals and in dispersed organic matter of different maceral compositions and maturities. - *Geol. Rundschau*, **78**(1): 391-410; Stuttgart.

LITTKE, R., LEYTHAEUSER, D., RADKE, M. & SCHAEFER, R.G. (1990): Petroleum generation and migration in coal seams of the Carboniferous Ruhr Basin, northwest Germany. - *Org. Geochem.*, **16**(1-3): 247-258.

LITTKE, R., BÜKER, C., LÜCKGE, A., SACHSENHOFER, R.F. & WELTE, D.H. (1994a): A new evaluation of palaeo-heat flows and eroded thicknesses for the Carboniferous Ruhr basin, western Germany. - *Int. J. Coal Geol.*, **26**: 155-183.

LITTKE, R., BRAUCKMANN, F.J., RADKE, M. & SCHAEFER, R.G. (1994b): Solid bitumen in Rotliegend gas reservoirs in northern Germany: implications for their thermal and filling history. - *Zbl. Geol. Paläont. Teil* I, **11/12**: 1275-1291; Stuttgart.

LITTKE, R., KROOSS, B.M., IDIZ, E.F. & FRIELINGSDORF, J. (1995): Molecular nitrogen in natural gas accumulations: Generation from sedimentary organic matter at high temperatures. - *AAPG Bulletin*, **79**(3): 410-430; Tulsa.

LITTKE, R., CRAMER, B., GERLING, P., LOPATIN, N.V., POELCHAU, H.S., SCHAEFER, R.G. & WELTE, D.H. (1999): Gas generation and accumulation in the West Siberian Basin. - *AAPG Bull.*, **83**(10): 1642-1665; Tulsa.

LITTKE, R. & LEYTHAEUSER, D. (1993): Migration of oil and gas in coals. - In: LAW, B.E. & RICE, D.D. [Hrsg.]: Hydrocarbons from Coal., **38**: 219-236; Tulsa (AAPG Studies in Geology).

LITTKE, R. & WELTE, D.H. (1992): Hydrocarbon source rocks.- In: BROWN, H. [Hrsg.]: Understanding the Earth, 364-374; Cambridge (Cambridge University Press).

LOMMERZHEIM, A. (1988): Die Genese und Migration von Kohlenwasserstoffen im Münsterländer Becken.- 260 S. (Dissertation Westfälische Wilhelms-Universität Münster).

LOMMERZHEIM, A. (1991a): Die geothermische Entwicklung des Münsterländer Beckens (NW-Deutschland) und ihre Bedeutung für die Kohlenwasserstoffgenese in diesem Raum. - *DGMK-Berichte*, **468**: 319-372; Hamburg.

LOMMERZHEIM, A. (1991b): Mikropaläontologische Indikatoren für Paläoklima und Paläobathymetrie in der borealen Oberkreide: Bohrung Metelen 1001 (Münsterland, NW-Deutschland; Obersanton bis Obercampan). - *Facies*, **24**: 183-254; Erlangen.

LOMMERZHEIM, A.J. (1994): Die Genese und Migration der Erdgase im Münsterländer Becken. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **38**: 309-348; Krefeld.

LOSEN, H. (1984): Grundwasserstände und Grundwasserbeschaffenheit im südlichen Teil der linksrheinischen Kölner Scholle. - Eine hydrogeologische und statistische Analyse. - *Mittl. Ing. u. Hydrogeol. Aachen*, **20**: 139 S. (RWTH Aachen).

LOVLEY, D.R. & PHILLIPS, E.J.P. (1987): Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. - *Applied and Environmental Microbiology*, **53**(11): 2636-2641.

LOWE, D.C., BRENNINKMEIJER, C.A.M., TYLER, S. C. & DLUGOKENCKY, E. J. (1991): Determination of the isotopic composition of atmospheric methane and its application in the antarctic. - *J. Geophys. Res.*, **96**(D8): 15455-15467.

LU, S.T. & KAPLAN, I.R. (1990): Hydrocarbon-generating potential of humic coals from dry pyrolysis. - *AAPG Bull.*, **74**(2): 163-173; Tulsa.

LUNDEGÅRDH, H. (1922): Neue Apparate zur Analyse des Kohlensäuregehalts der Luft. - *Biochemische Zeitschrift*, **131**: 109-115; Berlin.

LUNDEGÅRDH, H. (1924): Der Kreislauf der Kohlensäure in der Natur. - 308 S.; Jena (Gustav Fischer-Verlag).

MANN, U., HANTSCHEL, T., SCHAEFER, R.G., KROOSS, B., LEYTHAEUSER, D., LITTKE, R. & SACHSENHOFER, R.F. (1997): Petroleum migration: Mechanisms, pathways, efficiencies and numerical simulations. - In: WELTE, D.H., HORSFIELD, B. & BAKER, D.R. [Hrsg.]: Petroleum and Basin Evolution, 405-520; Berlin (Springer-Verlag).

MARTIN, W. & MÜLLER, M. (1998): Schweißte Wasserstoff den ersten Eukaryoten zusammen? - *Spektrum der Wissenschaft*, **1998**(7): 18-20; Heidelberg.

MATTAVELLI, L. & NOVELLI, L. (1988): Geochemistry and habitat of natural gases in Italy. - *Org. Geochem.*, **13**(1-3): 1-13.

MATTAVELLI, L., RICCHIUTO, T., GRIGNANI, D. & SCHOELL, M. (1983): Geochemistry and habitat of natural gases in Po Basin, Northern Italy. - *AAPG Bull.*, **67**(12): 2239-2254; Tulsa.

MATTHES, S. (1990): Mineralogie. Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. - 448 S.; Berlin (Springer, 3. Aufl.).

MATTHESS, G. & UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt. - 438 S.; Berlin (Borntraeger-Verlag).

MATTHEWS, D.E. & HAYES, J.M. (1978): Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. - *Analytical Chemistry*, **50**(11): 1465-1473.

MATTHEWS, M.D. (1996): Migration - A view from the top.- In: SCHUMACHER, D. & ABRAMS, M.A. [Hrsg.]: Hydrocarbon migration and its near-surface expression., **66**: 139-155; Tulsa (AAPG Memoir).

MAYER, E.W., BLAKE, D.R., TYLER, S.C., MAKIDE, Y., MONTAGUE, D.C. & ROWLAND, F.S. (1982): Methane: Interhemispheric concentration gradient and atmospheric residence time. - *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **79**: 1366-1370.

MCDONALD, D.A. & SCHMIDT, V. (1992): Porosity evolution of sandstone reservoirs. - 149 S.; New York.

MCDONALD, J.R., KENNA, E.M. & MURRELL, J.C. (1995): Detection of methanotrophic bacteria in environmental samples with the PCR. - *Applied and Environmental Microbiology*, **61**(1): 116-121.

MCKEE, C.R., BUMB, A.C. & KOENIG, R.A. (1987): Stress-dependent permeability and porosity of coal. - Proceedings of the 1987 CBM Symposium, 16.-19.11.1987, 183-193; Tuscaloosa.

MEGRAW, S.R. & KNOWLES, R. (1987): Methane production and consumption in a cultivated humisol. - *Biol. Fertil. Soils*, **5**: 56-60.

MEINERS, H. (1987): Gasströmungsvorgänge in Kohlenflözen unter Abbaueinfluß. - 143 S. (Dissertation RWTH Aachen).

MEISSNER, R., BARTELSEN, H. & MURAWSKI, H. (1981): Thin skinned tectonics in the northern Rhenish Massif, Germany. - *Nature*, **290**: 399-401; London.

MENYESCH, W. (1978): Zur Petrographie und Diagenese der oberkarbonischen Sandsteine des Ruhrgebietes. - 146 S. (Dissertation Ruhr-Universität Bochum).

MEYER, W. & STETS, J. (1998): Junge Tektonik im Rheinischen Schiefergebirge und ihre Quantifizierung. - *Z. dt. geol. Ges.*, **149**(3): 359-379; Stuttgart.

MICHEL, G. (1963): Untersuchungen über die Tiefenlage der Grenze Süßwasser-Salzwasser im nördlichen Rheinland und anschließenden Teilen Westfalens, zugleich ein Beitrag zur Hydrogeologie und Chemie des tiefen Grundwassers. - 83 S.; Köln (Westdeutscher Verlag).

MICHEL, G. (1964): Betrachtungen zur Hydrochemie des tieferen Grundwassers im Münsterschen Becken. - *Z. dt. geol. Ges.*, **116**: 161-166.

MICHEL, G., ADAMS, U. & SCHOLLMAYER, G. (1998): Mineral- und Heilwässervorkommen in Nordrhein-Westfalen. - 80 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt NRW).

MICHELAU, P. (1953): Geologische Karte des Rheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes. Blatt Hattingen. 1:10.000. - In: STAHL, A. [Hrsg.]: Erläuterungen zur Geologischen Karte des Rheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes, 39 S.; Hannover (Amt für Bodenforschung).

MIDDELSCHULTE, A. (1901): Über die Deckgebirgsschichten des Ruhrkohlenbeckens. - *Glückauf*, **37**: 301-305.

MIGEOTTE, M.V. (1948a): Spectroscopic evidence of methane in the Earth's atmosphere. - *Phys. Rev.*, **73**: 519-520.

MIGEOTTE, M.V. (1948b): Methane in the Earth's atmosphere. - *J. Astrophys.*, **107**: 400-403.

MILLER, T.L., WOLIN, M.J., CONWAY DE MACARIO, E. & MACARIO, A.J.L. (1982): Isolation of *Methanobrevibacter smithii* from human feces. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**: 227-232.

MONTEMAGNO, C.D. & PYRAK-NOLTE, L.J. (1995): Porosity of natural fracture networks. - *Geophysical Research Letters*, **22**(11): 1397-1400.

MONTEMAGNO, C. & PYRAK-NOLTE, L.J. (1995): Volumetric imaging and characterization of natural fracture networks. - Mechanics of jointed and faulted rock., 10.-14.04.1995, 109-112; Wien.

MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C. & STAVERMAN, W.H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. - *Earth and Planetary Science Letters*, **22**: 169-176; Amsterdam.

MOORE, T.R., HEYES, A. & ROULET, N.T. (1994): Methane emissions from wetlands, southern Hudson Bay lowland. – J. Geophys. Res., **99**(D1): 1455-1467.

MORIN, H. & REDEPENNING, G. (1911): Über den Einfluß der Schwankungen des Luftdrucks auf den Austritt von Grubengas. - *Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat*, 229-256.

MOSIER, A., SCHIMEL, D., VALENTINE, D., BRONSON, K. & PARTON, W. (1991): Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands. - *Nature*, **350**: 330-332.

MOTT, R.A. (1942): The origin and composition of coals. Part I. - *Fuel*, **21**(6): 129-135.

MOTT, R.A. (1943): The origin and composition of coals. Part II. - *Fuel*, **22**(1): 20-27.

MÜHLE, K. (1991): Zusammenführung und Weiterentwicklung geochemischer und isotopenphysikalischer Methoden für die Exploration auf Kohlenwasserstoffe. 1.Bericht. - 25 S.; Leipzig.

MÜHLE, K., HARTING, P. & MAAß, I. (1992): Zusammenführung und Weiterentwicklung geochemischer und isotopenphysikalischer Methoden für die Exploration auf Kohlenwasserstoffe. 2.Bericht. - 33 S.; Leipzig.

MÜHLE, K., HARTING, P., KOWSKI, S. & MAAß, I. (1994): Zusammenführung und Weiterentwicklung geochemischer und isotopenphysikalischer Methoden für die Exploration auf Kohlenwasserstoffe. Abschlußbericht. - 41 S.; Leipzig.

MULLER, A. & STEINGROBE, B. (1991): Sedimentologie der oberkarbonischen Schichtenfolge in der Forschungsbohrung Frenzer Staffel 1 (1985), Aachen-Erkelenzer Steinkohlenrevier - Deutung der vertikalen und lateralen Trendentwicklungen. - *Geol. Jb.*, **A116**: 87-127; Hannover.

MÜLLER, E.H. (1959): Art und Herkunft des Lösses und Bodenbildungen in den äolischen Ablagerungen Nordrhein-Westfalens unter Berücksichtigung der Nachbargebiete. - *Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf.*, **4**: 255-265; Krefeld.

MÜLLER, G. (1904): Das Vorkommen von Petroleum in Westfalen. - *Zeitschrift für praktische Geologie*, **12**: 9-11.

MÜLLER, G. (1904): Der Gasausbruch auf der Tiefbohrung Ascheberg III bei Ascheberg. - *Glückauf*, **43**: 1361; Essen.

MÜLLER, G. & PUCHELT, H. (1961): Die Bildung von Coelestin ($SrSO_4$) aus Meerwasser. - *Naturwissenschaften*, **48**: 301-302.

MURAWSKI, H., ALBERS, H.J., BENDER, P., BERNERS, H.P., DÜRR, S., HUCKRIEDE, R., KAUFFMANN, G., KOWALCZYK, G., MEIBURG, P., MÜLLER, R., MÜLLER, A., RITZKOWSKI, S., SCHWAB, K., SEMMEL, A., STAPF, K., WALTER, R., WINTER, K.P. & ZANKL, H. (1983): Regional tectonic setting and geological structure of the Rhenish Massif. - In: FUCHS, K., GEHLEN, K.V., MÄLZER, H., MURAWSKI, H. & SEMMEL, H. [Hrsg.]: Plateau Uplift, 381-403; Berlin (Springer-Verlag).

MURCHISON, D.G. (1991): Petrographic aspects of coal structure: reactivity of macerals in laboratory and natural environments. - *Fuel*, **70**: 296-315.

MURPHEY, B.F. & NIER, A.O. (1941): Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. - *Proc. Am. Phys. Soc.*, **59**: 771-772.

MURRELL, J.C., MCGOWAN, V. & CARDY, D.I.N. (1993): Detection of methylotrophic bacteria in natural samples by molecular probing techniques. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 1-11.

NESTEROV, A.I., IVANOV, M.V. & MOSKALENKO, E.M. (1977): Utilization of methanotrophic bacteria to decrease natural gas content of coal-beds. - In: SKRYABIN, G.K., IVANOV, M.V., KONDRATJEVA, E.N., ZAVARZIN, G.A., TROTSENKO, Y.A. & NESTEROV, A.I. [Hrsg.]: Microbial growth on C1-Compounds, 217-218.

NEUNZERT, G.H. (1998): Simulation der Beckensubsidenz, der Temperaturgeschichte, der Reifung organischen Materials und der Genese, Migration und Akkumulation von Methan und Stickstoff in Nordwestdeutschland auf der Basis seismischer Interpretationen. - JÜL-Bericht **3521**: 173 S. (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

NEUNZERT, G.H., GAUPP, R. & LITTKE, R. (1996): Absenkungs- und Temperaturgeschichte paläozoischer und mesozoischer Formationen im Nordwestdeutschen Becken. - *Z. dt. geol. Ges.*, **147**(2): 183-208.

NEUZIL, C.E. (1993): Low fluid pressure within the Pierre Shale: a transient response to erosion. - *Water Resources Research*, **29**(7): 2007-2020.

NI, S. & BOONE, D.R. (1993): Catabolism of dimethylsulfide and methane thiol by methylotrophic methanogens. - In: OREMLAND, R.S. [Hrsg.]: Biogeochemistry of global change, 796-810; New York (Chapman & Hall).

NIER, A.O. & GULBRANSEN, E.A. (1939): Variations in the relative abundance of the carbon isotopes. - *J. Am. Chem. Soc.*, **61**: 697-698.

NORDHAUS, J.H. (1985): Die Kreide-Basis im Raum Olfen-Haltern. - *Münster. Forsch. Geol. Paläont.*, **63**: 21-86; Münster.

OH, M.S., TAYLOR, R.W., COBURN, T.T. & CRAWFORD, R.W. (1988): Ammonia evolution during oil shale pyrolysis. - *Energy Fuels*, **2**: 100-105.

OH, M.S., FOSTER, K.G., ALCARAZ, A., CRAWFORD, R.W., TAYLOR, R.W. & COBURN, T.T. (1993): Thermal decomposition of buddingtonite in oil shales. - *Fuel*, **72**(4): 517-523.

O'LEARY, M.H. (1981): Carbon isotope fractionation in plants. - *Phytochemistry*, **20**: 553-567.

O'LEARY, M.H., MADHAVAN, S. & PANETH, P. (1992): Physical and chemical basis of carbon isotope fractionation in plants. - *Plant Cell Environ.*, **15**: 1099-1104.

OLSON, G.J., DOCKINS, W.S., MCFETERS, G.A. & IVERSON, W.P. (1981): Sulfate-reducing and methanogenic bacteria from deep aquifers in Montana. - *Geomicrobiology Journal*, **2**(4): 327-340.

OPPERMAN, R.A., NELSON, W.O. & BROWN, R.E. (1957): In vitro studies on methanogenic rumen bacteria. - *J. Dairy Sci.*, **40**: 779-788.

O'SULLIVAN, T.D. & SMITH, N.O. (1970): The solubility and partial molar volume of nitrogen and methane in water and aqueous sodium chloride from 50 to 125°C and 100 to 600 atm. - *J. Phys. Chem.*, **74**(7): 1460-1466.

OTTENJANN, K. & VIETH-REDEMANN, A. (1991): Inkohlungsstudien an den Flözen aus der Bohrung Frenzer Staffel 1 (1985). - *Geol. Jb.*, **A116**: 31-61.

PAAS, W. (1968): Stratigraphische Gliederung des Niederrheinischen Lösses und seiner fossilen Böden. - *Decheniana*, **121**(1/2): 9-38; Bonn.

PATIJN, R.J.H. (1964): Die Entstehung von Erdgas infolge der Nachinkohlung im Nordosten der Niederlande. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **17**: 2-9; Leinfelden.

PATTEISKY, K. (1926a): Die Geologie der im Kohlengebirge auftretenden Gase. Das Grubengas. - *Glückauf*, **62**(49): 1609-1621.

PATTEISKY, K. (1926b): Die Geologie der im Kohlengebirge auftretenden Gase. Die Kohlensäure. - *Glückauf*, **62**(50): 1641-1651.

PATTEISKY, K. (1950a): Die Entstehung des Grubengases. - *Bergbau-Archiv*, **11/12**: 5-24; Essen.

PATTEISKY, K. (1950b): Entstehung des Grubengases und Bedingungen für Gaslagerung und Gasabgabe. - *Bergbau-Rundschau*, **23**: 189-193.

PATTEISKY, K. (1952, 1955b, 1959): Erläuterungen zur Grubengas- und Inkohlungskarte im Maßstab 1:25.000. - 42 Karten, insg. 181 S.; Bochum.

PATTEISKY, K. (1954a): Die thermalen Solen des Ruhrgebietes und ihre juvenilen Quellgase. I. Die Solen des Ruhrgebietes. - *Glückauf*, **90**(41/42): 1334-1348; Essen.

PATTEISKY, K. (1954b): Die thermalen Solen des Ruhrgebietes und ihre juvenilen Quellgase. II. Die Quellgase der thermalen Tiefensolen. - *Glückauf*, **90**(47/48): 1508-1519; Essen.

PATTEISKY, K. (1955a): Veränderungen des Inkohlungsgrades der Ruhrkohlen mit dem stratigraphischen Alter, der Teufe sowie der tektonischen Lage. - *Z. dt. geol. Ges.*, **107**: 120-131.

PATTEISKY, K. (1955b): Grubengaskarte des Rheinisch-Westfälischen Steinkohlenbezirks. - Blatt Hattingen; Bochum (Westfälische Berggewerkschaftskasse).

PATTEISKY, K. (1963): Grubengas- und Schlagwetterkunde. - 135 S.; Essen.

PAUSS, A., SAMSON, R., GUIOT, S. & BEAUCHEMIN, C. (1990): Continuous measurement of dissolved H_2 in an anaerobic reactor using a new hydrogen/air fuel cell detector. - *Biotechnology and Bioengineering*, **35**: 492-501.

PAYNTER, M.J.B. & HUNGATE, R.E. (1968): Characterization of *Methanobacterium mobilis*, sp. n., isolated from the bovine rumen. - *J. Bacteriol.*, **95**: 1943-1951.

PENMAN, H.L. (1940): Gas and vapour movements in the soil. - I. The diffusion of vapours through porous solids. - *J. Agri. Sci.*, **30**: 437-462.

PETERS, W. & JÜNTGEN, H. (1965): Diffusion in Kohlen. - *Brennstoff-Chemie*, **46**: 56-62.

PETMECKY, R.S. (1998): Numerische Simulation der Entwicklungsgeschichte des zentralen Niedersächsischen Beckens unter besonderer Berücksichtigung der Erdgaslagerstätten-Bildung.- JÜL-Bericht **3567**: 242 Seiten (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

PICKETT, H.M. & PETERSON, D.B. (1996): Comparison of measured stratospheric OH with prediction. - *J. Geophys. Res.*, **101**(D11): 16789-16796.

PING, S., QIXIANG, S., XIANBIN, W. & YONGCHANG, X. (1988): Characteristics of isotope composition of gasiform hydrocarbon and identification of coal-type gas. - *Scientia Sinica*, **31**(6): 734-747.

PLEIN, E. (1978): Rotliegend-Ablagerungen im Norddeutschen Becken. - *Z. dt. geol. Ges.*, **129**: 71-97; Hannover.

POSPISCHILL, H. (1993): Die Methanemissionen der vorgelagerten Kohle- und Erdgasprozeßkette und ihre Bedeutung am Beispiel der Strombereitstellung. - JÜL-Bericht **2716**: 231 S. (Dissertation Forschungszentrum Jülich).

POSPISCHILL, H. (1994): Die Methanemissionen der vorgelagerten Kohle- und Erdgasprozeßkette. - *Energiewirtschaftliche Tagesfragen*, **44**(3): 112-116.

PÜTTMANN, W., ECKARDT, C.B. & SCHWARK, L. (1989): Use of biological marker distributions to study thermal history of the Permian Kupferschiefer of the Lower Rhine Basin. - *Geol. Rundsch.*, **78**: 411-426.

PYRAK-NOLTE, L.J. (1991a): Feasibility of using Wood's metal porosimetry techniques to measure the fracture void geometry of cleats in coal. - 28 S.; Chicago (Gas Research Institute).

PYRAK-NOLTE, L.J. (1991b): Multiphase flow in a fracture. - The 1991 CBM Symposium., 13.-16.05.1991, 433-442; Tuscaloosa.

PYRAK-NOLTE, L.J. (1991c): Multiphase flow through cleats in coal. - *Quarterly review of methane from coal seams technology*, **8**(4): 42-43.

PYRAK-NOLTE, L.J. (1992): Multiphase flow through cleats in coal. - 12 S., 1. Zwischenbericht; Chicago (Gas Research Institute).

PYRAK-NOLTE, L.J. (1994): Multiphase flow through cleats in coal. - 8 S., 2. Zwischenbericht; Chicago (Gas Research Institute).

PYRAK-NOLTE, L.J. (1997): Simulation of three-dimensional fracture network geometry in coal. - 13 S., Abschlußbericht; Chicago (Gas Research Institute).

PYRAK-NOLTE, L.J., HALEY, G.M. & GASH, B.W. (1993): Effective cleat porosity & cleat geometry from Wood's metal porosimetry. - International Coalbed Methane Symposium, 17.-21.05.1993, 639-647; Tuscaloosa.

RABITZ, A. & WOLF, M. (1967): Asphaltspuren in bituminösen Schiefertonen im unteren Westfal B des Ruhrkarbons. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie*, **20**: 257-261; Leinfelden.

RADKE, M., SCHAEFER, R.G., LEYTHAEUSER, D. & TEICHMÜLLER, M. (1980): Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**(11): 1787-1800.

RAG (1980): Ausgasungen im Wohngebiet Bocksheide in Hamm-Herringen. - 14 S.; Herne (Ruhrkohle AG).

RAISTRICK, A. & MARSHALL, C.E. (1939): The Nature and Origin of Coal and Coal Seams. - 282 S.; London (University Press).

RAMANATHAN, V., CICERONE, R.J., SINGH, H.B. & KIEHL, J.T. (1985): Trace gas trends and their potential role in climate change. - *J. Geophys. Res.*, **90**(D3): 5547-5566.

RASMUSSEN, R.A. & KHALIL, M.A.K. (1981): Atmospheric methane (CH_4): Trends and seasonal cycles. - J. Geophys. Res., **86**(C10): 9826-9832.

RAYLEIGH, J.W. (1897): Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. - *Philos. Mag.*, **42**: 493-499.

RAYNAUD, D. (1993): Ice core records as a key to understanding the history of atmospheric trace gases .- In: OREMLAND, R.S. [Hrsg.]: Biogeochemistry of global change, 29-45; New York (Chapman & Hall).

RAYNAUD, D. & CHAPPELLAZ, J. (1993): The record of atmospheric methane. - In: KHALIL, M.A.K. [Hrsg.]: Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change., **13**: 38-61; Berlin (Springer).

REED, W.M. & DUGAN, P.R. (1979): Study of developmental stages of *Methylosinus trichosporium* with the aid of fluorescent-antibody staining techniques. - *Appl. Environment. Microbiol.*, **38**: 1179-1183.

REHSE, H.P., SCHMITZ, S. & JUNGNICKEL, R. (1997): Agrarstatistische Übersichten 1997. - 127 S.; Bonn (Landwirtschaftskammer Rheinland).

REICH, H. (1926): Magnetische Messungen im Aachener und Erkelenzer Steinkohlengebiet. - *Jb. preuß. geol. L.-Anst.*, **47**: 84-115; Berlin.

REICHMANN, C. (1988): Vorgeschichte.- In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein., 63-72; Krefeld (Geologisches Landesamt).

RESCHER, K. (1981): Bodenkarte von Nordrhein-Westfalen 1:50.000. Blatt L4312 Hamm. - 1 Karte; Krefeld (Geologisches Landesamt).

REUCROFT, P.J. & PATEL, K.B. (1983): Surface area and swellability of coal. - *Fuel*, **62**: 279-284.

RICE, D.D. (1993a): Biogenic gas: controls, habitats, and resource potential. - In: HOWELL, D.G. [Hrsg.]: The future of energy gases, **1570**: 583-606 (US Geol. Surv. Prof. Pap.).

RICE, D.D. & CLAYPOOL, G.E. (1981): Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas. - *AAPG Bull.*, **65**: 5-25; Tulsa.

RICHTER, J. (1986): Der Boden als Reaktor - Modelle für Prozesse im Boden. - 239 S.; Stuttgart (Enke-Verlag).

RIECKMANN, M. (1971): Untersuchungen über die effektiven Permeabilitäten der Sandsteine des Rotliegenden und des Karbons. - *Erdöl-Erdgas-Kohle*, **87**: 2-8.

ROONEY, M.A. (1988): Short term carbon isotopic fractionation in plants. - 194 S. (Dissertation University of Wisconsin, Madison).

ROSENFELD, U. (1960): Zur Stockwerktektonik des Gebietes zwischen Witten und Wetter a. d. Ruhr. - *Forschungsberichte Land NRW*, **754**: 27-140; Köln, Opladen.

ROSENFELD, U. (1961): Zum Bau des Harkort-Sattels bei Wetter (Ruhr). - *N. Jb. Geol. Paläont., Mh.*, **1961**(6): 312-317; Stuttgart.

ROSPERT, S., BREITUNG, J., SCHWÖRER, B., ZIRNGIBL, C., THAUER, R.K., LINDER, D., HUBER, R. & STETTER, K.O. (1991): Methyl-coenzyme M reductase and other enzymes involved in methanogenesis from CO_2 and H_2 in the extreme thermophile *Methanopyrus kandleri*. - *Arch. Microbiol.*, **156**: 49-55.

ROSSMANN, A., BUTZENLECHNER, M. & SCHMIDT, H.L. (1991): Evidence for a nonstatistical carbon isotope distribution in natural glucose. - *Plant Physiol.*, **96**: 609-614.

ROULET, N.T., ASH, R. & MOORE, T.R. (1992): Low boreal wetlands as a source of atmospheric methane. - *J. Geophys. Res.*, **97**(D4): 3739-3749.

RUPPEL, T.C., GREIN, C.T. & BIENSTOCK, D. (1972): Adsorption of methane/ethane mixtures on dry coal at elevated pressure. - *Fuel*, **51**: 297-303.

RUPPEL, T.C., GREIN, C.T. & BIENSTOCK, D. (1974): Adsorption of methane on dry coal at elevated pressure. - *Fuel*, **53**: 152-162.

SAXBY, J.D., BENNETT, A.J.R., CORCORAN, J.F., LAMBERT, D.E. & RILEY, K.W. (1986): Petroleum generation: Simulation over six years of hydrocarbon formation from torbanite and brown coal in a subsiding basin. - *Org. Geochem.*, **9**(2): 69-81.

SCHAEFER, R.G., GALUSHKIN, Y.I., KOLLOFF, A. & LITTKE, R. (1999): Reaction kinetics of gas generation in selected source rocks of the West Siberian Basin: implications for the mass balance of early-thermogenic methane. - Chem. Geol., **156**: 41-65; Amsterdam.

SCHAEFER, R.G., SCHENK, H.J., HARDELAUF, H. & HARMS, R. (1990): Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. - *Org. Geochem.*, **16**(1-3): 115-120.

SCHALICH, J. (1977): Bodenkarte von Nordrhein-Westfalen 1:50000. Blatt L 5102 Geilenkirchen. – 1 Karte; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. - 491 S.; Stuttgart (Enke-Verlag).

SCHEIDEGGER, A.E. (1974): The physics of flow through porous media. - 353 S.; Toronto (University of Toronto Press, 3. Aufl.).

SCHEIDT, G. (1988): Ausbildung und Verteilung des dispersen organischen Materials im Ruhrkarbon. - *Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten*, **28**: 210 S.; Bochum.

SCHEIDT, G. & LITTKE, R. (1989): Comparative organic petrology of interlayered sandstones, siltstones, mudstones, and coals in the Upper Carboniferous Ruhr basin, Northwest Germany, and their thermal history and methane generation. - *Geol. Rundschau*, **78**(1): 375-390; Stuttgart.

SCHENK, H.J., DI PRIMIO, R. & HORSFIELD, B. (1997a): The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. - *Org. Geochem.*, **26**(7/8): 467-481.

SCHENK, H.J., HORSFIELD, B., KROOSS, B., SCHAEFER, R.G. & SCHWOCHAU, K. (1997b): Kinetics of petroleum formation and cracking. - In: WELTE, D.H., HORSFIELD, B. & BAKER, D.R. [Hrsg.]: Petroleum and Basin Evolution, 233-269; Berlin (Springer-Verlag).

SCHENK, H.J. & HORSFIELD, B. (1996): Kinetics of petroleum generation: application and limitations. - *Zbl. Geol. Paläontol.*, **11/12**: 67-75.

SCHIEFERSTEIN, E. (1995): Entwicklung eines Strukturmodells mit Hilfe der fraktalen Geometrie zur Aufklärung der Diffusion in mikrokristallinen Festkörpern. - 95 S. (Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen).

SCHILLING, H.D. (1965): Die Sorptionskinetik von Methan an Steinkohlen als physikalisch-chemisches Grundphänomen der Ausgasung hereingewonnener Kohle. - 104 S. (Dissertation RWTH Aachen).

SCHILLING, H.D., JÜNTGEN, H. & PETERS, W. (1966): Die Sorptionskinetik von Methan an Steinkohlen als Grundlage des Ausgasungsprozesses. - *Glückauf-Forschungshefte*, **27**(5): 203-214.

SCHLESER, G.H., POHLING, R. & KERPEN, W. (1981): Die Verteilung der stabilen Kohlenstoffisotopie $^{13}C/^{12}C$ in einem Pseudogley unter Wald. - *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **144**: 149-155; Weinheim.

SCHLIMM, W. (1988): Grundwasser - Dargebot, Nutzung und Gefährdung. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein., 78-86; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SCHLIMM, W. & THIERMANN, A. (1988): Das Perm der Niederrheinischen Bucht.- In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein., 18-23; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SCHLOENBACH, M., SCHÄFER, G., SCHERNE, M., SCHNEIDER, S., HEBEL, G. & SCHWAN, M. (1998): Stand der Gasbohrtechnik unter Tage im saarländischen Steinkohlenbergbau. - *Glückauf*, **134**(4): 159-166; Essen.

SCHLÖMER, S. (1998): Abdichtungseigenschaften pelitischer Gesteine. Experimentelle Charakterisierung und geologische Relevanz. - JÜL-Bericht **3596**: 212 S. (Dissertation RWTH Aachen).

SCHLÖMER, S. & KROOSS, B.M. (1997): Experimental characterisation of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks. - *Marine and Petroleum Geology*, **14**(5): 565-580.

SCHMIDT, H. (1962): Über Faziesbereiche im Devon Deutschlands. - Symposium 2. Internat. Arbeitstagung Silur/Devon-Grenze. Bonn-Brüssel, **1960**: 224-230; Stuttgart.

SCHMIDT, H.L. & GLEIXNER, G. (1998): Carbon isotope effects on key reactions in plant metabolism and ^{13}C-patterns in natural compounds. - In: GRIFFITHS, H. [Hrsg.]: Stable Isotopes. Integration of biological, ecological and geochemical processes, 13-25; Newcastle (BIOS-Verlag).

SCHMIDT, K. & WALTER, R. (1990): Erdgeschichte. - 307 S.; Berlin (Walter de Gruyter-Verlag, 4. Aufl.).

SCHMIDT, W. (1931): Gasausbrüche im östlichen Teile des westfälischen Karbons. - *Glückauf*, **49**: 1525-1526.

SCHMITZ, D. (1988): Zur Neubearbeitung der Aufschlußbohrungen Isselburg 3, Münsterland 1 und Versmold 1.- In: JUCH, D. & ARBEITSGRUPPE GIS [Hrsg.]: Aufbau eines geologischen Informationssystems für die Steinkohlenlagerstätten Nordrhein-Westfalens und im Saarland., 112 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SCHNEIDER, H. & THIELE, S. (1965): Geohydrologie des Erftgebietes. - 185 S.; Düsseldorf (Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten des Landes Nordrhein-Westfalen).

SCHOELL, M. (1980): The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 649-661.

SCHOELL, M. (1983): Genetic characterization of natural gases. - *AAPG Bull.*, **67**(12): 2225-2238; Tulsa.

SCHOELL, M. (1988): Multiple origins of methane in the earth. - *Chem. Geol.*, **71**: 1-10.

SCHOELL, M. (1995): A reassessment of the economical potential of bacterial gas. - The 1995 AAPG International Conference and Exhibition, 10.-13.09.1995, 57A; Tulsa (AAPG).

SCHÖN, M., WALZ, R., ANGERER, G., BÖHM, E. & HIESSL, H. (1993): Emissionen der Treibhausgase Distickstoffoxid und Methan in Deutschland. - 189 S.; Berlin (Umweltbundesamt).

SCHONDORFF, A. (1876): Untersuchungen der ausziehenden Wetterströme in den Steinkohlen-Bergwerken des Saarbeckens. - *Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staat.*, **24**: 73-132; Berlin.

SCHULTE, U. (1998): Isotopengeochemische Untersuchungen zur Charakterisierung biologisch gesteuerter Redoxprozesse in Aquiferen der Niederrheinischen Bucht. - 169 S. (Dissertation Ruhr-Universität Bochum).

SCHUSTER, A. (1979): Gasgehalt der Spülung und Bohrfortschritt im Karbon der Bohrung Altlünen 1 (1976). - 21 S.; Neuenhaus (Firma Dockhorn).

SCHÜTZ, H., SCHRÖDER, P. & RENNENBERG, H. (1991): Role of plants in regulating the methane flux to the atmosphere. - In: SHARKEY, T.D., HOLLAND, E.A. & MOONEY, H.A. [Hrsg]: Trace gas emissions by plants, 29-64; San Diego (Academic Press).

SCHWARK, L. & PÜTTMANN, W. (1990): Aromatic hydrocarbon composition of the Permian Kupferschiefer in the Lower Rhine Basin, N.W. Germany. - *Org. Geochem.*, **16**: 749-761.

SCHWARZKOPF, T. & SCHOELL, M. (1985): Die Variation der C- und H-Isotopenverhältnisse in Kohlen und deren Abhängigkeit von Maceralzusammensetzung und Inkohlungsgrad. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **33**: 161-168; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SCHWÖRER, B. & THAUER, R.K. (1991): Activities of formymethanofuran dehydrogenase, methylenetetrahydromethanopterin dehydrogenase, methylenetetrahydromethanopterin reductase, and heterodisulfide reductase in methanogenic bacteria. - *Arch. Microbiol.*, **155**: 459-465.

SEILER, K.P. (1973): Durchlässigkeit, Porosität und Kornverteilung quartärer Kies-Sand-Ablagerungen des bayerischen Alpenvorlandes. - *gwf*, **114**(8): 353-358; München.

SELZER, H. & ZITTEL, W. (1990): Klimarelevante Emissionen von Methangas. Untersuchungen der weltweiten Methanemissionen aus der Nutzung fossiler Energieträger, der Abfallwirtschaft, der Landwirtschaft und der Erde. - 169 S.; Ottobrunn (Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH).

SEMMLER, W. (1955): Die Grubenwasserzuflüsse im Ruhrbergbau und ihre Abhängigkeit von den Niederschlägen. - *Bergbau*, **6**: 205-214.

SEMMLER, W. (1960): Die Herkunft der Grubenwasserzuflüsse im Ruhrgebiet. - *Glückauf*, **96**: 502-511.

SHARKEY, T.D., HOLLAND, E.A. & MOONEY, H.A. (1991): Trace gas emissions by plants. - 351 S.; New York (Academic Press).

SHIEH, Y.N. & TAYLOR, H.P. (1969): Oxygen and carbon isotope studies of contact metamorphism of carbonate rocks. - *J. Petrol.*, **10**: 307-331.

SILVERMAN, S.R. & EPSTEIN, S. (1958): Carbon isotopic compositions of petroleums and other sedimentary organic materials. - *AAPG Bull.*, **42**: 998-1012.

SKUPIN, K. (1995): Tertiär. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie im Münsterland, 66-70; Krefeld (Geologisches Landesamt).

SINGER, S.F. (1971): Stratospheric water vapor increase due to human activities. - *Nature*, **233**: 543-545.

SMITH, B.N. & BROWN, W.V. (1973): The Kranz syndrome in the gramineae as indicated by carbon isotopic ratios. - *Am. J. Bot.*, **60**: 505-513.

SMITH, J.W. & PALLASSER, R.J. (1996): Microbial origin of australian coalbed methane. - *AAPG Bull.*, **80**(6): 891-897.

SMITH, P.H. (1966): The microbial ecology of sludge methanogenesis. - *Dev. Ind. Microbiol.*, **7**: 156-161.

SÖHNGEN, N.L. (1906): Ueber Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle gebrauchen. - *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionen*, **15**: 513-517.

SONNE, V. (1982): Waren Teile des Rheinischen Schiefergebirges im Tertiär vom Meer überflutet? - *Mainzer geowiss. Mittl.*, **11**: 217-219; Mainz.

SPALDING, H.P. & ZIEGLER, U. (1998): Zur Geologie in Hamm. - *Umweltberichte*, **30**: 40 S.; Hamm (Stadt Hamm).

SPELTER, M. (1978): Zur Hydrogeologie, Hydrochemie und Hydrothermie der südlichen Niederrheinischen Bucht, insbesondere des Südteils der Erft-Scholle. - *Mittl. Ing. u. Hydrogeol.*, **7**: 161 S.; Aachen.

SPELTER, M. (1981): Hydrothermie der Erft-Scholle. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **29**: 519-528.

STACH, E., MACKOWSKY, M.T., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D. & TEICHMÜLLER, R. (1982): Stach's Textbook of Coal Petrology. - 535 S.; Berlin-Stuttgart (Gebr. Borntraeger, 3. Aufl.).

STACH, E. & ZERNDT, J. (1931): Die Sporen in den Flamm-, Gasflamm- und Gaskohlen des Ruhrkarbons. - *Glückauf*, **67**: 1118-1124; Essen.

STADT MÖNCHENGLADBACH & STADTWERKE MÖNCHENGLADBACH (1998): Wasserwirtschaftlicher Bericht 1996/1997. - 30 S.; Mönchengladbach.

STAHL, W. (1968): Die Verteilung der C13/C12-Isotopenverhältnisse von Torf, Holz und Holzkohle. - *Brennst. Chem.*, **49**: 69-71.

STAHL, W. (1974): Carbon isotope fractionations in natural gases. - *Nature*, **251**: 134-135.

STAHL, W.J. (1977): Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. - *Chem. Geol.*, **20**: 121-149.

STEIN, G., STROBEL, B., SCHÖN, M., KALB, H., NATHANI, C., WALZ, R., MATTHES, F.C., CAMES, M. & FENDLER, R. (1997): Politikszenarien für den Klimaschutz. Band 1 und 2. - 342 S.; Jülich.

STEGEMANN, O. (1900): Die Durchörterung der Sandgewand auf der Maria-Grube bei Aachen. - *Glückauf*, **36**: 577-579; Essen.

STEGEMANN, O. (1923): Die Sandgewand und ihre Durchörterungen. - *Glückauf*, **59**: 765-772; Essen.

STERN, M.J., SPINDEL, W. & MONSE, E.U. (1968): Temperature dependences of isotope effects. - *J. Chem. Phys.*, **48**: 2908-2919.

STEUDLER, P.A., BOWDEN, R.D., MELILLO, J.M. & ABER, J.D. (1989): Influence of nitrogen fertilization on methane uptake in temperate forest soils. - *Nature*, **341**: 314-316.

STEVENS, C.M. (1988): Atmospheric Methane. - *Chem. Geol.*, **71**: 11-21; Amsterdam.

STEVENS, C.M. (1993): Isotopic abundances in the atmosphere and sources. - In: KHALIL, M.A.K. (Hrsg.): Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change, **13**: 62-88; Berlin (Springer).

STILLE, H. (1930): Die subvariscische Vortiefe.- *Z. dt. geol. Ges.*, **81**: 339-354; Berlin.

STOCKS, P.K. & MCCLESKEY, C.S. (1964): Morphology and physiology of *Methanomonas methanooxidans*. - *J. Bacteriol.*, **88**: 1071-1077.

STORK, W. (1977): Hydrogeologie und Grundwasserabsenkung im Erftgebiet. - *Mittl. Ing. u. Hydrogeol.*, **3**:154 S.; Aachen.

STRACK, Ä. (1989): Stratigraphie in den Explorationsräumen des Steinkohlenbergbaus. - *Mitt. westf. Berggewerkschaftskasse*, **62**: 210 S.; Bochum.

STRACK, Ä. & FREUDENBERG, U. (1984): Schichtmächtigkeiten und Kohleninhalte im Westfal des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlenreviers. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **32**:2 43-257.

STRIEGL, R.G. (1993): Diffusional limits to the consumption of atmospheric methane by soils. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 715-720.

STRUCKMEIER, W. (1990): Wasserhaushalt und Hydrologische Systemanalyse des Münsterländer Beckens. - *LWA Schriftenreihe*, **45**: 72 S.; Düsseldorf.

STUFFKEN, J. (1958): Een Berekeningsmethode voor de Mijngasafgifte van Steenkoollagen. - *Geologie en Mijnbouw*, **20**: 223-232.

SUGIMOTO, A. & WADA, E. (1995): Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO_2/H_2 reduction and acetat fermentation. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**(7): 1329-1337.

SULTANOV, R.G., SKRIPKA, V.G. & NAMIOT, A.Y. (1972): Löslichkeit von Methan in Wasser bei hohen Temperaturen und Drücken. - *Gazovaya Promyshlennost*, **17**: 6-7.

SÜSS, M.P. (1996): Sedimentologie und Tektonik des Ruhr-Beckens. Sequenzstratigraphische Interpretation und Modellierung eines Vorlandbeckens der Varisciden. - 147 S.; Bonn (Galunder-Verlag).

SVENSSON, B.H. & SUNDH, I. (1992): Factors affecting methane production in peat soils. - *Suo*, **43**(4-5): 183-190; Helsinki.

TANG, Y., JENDEN, P.D., NIGRINI, A. & TEERMAN, S.C. (1986): Modeling early methane generation in coal. - *Energy & Fuels*, **10**: 659-671.

TATE, R.L. (1987): Soil organic matter. Biological and ecological effects.- 291 S.; New York (John Wiley & Sons,

TAYLOR, G.H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESSEL, C.F.K., LITTKE, R. & ROBERT, P. (1998): Organic Petrology.- 704 S.; Berlin (Borntraeger,

TEICHMÜLLER, M. (1952): Die Anwendung des polierten Dünnschliffs bei der Mikroskopie von Kohlen und versteinerten Torfen. - In: FREUND, H. [Hrsg.]: Handbuch der Mikroskopie in der Technik., 237-310; Frankfurt/Main (Umschau-Verlag).

TEICHMÜLLER, M. (1968): Zur Petrographie und Diagenese eines fast 200m mächtigen Torfprofils (mit Übergängen zur Weichbraunkohle?) im Quartär von Philippi (Mazedonien). - *Geol. Mitt.*, **8**: 65-110; Aachen.

TEICHMÜLLER, M. (1974): Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **24**: 65-112; Krefeld.

TEICHMÜLLER, M. (1986): Coalification and natural gas deposits in northwestern Germany. - In: BROOKS, J., GOFF, J.C. & HOORN, B.V. [Hrsg.]: Habitat of Paleozoic Gas in N. W. Europe, **23**: 101-112; London (Geological Society).

TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1947): Inkohlungsfragen im Ruhrkarbon. - *Z. dt. geol. Ges.*, **99**: 40-77.

TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1971a): Das Rhein-Ruhr-Revier. d) Inkohlung. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **19**: 47-56; Krefeld.

TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1971b): Inkohlung. - In: GLA [Hrsg.]: Die Karbon-Ablagerungen in der Bundesrepublik Deutschland., **19**: 69-72; Krefeld (Geologisches Landesamt).

TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1984): Verbreitung und Eigenschaften tiefliegender Steinkohlen in der Bundesrepublik Deutschland. - *Glückauf-Forschungshefte*, **45**(3): 140-153; Essen.

TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & BARTENSTEIN, H. (1984): Inkohlung und Erdgas - eine neue Inkohlungskarte der Karbon-Oberfläche in Nordwestdeutschland. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **320**: 11-34; Krefeld.

TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & WEBER, K. (1979): Inkohlung und Illit-Kristallinität - Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **27**: 201-276; Krefeld.

TEICHMÜLLER, R. (1958): Ein Querschnitt durch den Südteil des Niederrheinischen Zechsteinbeckens. - *Geol. Jb.*, **73**: 39-50; Hannover.

TEICHMÜLLER, R. (1962): Zusammenfassende Bemerkungen über die Diagenese des Ruhrkarbons und ihre Ursachen. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **3**: 725-734; Krefeld.

TEICHMÜLLER, R., TEICHMÜLLER, M., COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R. & KNEUPER, G. (1970): Das Kohlenstoff-Isotopen-Verhältnis im Methan von Grubengas und Flözgas und seine Abhängigkeit von den geologischen Verhältnissen. - *Geol. Mitt.*, **9**: 181-206.

TEIWES, K. (1988): Einfluß von Bodenbearbeitung und Fahrverkehr auf physikalische Eigenschaften schluffreicher Ackerböden. - 183 S. (Dissertation Georg-August-Universität Göttingen).

TERLESKY, K.C. & FERRY, J.G. (1988): Ferredoxin requirement for electron transport from the carbon monoxide dehydrogenase complex to a membrane-bound hydrogenase in acetate-grown *Methanosarcina thermophila*. - *J. Biol. Chem.*, **263**: 4075-4079.

THAUER, R.K., SCHWÖRER, B. & ZIRNGIBL, C. (1993): Enzymes involved in methanogenesis from CO_2. - In: MURRELL, J.C. & KELLY, D.P. [Hrsg.]: Microbial growth on C1 compounds, 151-162; Andover (Intercept).

THIELEMANN, T. & LITTKE, R. (1998): Exchange of Methane between Litho- and Atmosphere: the Coal-bearing Ruhr Basin, Germany. - Proceedings of the International Conference on Coal Bed Methane - Technologies of Recovery and Utilisation, 27.-29.05.1998, 41-57; Ustron (Central Mining Institute, Polen).

THIELEMANN, T. & LITTKE, R. (1999): Examples of the methane exchange between litho- and atmosphere: The coal bearing Ruhr Basin, Germany. - In: MASTALERZ, M., GLIKSON, M. & GOLDING, S.D. [Hrsg.]: Coalbed Methane: Scientific, Environmental and Economic Evaluation., 555-558; Dordrecht/Boston/London (Kluwer Academic Publishers).

THIMONS, E.D. & KISSELL, F.N. (1973): Diffusion of methane through coal. - *Fuel*, **52**: 274-280.

THOMAS, K.L., BENSTEAD, J., DAVIES, K.L. & LLOYD, D. (1996): Role of wetland plants in the diurnal control of CH_4 and CO_2 fluxes in peat. - *Soil Biology Biochemistry*, **28**(1): 17-23.

THOME, K.N. (1961): Der Rhein und das nordeuropäische Inlandeis. - *Kalender Klever Land*, **1961**: 42-49; Kleve.

TISSOT, B., DEMAISON, G., MASSON, P., DELTEIL, J.R. & COMBAZ, A. (1980): Paleoenvironment and petroleum potential of Middle Cretaceous black shales in Atlantic Basins. - *AAPG Bull.*, **64**: 2051-2063; Tulsa.

TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. (1984): Petroleum formation and occurence. - 699 S.; Berlin.

TODA, Y., HATAMI, M., TOYODA, S., YOSHIDA, Y. & HONDA, H. (1971): Micropore structure of coal. - *Fuel*, **50**(2): 187-200.

TRESKOW, A.V. (1978): Auswertung der für den deutschen Steinkohlenbergbau vorgeschriebenen Wetterberichte 1977. - *Glückauf*, **114**(23): 1038-1040; Essen.

TRESKOW, A.V. (1985): Auswertung und Vergleich der für den deutschen Steinkohlenbergbau vorgeschriebenen Wetterberichte der Jahre 1977 und 1984. - *Glückauf*, **121**(8): 589-594; Essen.

TROUGHTON, J.H., HENDY, C.H. & CARD, K.A. (1971): Carbon isotope fractionation in *Atriplex* spp. - *Z. Pflanzenphysiol.*, **65**: 461-464.

TRUMBORE, S.E. (1997): Potential responses of soil organic carbon to global environmental change - *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **94**: 8284-8291.

TUCKER, J.D. & HITZMAN, D.C. (1994): Detailed microbial surveys help improve reservoir characterization.- Oil & Gas Journal, **92**(23): 65-68;

TUCKER, J.D. & HITZMAN, D.C. (1996): Long-term and seasonal trends in the response of hydrocarbon-utilizing microbes to light hydrocarbon gases in shallow soils. - In: SCHUMACHER, D. & ABRAMS, M.A. [Hrsg.]: Hydrocarbon migration and its near-surface expression., **66**: 353-357; Tulsa (AAPG Memoir).

TYLER, S.C., CRILL, P.M. & BRAILSFORD, G.W. (1994a): $^{13}C/^{12}C$ fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(6): 1625-1633.

TYLER, S.C., BRAILSFORD, G.W., YAGI, K., MINAMI, K. & CICERONE, R.J. (1994b): Seasonal variation in methane flux an $^{13}CH_4$ values for rice paddies in Japan and their implications. - *Global Biogeochemical Cycles*, **8**(1): 1-12.

ULLMANN, K. (1978): Enzyklopädie der technischen Chemie. - 615-619; Weinheim (Verlag Chemie, 4. Aufl.).

UMWELTBUNDESAMT (1995): Jahresbericht 1995. - 482 S.; Berlin (Umweltbundesamt).

UNGERER, P. & PELET, R. (1987): Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. - *Nature*, **327**(7. Mai): 52-54.

UREY, H.C., BRICKWEDDE, F.G. & MURPHY, G.M. (1932): A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. - *Phys. Rev.*, **40**: 1-6.

VAN KREVELEN, D.W. (1961): Coal. Typology - Chemistry - Physics - Constitution. - 514 S.; Amsterdam (Elsevier-Verlag).

VELSEN, W.V. (1896): Auftreten von Schlagwettern beim Abteufen des Schachtes Schürenberg des Steinkohlenbergwerkes Ewald in Herten. - *Glückauf*, **32**: 893-896.

VINMANS, A. (1998): Kartierung und Entwicklung von Modellen zur Methanausgasung an der Erdoberfläche im Raum Hamm-Sandbochum. - 185 S. (unveröffentlichte Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum).

VOIGT, E. & HÄNTZSCHEL, W. (1964): Gradierte Schichtung in der Oberkreide Westfalens. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **7**: 495-548; Krefeld.

VOLKERT, R. (1988): Geschichte des Märkischen Steinkohlebergbaus. - 56 S.; Witten (Verkehrsverein Witten).

WALKER, J.C.G. (1993): Biogeochemical cycles of carbon on a hierarchy of time scales. - In: OREMLAND, R.S. [Hrsg.]: Biogeochemistry of global change, 3-28; New York (Chapman & Hall).

WALTER, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa. - 561 S.; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

WARD, D.M., ATLAS, R.M., BOEHM, P.D. & CALDER, J.A. (1980): Biodegradation and chemical evolution of oil from the Amoco microbial spill. - *J. Hum. Environ. Res.*, **9**: 277-283.

WBK (1981a): Gutachten über den Zusammenhang der Gasaustritte mit berbaulicher Tätigkeit, 1. Nachtrag zum Hauptgutachten vom 02.02.1981. - 8 S.; Bochum (Westf. Berggewerkschaftskasse).

WBK (1981b): Gutachten über den Zusammenhang der Gasaustritte mit bergbaulicher Tätigkeit unter besonderer Berücksichtigung des Ausgasungsgebietes Bocksheide in Hamm-Herringen. - 57 S.; Bochum (Westf. Berggewerkschaftskasse).

WEDDIGE, A. & BOSTEN, J. (1944): Künstliche Ausgasung eines Abbaufeldes und Nutzbarmachen des Methans für die Gasversorgung. - *Glückauf*, **80**(23/24): 241-250; Essen.

WEDEWARDT, M. (1995): Hydrochemie und Genese der Tiefenwässer im Ruhr-Revier. - *DMT-Berichte aus Forschung und Entwicklung*, **39**: 250 S.; Bochum.

WEGNER, T. (1924a): Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen im Bereiche des westfälischen Karbons. (Beginn). - *Glückauf*, **60**(30): 631-642; Essen.

WEGNER, T. (1924b): Das Auftreten von Kohlenwasserstoffen im Bereiche des westfälischen Karbons. (Schluß). - *Glückauf*, **60**(31): 659-664; Essen.

WEHNER, H. (1968): Das Gasabspaltevermögen sediment-organischen Materials: Künstliche Inkohlungsversuche an Gesteinen des Saarkarbons und -devons. - 89 S. (Dissertation Julius-Maximilians-Universität Würzburg).

WELLER, J.M. (1930): Cyclic sedimentation of the Pennsylvanian Period and its significance. - *J. Geol.*, **38**: 97-135.

WELLER, J.M. (1958): Cyclothems and larger sedimentary cycles of the Pennsylvanian. - *J. Geol.*, **66**: 195-207.

WESTERMANN, P. (1993): Temperature regulation of methanogenesis in wetlands. - *Chemosphere*, **26**(1-4): 321-328.

WHALEN, S.C. & REEBURGH, W.S. (1990): Consumption of atmospheric methane by tundra soils. - *Nature*, **346**: 160-162.

WHALEN, S.C., REEBURGH, W.S. & BARBER, V.A. (1992): Oxidation of methane in boreal forest soils: a comparison of seven measures. - *Biogeochemistry*, **16**: 181-211; Dordrecht.

WHALEN, S.C., REEBURGH, W.S. & SANDBECK, K.A. (1990): Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. - *Applied and environmental microbiology*, **56**(11): 3405-3411.

WHITICAR, M.J. (1990): A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. - *Org. Geochem.*, **16**:531-547.

WHITICAR, M.J. (1996): Isotope tracking of microbial methane formation and oxidation. - *Mitt. Internat: Verein. Limnol.*, **25**: 39-54.

WHITICAR, M.J. & FABER, E. (1986): Methane oxidation in sediment and water column environments - Isotope evidence. - *Org. Geochem.*, **10**: 759-768.

WHITICAR, M.J., FABER, E. & SCHOELL, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**: 693-709.

WHITING, G.J. & CHANTON, J.P. (1992): Plant-dependent CH_4 emission in a subarctic canadian fen. - *Global Biogeochemical Cycles*, **6**(3): 225-231.

WHITTENBURY, R., PHILLIPS, K.C. & WILKINSON, J.F. (1970): Enrichment, isolation and some properties of methane-utilizing bacteria. - *J. Gen. Microbiol.*, **61**: 205-218.

WICKMAN, F.E. (1952): Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**: 243-254.

WICKMAN, F.E. (1953): Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotope bei der Inkohlung verändert? - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **3**: 244-252.

WICKMAN, F.E. (1956): The cycle of carbon and stable carbon isotopes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**: 136-153.

WIESE, K. & KVENVOLDEN, K.A. (1994): Introduction to microbial and thermal methane. - In: HOWELL, D.G. [Hrsg.]: The future of energy gases, **1570**: 13-20.

WILLI, A.V. (1983): Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen. - 180 S.; Stuttgart (Thieme-Verlag).

WINGERNING, W. (1975): Die Änderung des natürlichen Kohlenstoff-Isotopenverhältnisses im Methan von Grubengasen auf Grund physikalischer Vorgänge. - 113 S. (Dissertation RWTH Aachen).

WOESE, C.R. (1987): Bacterial evolution. - *Microbiological Reviews*, **51**: 221-271.

WOLANSKY, D. (1950): Zur Frage der Wasser- und Grubengasführung der Deckgebirgsschichten im Ruhrbezirk und ihrer Bedeutung für den Bergbau. - *Bergbau-Rundschau*, **2**: 318-323; Bochum.

WOLF, H.J. & HANSON, R.S. (1979): Isolation and characterization of methane-utilizing yeasts. - *J. Gen. Microbiol.*, **114**: 187-194.

WOLF, M. (1988): Torf und Kohle. - In: FÜCHTBAUER, H. [Hrsg.]: Sediment-Petrologie, Teil II: Sedimente und Sedimentgesteine., 683-730; Stuttgart (E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).

WORDEN, R.H., SMALLEY, P.C. & OXTOBY, N.H. (1995): Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. - *AAPG Bull.*, **79**(6): 854-863.

WREDE, V. (1980): Tiefentektonik der Bochumer Hauptmulde im östlichen Ruhrgebiet. - In: DROZDZEWSKI, G., BORNEMANN, O., KUNZ, E. & WREDE, V. [Hrsg.]: Beiträge zur Tiefentektonik des Ruhrkarbons., 135-171; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WREDE, V. (1985): Tiefentektonik des Aachen-Erkelenzer Steinkohlengebietes. - In: DROZDZEWSKI, G., ENGEL, H., WOLF, R. & WREDE, V. [Hrsg.]: Beiträge zur Tiefentektonik westdeutscher Steinkohlenlagerstätten, 9-104; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WREDE, V. (1987a): Der Einfluß des Brabanter Massivs auf die Tektonik des Aachen-Erkelenzer Steinkohlengebietes. - *N. Jb. Geol. Paläont.*, **1987**(3): 177-192; Stuttgart.

WREDE, V. (1987b): Einengung und Bruchtektonik im Ruhrkarbon. - *Glückauf-Forschungshefte*, **48**: 116-121; Essen.

WREDE, V. (1991a): Die Tektonik im Bereich der Bohrung Frenzer Staffel 1 (1985) (Inde-Mulde, Aachener Steinkohlengebiet). - *Geol. Jb.*, **A116**: 129-140.

WREDE, V. (1991b): Zur regionalgeologischen Stellung der Bohrung Frenzer Staffel 1 (1985). - *Geol. Jb.*, **A116**: 141-145; Hannover.

WREDE, V. (1992): Störungstektonik im Ruhrkarbon.- Z. angew. Geol., **38**(2): 94-104;

WREDE, V. (im Druck): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25.000. Blatt 4407 Bottrop; Erläuterungen.- 65 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WREDE, V., ZELLER, M. & JOSTEN, K.H. (1983): Geologie der Steinkohlenlagerstätte des Erkelenzer Horstes. - 40 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WREDE, V., DROZDZEWSKI, G. & DVORAK, J. (1993): On the Structure of the Variscan Front in the Eifel-Ardennes-Area. - In: GAYER, R.A., GREILING, R.O. & VOGEL, A.K. [Hrsg.]: Rhenohercynian and Subvariscan Fold Belts, 269-296; Braunschweig, Wiesbaden (Vieweg).

WREDE, V. & HILDEN, H.D. (1988): Geologische Entwicklung der Niederrheinischen Bucht. - In: HILDEN, H.D. [Hrsg.]: Geologie am Niederrhein, 7-14; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WREDE, V. & JANSEN, F. (1993): Nachweis quartärzeitlicher Bruchtektonik im Ruhrgebiet. - *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, **1993**(12): 733-748; Stuttgart.

WREDE, V. & ZELLER, M. (1988): Geologie der Aachener Steinkohlenlagerstätte (Wurm- und Inde-Revier). - 77 S.; Krefeld (Geologisches Landesamt).

WÜBBEN, P. (1987): Experimentelle Untersuchungen zum Strömungsverhalten von Gasen in Steinkohlen bei Änderung von Gas- und Umschließungsdrücken. - 139 S. (Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen).

WUNDERLICH, H.G. (1964): Maß, Ablauf und Ursachen der orogenen Einengung am Beispiel des Rheinischen Schiefergebirges, Ruhrkarbons und Harzes. - *Geol. Rdsch.*, **54**: 561-582; Stuttgart.

WUNSTORF, W. & GOTHAN, W. (1925): Ein Beitrag zur Kenntnis des Aachener Oberkarbons. - *Glückauf*, **61**: 1073-1084; Essen.

YARIS, R. & SAMS, J.R. (1962): Quantum treatment of the physical adsorption of isotopic species. - *J. Chem. Phys.*, **37**(3): 571-578.

YUEN, G., BLAIR, N., DES MARAIS, D.J. & CHANG, S. (1984): Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite. - *Nature*, **307**(19. January): 252-254.

ZAGWIJN, W.H. & HAGER, H. (1987): Correlations of continental and marine deposits in the South-eastern Netherlands and the Lower Rhine district. - *Meded. Werkgr. Tert. Kwart. Geol.*, **24**: 59-78; Leiden.

ZEIKUS, J.G. & WINFREY, M.R. (1976): Temperature limitation of methanogenesis in aquatic sediments. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **31**: 99-107.

ZELLER, M. (1985a): Vorschlag eines Richtschichtenschnittes für das flözführende Oberkarbon (Westfal A und B) des Aachen-Erkelenzer Steinkohlereviers. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **33**: 265-287; Krefeld.

ZELLER, M. (1985b): Ein Versuch zur Flözgleichstellung im Oberkarbon (Westfal A) zwischen dem Inde-Revier und dem Wurm-Revier (Aachener Steinkohlengebiet). - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, **33**: 289-296; Krefeld.

ZELLER, M. (1987): Das produktive Karbon am Niederrhein. - *Natur am Niederrhein*, **2**(2): 55-61; Krefeld.

ZIEGLER, P.A. (1990): Geological Atlas of Western and Central Europe. - 239 S.; The Hague (Shell International Petroleum Maatschapij BV, 2. Aufl.).

ZIMMERMEYER, J. & SEELIGER, H. (1989): Methanemissionen bei der Steinkohlengewinnung. Stellungnahme für die Enquete-Kommission. - 18 S.; Essen (Gesamtverband des deutschen Steinkohlebergbaus).

ZÖLLER, L., STREMME, H. & WAGNER, G.A. (1987): Thermolumineszens-Datierung an Löß-Paläoboden-Sequenzen von Nieder-, Mittel- und Oberrhein. - *Chem. Geol.*, **65**: 45-56; Heidelberg.

ZYAKUN, A.M., BONDAR, V.A. & NAMSARAEV, B.B. (1979): Fractionation of stable carbon isotopes of methane in process of microbiological oxidation. - *Geokhimiya*, **1979**: 291-297.

Anhang 2.I:

Steinkohlenförderung in Deutschland 1792 bis 1998

Quelle: Statistik der Kohlenwirtschaft e.V., Essen

	Steinkohlenförderung in den Grenzen der Bundesrepublik Deutschland, angegeben in Tonnen verwertbarer Förderung					
	Jahr	Ruhr	Saar	Aachen	Nieder-sachsen	Bundes-gebiet
1	1792	177.000				177.000
2	1793	181.000				181.000
3	1794	160.000				160.000
4	1795	162.000				162.000
5	1796	196.000				196.000
6	1797	200.000				200.000
7	1798	210.000				210.000
8	1799	228.000				228.000
9	1800	231.000				231.000
10	1801	201.000				201.000
11	1802	209.000				209.000
12	1803	201.000				201.000
13	1804	380.000				380.000
14	1805	392.000				392.000
15	1806	353.000				353.000
16	1807	338.000				338.000
17	1808	339.000				339.000
18	1809	351.000				351.000
19	1810	369.000				369.000
20	1811	349.000				349.000
21	1812	344.000				344.000
22	1813	336.000				336.000
23	1814	333.000				333.000
24	1815	388.000				388.000
25	1816	428.000				428.000
26	1817	433.000				433.000
27	1818	423.000				423.000
28	1819	404.000				404.000
29	1820	425.000				425.000
30	1821	408.000				408.000
31	1822	395.000				395.000
32	1823	393.000				393.000
33	1824	408.000				408.000
34	1825	437.000				437.000
35	1826	455.000				455.000
36	1827	467.000				467.000
37	1828	499.000				499.000
38	1829	522.000				522.000
39	1830	571.000				571.000
40	1831	626.000				626.000
41	1832	675.000				675.000
42	1833	761.000				761.000
43	1834	767.000				767.000
44	1835	784.000				784.000
45	1836	745.000				745.000
46	1837	868.000				868.000
47	1838	996.000				996.000
48	1839	1.007.000				1.007.000
49	1840	990.000				990.000

50	**1841**	1.092.000				1.092.000
51	**1842**	1.130.000				1.130.000
52	**1843**	1.080.000				1.080.000
53	**1844**	1.196.000				1.196.000
54	**1845**	1.265.000				1.265.000
55	**1846**	1.345.000				1.345.000
56	**1847**	1.440.000				1.440.000
57	**1848**	1.337.000				1.337.000
58	**1849**	1.384.000				1.384.000
59	**1850**	1.961.000				1.961.000
60	**1851**	2.126.000				2.126.000
61	**1852**	2.306.000	757.000	404.000	34.000	3.501.000
62	**1853**	2.576.000	981.000	440.000	41.000	4.038.000
63	**1854**	2.937.000	1.209.000	526.000	49.000	4.721.000
64	**1855**	3.252.000	1.530.000	577.000	65.000	5.424.000
65	**1856**	3.511.000	1.567.000	587.000	65.000	5.730.000
66	**1857**	3.635.000	1.774.000	655.000	90.000	6.154.000
67	**1858**	3.899.000	1.923.000	671.000	109.000	6.602.000
68	**1859**	3.793.000	1.735.000	608.000	96.000	6.232.000
69	**1860**	4.276.000	2.020.000	600.000	90.000	6.986.000
70	**1861**	4.965.000	2.154.000	678.000	106.000	7.903.000
71	**1862**	5.701.000	2.138.000	688.000	114.000	8.641.000
72	**1863**	6.300.000	2.253.000	703.000	102.000	9.358.000
73	**1864**	7.477.000	2.661.000	751.000	109.000	10.998.000
74	**1865**	8.256.000	2.949.000	781.000	111.000	12.097.000
75	**1866**	8.575.000	3.065.000	813.000	112.000	12.565.000
76	**1867**	9.782.000	3.239.000	834.000	566.000	14.421.000
77	**1868**	10.443.000	3.338.000	829.000	591.000	15.201.000
78	**1869**	11.250.000	3.504.000	887.000	595.000	16.236.000
79	**1870**	11.571.000	2.786.000	894.000	656.000	15.907.000
80	**1871**	12.462.000	3.263.000	996.000	729.000	17.450.000
81	**1872**	14.154.000	4.222.000	1.041.000	769.000	20.186.000
82	**1873**	16.127.000	4.361.000	1.052.000	805.000	22.345.000
83	**1874**	15.252.000	4.321.000	1.005.000	805.000	21.383.000
84	**1875**	16.699.000	4.570.000	980.000	782.000	23.031.000
85	**1876**	17.642.000	4.549.000	994.000	705.000	23.890.000
86	**1877**	17.511.000	4.473.000	979.000	639.000	23.602.000
87	**1878**	19.015.000	4.445.000	1.079.000	624.000	25.163.000
88	**1879**	20.209.000	4.560.000	1.131.000	628.000	26.528.000
89	**1880**	22.364.000	5.298.000	1.194.000	750.000	29.606.000
90	**1881**	23.577.000	5.206.000	1.204.000	762.000	30.749.000
91	**1882**	25.757.000	5.571.000	1.266.000	788.000	33.382.000
92	**1883**	27.716.000	6.000.000	1.278.000	835.000	35.829.000
93	**1884**	28.259.000	6.226.000	1.222.000	853.000	36.560.000
94	**1885**	28.856.000	6.213.000	1.226.000	865.000	37.160.000
95	**1886**	28.439.000	6.003.000	1.270.000	848.000	36.560.000
96	**1887**	30.088.000	6.154.000	1.322.000	872.000	38.436.000
97	**1888**	33.164.000	6.419.000	1.398.000	934.000	41.915.000
98	**1889**	33.867.000	6.276.000	1.412.000	974.000	42.529.000
99	**1890**	35.517.000	6.389.000	1.485.000	1.010.000	44.401.000
100	**1891**	37.479.000	6.552.000	1.485.000	1.012.000	46.528.000
101	**1892**	36.970.000	6.393.000	1.404.000	931.000	45.698.000
102	**1893**	38.703.000	6.025.000	1.438.000	897.000	47.063.000
103	**1894**	40.734.000	6.723.000	1.528.000	879.000	49.864.000
104	**1895**	41.278.000	7.023.000	1.607.000	892.000	50.800.000
105	**1896**	45.009.000	7.821.000	1.669.000	944.000	55.443.000
106	**1897**	48.520.000	8.358.000	1.763.000	967.000	59.608.000
107	**1898**	51.306.000	8.883.000	1.804.000	857.000	62.850.000
108	**1899**	55.072.000	9.127.000	1.764.000	959.000	66.922.000
109	**1900**	60.119.378	9.969.666	1.771.489	1.144.158	73.004.691

1901	59.004.609	9.946.087	1.892.998	1.031.795	71.875.489
1902	58.626.580	10.065.015	1.992.076	1.017.594	71.701.265
1903	65.433.452	10.682.531	2.165.439	1.046.474	79.327.896
1904	68.528.456	11.041.545	2.227.319	1.077.253	82.874.573
1905	66.705.851	11.367.242	2.250.187	1.133.428	81.456.708
1906	78.722.115	11.922.024	2.250.583	1.163.020	94.057.742
1907	82.154.348	11.512.485	2.227.042	1.175.707	97.069.582
1908	84.832.149	11.884.918	2.385.986	1.153.189	100.256.242
1909	84.865.574	11.921.701	2.681.931	1.130.922	100.600.128
1910	89.089.212	11.716.428	2.745.264	1.146.276	104.697.180
1911	93.577.124	12.386.072	2.846.595	1.153.779	109.963.570
1912	102.822.627	12.636.688	3.057.421	1.165.816	119.682.552
1913	114.225.673	13.216.309	3.264.708	1.226.280	131.932.970
1914	98.079.745	10.031.044	2.733.325	1.092.515	111.936.629
1915	86.500.920	8.384.923	2.251.260	980.442	98.117.545
1916	94.272.662	8.902.054	2.482.295	972.681	106.629.692
1917	99.027.578	10.265.859	2.515.238	1.126.844	112.935.519
1918	95.712.250	9.989.408	2.516.052	1.072.146	109.289.856
1919	70.892.488	8.970.848	2.200.412	859.967	82.923.715
1920	88.097.439	9.410.433	2.191.215	960.422	100.659.509
1921	93.849.354	9.574.602	2.157.459	1.274.314	106.855.729
1922	96.682.993	11.240.003	2.384.800	1.492.338	111.800.134
1923	41.805.150	9.193.810	1.333.158	1.507.130	53.839.248
1924	94.127.730	14.032.109	2.882.513	1.402.568	112.444.920
1925	104.339.483	12.989.849	3.542.838	1.152.646	122.024.816
1926	112.192.119	13.680.874	4.613.452	1.263.963	131.750.408
1927	117.993.925	13.595.824	5.022.844	1.259.196	137.871.789
1928	114.566.680	13.106.718	5.508.645	1.277.642	134.459.685
1929	123.579.703	13.579.347	6.040.314	1.470.957	144.670.321
1930	107.178.801	13.235.771	6.720.647	1.463.775	128.598.994
1931	85.627.590	11.367.011	7.093.526	1.372.064	105.460.191
1932	73.274.919	10.438.049	7.446.605	1.314.948	92.474.521
1933	77.800.762	10.561.172	7.558.165	1.369.388	97.289.487
1934	90.387.557	11.317.415	7.527.807	1.597.519	110.830.298
1935	97.668.201	10.613.740	7.478.419	1.693.121	117.453.481
1936	107.477.932	11.673.204	7.633.757	1.851.005	128.635.898
1937	127.751.674	13.365.240	7.835.286	1.990.405	150.942.605
1938	127.283.507	14.388.885	7.753.647	1.918.023	151.344.062
1939	130.183.239	13.258.467	7.381.553	2.055.979	152.879.238
1940	129.188.972	11.293.340	7.125.276	2.043.417	149.651.005
1941	129.971.441	14.431.351	7.294.442	2.091.547	153.788.781
1942	128.490.142	15.290.263	7.215.496	2.186.441	153.182.342
1943	127.514.895	16.157.408	7.468.508	2.299.484	153.440.295
1944	110.856.482	12.381.463	4.746.859	2.288.477	130.273.281
1945	33.386.074	3.461.789	862.356	1.236.070	38.946.289
1946	50.451.668	7.886.865	2.136.141	1.358.828	61.833.502
1947	66.337.410	10.485.130	3.213.317	1.572.870	81.608.727
1948	81.106.304	12.476.123	4.262.959	1.663.672	99.509.058
1949	96.288.956	14.160.879	5.076.449	1.872.117	117.398.401
1950	103.328.633	14.984.635	5.456.675	1.969.452	125.739.395
1951	110.630.499	16.129.004	6.058.835	2.235.975	135.054.313
1952	114.417.500	16.077.760	6.438.827	2.421.894	139.355.981
1953	115.550.762	16.267.880	6.587.628	2.333.441	140.739.711
1954	118.711.913	16.685.809	6.857.380	2.466.075	144.721.177
1955	121.105.534	17.205.730	7.062.342	2.560.436	147.934.042
1956	124.627.120	16.956.226	7.208.033	2.572.013	151.363.392
1957	123.209.311	16.289.598	7.619.227	2.327.810	149.445.946
1958	122.302.276	16.255.792	8.019.839	2.260.069	148.837.976
1959	115.388.899	16.100.549	7.894.258	2.303.053	141.686.759
1960	115.441.104	16.233.725	8.187.599	2.424.665	142.287.093

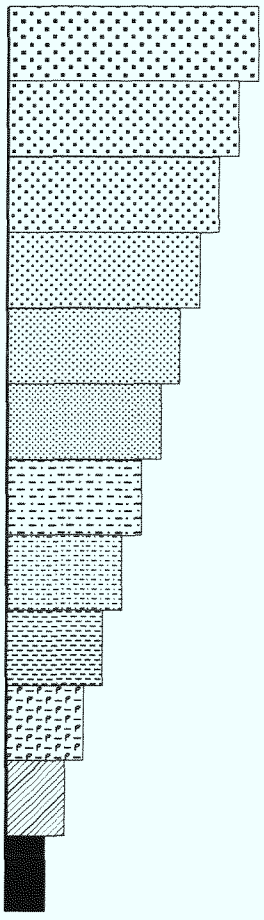
1961	116.082.990	16.090.138	8.355.990	2.211.423	142.740.541
1962	115.897.886	14.918.909	8.049.618	2.269.145	141.135.558
1963	117.156.236	14.914.861	7.784.584	2.260.278	142.115.959
1964	117.565.065	14.657.011	7.718.375	2.260.777	142.201.228
1965	110.903.595	14.196.768	7.816.923	2.159.554	135.076.840
1966	102.908.473	13.679.106	7.403.254	1.979.303	125.970.136
1967	90.399.443	12.412.227	7.009.914	2.221.393	112.042.977
1968	91.049.965	11.260.485	7.299.462	2.401.670	112.011.582
1969	91.194.298	11.075.466	6.722.766	2.637.307	111.629.837
1970	91.073.100	10.554.096	6.885.307	2.758.257	111.270.760
1971	90.730.874	10.677.208	6.616.263	2.770.648	110.794.993
1972	83.281.223	10.428.645	6.246.823	2.513.412	102.470.103
1973	79.883.179	9.175.309	5.969.719	2.310.580	97.338.787
1974	78.171.179	8.929.715	5.827.619	1.947.735	94.876.248
1975	75.855.801	8.974.581	5.748.736	1.814.155	92.393.273
1976	72.794.552	9.294.646	5.383.420	1.796.752	89.269.370
1977	68.136.918	9.260.603	5.247.806	1.867.629	84.512.956
1978	67.111.183	9.277.588	5.029.189	2.123.060	83.541.020
1979	68.729.765	9.888.305	4.999.816	2.180.861	85.798.747
1980	69.134.020	10.128.427	5.121.222	2.190.591	86.574.260
1981	69.979.176	10.777.413	4.933.211	2.174.300	87.864.100
1982	70.239.744	11.008.513	4.987.613	2.206.529	88.442.399
1983	64.577.156	9.998.434	4.802.130	2.275.360	81.653.080
1984	61.217.268	10.248.567	5.089.892	2.301.860	78.857.587
1985	63.978.843	10.714.374	4.774.063	2.375.867	81.843.147
1986	62.760.300	10.428.010	4.738.879	2.334.737	80.261.926
1987	58.195.036	10.685.433	4.610.714	2.326.745	75.817.928
1988	56.379.568	9.916.978	4.254.295	2.321.646	72.872.487
1989	55.713.847	9.473.410	3.711.684	2.100.067	70.999.008
1990	54.555.756	9.718.651	3.443.525	2.044.367	69.762.299
1991	51.425.262	9.367.384	3.279.284	2.000.618	66.072.548
1992	51.261.365	9.138.840	3.119.068	1.983.571	65.502.844
1993	45.693.732	8.705.312	1.482.663	2.031.035	57.912.742
1994	40.245.235	8.255.575	1.503.000	1.980.890	51.984.700
1995	41.656.133	8.175.591	1.610.547	1.703.714	53.145.985
1996	37.987.190	7.324.812	1.001.052	1.600.021	47.913.075
1997	37.244.299	7.372.170	192.753	1.680.373	46.489.595
1998	32.416.770	7.226.373		1.699.999	41.343.142

Anhang 5.I:

Lithologische Profile des flözführenden Oberkarbons in den Explorationsbohrungen IF2, S1 und P2 im Ruhrbecken

Legende:

Lithologische Gliederung nach Korngrößen und TOC-Gehalt



Konglomerate und kongl. Grobsandsteine

Grob- bis Mittelsandsteine

Grob- bis Feinsandsteine

Mittelsandsteine

Feinsandsteine

Grobsiltsteine mit Sandeinschaltungen

feinsandige Grobsiltsteine

tonige Grobsiltsteine

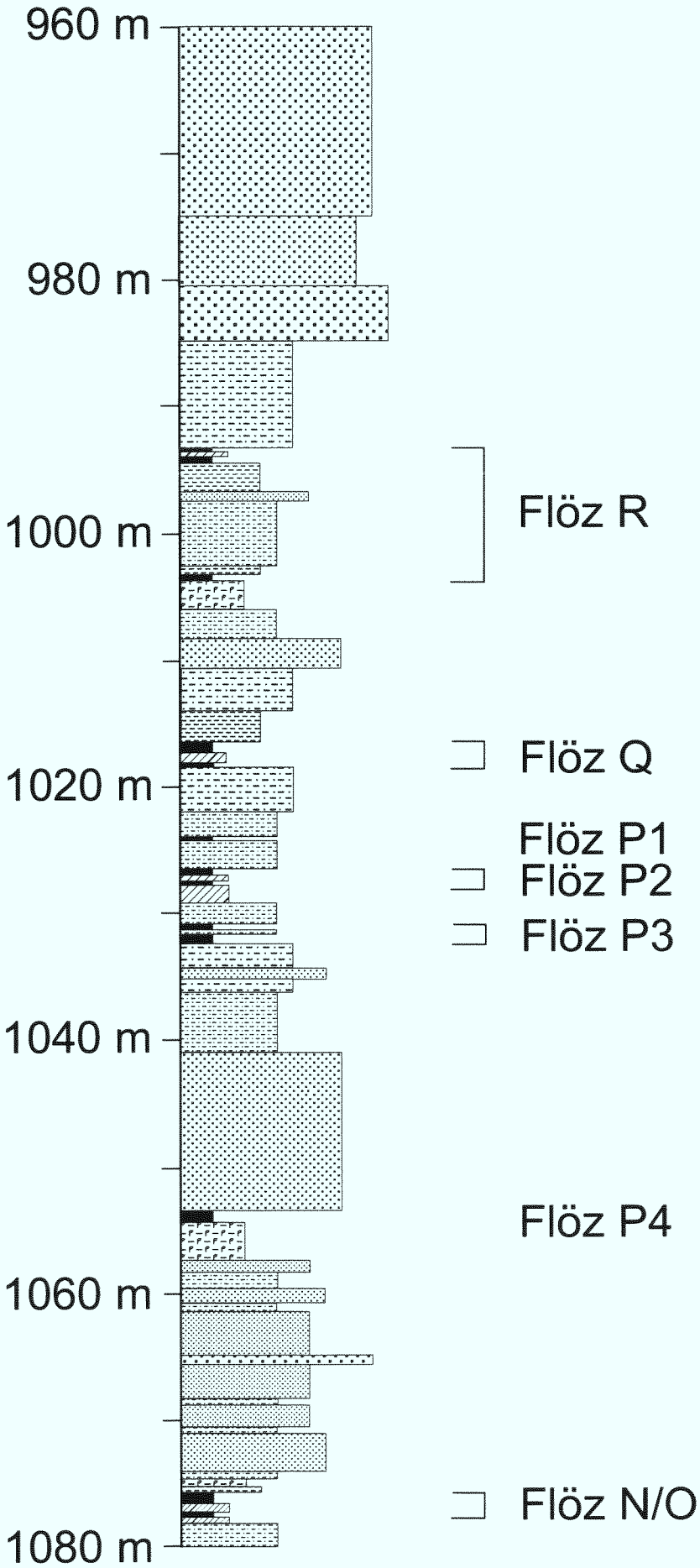
Mittel- bis Feinsiltsteine, organisch-arm

Mittel- bis Feinsiltsteine, sapropelitisch oder Pflanzenreste führend

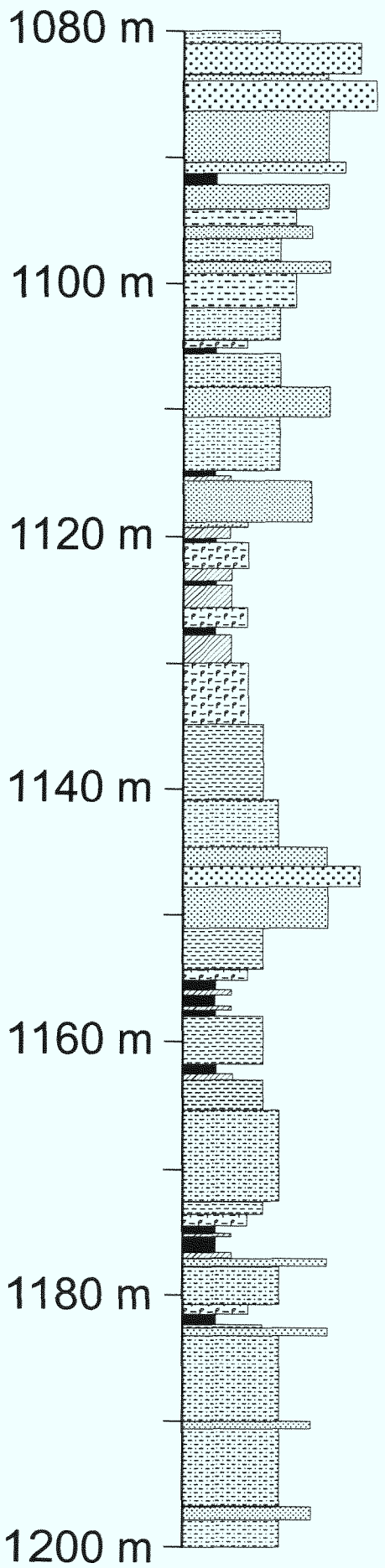
Siltsteine mit einem deutlichen Pflanzenanteile, z.B. Wurzelböden

Steinkohlenflöze

Explorationsbohrung IF 2, 1/3



Explorationsbohrung IF 2, 2/3



Flöz M

Horst Schichten

Flöz L

Essen Schichten

Flöz K

Flöz I

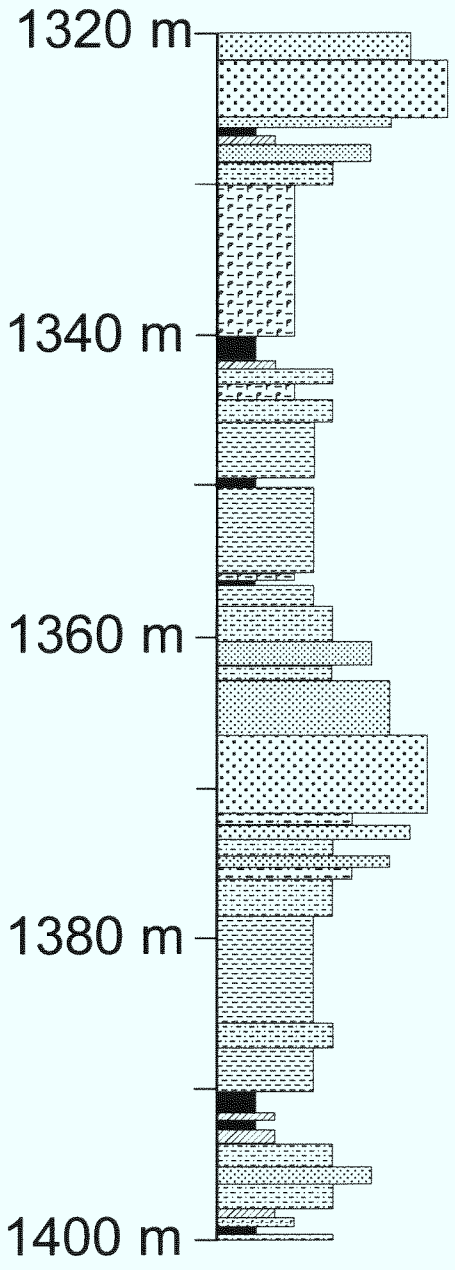
Flöz H1/2

Flöz G1

Flöz G2

Flöz F

Explorationsbohrung IF 2, 3/3



Flöz Zollverein 4

Flöz Zollverein 5

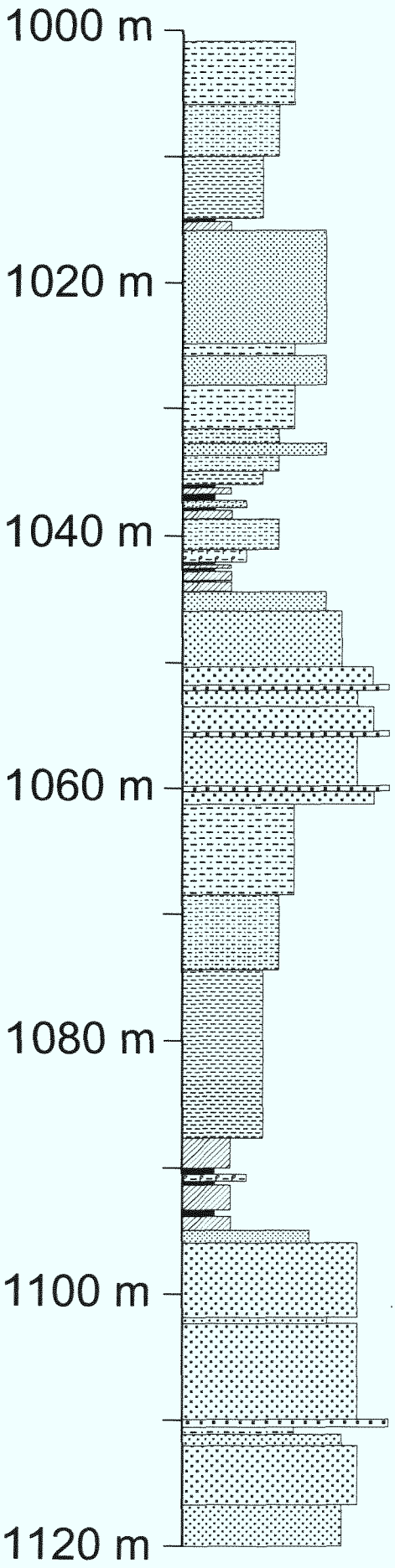
Flöz Zollverein 6

Flöz Zollverein 7/8

Flöz Grimberg

Ende der Bohrung bei 1399.50 m

Explorationsbohrung S1, 1/4



Flöz Schöttelchen 1

Flöz Schöttelchen 1 ½

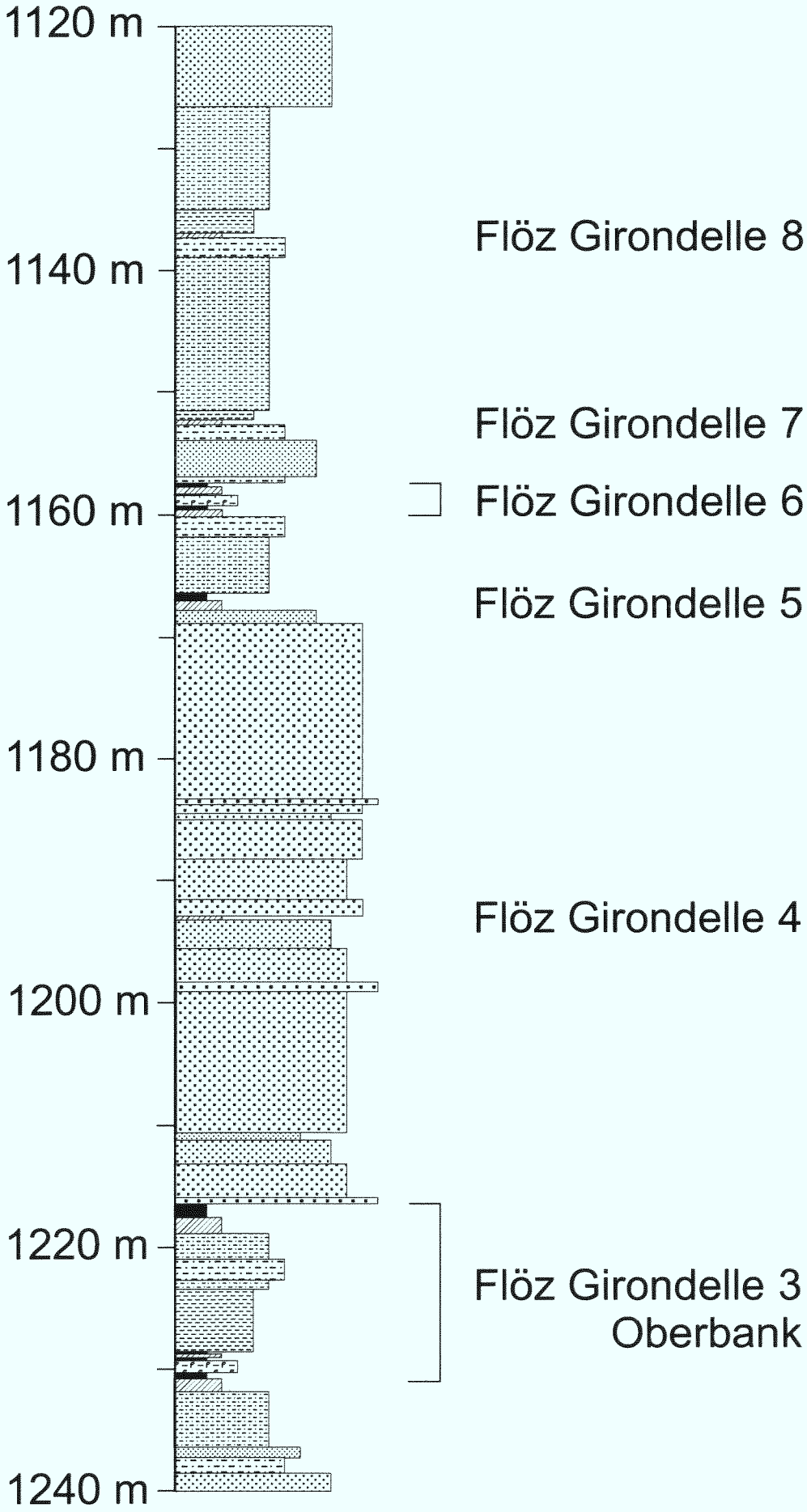
Flöz Schöttelchen 2

Bochum Schichten

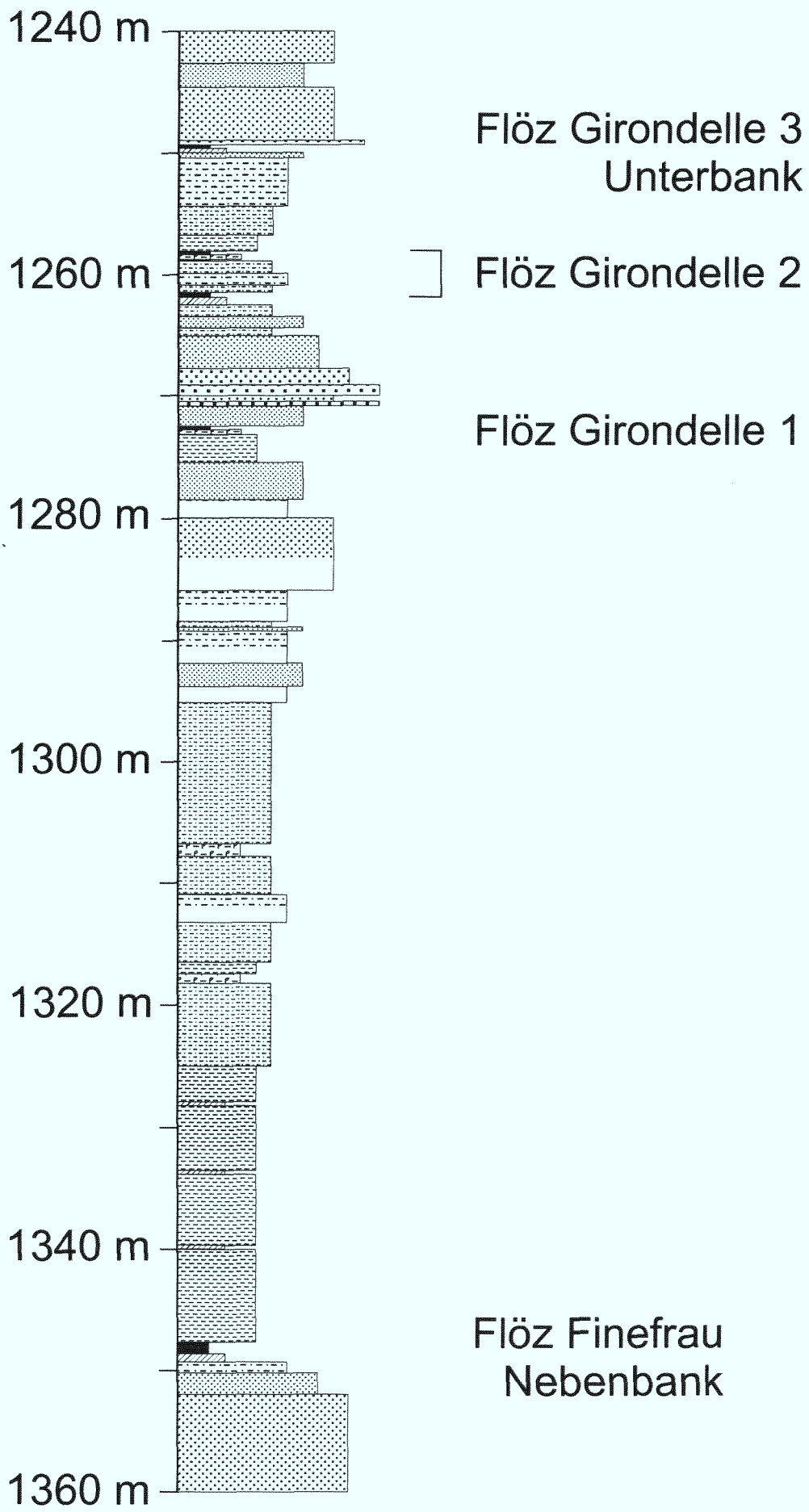
Flöz Witten Schichten

Plaßhofsbank

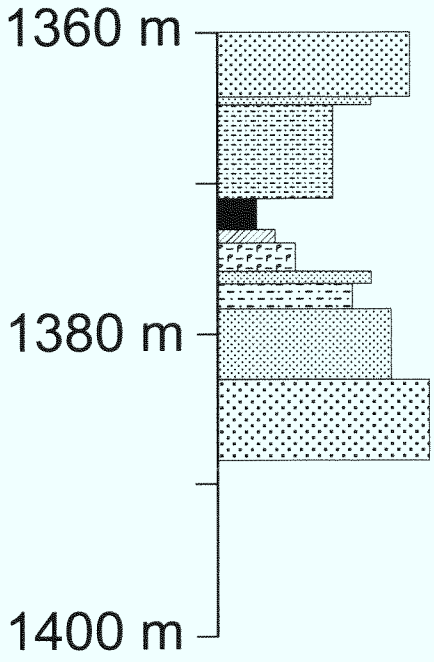
Explorationsbohrung S1, 2/4



Explorationsbohrung S1, 3/4



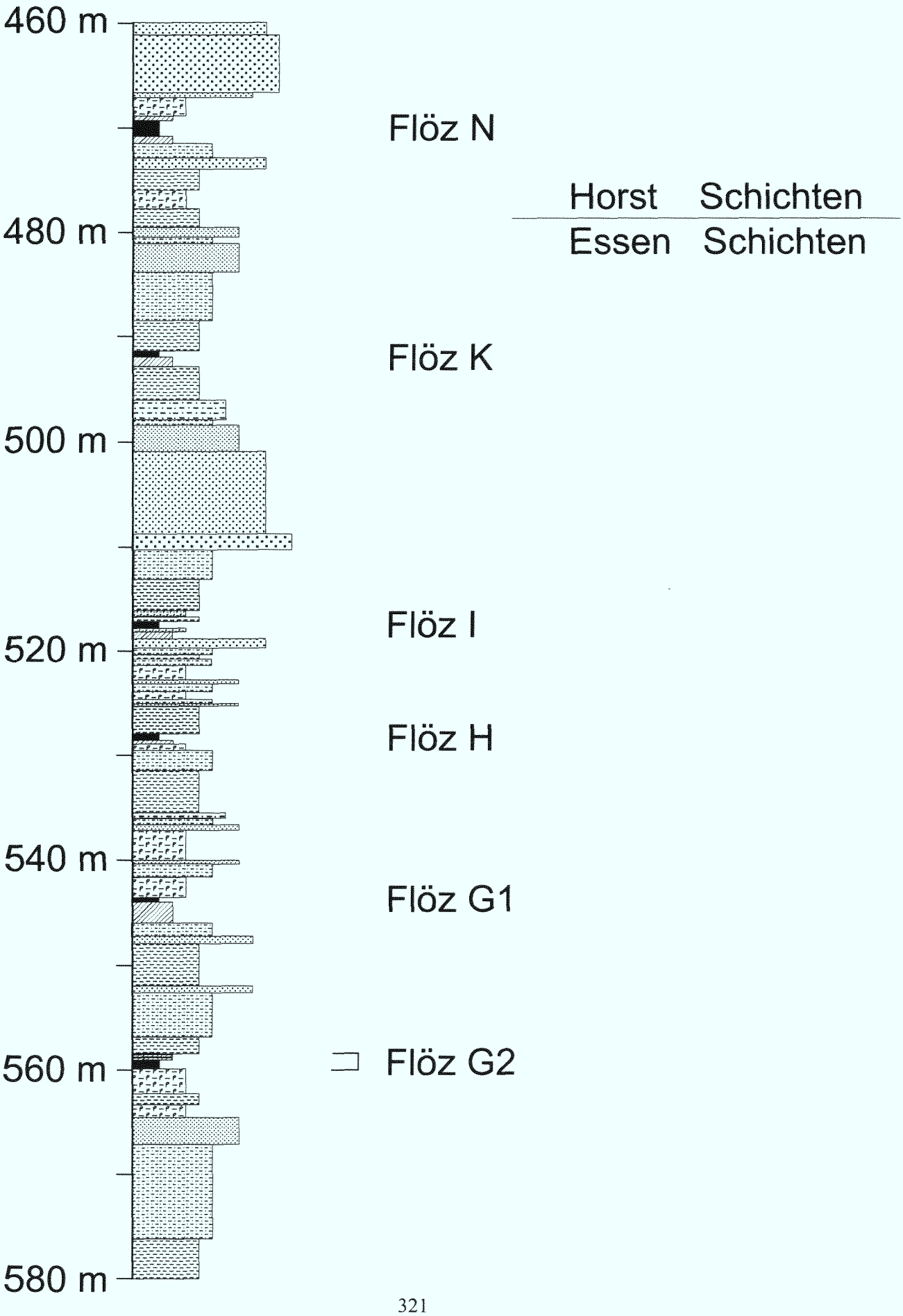
Explorationsbohrung S1, 4/4



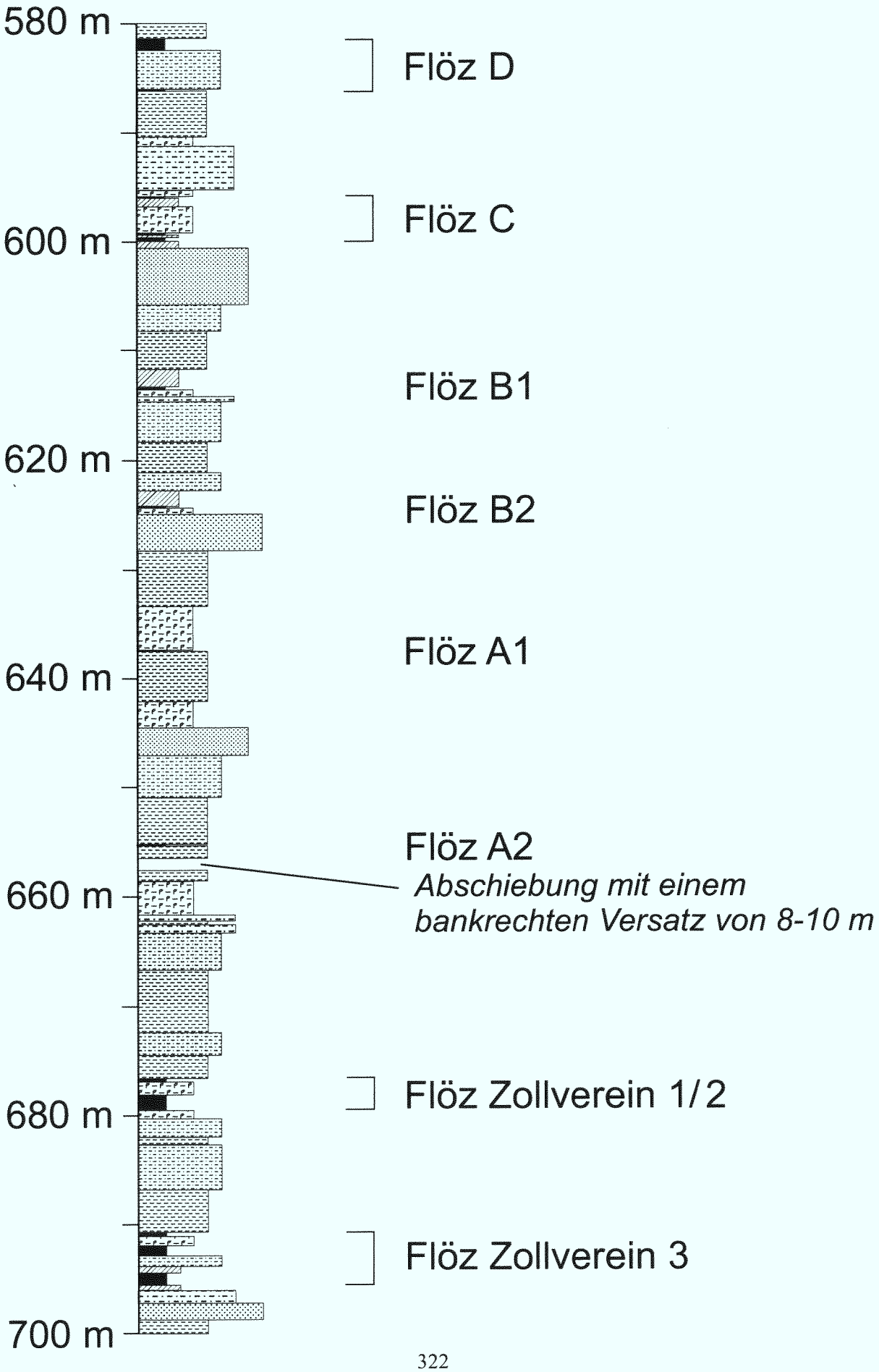
Flöz Finefrau

Ende der Bohrung bei 1387.50 m

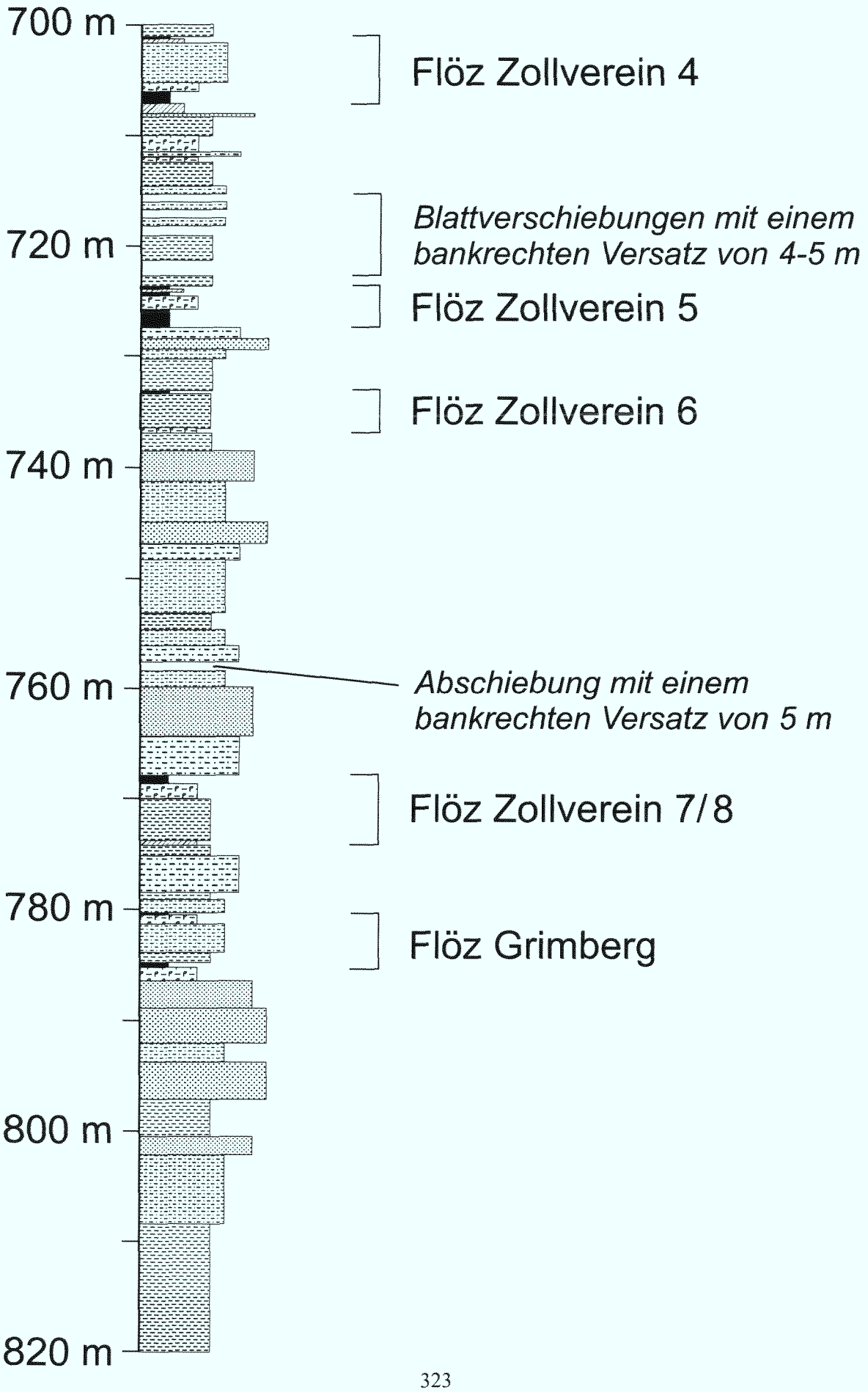
Explorationsbohrung P2, 1/8



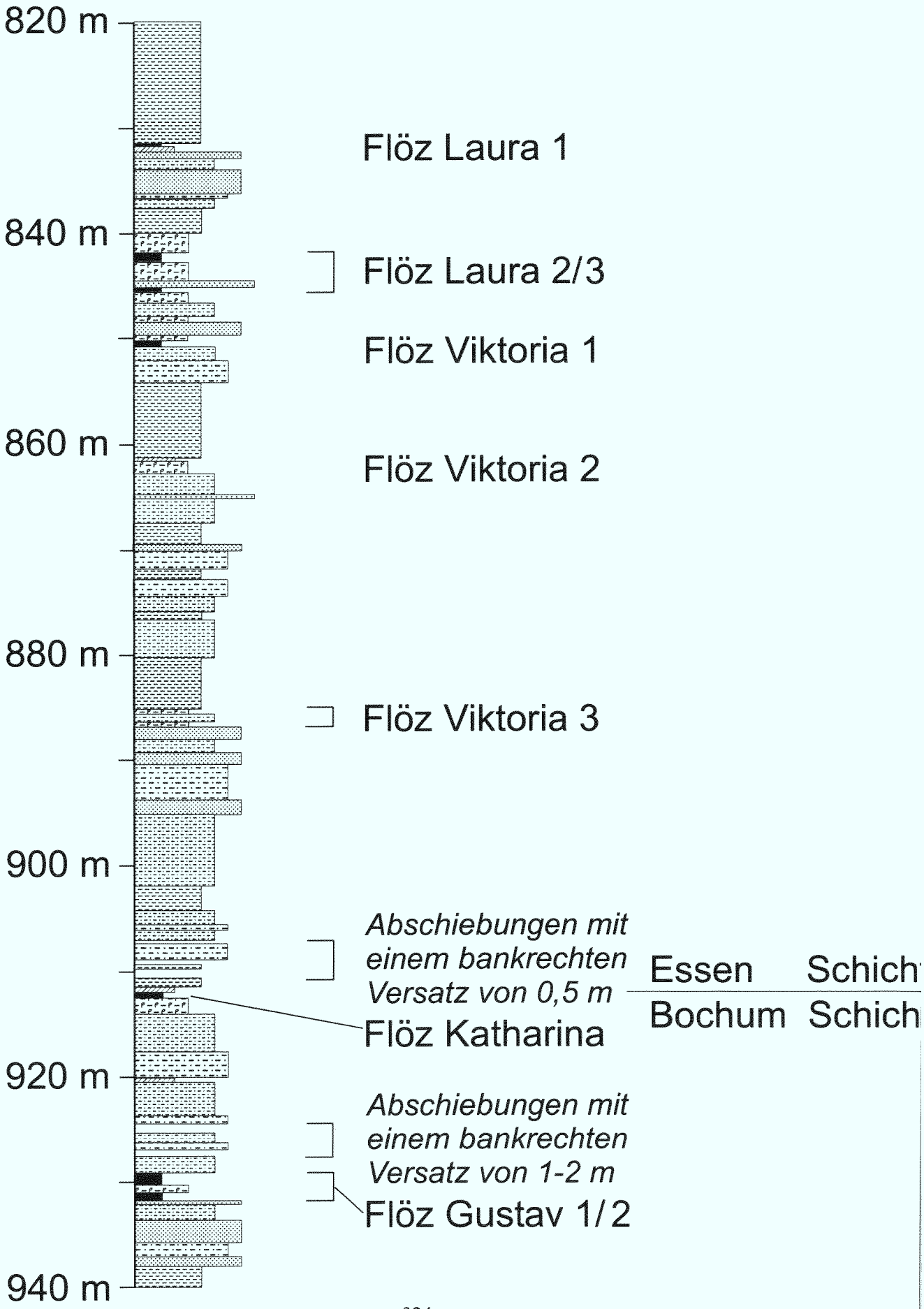
Explorationsbohrung P2, 2/8



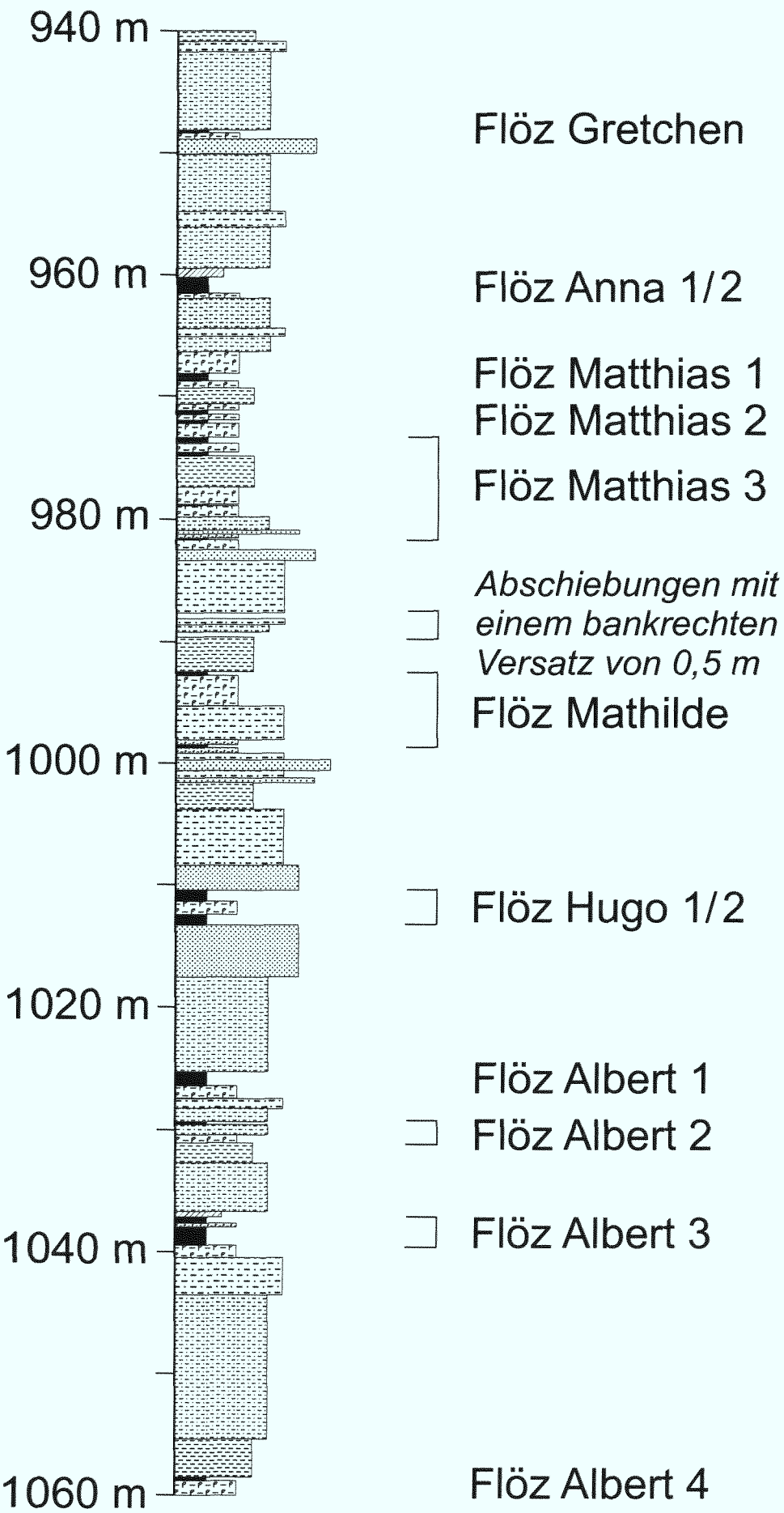
Explorationsbohrung P2, 3/8



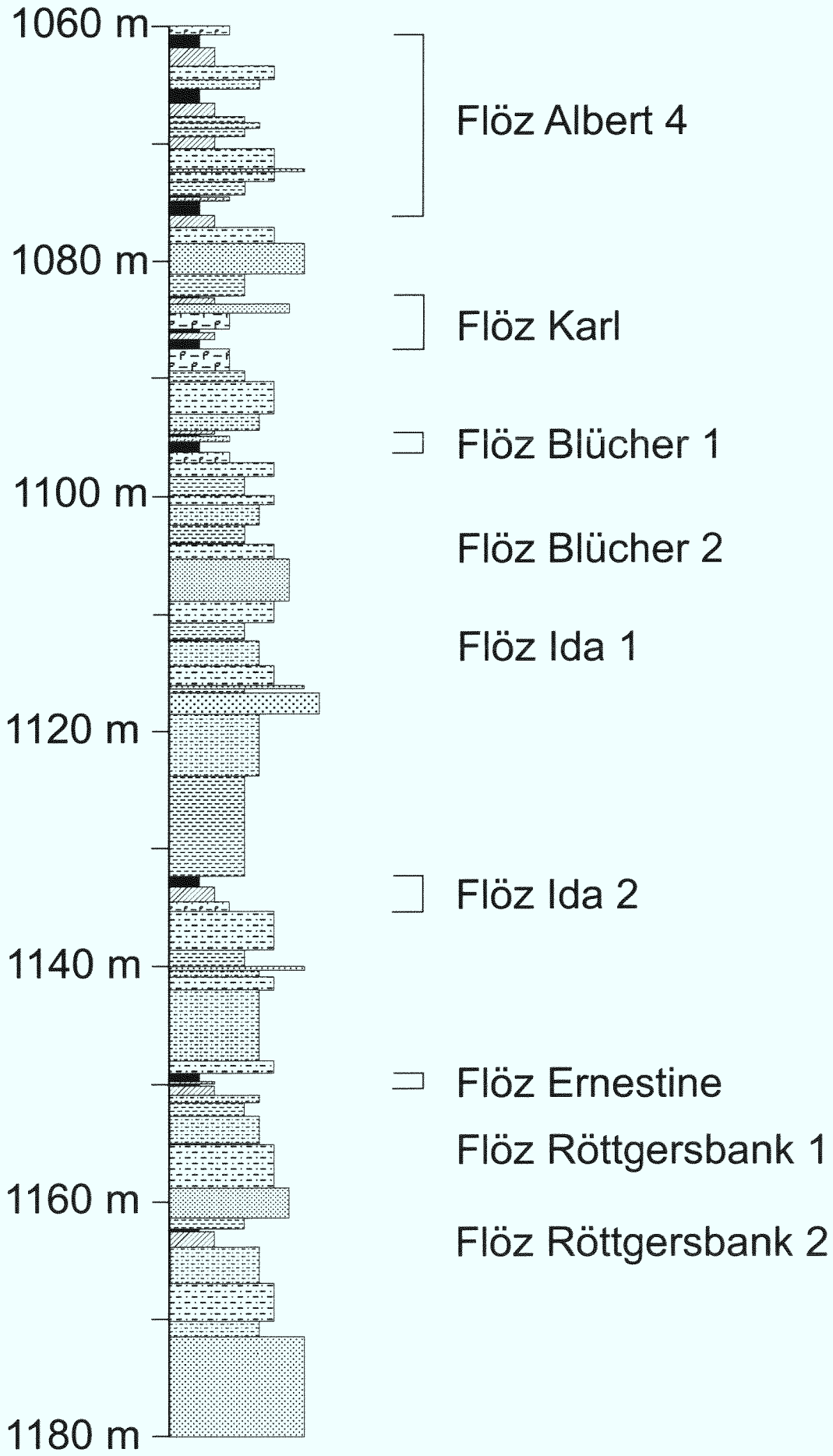
Explorationsbohrung P2, 4/8



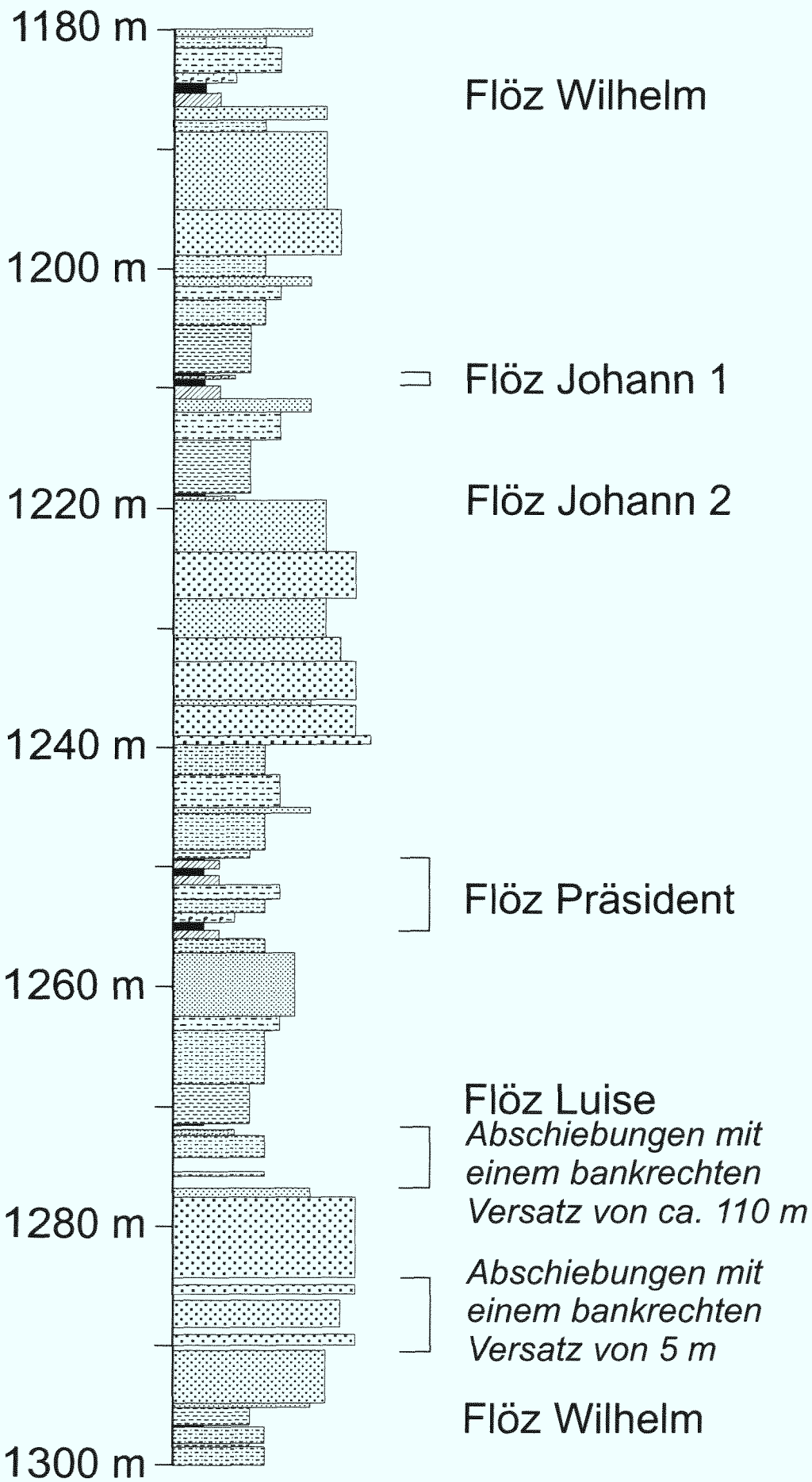
Explorationsbohrung P2, 5/8



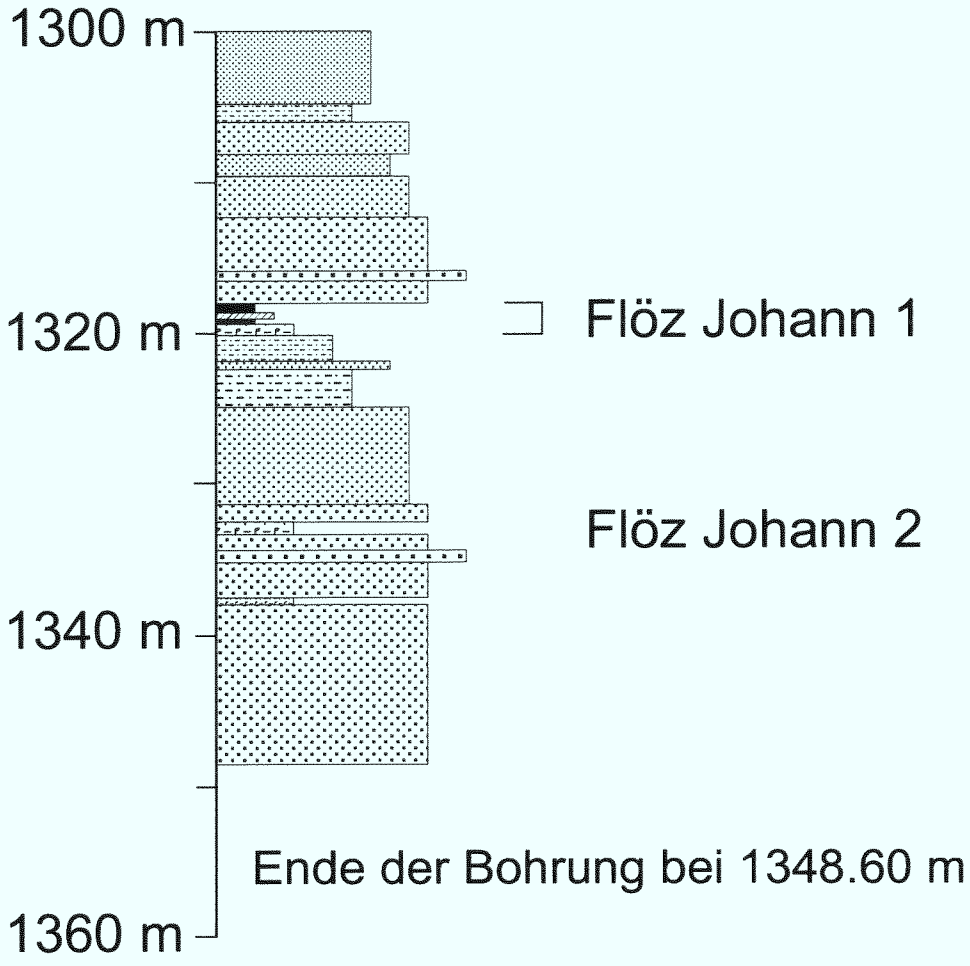
Explorationsbohrung P2, 6/8



Explorationsbohrung P2, 7/8



Explorationsbohrung P2, 8/8



Anhang 7.I:

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Namur C	317	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	2,94	0,00	0,00	3,71	0,00	**0,00**
(unteres)	312	9,39	25,60	0,00	1,09	0,00	51,62	48,68	0,00	65,10	61,39	**0,00**
Niveau	310	18,77	22,40	0,00	1,13	0,00	52,58	0,96	0,00	66,31	1,21	**0,00**
Sengsbank	309	28,16	21,60	7,36	1,15	6,21	52,99	0,41	0,00	66,83	0,52	**0,00**
220 m Profil	308	28,16	20,80	8,16	1,19	6,97	54,13	1,14	0,00	68,27	1,44	**0,00**
8,5 t TOC/m²	307	56,32	19,20	38,72	1,20	37,52	54,43	0,30	0,00	68,64	0,38	**0,00**
1,8 % VR_r	306	93,87	17,60	77,87	1,21	76,65	54,71	0,28	21,66	69,00	0,36	**0,00**
	305	93,87	16,80	77,87	1,23	76,64	55,10	0,38	21,16	69,48	0,48	**0,00**
	304	120,80	16,00	105,60	1,23	104,37	54,97	-0,13	49,52	69,32	-0,16	**0,00**
	303	174,13	15,52	159,09	1,24	157,85	55,41	0,44	101,99	69,88	0,56	**31,55**
	302	160,80	15,04	146,24	1,26	144,98	55,73	0,32	88,93	70,28	0,40	**18,25**
	301	112,64	14,40	98,88	1,27	97,61	55,88	0,15	41,58	70,47	0,19	**0,00**
	300	107,47	12,80	96,27	1,27	95,00	55,79	-0,09	39,29	70,36	-0,11	**0,00**
	299	60,80	12,80	48,00	1,27	46,73	55,60	-0,19	0,00	70,12	-0,24	**0,00**
	298	30,40	12,80	17,60	1,26	16,34	55,37	-0,24	0,00	69,82	-0,30	**0,00**
	297	18,24	14,40	3,84	1,25	2,59	55,15	-0,21	0,00	69,56	-0,27	**0,00**
	296	12,16	14,40	0,00	1,25	0,00	55,01	-0,14	0,00	69,37	-0,18	**0,00**
	295	6,08	16,00	0,00	1,20	0,00	54,81	-0,20	0,00	69,13	-0,25	**0,00**
	294	3,04	16,80	0,00	1,17	0,00	54,59	-0,23	0,00	67,38	-1,74	**0,00**
	293	0,00	17,60	0,00	1,13	0,00	52,65	-1,93	0,00	66,40	-0,98	**0,00**
	292	0,00	17,60	0,00	1,12	0,00	52,09	-0,57	0,00	64,13	-2,27	**0,00**
	291	0,00	18,40	0,00	1,11	0,00	50,51	-1,57	0,00	63,56	-0,58	**0,00**
	290	0,00	18,40	0,00	1,10	0,00	50,05	-0,47	0,00	62,97	-0,59	**0,00**
	289	0,00	19,20	0,00	1,07	0,00	47,50	-2,54	0,00	59,62	-3,34	**0,00**
	288	0,00	19,20	0,00	1,02	0,00	45,31	-2,19	0,00	56,88	-2,75	**0,00**
	287	0,00	19,20	0,00	1,00	0,00	43,72	-1,59	0,00	56,11	-0,77	**0,00**
	286	0,00	20,00	0,00	0,99	0,00	43,05	-0,67	0,00	52,59	-3,52	**0,00**
	285	0,00	20,00	0,00	0,97	0,00	42,18	-0,88	0,00	51,51	-1,07	**0,00**
	250	0,00	32,00	0,00	0,56	0,00	24,52	-17,66	0,00	29,94	-21,57	**0,00**
	225	0,00	27,20	0,00	0,74	0,00	32,10	7,59	0,00	39,21	9,27	**0,00**
	200	0,00	25,60	0,00	0,79	0,00	34,57	2,47	0,00	42,23	3,02	**0,00**
	180	0,00	26,40	0,00	0,76	0,00	33,33	-1,24	0,00	40,71	-1,52	**0,00**
	150	0,00	27,20	0,00	0,73	0,00	31,90	-1,43	0,00	38,96	-1,75	**0,00**
	90	0,00	36,80	0,00	0,52	0,00	22,87	-9,03	0,00	27,93	-11,03	**0,00**
	38	0,00	25,60	0,00	0,84	0,00	36,56	13,69	0,00	44,65	16,72	**0,00**
	0	0,00	32,00	0,00	0,67	0,00	29,33	-7,23	0,00	35,82	-8,83	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Namur C	316	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	2,94	0,00	0,00	3,71	0,00	**0,00**
(mittleres)	312	6,72	25,60	0,00	1,06	0,00	50,54	47,60	0,00	63,74	60,03	**0,00**
Niveau	310	18,77	24,00	0,00	1,10	0,00	51,81	1,27	0,00	65,33	1,60	**0,00**
Wasserbank	309	28,16	22,40	7,36	1,13	6,23	52,35	0,54	0,00	66,02	0,68	**0,00**
220 m Profil	308	30,83	21,60	10,03	1,17	8,86	53,65	1,30	0,00	67,66	1,64	**0,00**
8,5 t TOC/m²	307	56,32	20,80	36,32	1,18	35,14	54,02	0,38	0,00	68,13	0,47	**0,00**
1,8 % VR_r	306	93,87	19,20	76,27	1,20	75,07	54,37	0,35	20,34	68,57	0,44	**0,00**
	305	93,87	17,60	77,87	1,22	76,65	54,82	0,45	21,39	69,13	0,56	**0,00**
	304	120,80	16,80	104,80	1,22	103,58	54,73	-0,09	48,93	69,02	-0,11	**0,00**
	303	174,13	16,00	158,93	1,24	157,70	55,22	0,49	101,99	69,64	0,61	**31,74**
	302	160,80	15,52	145,76	1,25	144,51	55,58	0,36	88,57	70,09	0,45	**18,03**
	301	112,64	15,04	98,08	1,26	96,82	55,76	0,19	40,87	70,33	0,23	**0,00**
	300	100,80	14,40	87,04	1,26	85,78	55,70	-0,07	30,15	70,24	-0,09	**0,00**
	299	54,13	14,40	39,73	1,26	38,48	55,50	-0,19	0,00	70,00	-0,24	**0,00**
	298	33,73	14,40	19,33	1,25	18,08	55,26	-0,24	0,00	69,69	-0,30	**0,00**
	297	21,57	14,40	7,17	1,25	5,93	55,05	-0,22	0,00	69,42	-0,27	**0,00**
	296	12,16	14,40	0,00	1,24	0,00	54,90	-0,15	0,00	69,24	-0,18	**0,00**
	295	9,41	16,00	0,00	1,24	0,00	54,70	-0,20	0,00	68,98	-0,25	**0,00**
	294	5,04	16,80	0,00	1,23	0,00	54,13	-0,57	0,00	65,15	-3,84	**0,00**
	293	1,33	17,60	0,00	1,21	0,00	53,07	-1,06	0,00	64,14	-1,01	**0,00**
	292	0,00	18,40	0,00	1,20	0,00	51,35	-1,72	0,00	61,89	-2,25	**0,00**
	291	0,00	18,40	0,00	1,19	0,00	50,84	-0,51	0,00	61,28	-0,61	**0,00**
	290	0,00	19,20	0,00	1,17	0,00	49,26	-1,58	0,00	60,65	-0,63	**0,00**
	289	0,00	19,20	0,00	1,14	0,00	47,68	-1,58	0,00	57,30	-3,35	**0,00**
	288	0,00	20,00	0,00	1,08	0,00	44,37	-3,32	0,00	54,48	-2,82	**0,00**
	287	0,00	20,00	0,00	1,06	0,00	42,77	-1,60	0,00	53,68	-0,81	**0,00**
	286	0,00	20,00	0,00	1,05	0,00	41,13	-1,64	0,00	50,23	-3,44	**0,00**
	285	0,00	20,00	0,00	1,02	0,00	40,21	-0,92	0,00	49,11	-1,12	**0,00**
	250	0,00	36,80	0,00	0,55	0,00	21,58	-18,62	0,00	26,36	-22,75	**0,00**
	225	0,00	28,80	0,00	0,75	0,00	29,64	8,05	0,00	36,20	9,84	**0,00**
	200	0,00	25,60	0,00	0,82	0,00	32,33	2,70	0,00	39,49	3,29	**0,00**
	180	0,00	27,20	0,00	0,79	0,00	30,99	-1,35	0,00	37,85	-1,65	**0,00**
	150	0,00	28,80	0,00	0,75	0,00	29,42	-1,57	0,00	35,93	-1,92	**0,00**
	90	0,00	36,80	0,00	0,50	0,00	19,84	-9,58	0,00	24,23	-11,70	**0,00**
	38	0,00	25,60	0,00	0,87	0,00	34,27	14,43	0,00	41,85	17,62	**0,00**
	0	0,00	33,60	0,00	0,67	0,00	26,48	-7,79	0,00	32,34	-9,52	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Namur C	315	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	2,94	0,00	0,00	3,71	0,00	**0,00**
(oberes)	312	3,39	25,60	0,00	1,02	0,00	49,46	46,52	0,00	62,37	58,67	**0,00**
Niveau	310	15,44	24,00	0,00	1,08	0,00	51,03	1,58	0,00	64,36	1,99	**0,00**
Sarnsbank	309	28,16	22,40	7,36	1,10	6,26	51,71	0,68	0,00	65,21	0,85	**0,00**
220 m Profil	308	34,16	21,60	13,36	1,15	12,21	53,16	1,45	0,00	67,04	1,83	**0,00**
8,5 t TOC/m²	307	59,65	20,80	39,65	1,17	38,49	53,61	0,45	0,00	67,61	0,57	**0,00**
1,8 % VR_r	306	93,87	19,20	76,27	1,18	75,08	54,03	0,42	20,64	68,13	0,52	**0,00**
	305	93,87	17,60	77,87	1,20	76,66	54,53	0,51	21,62	68,77	0,64	**0,00**
	304	120,80	16,80	104,80	1,21	103,59	54,49	-0,05	49,15	68,71	-0,06	**0,00**
	303	170,80	16,00	155,60	1,23	154,37	55,01	0,53	98,83	69,38	0,67	**28,79**
	302	157,47	15,52	142,43	1,24	141,19	55,41	0,40	85,38	69,88	0,50	**14,99**
	301	112,64	15,04	98,08	1,25	96,83	55,63	0,22	40,98	70,16	0,28	**0,00**
	300	100,80	14,40	87,04	1,25	85,79	55,58	-0,05	30,25	70,10	-0,06	**0,00**
	299	57,47	14,40	43,07	1,25	41,82	55,39	-0,19	0,00	69,85	-0,24	**0,00**
	298	33,73	14,40	19,33	1,24	18,09	55,03	-0,36	0,00	69,54	-0,31	**0,00**
	297	21,57	14,40	7,17	1,24	5,94	54,79	-0,23	0,00	69,26	-0,28	**0,00**
	296	12,16	14,40	0,00	1,23	0,00	54,63	-0,16	0,00	69,08	-0,19	**0,00**
	295	9,41	16,00	0,00	1,23	0,00	54,41	-0,22	0,00	68,82	-0,26	**0,00**
	294	5,04	16,80	0,00	1,22	0,00	54,07	-0,34	0,00	63,20	-5,62	**0,00**
	293	3,00	17,60	0,00	1,20	0,00	53,19	-0,88	0,00	62,17	-1,03	**0,00**
	292	1,67	18,40	0,00	1,19	0,00	51,87	-1,32	0,00	59,94	-2,23	**0,00**
	291	0,00	18,40	0,00	1,17	0,00	49,20	-2,67	0,00	59,29	-0,64	**0,00**
	290	0,00	19,20	0,00	1,16	0,00	46,60	-2,59	0,00	58,63	-0,66	**0,00**
	289	0,00	19,20	0,00	1,12	0,00	43,08	-3,52	0,00	55,28	-3,35	**0,00**
	288	0,00	20,00	0,00	1,06	0,00	40,83	-2,24	0,00	52,40	-2,88	**0,00**
	287	0,00	20,00	0,00	1,05	0,00	40,18	-0,65	0,00	51,56	-0,84	**0,00**
	286	0,00	20,00	0,00	1,03	0,00	39,45	-0,73	0,00	48,18	-3,38	**0,00**
	285	0,00	20,00	0,00	1,00	0,00	38,49	-0,96	0,00	47,01	-1,17	**0,00**
	250	0,00	36,80	0,00	0,49	0,00	19,00	-19,49	0,49	23,21	-23,81	**1,09**
	225	0,00	32,00	0,00	0,72	0,00	27,48	8,48	0,00	33,56	10,35	**0,00**
	200	0,00	27,20	0,00	0,79	0,00	30,37	2,90	0,00	37,10	3,54	**0,00**
	180	0,00	33,60	0,00	0,75	0,00	28,93	-1,44	0,00	35,34	-1,76	**0,00**
	150	0,00	35,20	0,00	0,71	0,00	27,24	-1,69	0,00	33,27	-2,07	**0,00**
	90	0,00	40,00	0,00	0,45	0,00	17,17	-10,07	0,00	20,97	-12,30	**0,00**
	38	0,00	28,80	0,00	0,84	0,00	32,26	15,10	0,00	39,41	18,44	**0,00**
	0	0,00	36,80	0,00	0,62	0,00	23,96	-8,30	0,00	29,27	-10,14	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A1	314,9	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	1,66	0,00	0,00	2,38	0,00	**0,00**
(unteres)	312	0,00	49,50	0,00	1,01	0,00	25,95	24,29	0,00	37,20	34,82	**0,00**
Niveau	310	7,41	45,00	0,00	1,07	0,00	26,85	0,90	0,00	38,49	1,29	**0,00**
Mausegatt	309	14,81	42,00	0,00	1,10	0,00	27,23	0,38	0,00	39,04	0,55	**0,00**
136,7 m Profil	308	22,22	40,50	0,00	1,14	0,00	28,03	0,80	0,00	40,19	1,15	**0,00**
10,1 t TOC/m²	307	22,22	39,00	0,00	1,16	0,00	28,28	0,25	0,00	40,55	0,36	**0,00**
1,6 % VR_r	306	44,11	36,00	11,11	1,18	9,93	28,52	0,23	0,00	40,89	0,33	**0,00**
	305	77,77	33,00	47,77	1,20	46,57	28,80	0,28	17,49	41,29	0,40	**0,00**
	304	111,10	31,50	81,10	1,20	79,90	28,78	-0,02	51,14	41,26	-0,03	**9,90**
	303	144,43	30,00	115,93	1,22	114,71	29,07	0,29	85,36	41,67	0,41	**43,27**
	302	166,65	29,10	138,45	1,24	137,21	29,28	0,22	107,71	41,99	0,31	**65,41**
	301	193,32	28,20	166,02	1,25	164,77	29,41	0,12	135,24	42,16	0,17	**92,90**
	300	139,98	27,60	112,98	1,25	111,73	29,39	-0,02	82,37	42,13	-0,03	**40,27**
	299	111,10	27,00	84,70	1,25	83,45	29,28	-0,10	54,28	41,98	-0,15	**12,44**
	298	77,77	27,00	50,77	1,24	49,53	28,81	-0,48	21,20	41,80	-0,19	**0,00**
	297	55,55	27,00	28,55	1,20	27,35	28,68	-0,12	0,00	41,63	-0,17	**0,00**
	296	33,33	30,00	3,33	1,19	2,14	28,60	-0,09	0,00	41,52	-0,11	**0,00**
	295	22,22	31,50	0,00	1,19	0,00	28,48	-0,12	0,00	41,36	-0,16	**0,00**
	294	11,11	33,00	0,00	1,18	0,00	28,30	-0,18	0,00	37,61	-3,75	**0,00**
	293	5,56	34,50	0,00	1,16	0,00	27,83	-0,47	0,00	36,98	-0,63	**0,00**
	292	3,33	34,50	0,00	1,15	0,00	27,13	-0,70	0,00	35,64	-1,34	**0,00**
	291	2,22	36,00	0,00	1,13	0,00	25,72	-1,41	0,00	35,25	-0,39	**0,00**
	290	0,00	36,00	0,00	1,12	0,00	24,36	-1,36	0,00	34,84	-0,40	**0,00**
	289	0,00	36,60	0,00	1,08	0,00	22,50	-1,86	0,00	32,83	-2,02	**0,00**
	288	0,00	37,50	0,00	1,02	0,00	21,30	-1,20	0,00	31,08	-1,75	**0,00**
	287	0,00	37,50	0,00	1,01	0,00	20,95	-0,35	0,00	30,57	-0,51	**0,00**
	286	0,00	39,00	0,00	0,99	0,00	20,56	-0,39	0,00	28,55	-2,02	**0,00**
	285	0,00	42,00	0,00	0,96	0,00	20,05	-0,51	0,00	27,84	-0,71	**0,00**
	250	0,00	72,00	0,00	0,46	0,00	9,57	-10,48	0,91	13,29	-14,55	**2,17**
	225	0,00	63,00	0,00	0,68	0,00	14,13	4,57	0,00	19,63	6,34	**0,00**
	200	0,00	54,00	0,00	0,76	0,00	15,71	1,57	0,00	21,81	2,18	**0,00**
	180	0,00	57,00	0,00	0,72	0,00	14,92	-0,78	0,00	20,72	-1,09	**0,00**
	150	0,00	66,00	0,00	0,67	0,00	14,00	-0,92	0,00	19,45	-1,28	**0,00**
	90	0,00	75,00	0,00	0,41	0,00	8,58	-5,42	0,00	11,92	-7,53	**0,00**
	38	0,00	57,00	0,00	0,80	0,00	16,70	8,12	0,00	23,18	11,27	**0,00**
	0	0,00	69,00	0,00	0,59	0,00	12,21	-4,49	0,00	16,95	-6,24	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A1	314,5	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	1,55	0,00	0,00	2,23	0,00	**0,00**
(mittleres)	312	0,00	54,00	0,00	0,99	0,00	25,53	23,98	0,00	36,60	34,37	**0,00**
Niveau	310	3,33	51,00	0,00	1,05	0,00	26,55	1,02	0,00	38,07	1,46	**0,00**
Finefrau	309	14,81	43,50	0,00	1,08	0,00	26,99	0,44	0,00	38,69	0,62	**0,00**
136,7 m Profil	308	22,22	42,00	0,00	1,13	0,00	27,84	0,86	0,00	39,92	1,23	**0,00**
10,1 t TOC/m²	307	26,29	40,50	0,00	1,15	0,00	28,12	0,28	0,00	40,32	0,40	**0,00**
1,6 % VR_r	306	44,11	37,50	9,61	1,17	8,44	28,38	0,26	0,00	40,69	0,37	**0,00**
	305	67,77	36,00	33,27	1,19	32,08	28,68	0,30	3,09	41,13	0,43	**0,00**
	304	111,10	31,50	84,10	1,20	82,90	28,68	0,00	54,23	41,12	0,00	**13,11**
	303	144,43	30,00	115,93	1,21	114,72	28,98	0,30	85,43	41,56	0,43	**43,44**
	302	169,98	30,00	139,98	1,23	138,75	29,22	0,23	109,30	41,89	0,33	**67,08**
	301	193,32	28,20	166,92	1,24	165,68	29,35	0,13	136,19	42,08	0,19	**93,92**
	300	146,65	27,60	119,65	1,24	118,41	29,34	-0,01	89,08	42,06	-0,02	**47,04**
	299	111,10	27,60	83,50	1,24	82,26	29,23	-0,10	53,13	41,91	-0,15	**11,37**
	298	77,77	27,00	51,37	1,23	50,14	28,26	-0,98	22,86	41,72	-0,19	**0,00**
	297	55,55	28,50	27,05	1,23	25,82	28,13	-0,12	0,00	41,55	-0,17	**0,00**
	296	33,33	31,50	1,83	1,17	0,66	28,05	-0,08	0,00	41,44	-0,11	**0,00**
	295	22,22	34,50	0,00	1,17	0,00	27,93	-0,12	0,00	41,28	-0,16	**0,00**
	294	11,11	34,50	0,00	1,16	0,00	27,75	-0,19	0,00	36,87	-4,41	**0,00**
	293	5,56	34,50	0,00	1,14	0,00	27,27	-0,48	0,00	36,24	-0,64	**0,00**
	292	3,33	36,00	0,00	1,12	0,00	26,57	-0,70	0,00	34,90	-1,33	**0,00**
	291	2,22	36,00	0,00	1,11	0,00	25,18	-1,39	0,00	34,50	-0,41	**0,00**
	290	0,00	36,60	0,00	1,10	0,00	23,83	-1,35	0,00	34,08	-0,42	**0,00**
	289	0,00	37,50	0,00	1,06	0,00	21,98	-1,85	0,00	32,06	-2,02	**0,00**
	288	0,00	39,00	0,00	1,00	0,00	20,76	-1,21	0,00	30,29	-1,77	**0,00**
	287	0,00	39,00	0,00	0,98	0,00	20,40	-0,36	0,00	29,77	-0,52	**0,00**
	286	0,00	42,00	0,00	0,96	0,00	20,00	-0,40	0,00	27,77	-2,00	**0,00**
	285	0,00	45,00	0,00	0,94	0,00	19,48	-0,52	0,00	27,04	-0,73	**0,00**
	250	0,00	75,00	0,00	0,42	0,00	8,70	-10,78	2,08	12,08	-14,96	**4,96**
	225	0,00	69,00	0,00	0,65	0,00	13,41	4,71	0,00	18,62	6,54	**0,00**
	200	0,00	57,00	0,00	0,72	0,00	15,05	1,64	0,00	20,90	2,28	**0,00**
	180	0,00	63,00	0,00	0,68	0,00	14,24	-0,81	0,00	19,77	-1,13	**0,00**
	150	0,00	69,00	0,00	0,64	0,00	13,28	-0,96	0,00	18,44	-1,34	**0,00**
	90	0,00	75,00	0,00	0,37	0,00	7,68	-5,59	0,00	10,67	-7,77	**0,00**
	38	0,00	57,00	0,00	0,77	0,00	16,03	8,34	0,00	22,25	11,59	**0,00**
	0	0,00	72,00	0,00	0,55	0,00	11,36	-4,67	0,00	15,77	-6,48	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A1	314	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	1,55	0,00	0,00	2,23	0,00	**0,00**
(oberes)	312	0,00	57,00	0,00	0,95	0,00	24,89	23,33	0,00	35,68	33,45	**0,00**
Niveau	310	3,33	54,00	0,00	1,02	0,00	26,10	1,21	0,00	37,42	1,74	**0,00**
Plaßhofsbank	309	14,81	48,00	0,00	1,06	0,00	26,62	0,51	0,00	38,16	0,74	**0,00**
136,7 m Profil	308	22,22	43,50	0,00	1,11	0,00	27,56	0,94	0,00	39,51	1,35	**0,00**
10,1 t TOC/m²	307	26,29	42,00	0,00	1,13	0,00	27,88	0,32	0,00	39,98	0,46	**0,00**
1,6 % VR_r	306	44,11	40,50	5,11	1,15	3,95	28,18	0,29	0,00	40,40	0,42	**0,00**
	305	67,77	37,50	33,27	1,18	32,09	28,51	0,34	3,24	40,88	0,48	**0,00**
	304	111,10	36,00	76,60	1,18	75,42	28,53	0,02	46,87	40,91	0,03	**5,93**
	303	144,43	33,00	114,43	1,20	113,23	28,86	0,33	84,05	41,38	0,47	**42,21**
	302	169,98	30,00	142,98	1,22	141,76	29,11	0,25	112,40	41,74	0,36	**70,30**
	301	193,32	30,00	163,32	1,23	162,09	29,26	0,15	132,67	41,95	0,22	**90,50**
	300	146,65	28,20	120,25	1,24	119,01	29,26	0,00	89,76	41,95	0,00	**47,81**
	299	111,10	28,20	82,90	1,23	81,67	29,15	-0,11	52,62	41,80	-0,15	**10,97**
	298	77,77	28,20	49,57	1,23	48,34	27,49	-1,66	22,52	41,61	-0,19	**0,00**
	297	55,55	30,00	25,55	1,22	24,33	27,37	-0,12	0,00	41,44	-0,17	**0,00**
	296	33,33	34,50	0,00	1,22	0,00	27,29	-0,08	0,00	41,32	-0,12	**0,00**
	295	22,22	36,00	0,00	1,21	0,00	27,17	-0,12	0,00	41,16	-0,16	**0,00**
	294	11,11	36,00	0,00	1,15	0,00	26,98	-0,19	0,00	35,85	-5,31	**0,00**
	293	5,56	36,00	0,00	1,13	0,00	26,49	-0,49	0,00	35,20	-0,65	**0,00**
	292	3,33	36,60	0,00	1,11	0,00	25,79	-0,70	0,00	33,88	-1,32	**0,00**
	291	2,22	36,00	0,00	1,10	0,00	24,42	-1,37	0,00	33,46	-0,42	**0,00**
	290	0,00	36,60	0,00	1,08	0,00	23,09	-1,33	0,00	33,02	-0,43	**0,00**
	289	0,00	38,40	0,00	1,04	0,00	21,25	-1,84	0,00	31,00	-2,02	**0,00**
	288	0,00	40,50	0,00	0,98	0,00	20,01	-1,24	0,00	29,20	-1,80	**0,00**
	287	0,00	42,00	0,00	0,96	0,00	19,64	-0,37	0,00	28,65	-0,54	**0,00**
	286	0,00	45,00	0,00	0,94	0,00	19,22	-0,42	0,00	26,69	-1,96	**0,00**
	285	0,00	48,00	0,00	0,91	0,00	18,68	-0,54	0,00	25,94	-0,75	**0,00**
	250	0,00	78,00	0,00	0,37	0,00	7,48	-11,20	3,72	10,39	-15,55	**8,88**
	225	0,00	72,00	0,00	0,61	0,00	12,40	4,92	0,00	17,22	6,83	**0,00**
	200	0,00	60,00	0,00	0,69	0,00	14,14	1,74	0,00	19,64	2,42	**0,00**
	180	0,00	66,00	0,00	0,65	0,00	13,28	-0,86	0,00	18,44	-1,20	**0,00**
	150	0,00	69,00	0,00	0,60	0,00	12,26	-1,02	0,00	17,02	-1,42	**0,00**
	90	0,00	81,00	0,00	0,31	0,00	6,42	-5,84	0,00	8,92	-8,10	**0,00**
	38	0,00	60,00	0,00	0,74	0,00	15,09	8,67	0,00	20,96	12,04	**0,00**
	0	0,00	76,50	0,00	0,50	0,00	10,17	-4,92	0,00	14,13	-6,83	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A2	313,9	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	5,23	0,00	0,00	8,85	0,00	**0,00**
(unteres)	312	0,00	272,35	0,00	0,85	0,00	31,24	26,01	0,00	52,91	44,06	**0,00**
Niveau	310	0,00	251,40	0,00	0,97	0,00	34,37	3,13	0,00	58,21	5,30	**0,00**
Sonnenschein	309	3,33	237,43	0,00	1,00	0,00	34,89	0,52	0,00	59,10	0,88	**0,00**
206,7 m Profil	308	7,56	223,47	0,00	1,07	0,00	36,71	1,82	0,00	62,18	3,09	**0,00**
19,8 t TOC/m²	307	10,89	209,50	0,00	1,10	0,00	37,35	0,64	0,00	63,26	1,08	**0,00**
1,3 % VR_r	306	21,78	195,53	0,00	1,12	0,00	37,88	0,53	0,00	64,17	0,91	**0,00**
	305	33,33	195,53	0,00	1,14	0,00	38,34	0,45	0,00	64,94	0,77	**0,00**
	304	43,56	188,55	0,00	1,16	0,00	38,61	0,27	0,00	65,40	0,46	**0,00**
	303	53,79	174,58	0,00	1,17	0,00	38,86	0,25	0,00	65,82	0,42	**0,00**
	302	87,12	167,60	0,00	1,18	0,00	39,08	0,22	0,00	66,19	0,37	**0,00**
	301	174,24	160,62	20,61	1,19	19,41	39,27	0,20	0,00	66,52	0,33	**0,00**
	300	200,13	146,65	67,45	1,21	66,24	39,60	0,33	26,30	67,08	0,56	**0,00**
	299	227,80	139,67	95,12	1,21	93,90	39,52	-0,08	54,46	66,95	-0,14	**0,00**
	298	224,47	139,67	84,80	1,21	83,59	35,52	-4,00	52,07	66,81	-0,14	**0,00**
	297	174,24	139,67	34,57	1,21	33,37	35,44	-0,08	0,00	66,67	-0,14	**0,00**
	296	152,46	160,62	0,00	1,20	0,00	35,36	-0,08	0,00	66,54	-0,14	**0,00**
	295	87,12	167,60	0,00	1,20	0,00	35,19	-0,16	0,00	66,26	-0,27	**0,00**
	294	43,56	167,60	0,00	1,09	0,00	34,73	-0,47	0,00	54,52	-11,75	**0,00**
	293	21,78	181,57	0,00	1,07	0,00	33,95	-0,78	0,00	53,30	-1,22	**0,00**
	292	10,89	181,57	0,00	1,04	0,00	32,75	-1,20	0,00	50,82	-2,47	**0,00**
	291	10,89	188,55	0,00	1,02	0,00	30,63	-2,11	0,00	49,59	-1,23	**0,00**
	290	6,53	195,53	0,00	0,99	0,00	28,60	-2,03	0,00	48,33	-1,26	**0,00**
	289	0,00	202,52	0,00	0,96	0,00	26,65	-1,95	0,00	45,93	-2,41	**0,00**
	288	0,00	209,50	0,00	0,95	0,00	26,33	-0,31	0,00	45,39	-0,54	**0,00**
	287	0,00	223,47	0,00	0,95	0,00	26,14	-0,19	0,00	45,06	-0,33	**0,00**
	286	0,00	237,43	0,00	0,88	0,00	24,41	-1,73	0,00	40,05	-5,01	**0,00**
	285	0,00	237,43	0,00	0,85	0,00	23,59	-0,83	0,00	38,69	-1,36	**0,00**
	250	0,00	370,12	0,00	0,25	0,00	6,88	-16,71	9,84	11,28	-27,42	**25,97**
	225	0,00	335,20	0,00	0,52	0,00	14,43	7,55	0,00	23,67	12,39	**0,00**
	200	0,00	293,30	0,00	0,63	0,00	17,52	3,09	0,00	28,74	5,07	**0,00**
	180	0,00	279,33	0,00	0,70	0,00	19,27	1,75	0,00	31,61	2,87	**0,00**
	150	0,00	335,20	0,00	0,51	0,00	14,03	-5,23	0,00	23,02	-8,58	**0,00**
	90	0,00	377,10	0,00	0,23	0,00	6,45	-7,58	1,14	10,58	-12,44	**3,00**
	38	0,00	293,30	0,00	0,66	0,00	18,26	11,81	0,00	29,96	19,38	**0,00**
	0	0,00	363,13	0,00	0,39	0,00	10,89	-7,37	0,00	17,87	-12,09	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A2	313,5	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	5,84	0,00	0,00	9,89	0,00	**0,00**
(mittleres)	312	0,00	279,33	0,00	0,79	0,00	29,57	23,73	0,00	50,08	40,19	**0,00**
Niveau	310	0,00	251,40	0,00	0,93	0,00	33,17	3,61	0,00	56,19	6,11	**0,00**
Wilhelm	309	0,00	251,40	0,00	0,96	0,00	33,82	0,65	0,00	57,28	1,09	**0,00**
206,7 m Profil	308	4,22	230,45	0,00	1,03	0,00	35,80	1,98	0,00	60,64	3,36	**0,00**
19,8 t TOC/m²	307	10,22	223,47	0,00	1,07	0,00	36,52	0,72	0,00	61,86	1,22	**0,00**
1,3 % VR_r	306	20,11	209,50	0,00	1,09	0,00	37,13	0,61	0,00	62,89	1,03	**0,00**
	305	35,67	195,53	0,00	1,12	0,00	37,64	0,52	0,00	63,76	0,87	**0,00**
	304	43,56	195,53	0,00	1,13	0,00	37,95	0,31	0,00	64,28	0,52	**0,00**
	303	53,79	188,55	0,00	1,15	0,00	38,23	0,28	0,00	64,76	0,47	**0,00**
	302	87,12	174,58	0,00	1,16	0,00	38,48	0,25	0,00	65,18	0,42	**0,00**
	301	167,57	167,60	6,96	1,17	5,78	38,70	0,23	0,00	65,56	0,38	**0,00**
	300	186,80	160,62	33,17	1,19	31,97	39,08	0,38	0,00	66,20	0,64	**0,00**
	299	237,80	160,62	77,18	1,19	75,99	39,00	-0,08	37,07	66,07	-0,14	**0,00**
	298	227,80	160,62	67,18	1,19	65,99	34,16	-4,85	36,68	65,93	-0,14	**0,00**
	297	180,91	160,62	20,29	1,19	19,10	34,08	-0,08	0,00	65,79	-0,14	**0,00**
	296	152,46	181,57	0,00	1,18	0,00	34,00	-0,08	0,00	65,66	-0,13	**0,00**
	295	87,12	188,55	0,00	1,18	0,00	33,84	-0,16	0,00	65,39	-0,27	**0,00**
	294	43,56	195,53	0,00	1,05	0,00	33,34	-0,49	0,00	52,35	-13,04	**0,00**
	293	21,78	195,53	0,00	1,03	0,00	32,55	-0,79	0,00	51,10	-1,25	**0,00**
	292	14,22	195,53	0,00	1,00	0,00	31,35	-1,20	0,00	48,66	-2,45	**0,00**
	291	10,89	202,52	0,00	0,98	0,00	29,28	-2,07	0,00	47,40	-1,26	**0,00**
	290	6,53	209,50	0,00	0,95	0,00	27,29	-1,99	0,00	46,12	-1,28	**0,00**
	289	3,33	216,48	0,00	0,92	0,00	25,38	-1,91	0,00	43,74	-2,38	**0,00**
	288	0,00	223,47	0,00	0,91	0,00	25,05	-0,33	0,00	43,18	-0,56	**0,00**
	287	0,00	223,47	0,00	0,91	0,00	24,85	-0,20	0,00	42,83	-0,35	**0,00**
	286	0,00	237,43	0,00	0,84	0,00	23,10	-1,75	0,00	37,90	-4,93	**0,00**
	285	0,00	237,43	0,00	0,81	0,00	22,25	-0,85	0,00	36,51	-1,39	**0,00**
	250	0,00	370,12	0,00	0,19	0,00	5,08	-17,17	12,09	8,34	-28,17	**31,92**
	225	0,00	335,20	0,00	0,47	0,00	12,85	7,77	0,00	21,08	12,74	**0,00**
	200	0,00	307,27	0,00	0,58	0,00	16,01	3,16	0,00	26,26	5,18	**0,00**
	180	0,00	279,33	0,00	0,65	0,00	17,88	1,87	0,00	29,33	3,07	**0,00**
	150	0,00	335,20	0,00	0,45	0,00	12,44	-5,44	0,00	20,41	-8,92	**0,00**
	90	0,00	377,10	0,00	0,17	0,00	4,61	-7,82	3,21	7,57	-12,84	**8,48**
	38	0,00	307,27	0,00	0,61	0,00	16,78	12,17	0,00	27,53	19,96	**0,00**
	0	0,00	363,13	0,00	0,33	0,00	9,10	-7,68	0,00	14,94	-12,59	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal A2	313	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	4,78	0,00	0,00	8,10	0,00	**0,00**
(oberes)	312	0,00	251,40	0,00	0,67	0,00	26,09	21,31	0,00	44,19	36,09	**0,00**
Niveau	310	0,00	251,40	0,00	0,73	0,00	27,87	1,79	0,00	47,21	3,02	**0,00**
Katharina	309	0,00	265,37	0,00	0,81	0,00	30,16	2,29	0,00	51,10	3,88	**0,00**
206,7 m Profil	308	0,89	251,40	0,00	0,93	0,00	33,37	3,21	0,00	56,53	5,43	**0,00**
19,8 t TOC/m²	307	6,89	251,40	0,00	0,99	0,00	34,85	1,48	0,00	59,03	2,51	**0,00**
1,3 % VR_r	306	16,78	237,43	0,00	1,04	0,00	36,12	1,26	0,00	61,18	2,14	**0,00**
	305	32,33	223,47	0,00	1,06	0,00	36,39	0,27	0,00	61,63	0,45	**0,00**
	304	43,56	209,50	0,00	1,09	0,00	37,31	0,93	0,00	63,20	1,57	**0,00**
	303	53,79	209,50	0,00	1,12	0,00	37,92	0,61	0,00	64,24	1,04	**0,00**
	302	87,12	195,53	0,00	1,14	0,00	38,40	0,48	0,00	65,05	0,81	**0,00**
	301	160,91	188,55	0,00	1,18	0,00	39,18	0,77	0,00	66,36	1,31	**0,00**
	300	186,80	181,57	12,22	1,21	11,01	39,79	0,62	0,00	67,40	1,04	**0,00**
	299	247,80	174,58	80,20	1,20	79,00	39,71	-0,09	39,37	67,26	-0,15	**0,00**
	298	227,80	167,60	67,18	1,20	65,98	33,49	-6,22	38,72	67,08	-0,17	**0,00**
	297	180,91	181,57	0,00	1,20	0,00	33,38	-0,11	0,00	66,90	-0,18	**0,00**
	296	159,13	188,55	0,00	1,20	0,00	33,27	-0,11	0,00	66,73	-0,18	**0,00**
	295	90,45	195,53	0,00	1,18	0,00	33,21	-0,07	0,00	66,61	-0,12	**0,00**
	294	43,56	209,50	0,00	1,03	0,00	32,59	-0,62	0,00	51,16	-15,44	**0,00**
	293	21,78	223,47	0,00	1,01	0,00	31,99	-0,60	0,00	50,22	-0,94	**0,00**
	292	14,22	237,43	0,00	0,99	0,00	31,07	-0,92	0,00	48,22	-2,00	**0,00**
	291	10,22	202,52	0,00	0,98	0,00	29,25	-1,82	0,00	47,35	-0,88	**0,00**
	290	7,20	209,50	0,00	0,95	0,00	27,30	-1,95	0,00	46,13	-1,22	**0,00**
	289	3,33	216,48	0,00	0,93	0,00	25,56	-1,74	0,00	44,05	-2,07	**0,00**
	288	0,00	230,45	0,00	0,90	0,00	24,78	-0,78	0,00	42,72	-1,34	**0,00**
	287	0,00	237,43	0,00	0,90	0,00	24,58	-0,21	0,00	42,36	-0,36	**0,00**
	286	0,00	244,42	0,00	0,88	0,00	24,12	-0,45	0,00	39,58	-2,78	**0,00**
	285	0,00	251,40	0,00	0,87	0,00	23,86	-0,27	0,00	39,14	-0,44	**0,00**
	250	0,00	370,12	0,00	0,29	0,00	8,00	-15,86	7,86	13,12	-26,01	**20,75**
	225	0,00	321,23	0,00	0,57	0,00	15,57	7,57	0,00	25,54	12,42	**0,00**
	200	0,00	300,28	0,00	0,68	0,00	18,70	3,13	0,00	30,68	5,14	**0,00**
	180	0,00	265,37	0,00	0,75	0,00	20,57	1,87	0,00	33,74	3,06	**0,00**
	150	0,00	328,22	0,00	0,54	0,00	14,74	-5,83	0,00	24,18	-9,56	**0,00**
	90	0,00	377,10	0,00	0,24	0,00	6,68	-8,06	1,39	10,95	-13,23	**3,66**
	38	0,00	293,30	0,00	0,72	0,00	19,77	13,10	0,00	32,44	21,48	**0,00**
	0	0,00	335,20	0,00	0,56	0,00	15,49	-4,28	0,00	25,41	-7,03	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B1	312,9	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	1,73	0,00	0,00	8,82	0,00	**0,00**
(unteres)	312	0,00	133,00	0,00	0,63	0,00	7,41	5,69	0,00	37,89	29,07	**0,00**
Niveau	310	0,00	136,80	0,00	0,70	0,00	8,00	0,58	0,00	40,88	2,99	**0,00**
Viktoria1	309	0,00	140,60	0,00	0,79	0,00	8,73	0,74	0,00	44,65	3,77	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	136,80	0,00	0,92	0,00	9,74	1,01	0,00	49,79	5,15	**0,00**
12,3 t TOC/m²	307	6,89	136,80	0,00	0,97	0,00	10,20	0,46	0,00	52,14	2,35	**0,00**
1,1 % VR_r	306	16,78	129,20	0,00	1,03	0,00	10,59	0,39	0,00	54,14	2,00	**0,00**
	305	32,33	121,60	0,00	1,05	0,00	10,68	0,09	0,00	54,61	0,46	**0,00**
	304	43,56	114,00	0,00	1,08	0,00	10,97	0,28	0,00	56,06	1,45	**0,00**
	303	53,79	114,00	0,00	1,11	0,00	11,16	0,19	0,00	57,03	0,97	**0,00**
	302	87,12	106,40	0,00	1,14	0,00	11,30	0,15	0,00	57,79	0,76	**0,00**
	301	147,57	102,60	48,77	1,17	47,60	11,54	0,24	35,82	59,00	1,22	**0,00**
	300	163,47	98,80	68,47	1,20	67,26	11,73	0,19	55,34	59,97	0,97	**0,00**
	299	207,80	95,00	116,60	1,20	115,40	11,71	-0,03	103,72	59,84	-0,13	**44,01**
	298	187,80	91,20	100,40	1,20	99,20	9,75	-1,96	91,41	59,68	-0,16	**31,88**
	297	167,57	98,80	68,77	1,18	67,59	9,72	-0,03	57,90	59,52	-0,16	**0,00**
	296	139,13	102,60	36,53	1,18	35,35	9,69	-0,03	25,69	59,36	-0,16	**0,00**
	295	90,45	106,40	0,00	1,16	0,00	9,67	-0,02	0,00	59,26	-0,11	**0,00**
	294	43,56	114,00	0,00	1,02	0,00	9,49	-0,18	0,00	44,94	-14,32	**0,00**
	293	21,78	121,60	0,00	1,00	0,00	9,31	-0,18	0,00	44,09	-0,85	**0,00**
	292	14,22	129,20	0,00	0,98	0,00	9,04	-0,27	0,00	42,32	-1,77	**0,00**
	291	10,22	117,80	0,00	0,96	0,00	8,50	-0,53	0,00	41,53	-0,79	**0,00**
	290	6,67	117,80	0,00	0,94	0,00	7,93	-0,57	0,00	40,43	-1,10	**0,00**
	289	3,33	117,80	0,00	0,91	0,00	7,42	-0,51	0,00	38,58	-1,85	**0,00**
	288	0,00	125,40	0,00	0,89	0,00	7,19	-0,23	0,00	37,38	-1,21	**0,00**
	287	0,00	133,00	0,00	0,88	0,00	7,12	-0,06	0,00	37,05	-0,33	**0,00**
	286	0,00	133,00	0,00	0,86	0,00	6,99	-0,14	0,00	34,60	-2,45	**0,00**
	285	0,00	136,80	0,00	0,85	0,00	6,91	-0,08	0,00	34,20	-0,40	**0,00**
	250	0,00	197,60	0,00	0,27	0,00	2,15	-4,76	2,61	10,64	-23,55	**15,52**
	225	0,00	174,80	0,00	0,55	0,00	4,42	2,27	0,00	21,89	11,25	**0,00**
	200	0,00	163,40	0,00	0,66	0,00	5,36	0,94	0,00	26,53	4,64	**0,00**
	180	0,00	152,00	0,00	0,73	0,00	5,93	0,57	0,00	29,34	2,81	**0,00**
	150	0,00	178,60	0,00	0,51	0,00	4,17	-1,75	0,00	20,66	-8,67	**0,00**
	90	0,00	201,40	0,00	0,22	0,00	1,75	-2,42	0,67	8,67	-11,99	**3,99**
	38	0,00	159,60	0,00	0,70	0,00	5,68	3,93	0,00	28,14	19,46	**0,00**
	0	0,00	182,40	0,00	0,54	0,00	4,38	-1,30	0,00	21,70	-6,43	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B1	312,5	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	1,34	0,00	0,00	6,84	0,00	**0,00**
(mittleres)	312	0,00	129,20	0,00	0,58	0,00	7,00	5,66	0,00	35,79	28,94	**0,00**
Niveau	310	0,00	133,00	0,00	0,67	0,00	7,77	0,77	0,00	39,73	3,95	**0,00**
Zollverein1	309	0,00	136,80	0,00	0,77	0,00	8,69	0,92	0,00	44,44	4,71	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	136,80	0,00	0,92	0,00	9,88	1,19	0,00	50,51	6,07	**0,00**
12,3 t TOC/m²	307	4,06	136,80	0,00	0,99	0,00	10,41	0,53	0,00	53,21	2,69	**0,00**
1,1 % VR_r	306	6,77	129,20	0,00	1,04	0,00	10,85	0,44	0,00	55,47	2,26	**0,00**
	305	6,77	121,60	0,00	1,06	0,00	10,96	0,11	0,00	56,02	0,55	**0,00**
	304	9,47	121,60	0,00	1,11	0,00	11,27	0,31	0,00	57,62	1,61	**0,00**
	303	20,30	117,80	0,00	1,14	0,00	11,48	0,21	0,00	58,69	1,07	**0,00**
	302	60,89	106,40	0,00	1,16	0,00	11,65	0,16	0,00	59,53	0,83	**0,00**
	301	81,18	106,40	0,00	1,20	0,00	11,90	0,26	0,00	60,85	1,32	**0,00**
	300	94,71	102,60	0,00	1,24	0,00	12,11	0,20	0,00	61,89	1,04	**0,00**
	299	135,30	98,80	40,30	1,22	39,08	12,08	-0,03	27,03	61,75	-0,14	**0,00**
	298	135,30	95,00	44,10	1,21	42,89	9,80	-2,28	35,38	61,58	-0,17	**0,00**
	297	94,71	98,80	0,00	1,19	0,00	9,76	-0,03	0,00	61,41	-0,17	**0,00**
	296	47,45	106,40	0,00	1,18	0,00	9,73	-0,03	0,00	61,23	-0,17	**0,00**
	295	20,20	114,00	0,00	1,16	0,00	9,71	-0,02	0,00	61,12	-0,12	**0,00**
	294	13,53	129,20	0,00	1,05	0,00	9,52	-0,19	0,00	45,09	-16,03	**0,00**
	293	8,10	121,60	0,00	1,03	0,00	9,33	-0,19	0,00	44,20	-0,89	**0,00**
	292	6,77	117,80	0,00	1,01	0,00	9,05	-0,28	0,00	42,38	-1,81	**0,00**
	291	5,43	117,80	0,00	0,99	0,00	8,51	-0,54	0,00	41,56	-0,83	**0,00**
	290	4,06	117,80	0,00	0,97	0,00	7,92	-0,59	0,00	40,40	-1,16	**0,00**
	289	2,71	125,40	0,00	0,94	0,00	7,40	-0,52	0,00	38,51	-1,89	**0,00**
	288	0,00	125,40	0,00	0,91	0,00	7,16	-0,24	0,00	37,24	-1,27	**0,00**
	287	0,00	133,00	0,00	0,90	0,00	7,09	-0,07	0,00	36,89	-0,35	**0,00**
	286	0,00	136,80	0,00	0,89	0,00	6,95	-0,14	0,00	34,41	-2,48	**0,00**
	285	0,00	136,80	0,00	0,87	0,00	6,86	-0,09	0,00	33,98	-0,42	**0,00**
	250	0,00	197,60	0,00	0,23	0,00	1,77	-5,09	3,32	8,78	-25,21	**19,74**
	225	0,00	178,60	0,00	0,54	0,00	4,22	2,45	0,00	20,90	12,12	**0,00**
	200	0,00	163,40	0,00	0,67	0,00	5,22	1,00	0,00	25,84	4,95	**0,00**
	180	0,00	152,00	0,00	0,74	0,00	5,83	0,61	0,00	28,86	3,01	**0,00**
	150	0,00	178,60	0,00	0,50	0,00	3,96	-1,87	0,00	19,59	-9,27	**0,00**
	90	0,00	190,00	0,00	0,17	0,00	1,34	-2,62	1,27	6,64	-12,95	**7,58**
	38	0,00	163,40	0,00	0,71	0,00	5,57	4,23	0,00	27,56	20,92	**0,00**
	0	0,00	182,40	0,00	0,53	0,00	4,16	-1,40	0,00	20,61	-6,95	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B1	312	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	1,34	0,00	0,00	6,84	0,00	**0,00**
(oberes)	311	0,00	114,00	0,00	0,43	0,00	5,48	4,14	0,00	28,00	21,16	**0,00**
Niveau	310	0,00	117,80	0,00	0,54	0,00	6,55	1,07	0,00	33,48	5,47	**0,00**
L	309	0,00	129,20	0,00	0,67	0,00	7,71	1,16	0,00	39,41	5,93	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	136,80	0,00	0,83	0,00	9,08	1,37	0,00	46,43	7,02	**0,00**
12,3 t TOC/m²	307	4,06	136,80	0,00	0,90	0,00	9,67	0,59	0,00	49,45	3,01	**0,00**
1,1 % VR_r	306	6,77	136,80	0,00	0,97	0,00	10,16	0,49	0,00	51,95	2,50	**0,00**
	305	6,77	133,00	0,00	0,99	0,00	10,32	0,15	0,00	52,73	0,78	**0,00**
	304	9,47	121,60	0,00	1,04	0,00	10,65	0,34	0,00	54,46	1,73	**0,00**
	303	20,30	121,60	0,00	1,07	0,00	10,89	0,24	0,00	55,67	1,21	**0,00**
	302	60,89	117,80	0,00	1,10	0,00	11,08	0,19	0,00	56,63	0,96	**0,00**
	301	81,18	110,20	0,00	1,14	0,00	11,36	0,28	0,00	58,09	1,46	**0,00**
	300	94,71	106,40	0,00	1,18	0,00	11,59	0,23	0,00	59,25	1,17	**0,00**
	299	135,30	102,60	36,50	1,13	35,37	11,57	-0,03	23,84	59,12	-0,13	**0,00**
	298	135,30	102,60	32,70	1,12	31,58	9,07	-2,49	25,00	58,96	-0,16	**0,00**
	297	94,71	102,60	0,00	1,10	0,00	9,04	-0,03	0,00	58,80	-0,17	**0,00**
	296	47,45	114,00	0,00	1,10	0,00	9,01	-0,03	0,00	58,63	-0,16	**0,00**
	295	20,20	121,60	0,00	1,08	0,00	8,99	-0,02	0,00	58,52	-0,11	**0,00**
	294	13,53	121,60	0,00	0,97	0,00	8,80	-0,19	0,00	41,70	-16,82	**0,00**
	293	8,10	121,60	0,00	0,95	0,00	8,62	-0,19	0,00	40,82	-0,88	**0,00**
	292	6,77	121,60	0,00	0,93	0,00	8,34	-0,27	0,00	39,09	-1,74	**0,00**
	291	5,43	125,40	0,00	0,91	0,00	7,83	-0,51	0,00	38,26	-0,83	**0,00**
	290	4,06	125,40	0,00	0,89	0,00	7,27	-0,56	0,00	37,09	-1,17	**0,00**
	289	2,71	129,20	0,00	0,86	0,00	6,78	-0,49	0,00	35,26	-1,83	**0,00**
	288	0,00	129,20	0,00	0,83	0,00	6,53	-0,25	0,00	33,98	-1,28	**0,00**
	287	0,00	136,80	0,00	0,82	0,00	6,46	-0,07	0,00	33,60	-0,38	**0,00**
	286	0,00	136,80	0,00	0,81	0,00	6,32	-0,14	0,00	31,29	-2,32	**0,00**
	285	0,00	140,60	0,00	0,79	0,00	6,23	-0,09	0,00	30,86	-0,43	**0,00**
	250	0,00	152,00	0,00	0,14	0,00	1,12	-5,11	3,99	5,56	-25,29	**23,72**
	225	0,00	186,20	0,00	0,45	0,00	3,57	2,45	0,00	17,67	12,11	**0,00**
	200	0,00	167,20	0,00	0,58	0,00	4,56	0,99	0,00	22,59	4,92	**0,00**
	180	0,00	159,60	0,00	0,66	0,00	5,21	0,64	0,00	25,77	3,18	**0,00**
	150	0,00	186,20	0,00	0,42	0,00	3,31	-1,90	0,00	16,37	-9,40	**0,00**
	90	0,00	152,00	0,00	0,09	0,00	0,69	-2,61	1,92	3,43	-12,94	**11,44**
	38	0,00	163,40	0,00	0,63	0,00	4,92	4,23	0,00	24,38	20,95	**0,00**
	0	0,00	186,20	0,00	0,44	0,00	3,46	-1,46	0,00	17,14	-7,24	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B2	311,9	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	5,04	0,00	0,00	3,99	0,00	**0,00**
(unteres)	311	0,00	67,20	0,00	0,40	0,00	15,13	10,09	0,00	12,00	8,00	**0,00**
Niveau	310	0,00	72,00	0,00	0,52	0,00	18,53	3,40	0,00	14,70	2,70	**0,00**
O	309	0,00	79,20	0,00	0,66	0,00	22,12	3,59	0,00	17,54	2,84	**0,00**
113,3 m Profil	308	0,00	86,40	0,00	0,82	0,00	26,28	4,16	0,00	20,84	3,30	**0,00**
8,2 t TOC/m²	307	0,00	86,40	0,00	0,90	0,00	28,05	1,77	0,00	22,24	1,40	**0,00**
0,9 % VR_r	306	1,80	86,40	0,00	0,96	0,00	29,51	1,47	0,00	23,40	1,16	**0,00**
	305	2,70	84,00	0,00	0,99	0,00	29,98	0,47	0,00	23,77	0,37	**0,00**
	304	4,49	76,80	0,00	1,03	0,00	30,99	1,01	0,00	24,57	0,80	**0,00**
	303	8,98	76,80	0,00	1,07	0,00	31,69	0,71	0,00	25,13	0,56	**0,00**
	302	26,95	74,40	0,00	1,10	0,00	32,25	0,56	0,00	25,58	0,45	**0,00**
	301	53,90	69,60	0,00	1,14	0,00	33,10	0,85	0,00	26,25	0,67	**0,00**
	300	62,88	67,20	0,00	1,17	0,00	33,78	0,68	0,00	26,79	0,54	**0,00**
	299	86,50	64,80	24,10	1,12	22,98	33,70	-0,08	0,00	26,73	-0,06	**0,00**
	298	44,92	64,80	0,00	1,11	0,00	26,26	-7,44	0,00	26,66	-0,07	**0,00**
	297	17,97	64,80	0,00	1,09	0,00	26,18	-0,09	0,00	26,58	-0,08	**0,00**
	296	8,98	72,00	0,00	1,09	0,00	26,09	-0,09	0,00	26,51	-0,07	**0,00**
	295	4,49	76,80	0,00	1,07	0,00	26,03	-0,05	0,00	26,46	-0,05	**0,00**
	294	2,70	76,80	0,00	0,98	0,00	25,48	-0,56	0,00	18,72	-7,73	**0,00**
	293	2,23	76,80	0,00	0,96	0,00	24,93	-0,55	0,00	18,32	-0,40	**0,00**
	292	1,33	76,80	0,00	0,94	0,00	24,14	-0,79	0,00	17,54	-0,78	**0,00**
	291	0,67	79,20	0,00	0,92	0,00	22,65	-1,49	0,00	17,16	-0,38	**0,00**
	290	0,00	79,20	0,00	0,89	0,00	21,02	-1,62	0,00	16,63	-0,53	**0,00**
	289	0,00	81,60	0,00	0,87	0,00	19,58	-1,44	0,00	15,80	-0,83	**0,00**
	288	0,00	81,60	0,00	0,84	0,00	18,86	-0,72	0,00	15,22	-0,58	**0,00**
	287	0,00	86,40	0,00	0,83	0,00	18,65	-0,22	0,00	15,05	-0,18	**0,00**
	286	0,00	88,80	0,00	0,81	0,00	18,23	-0,41	0,00	14,00	-1,04	**0,00**
	285	0,00	88,80	0,00	0,80	0,00	17,98	-0,25	0,00	13,81	-0,20	**0,00**
	250	0,00	91,20	0,00	0,13	0,00	2,96	-15,02	12,06	2,27	-11,54	**21,33**
	225	0,00	115,20	0,00	0,45	0,00	10,15	7,19	0,00	7,80	5,52	**0,00**
	200	0,00	105,60	0,00	0,58	0,00	13,07	2,92	0,00	10,04	2,24	**0,00**
	180	0,00	100,80	0,00	0,66	0,00	14,97	1,90	0,00	11,50	1,46	**0,00**
	150	0,00	117,60	0,00	0,42	0,00	9,38	-5,59	0,00	7,20	-4,29	**0,00**
	90	0,00	76,80	0,00	0,07	0,00	1,69	-7,69	6,00	1,30	-5,91	**10,62**
	38	0,00	103,20	0,00	0,63	0,00	14,13	12,45	0,00	10,86	9,56	**0,00**
	0	0,00	120,00	0,00	0,44	0,00	9,81	-4,32	0,00	7,54	-3,32	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B2	311,5	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	5,04	0,00	0,00	3,99	0,00	**0,00**
(mittleres)	311	0,00	67,20	0,00	0,29	0,00	11,72	6,69	0,00	9,30	5,30	**0,00**
Niveau	310	0,00	69,60	0,00	0,45	0,00	16,48	4,76	0,00	13,07	3,77	**0,00**
R	309	0,00	81,60	0,00	0,61	0,00	20,84	4,35	0,00	16,52	3,45	**0,00**
113,3 m Profil	308	0,00	91,20	0,00	0,79	0,00	25,52	4,68	0,00	20,23	3,71	**0,00**
8,2 t TOC/m²	307	0,00	88,80	0,00	0,87	0,00	27,45	1,93	0,00	21,77	1,53	**0,00**
0,9 % VR_r	306	1,80	86,40	0,00	0,94	0,00	29,03	1,58	0,00	23,02	1,26	**0,00**
	305	2,70	84,00	0,00	0,97	0,00	29,57	0,54	0,00	23,45	0,43	**0,00**
	304	4,49	76,80	0,00	1,01	0,00	30,64	1,07	0,00	24,30	0,85	**0,00**
	303	8,98	76,80	0,00	1,05	0,00	31,40	0,76	0,00	24,90	0,60	**0,00**
	302	26,95	74,40	0,00	1,08	0,00	32,00	0,61	0,00	25,38	0,48	**0,00**
	301	53,90	69,60	0,00	1,13	0,00	32,90	0,90	0,00	26,09	0,71	**0,00**
	300	62,88	67,20	0,00	1,16	0,00	33,62	0,72	0,00	26,66	0,57	**0,00**
	299	86,50	67,20	0,00	1,11	18,19	33,55	-0,08	0,00	26,60	-0,06	**0,00**
	298	44,92	64,80	0,00	1,10	0,00	25,61	-7,93	0,00	26,53	-0,07	**0,00**
	297	17,97	67,20	0,00	1,10	0,00	25,53	-0,09	0,00	26,46	-0,08	**0,00**
	296	8,98	72,00	0,00	1,06	0,00	25,44	-0,09	0,00	26,38	-0,08	**0,00**
	295	4,49	79,20	0,00	1,04	0,00	25,39	-0,05	0,00	26,33	-0,05	**0,00**
	294	2,70	81,60	0,00	0,97	0,00	24,82	-0,57	0,00	18,24	-8,09	**0,00**
	293	2,23	86,40	0,00	0,94	0,00	24,27	-0,55	0,00	17,84	-0,41	**0,00**
	292	1,33	86,40	0,00	0,92	0,00	23,47	-0,79	0,00	17,06	-0,78	**0,00**
	291	0,67	86,40	0,00	0,90	0,00	22,00	-1,47	0,00	16,67	-0,38	**0,00**
	290	0,00	88,80	0,00	0,87	0,00	20,39	-1,61	0,00	16,13	-0,54	**0,00**
	289	0,00	91,20	0,00	0,85	0,00	18,97	-1,42	0,00	15,31	-0,83	**0,00**
	288	0,00	93,60	0,00	0,82	0,00	18,24	-0,73	0,00	14,72	-0,59	**0,00**
	287	0,00	96,00	0,00	0,81	0,00	18,01	-0,23	0,00	14,53	-0,18	**0,00**
	286	0,00	98,40	0,00	0,79	0,00	17,59	-0,42	0,00	13,51	-1,02	**0,00**
	285	0,00	98,40	0,00	0,78	0,00	17,33	-0,26	0,00	13,31	-0,20	**0,00**
	250	0,00	86,40	0,00	0,09	0,00	1,96	-15,37	13,41	1,50	-11,81	**23,72**
	225	0,00	120,00	0,00	0,42	0,00	9,32	7,37	0,00	7,16	5,66	**0,00**
	200	0,00	110,40	0,00	0,55	0,00	12,30	2,97	0,00	9,45	2,28	**0,00**
	180	0,00	105,60	0,00	0,64	0,00	14,27	1,98	0,00	10,96	1,52	**0,00**
	150	0,00	117,60	0,00	0,38	0,00	8,54	-5,74	0,00	6,56	-4,41	**0,00**
	90	0,00	38,40	40,80	0,03	40,77	0,65	-7,88	48,00	0,50	-6,06	**53,55**
	38	0,00	108,00	0,00	0,60	0,00	13,40	12,75	0,00	10,29	9,79	**0,00**
	0	0,00	120,00	0,00	0,40	0,00	8,92	-4,48	0,00	6,85	-3,44	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal B2	311	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	5,04	0,00	0,00	3,99	0,00	**0,00**
(oberes)	310,5	0,00	67,20	0,00	0,40	0,00	15,13	10,09	0,00	12,00	8,00	**0,00**
Niveau	310	0,00	74,40	0,00	0,52	0,00	18,53	3,40	0,00	14,70	2,70	**0,00**
Ägir	309	0,00	84,00	0,00	0,66	0,00	22,12	3,59	0,00	17,54	2,84	**0,00**
113,3 m Profil	308	0,00	88,80	0,00	0,82	0,00	26,28	4,16	0,00	20,84	3,30	**0,00**
8,2 t TOC/m²	307	0,00	88,80	0,00	0,90	0,00	28,05	1,77	0,00	22,24	1,40	**0,00**
0,9 % VR_r	306	1,80	86,40	0,00	0,96	0,00	29,51	1,47	0,00	23,40	1,16	**0,00**
	305	2,70	84,00	0,00	0,99	0,00	29,98	0,47	0,00	23,77	0,37	**0,00**
	304	4,49	76,80	0,00	1,03	0,00	30,99	1,01	0,00	24,57	0,80	**0,00**
	303	8,98	76,80	0,00	1,07	0,00	31,69	0,71	0,00	25,13	0,56	**0,00**
	302	26,95	74,40	0,00	1,10	0,00	32,25	0,56	0,00	25,58	0,45	**0,00**
	301	53,90	72,00	0,00	1,14	0,00	33,10	0,85	0,00	26,25	0,67	**0,00**
	300	62,88	67,20	0,48	1,17	0,00	33,78	0,68	0,00	26,79	0,54	**0,00**
	299	86,50	67,20	19,30	1,13	18,17	33,70	-0,08	0,00	26,73	-0,06	**0,00**
	298	44,92	67,20	0,00	1,13	0,00	26,26	-7,44	0,00	26,66	-0,07	**0,00**
	297	17,97	67,20	0,00	1,13	0,00	26,18	-0,09	0,00	26,58	-0,08	**0,00**
	296	8,98	72,00	0,00	1,09	0,00	26,09	-0,09	0,00	26,51	-0,07	**0,00**
	295	4,49	74,40	0,00	1,07	0,00	26,03	-0,05	0,00	26,46	-0,05	**0,00**
	294	2,70	79,20	0,00	0,99	0,00	25,48	-0,56	0,00	18,72	-7,73	**0,00**
	293	2,23	81,60	0,00	0,97	0,00	24,93	-0,55	0,00	18,32	-0,40	**0,00**
	292	1,33	81,60	0,00	0,95	0,00	24,14	-0,79	0,00	17,54	-0,78	**0,00**
	291	0,67	84,00	0,00	0,93	0,00	22,65	-1,49	0,00	17,16	-0,38	**0,00**
	290	0,00	88,80	0,00	0,90	0,00	21,02	-1,62	0,00	16,63	-0,53	**0,00**
	289	0,00	91,20	0,00	0,88	0,00	19,58	-1,44	0,00	15,80	-0,83	**0,00**
	288	0,00	93,60	0,00	0,85	0,00	18,86	-0,72	0,00	15,22	-0,58	**0,00**
	287	0,00	96,00	0,00	0,84	0,00	18,65	-0,22	0,00	15,05	-0,18	**0,00**
	286	0,00	98,40	0,00	0,82	0,00	18,23	-0,41	0,00	14,00	-1,04	**0,00**
	285	0,00	98,40	0,00	0,81	0,00	17,98	-0,25	0,00	13,81	-0,20	**0,00**
	250	0,00	91,20	0,00	0,13	0,00	2,96	-15,02	12,06	2,27	-11,54	**21,33**
	225	0,00	117,60	0,00	0,45	0,00	10,15	7,19	0,00	7,80	5,52	**0,00**
	200	0,00	110,40	0,00	0,59	0,00	13,07	2,92	0,00	10,04	2,24	**0,00**
	180	0,00	105,60	0,00	0,67	0,00	14,97	1,90	0,00	11,50	1,46	**0,00**
	150	0,00	117,60	0,00	0,42	0,00	9,38	-5,59	0,00	7,20	-4,29	**0,00**
	90	0,00	57,60	2,40	0,08	2,32	1,69	-7,69	8,33	1,30	-5,91	**12,94**
	38	0,00	105,60	0,00	0,63	0,00	14,13	12,45	0,00	10,86	9,56	**0,00**
	0	0,00	120,00	0,00	0,44	0,00	9,81	-4,32	0,00	7,54	-3,32	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal C1	310,8	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	6,08	0,00	0,00	5,46	0,00	**0,00**
(unteres)	310,1	0,00	68,13	0,00	0,40	0,00	18,27	12,19	0,00	16,42	10,95	**0,00**
Niveau	309,5	0,00	75,43	0,00	0,52	0,00	22,38	4,11	0,00	20,11	3,69	**0,00**
Baldur	309	0,00	85,17	0,00	0,66	0,00	26,71	4,33	0,00	24,00	3,89	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	90,03	0,00	0,82	0,00	31,74	5,02	0,00	28,51	4,51	**0,00**
8,9 t TOC/m²	307	0,00	90,03	0,00	0,90	0,00	33,87	2,14	0,00	30,43	1,92	**0,00**
0,8 % VR_r	306	0,00	87,60	0,00	0,96	0,00	35,65	1,77	0,00	32,02	1,59	**0,00**
	305	0,00	85,17	0,00	0,99	0,00	36,21	0,56	0,00	32,53	0,51	**0,00**
	304	2,95	77,87	0,00	1,03	0,00	37,43	1,22	0,00	33,62	1,09	**0,00**
	303	3,93	77,87	0,00	1,07	0,00	38,28	0,85	0,00	34,39	0,77	**0,00**
	302	4,91	75,43	0,00	1,10	0,00	38,96	0,68	0,00	35,00	0,61	**0,00**
	301	9,83	73,00	0,00	1,14	0,00	39,98	1,02	0,00	35,92	0,92	**0,00**
	300	29,48	68,13	0,00	1,17	0,00	40,80	0,82	0,00	36,65	0,74	**0,00**
	299	47,17	68,13	0,00	1,17	0,00	40,71	-0,09	0,00	36,57	-0,08	**0,00**
	298	55,63	68,13	0,00	1,13	0,00	31,72	-8,98	0,00	36,47	-0,10	**0,00**
	297	29,48	68,13	0,00	1,13	0,00	31,62	-0,11	0,00	36,37	-0,10	**0,00**
	296	9,83	73,00	0,00	1,09	0,00	31,51	-0,11	0,00	36,27	-0,10	**0,00**
	295	4,91	75,43	0,00	1,07	0,00	31,45	-0,07	0,00	36,20	-0,07	**0,00**
	294	3,30	80,30	0,00	1,00	0,00	30,77	-0,68	0,00	25,62	-10,58	**0,00**
	293	1,98	82,73	0,00	0,98	0,00	30,11	-0,66	0,00	25,07	-0,55	**0,00**
	292	0,67	82,73	0,00	0,96	0,00	29,15	-0,96	0,00	24,00	-1,07	**0,00**
	291	0,33	85,17	0,00	0,94	0,00	27,35	-1,80	0,00	23,48	-0,52	**0,00**
	290	0,00	90,03	0,00	0,91	0,00	25,39	-1,96	0,00	22,76	-0,73	**0,00**
	289	0,00	92,47	0,00	0,88	0,00	23,65	-1,74	0,00	21,62	-1,13	**0,00**
	288	0,00	94,90	0,00	0,85	0,00	22,78	-0,87	0,00	20,83	-0,79	**0,00**
	287	0,00	97,33	0,00	0,84	0,00	22,52	-0,26	0,00	20,59	-0,24	**0,00**
	286	0,00	99,77	0,00	0,82	0,00	22,02	-0,50	0,00	19,16	-1,43	**0,00**
	285	0,00	99,77	0,00	0,81	0,00	21,72	-0,31	0,00	18,89	-0,27	**0,00**
	250	0,00	92,47	0,00	0,13	0,00	3,57	-18,14	14,57	3,11	-15,79	**27,25**
	225	0,00	119,23	0,00	0,46	0,00	12,26	8,69	0,00	10,67	7,56	**0,00**
	200	0,00	111,93	0,00	0,59	0,00	15,79	3,53	0,00	13,73	3,07	**0,00**
	180	0,00	107,07	0,00	0,68	0,00	18,08	2,29	0,00	15,73	2,00	**0,00**
	150	0,00	119,23	0,00	0,42	0,00	11,33	-6,75	0,00	9,86	-5,88	**0,00**
	90	0,00	58,40	2,43	0,08	2,36	2,04	-9,29	9,61	1,77	-8,08	**15,92**
	38	0,00	107,07	0,00	0,64	0,00	17,07	15,03	0,00	14,85	13,08	**0,00**
	0	0,00	121,67	0,00	0,44	0,00	11,85	-5,22	0,00	10,31	-4,54	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal C1	310,6	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	6,08	0,00	0,00	5,46	0,00	**0,00**
(mittleres)	310	0,00	68,13	0,00	0,40	0,00	18,27	12,19	0,00	16,42	10,95	**0,00**
Niveau	309,4	0,00	75,43	0,00	0,52	0,00	22,38	4,11	0,00	20,11	3,69	**0,00**
Hagen	308,8	0,00	85,17	0,00	0,66	0,00	26,71	4,33	0,00	24,00	3,89	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	90,03	0,00	0,82	0,00	31,74	5,02	0,00	28,51	4,51	**0,00**
8,9 t TOC/m²	307	0,00	90,03	0,00	0,90	0,00	33,87	2,14	0,00	30,43	1,92	**0,00**
0,8 % VR_r	306	0,00	87,60	0,00	0,96	0,00	35,65	1,77	0,00	32,02	1,59	**0,00**
	305	0,00	85,17	0,00	0,99	0,00	36,21	0,56	0,00	32,53	0,51	**0,00**
	304	2,95	77,87	0,00	1,03	0,00	37,43	1,22	0,00	33,62	1,09	**0,00**
	303	3,93	77,87	0,00	1,07	0,00	38,28	0,85	0,00	34,39	0,77	**0,00**
	302	4,91	75,43	0,00	1,10	0,00	38,96	0,68	0,00	35,00	0,61	**0,00**
	301	9,83	73,00	0,00	1,14	0,00	39,98	1,02	0,00	35,92	0,92	**0,00**
	300	29,48	68,13	0,00	1,17	0,00	40,80	0,82	0,00	36,65	0,74	**0,00**
	299	46,67	68,13	0,00	1,17	0,00	40,71	-0,09	0,00	36,57	-0,08	**0,00**
	298	55,63	68,13	0,00	1,13	0,00	31,72	-8,98	0,00	36,47	-0,10	**0,00**
	297	29,48	68,13	0,00	1,13	0,00	31,62	-0,11	0,00	36,37	-0,10	**0,00**
	296	9,83	73,00	0,00	1,09	0,00	31,51	-0,11	0,00	36,27	-0,10	**0,00**
	295	4,91	75,43	0,00	1,07	0,00	31,45	-0,07	0,00	36,20	-0,07	**0,00**
	294	3,30	80,30	0,00	1,00	0,00	30,77	-0,68	0,00	25,62	-10,58	**0,00**
	293	1,33	82,73	0,00	0,98	0,00	30,11	-0,66	0,00	25,07	-0,55	**0,00**
	292	0,67	82,73	0,00	0,96	0,00	29,15	-0,96	0,00	24,00	-1,07	**0,00**
	291	0,33	85,17	0,00	0,94	0,00	27,35	-1,80	0,00	23,48	-0,52	**0,00**
	290	0,00	90,03	0,00	0,91	0,00	25,39	-1,96	0,00	22,76	-0,73	**0,00**
	289	0,00	92,47	0,00	0,88	0,00	23,65	-1,74	0,00	21,62	-1,13	**0,00**
	288	0,00	94,90	0,00	0,85	0,00	22,78	-0,87	0,00	20,83	-0,79	**0,00**
	287	0,00	97,33	0,00	0,84	0,00	22,52	-0,26	0,00	20,59	-0,24	**0,00**
	286	0,00	99,77	0,00	0,82	0,00	22,02	-0,50	0,00	19,16	-1,43	**0,00**
	285	0,00	99,77	0,00	0,81	0,00	21,72	-0,31	0,00	18,89	-0,27	**0,00**
	250	0,00	92,47	0,00	0,13	0,00	3,57	-18,14	14,57	3,11	-15,79	**27,25**
	225	0,00	119,23	0,00	0,46	0,00	12,26	8,69	0,00	10,67	7,56	**0,00**
	200	0,00	111,93	0,00	0,59	0,00	15,79	3,53	0,00	13,73	3,07	**0,00**
	180	0,00	107,07	0,00	0,68	0,00	18,08	2,29	0,00	15,73	2,00	**0,00**
	150	0,00	119,23	0,00	0,42	0,00	11,33	-6,75	0,00	9,86	-5,88	**0,00**
	90	0,00	58,40	2,43	0,08	2,36	2,04	-9,29	9,61	1,77	-8,08	**15,92**
	38	0,00	107,07	0,00	0,64	0,00	17,07	15,03	0,00	14,85	13,08	**0,00**
	0	0,00	121,67	0,00	0,44	0,00	11,85	-5,22	0,00	10,31	-4,54	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations-Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal C1	310	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	6,08	0,00	0,00	5,46	0,00	**0,00**
(oberes)	309,5	0,00	9,73	0,00	0,14	0,00	7,79	1,70	0,00	7,00	1,53	**0,00**
Niveau	309	0,00	63,27	0,00	0,37	0,00	17,14	9,36	0,00	15,40	8,40	**0,00**
Nibelung	308,5	0,00	75,43	0,00	0,56	0,00	23,47	6,33	0,00	21,08	5,68	**0,00**
141,7 m Profil	308	0,00	92,47	0,00	0,75	0,00	29,70	6,23	0,00	26,68	5,60	**0,00**
8,9 t TOC/m²	307	0,00	90,03	0,00	0,84	0,00	32,20	2,50	0,00	28,93	2,25	**0,00**
0,8 % VR_r	306	0,00	87,60	0,00	0,91	0,00	34,23	2,03	0,00	30,75	1,82	**0,00**
	305	0,00	85,17	0,00	0,94	0,00	34,96	0,73	0,00	31,41	0,66	**0,00**
	304	1,33	85,17	0,00	0,99	0,00	36,32	1,35	0,00	32,63	1,21	**0,00**
	303	2,67	77,87	0,00	1,03	0,00	37,28	0,97	0,00	33,50	0,87	**0,00**
	302	4,91	75,43	0,00	1,06	0,00	38,06	0,78	0,00	34,19	0,70	**0,00**
	301	9,83	73,00	0,00	1,11	0,00	39,20	1,14	0,00	35,21	1,02	**0,00**
	300	16,15	73,00	0,00	1,15	0,00	40,12	0,92	0,00	36,04	0,82	**0,00**
	299	33,33	70,57	0,00	1,14	0,00	40,02	-0,09	0,00	35,96	-0,08	**0,00**
	298	40,00	68,13	0,00	1,10	0,00	30,03	-9,99	0,00	35,86	-0,10	**0,00**
	297	20,00	68,13	0,00	1,07	0,00	29,93	-0,10	0,00	35,76	-0,10	**0,00**
	296	9,83	73,00	0,00	1,03	0,00	29,83	-0,10	0,00	35,65	-0,10	**0,00**
	295	4,91	75,43	0,00	1,01	0,00	29,77	-0,06	0,00	35,59	-0,07	**0,00**
	294	2,67	80,30	0,00	0,97	0,00	29,08	-0,68	0,00	24,22	-11,37	**0,00**
	293	1,33	82,73	0,00	0,93	0,00	28,41	-0,67	0,00	23,66	-0,56	**0,00**
	292	0,67	85,17	0,00	0,91	0,00	27,46	-0,95	0,00	22,60	-1,05	**0,00**
	291	0,00	87,60	0,00	0,89	0,00	25,71	-1,75	0,00	22,08	-0,53	**0,00**
	290	0,00	92,47	0,00	0,86	0,00	23,80	-1,92	0,00	21,33	-0,75	**0,00**
	289	0,00	94,90	0,00	0,83	0,00	22,11	-1,69	0,00	20,21	-1,12	**0,00**
	288	0,00	97,33	0,00	0,80	0,00	21,21	-0,89	0,00	19,39	-0,82	**0,00**
	287	0,00	102,20	0,00	0,79	0,00	20,93	-0,29	0,00	19,13	-0,26	**0,00**
	286	0,00	102,20	0,00	0,77	0,00	20,42	-0,51	0,00	17,77	-1,36	**0,00**
	285	0,00	102,20	0,00	0,76	0,00	20,10	-0,32	0,00	17,49	-0,28	**0,00**
	250	0,00	48,67	4,87	0,05	4,82	1,34	-18,76	22,24	1,17	-16,32	**37,39**
	225	0,00	121,67	0,00	0,39	0,00	10,33	8,99	0,00	8,99	7,82	**0,00**
	200	0,00	111,93	0,00	0,53	0,00	13,95	3,62	0,00	12,13	3,15	**0,00**
	180	0,00	107,07	0,00	0,62	0,00	16,40	2,45	0,00	14,27	2,13	**0,00**
	150	0,00	126,53	0,00	0,35	0,00	9,37	-7,03	0,00	8,15	-6,11	**0,00**
	90	0,00	9,73	0,00	0,01	107,06	0,23	-9,14	115,97	0,20	-7,95	**123,72**
	38	0,00	107,07	0,00	0,58	0,00	15,30	15,07	0,00	13,32	13,12	**0,00**
	0	0,00	121,67	0,00	0,37	0,00	9,76	-5,55	0,00	8,49	-4,82	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal C2	308,5	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	4,37	0,00	0,00	2,38	0,00	**0,00**
(unteres)	308	0,00	6,70	0,00	0,14	0,00	5,59	1,22	0,00	3,04	0,67	**0,00**
Niveau	307,5	0,00	43,55	0,00	0,37	0,00	12,30	6,71	0,00	6,70	3,66	**0,00**
Odin	307	0,00	51,93	0,00	0,56	0,00	16,84	4,54	0,00	9,17	2,47	**0,00**
80 m Profil	306	0,00	63,65	0,00	0,75	0,00	21,31	4,47	0,00	11,61	2,44	**0,00**
4,3 t TOC/m²	305	0,00	61,98	0,00	0,84	0,00	23,11	1,79	0,00	12,59	0,98	**0,00**
0,7 % VR_r	304	0,00	60,30	0,00	0,91	0,00	24,57	1,46	0,00	13,38	0,79	**0,00**
	305	0,00	58,63	0,00	0,94	0,00	25,09	0,53	0,00	13,67	0,29	**0,00**
	304	0,00	58,63	0,00	0,99	0,00	26,06	0,97	0,00	14,20	0,53	**0,00**
	303	0,00	53,60	0,00	1,03	0,00	26,76	0,69	0,00	14,57	0,38	**0,00**
	302	0,00	51,93	0,00	1,06	0,00	27,31	0,56	0,00	14,88	0,30	**0,00**
	301	2,11	50,25	0,00	1,11	0,00	28,13	0,82	0,00	15,32	0,44	**0,00**
	300	2,82	50,25	0,00	1,15	0,00	28,79	0,66	0,00	15,68	0,36	**0,00**
	299	3,52	48,58	0,00	1,14	0,00	28,72	-0,07	0,00	15,64	-0,04	**0,00**
	298	7,74	46,90	0,00	1,10	0,00	21,55	-7,17	0,00	15,60	-0,04	**0,00**
	297	35,20	46,90	0,00	1,07	0,00	21,48	-0,07	0,00	15,56	-0,04	**0,00**
	296	26,05	50,25	0,00	1,03	0,00	21,41	-0,07	0,00	15,51	-0,04	**0,00**
	295	14,08	51,93	0,00	1,01	0,00	21,36	-0,05	0,00	15,48	-0,03	**0,00**
	294	7,04	55,28	0,00	0,97	0,00	20,87	-0,49	0,00	10,54	-4,95	**0,00**
	293	3,52	56,95	0,00	0,93	0,00	20,39	-0,48	0,00	10,29	-0,24	**0,00**
	292	3,52	58,63	0,00	0,91	0,00	19,71	-0,68	0,00	9,83	-0,46	**0,00**
	291	1,41	60,30	0,00	0,89	0,00	18,45	-1,25	0,00	9,61	-0,23	**0,00**
	290	0,00	63,65	0,00	0,86	0,00	17,08	-1,37	0,00	9,28	-0,32	**0,00**
	289	0,00	65,33	0,00	0,83	0,00	15,86	-1,22	0,00	8,79	-0,49	**0,00**
	288	0,00	67,00	0,00	0,80	0,00	15,22	-0,64	0,00	8,44	-0,36	**0,00**
	287	0,00	70,35	0,00	0,79	0,00	15,02	-0,21	0,00	8,32	-0,11	**0,00**
	286	0,00	70,35	0,00	0,77	0,00	14,65	-0,36	0,00	7,73	-0,59	**0,00**
	285	0,00	70,35	0,00	0,76	0,00	14,43	-0,23	0,00	7,61	-0,12	**0,00**
	250	0,00	33,50	3,35	0,05	3,30	0,96	-13,46	15,80	0,51	-7,10	**22,40**
	225	0,00	83,75	0,00	0,39	0,00	7,41	6,45	0,00	3,91	3,40	**0,00**
	200	0,00	77,05	0,00	0,53	0,00	10,01	2,60	0,00	5,28	1,37	**0,00**
	180	0,00	73,70	0,00	0,62	0,00	11,77	1,76	0,00	6,21	0,93	**0,00**
	150	0,00	87,10	0,00	0,35	0,00	6,72	-5,04	0,00	3,55	-2,66	**0,00**
	90	0,00	6,70	0,00	0,01	73,69	0,17	-6,56	80,08	0,09	-3,46	**83,46**
	38	0,00	73,70	0,00	0,58	0,00	10,98	10,82	0,00	5,79	5,71	**0,00**
	0	0,00	83,75	0,00	0,37	0,00	7,00	-3,98	0,00	3,69	-2,10	**0,00**

Formation	Zeit [Ma]	Methan-bildung [m³]	Adsorption [m³]	Desorption [m³]	Poren-speicher der Kohle [m³]	Ausgasung aus den Flözen [m³]	Poren-speicher der Sandsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus den Sandsteinen [m³]	Poren-speicher der Siltsteine [m³]	Speicher-differenz [m³]	Ausgasung aus dem Formations -Abschnitt [m³/m²/Ma]
Westfal C2	307,8	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	4,37	0,00	0,00	2,38	0,00	**0,00**
(oberes)	307,6	0,00	3,35	0,00	0,11	0,00	4,69	0,33	0,00	2,55	0,18	**0,00**
Niveau	307,4	0,00	6,70	0,00	0,12	0,00	5,00	0,31	0,00	2,72	0,17	**0,00**
Tristan	307,2	0,00	43,55	0,00	0,44	0,00	14,03	9,03	0,00	7,64	4,92	**0,00**
80 m Profil	307	0,00	60,30	0,00	0,69	0,00	19,87	5,84	0,00	10,82	3,18	**0,00**
4,3 t TOC/m²	306	0,00	63,65	0,00	0,79	0,00	22,01	2,14	0,00	11,99	1,16	**0,00**
0,7 % VR_r	305	0,00	60,30	0,00	0,87	0,00	23,70	1,69	0,00	12,91	0,92	**0,00**
	305	0,00	60,30	0,00	0,90	0,00	24,36	0,67	0,00	13,27	0,36	**0,00**
	304	0,00	58,63	0,00	0,96	0,00	25,45	1,08	0,00	13,86	0,59	**0,00**
	303	0,00	53,60	0,00	1,00	0,00	26,24	0,79	0,00	14,29	0,43	**0,00**
	302	0,00	51,93	0,00	1,04	0,00	26,87	0,64	0,00	14,64	0,35	**0,00**
	301	2,11	50,25	0,00	1,09	0,00	27,78	0,91	0,00	15,13	0,49	**0,00**
	300	2,82	50,25	0,00	1,13	0,00	28,51	0,73	0,00	15,53	0,40	**0,00**
	299	3,52	50,25	0,00	1,13	0,00	28,44	-0,07	0,00	15,49	-0,04	**0,00**
	298	7,74	50,25	0,00	1,08	0,00	20,54	-7,90	0,00	15,45	-0,04	**0,00**
	297	35,20	50,25	0,00	1,05	0,00	20,47	-0,07	0,00	15,40	-0,05	**0,00**
	296	25,00	51,93	0,00	1,01	0,00	20,40	-0,07	0,00	15,36	-0,04	**0,00**
	295	14,08	51,93	0,00	0,98	0,00	20,36	-0,04	0,00	15,33	-0,03	**0,00**
	294	7,04	56,95	0,00	0,93	0,00	19,86	-0,50	0,00	10,02	-5,31	**0,00**
	293	3,52	58,63	0,00	0,90	0,00	19,36	-0,49	0,00	9,77	-0,25	**0,00**
	292	3,52	61,98	0,00	0,87	0,00	18,68	-0,68	0,00	9,32	-0,45	**0,00**
	291	1,41	63,65	0,00	0,84	0,00	17,46	-1,22	0,00	9,09	-0,24	**0,00**
	290	0,00	65,33	0,00	0,81	0,00	16,11	-1,35	0,00	8,75	-0,34	**0,00**
	289	0,00	67,00	0,00	0,79	0,00	14,91	-1,19	0,00	8,26	-0,49	**0,00**
	288	0,00	67,00	0,00	0,75	0,00	14,25	-0,66	0,00	7,90	-0,37	**0,00**
	287	0,00	72,03	0,00	0,74	0,00	14,03	-0,22	0,00	7,78	-0,12	**0,00**
	286	0,00	71,02	0,00	0,72	0,00	13,66	-0,37	0,00	7,20	-0,57	**0,00**
	285	0,00	73,70	0,00	0,71	0,00	13,42	-0,24	0,00	7,08	-0,13	**0,00**
	250	0,00	0,00	73,70	0,00	73,70	0,04	-13,38	87,03	0,02	-7,06	**94,07**
	225	0,00	83,75	0,00	0,32	0,00	6,13	6,08	0,00	3,23	3,21	**0,00**
	200	0,00	83,75	0,00	0,46	0,00	8,81	2,69	0,00	4,65	1,42	**0,00**
	180	0,00	75,38	0,00	0,56	0,00	10,69	1,88	0,00	5,64	0,99	**0,00**
	150	0,00	85,43	0,00	0,29	0,00	5,42	-5,28	0,00	2,86	-2,78	**0,00**
	90	0,00	3,35	78,73	0,00	78,72	0,08	-5,33	83,97	0,04	-2,81	**86,73**
	38	0,00	77,05	0,00	0,52	0,00	9,85	9,76	0,00	5,19	5,15	**0,00**
	0	0,00	85,43	0,00	0,30	0,00	5,60	-4,24	0,00	2,96	-2,24	**0,00**

Anhang 8.I:

Bildtafel



Bild 1: Methanaustritt in den „Brennenden Feldern", über einem Teich in Hamm-Sandbochum, Ruhrbecken. Das aufsteigende Flözgas verhindert ein vollständiges Zufrieren der Wasseroberfläche. Fotoaufnahme im Februar 1998.

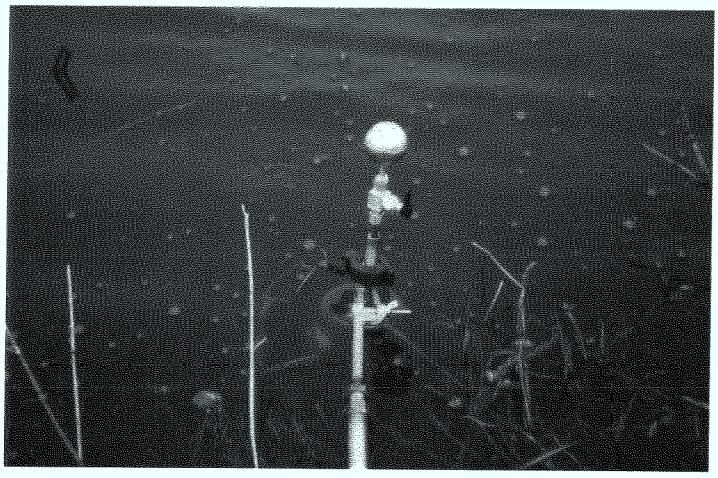


Bild 2: Einsatz der in dieser Arbeit entwickelten Gasglocke über dem in Bild 1 gezeigten Teich. Das aufsteigende Flözgas wird aufgefangen und im Labor gaschromatographisch und isotopen-massenspektrometrisch analysiert. Erläuterung der Gasglocke in Abb. 5.10.



Bild 3: Emissionspunkte von Flözgas führen lokal zu Kümmerwuchs oder zu einem vollständigen Ausbleiben der Vegetation. Abgebildet ist solch ein Emissionspunkt, an dem eine Einschlußkammer aufgebaut ist. Getreideacker an der Straße „Auf dem Schill", im Westen des Kreises Hamm. Meßwerte sind dargestellt in der Abb. 8.26 und in der Tab. 8.5a (unter „Auf dem Schill 2").



Bild 4: Luftbild des Stadtteils Dortmund-Somborn. In der Bildmitte ist ein kreisförmiger Methanaustritt an dem Kümmerwuchs des Getreides zu erkennen. Dieser Standort wird in dieser Arbeit als RB 4 bezeichnet. Die dort gemessenen Emissionsraten zeigt Abb. 8.24. Aufnahme vom 11.05.1993, freundlicherweise überlassen von Herrn Kempa, Bochum.

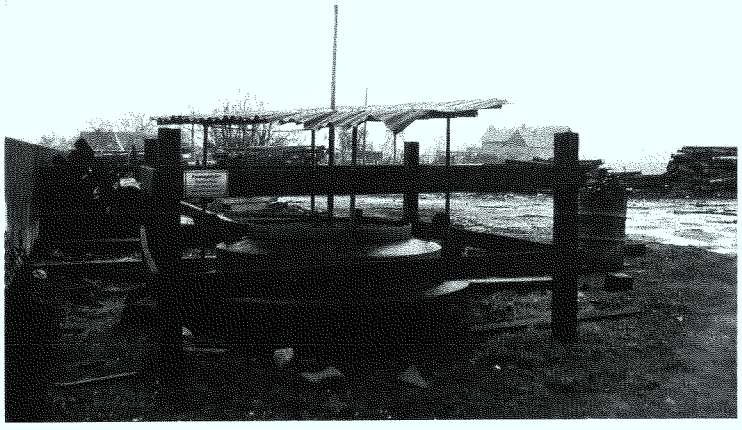


Bild 5: Fassung der Explorationsbohrung Dora 18 von 1906 in Werne-Wessel, Ruhrbecken. Das hier ausströmende Flözgas wird von der Familie Rotert zum Betrieb einer Sägemühle genutzt. Die Ergebnisse der Gasanalyse sind in der Tab. 8.9 aufgeführt. Fotoaufnahme vom 22.03.1999.



Bild 6: Einschlußkammerversuch auf dem natürlich anstehenden Braunkohleflöz Bergheim (Oberflözgruppe) in der Tongrube Kreuzau, am Südrand der Niederrheinischen Bucht. Es wurde ausschließlich ein bakterieller Methankonsum gemessen. Die Ergebnisse zeigt Abb. 8.17.

Forschungszentrum Jülich

Jül-3792
Juli 2000
ISSN 0944-2952