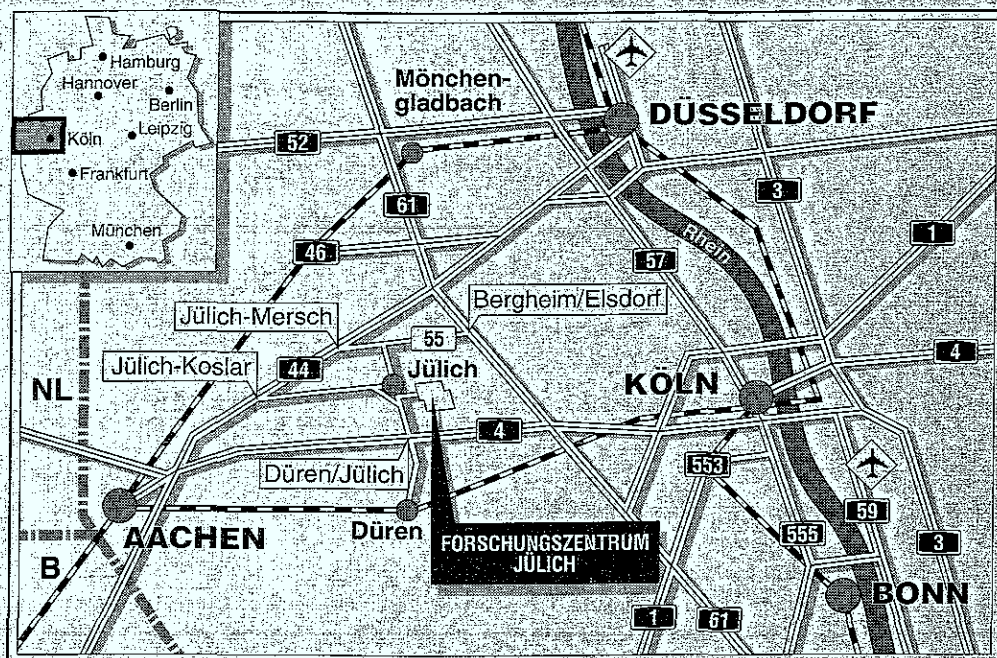


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie*

**Kalibration simulierter
Temperaturgeschichten
von Sedimentgesteinen**

Klaus Leischner



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2909

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:

Erdöl und Organische Geochemie Jül-2909

D 294 (Diss. Universität Bochum)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Kalibration simulierter Temperaturgeschichten von Sedimentgesteinen

Klaus Leischner

Calibration of simulated temperature histories of sedimentary basins

Abstract

One of the major problems in simulating the spatial and temporal evolution of a sedimentary basin is the reconstruction and calibration (comparison of measured and calculated data) of the temperature history. In order to improve the calibration of simulated temperature histories several parameters were investigated with respect to their applicability for the calibration of temperature histories among them different maturity parameters like the vitrinite reflectance. As no organic maturity parameter can be converted directly into paleotemperatures other paleothermometers like fluid inclusions and fission tracks in apatite were investigated and the results were then integrated and used in the reconstruction of the temperature histories in four wells from the North-West German Basin using a 1D forward modelling software.

Two wells are situated in a part of the basin, where heating rates during the whole geological evolution were relatively low and the maximum burial is achieved recently. On the contrary in the area of the other two wells in the western part of the lower Saxony Basin the thermal regime was strongly influenced by deep-seated intrusions which caused high heating rates during the Mid-Cretaceous. The intrusion of magmatic bodies subsequently was followed by the inversion of the basin.

The determination of maturity with several different maturity indicators led to relative satisfactory maturity trends in all wells, only if samples which reveal different organic facies or strong impregnations with migrated hydrocarbons were excluded. Although the wells were subjected to different heating rates no shift of the maturity parameters with respect to vitrinite reflectance was observed. This indicates that a certain value of a maturity parameter reflects always the same maturity in terms of vitrinite reflectance. This observation has been made also for all so-called biomarker maturity parameters. This indicates that all organic maturity parameters evolve according to very similar reaction kinetics.

A more or less detailed study of the diagenesis in the investigated sandstones and the determination of paleotemperatures in fluid inclusions and with AFTA (Apatite-Fission-Track analysis) gave indications especially on the maximum temperatures achieved during the burial history of the studied sedimentary sequences. In one well it was further possible to establish a paleothermal "gradient", which was much higher than the present gradient and which could also be related to the intrusion of the Bramscher Massiv. The timespan of maximum temperatures was constrained by AFTA.

By integrating all paleotemperature values and the organic maturity parameters the burial - and temperature histories of the wells were reconstructed utilizing a 1-D forward modelling simulation programme. In this context different approaches to calculate vitrinite reflectance values were tested. The study shows that approaches based on reaction kinetics to calculate vitrinite reflectance are superior to approaches which are more empirical like the TTI (Time-Temperature-Integral).

The results of this study indicate clearly that without the help of paleogeothermometers which are sensible to maximum temperatures a satisfactory calibration of simulated temperature histories is hardly to perform. Only the integration of several parameters allows a more reliable reconstruction of temperature histories which is the key element for the reconstruction of oil- and gas generation. Fluid inclusions and AFTA are in this context the most promising tools in combination with organic maturity parameters.

It should be emphasized that apart from the temperature history reconstruction, the availability of very accurate kinetic parameters for the calculation of oil- and gas generation is indispensable.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seitenzahl
Vorwort	
1. Einführung	1
1.1 Problemstellung und Zielsetzung	1
1.1.1 Einleitung	1
1.1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
1.2 Die geologische Entwicklung des nordwestdeutschen Beckens	3
1.3 Grundlagen der numerischen Simulation	7
2. Probenmaterial und Methodik	10
2.1 Die Lage der Bohrungen und ihr geologischer Rahmen	10
2.2 Lithologie und Teufen der Proben	11
2.3 Organisch-geochemische und organisch-petrologische Methoden (Überblick)	12
2.4 Geologisch-petrologische Methoden (Überblick)	13
3. Organisch-geochemische Daten	15
3.1 Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC)	15
3.2 Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse	16
3.3 Charakterisierung des löslichen organischen Materials	21
3.3.1 Extraktgehalt und Stoffgruppenzusammensetzung	21
3.3.2 Gehalt und Zusammensetzung der C ₁₅ +n-Alkane und Isoprenoide	25
3.3.3 Gehalt und Zusammensetzung der C ₁₁ +aromatischen Kohlenwasserstoffe	30
3.3.4 Verteilung ausgewählter biologischer Markierer	37
4. Reifebestimmung	45
4.1 Optische Parameter	47
4.1.1 Vitritreflexion	48
4.1.2 Fluoreszenzspektren	50
4.2 Pyrolysedaten	51
4.3 C ₁₅ +aliphatische Kohlenwasserstoffe	53
4.4 C ₁₁ +aromatische Kohlenwasserstoffe	54
4.5 Biologische Markierer	68

5.	Zusammenfassung und Diskussion der Reifeparameter	72
5.1	Zusammenfassung der Daten der einzelnen Bohrungen	72
5.2	Allgemeine Diskussion der Reifeparameter	74
6.	Sedimentpetrographische Untersuchungen	80
6.1	Diagenese der Rotliegend-Sandsteine in den Bohrungen A und B	80
6.2	Sandsteindiagenese in den Bohrungen N und F	86
6.2.1	Diagenese der Stefansandsteine	86
6.2.2	Diagenese der Westfal D-Sandsteine	98
6.2.3	Diagenese der Westfal C-Sandsteine	91
7.	Geologisch-mineralogische Untersuchungen zur Abschätzung von Paläotemperaturen	95
7.1	Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen	95
7.1.1	Theoretische Grundlagen zur Messung und Interpretation von Flüssigkeitseinschlussdaten	95
7.1.2	Vorkommen von Flüssigkeitseinschlüssen	103
7.1.3	Anordnung, Größe und Form der Flüssigkeitseinschlüsse	103
7.1.4	Zusammensetzung der Flüssigkeitseinschlüsse	105
7.1.5	Homogenisierungstemperaturen der Flüssigkeitseinschlüsse	114
7.1.6	Anwendung der Flüssigkeitseinschlüsse als Paläogeothermometer	118
7.2	Isotopengeochemische Untersuchungen an Karbonatzementen	132
7.2.1	Die Verteilung von Kohlenstoff- und Sauerstoff Isotopen in authigenen Karbonatphasen	132
7.2.2	Temperaturbestimmung an Sauerstoffisotopen	135
7.3	Spaltspurenuntersuchungen an detritischen Apatiten (AFTA)	140
7.3.1	Probenauswahl - Vorkommen von Apatiten	143
7.3.2	Temperaturbestimmung anhand der AFTA-Daten der Bohrung F	144
7.4	Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Illiten (Illitkristallinität - IK)	151
7.4.1	IK-Daten der Bohrungen	152
7.4.2	Vergleich der Vitrinitreflexionswerte und der Illitkristallinität	153

8.	Zusammenfassung und Diskussion der erarbeiteten Temperaturdaten	155
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der einzelnen Bohrungen	155
8.2.	Allgemeine Diskussion	159
9.	Computergestützte numerische Simulation	163
9.1	Konzeptionelle Modelle	163
9.1.1	Versenkungsgeschichten	163
9.1.2	Petrophysikalische Gesteinsparameter	166
9.2	Simulation und Kalibration der Temperaturgeschichten	167
9.2.1	Wärmeflußgeschichten	167
9.2.2	Kalibrationsmethoden	176
9.2.3	Kalibration der Temperaturgeschichten	181
10.	Diskussion der Kalibrationsmethoden	204
11.	Kohlenwasserstoffgenese im nordwestlichen und südwestlichen Teil des Nordwestdeutschen Beckens	212
12.	Zusammenfassung	220
13	Literaturverzeichnis	225
	Anhang	251
A.	Säulenprofile	252
B	Methodik	258
C.	Tabellen	266
D	Definitionen und Abkürzungen	294
E.	Tafeln	303

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Erdöl und organische Geochemie (ICG-4) des Departments "Chemie und Dynamik der Geosphäre" des Forschungszentrums Jülich (KFA). Finanzielle Unterstützung wurde durch ein Doktorandenstipendium der KFA gewährt.

Allen, die zum Gelingen meiner Doktorarbeit beigetragen haben, spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Dr. D.H. Welte, für die Anregung zu dieser interdisziplinär ausgerichteten Arbeit und für den mir gewährten wissenschaftlichen Freiraum bedanken. Durch seine Unterstützung wurde mir auch die Teilnahme an vielen wissenschaftlichen Tagungen ermöglicht. Meinen besonderen Dank möchte ich dem Korreferenten, Prof. Dr. B. Stöckhert, aussprechen, der mir den Wechsel zur KFA ermöglichte.

Besonders hervorheben möchte ich die verständnisvolle Unterstützung meiner Arbeit durch Herrn Dr. R. Littke (ICG-4). Er war für mich ein sehr wichtiger Diskussionspartner.

Das Probenmaterial und zusätzliche Bohrungsinformationen wurden dankenswerterweise von den deutschen Erdölfirmen BEB Erdöl und Erdgas GmbH, Wintershall AG, C. Deilmann AG und der Preussag AG zur Verfügung gestellt. Den Ansprechpartnern in den Firmen, insbesondere Herrn Dr. F. Brauckmann von der BEB Erdöl und Erdgas GmbH, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Für die gewährte Unterstützung der wissenschaftlichen Arbeiten gilt mein Dank den Laborleitern des ICG-4, Herrn Prof. Dr. J. Rullkötter, Herrn Dr. R. Schäfer, Herrn Dr. U. Mann und Herrn Dr. M. Radke.

Herrn Dr. R. Neuser (Ruhr-Universität Bochum), Herrn Prof. Dr. J. Hoefs (Universität Göttingen) und der Firma Geotrack International Ltd. danke ich für die Durchführung von Analysen.

Für die Bereitschaft zur Diskussion regional-geologischer Fragestellungen gilt mein Dank den Herren Dr. F. Binot, Dr. P. Gerling und Dr. F. Kockel von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) und dem Niedersächsischen Landesamt (NLF) in Hannover. Herrn Prof. Dr. R. Gaupp (Universität Mainz) danke ich für wertvolle Hinweise zur Problematik der Sandsteindiagenese.

Allen technischen Mitarbeitern des ICG-4 danke ich für die freundliche Unterstützung bei den Laborarbeiten.

Meinen Doktoranden- und Diplomandenkollegen sei Dank gesagt für die vielschichtige und häufig auch geistesanregende Zusammenarbeit. Besonders die Zusammenarbeit mit den Kollegen B. Ropertz, J. Jochum, P. Hoffmann und R. Ondrak war auch über das Dienstliche hinaus immer sehr erfreulich.

Meiner Frau Monika gilt mein ganz besonderer Dank für ihre außerordentliche Geduld und ihren Einsatz während der Niederschrift und Fertigstellung der Arbeit.

1.0 Einführung

1.1 Problemstellung und Zielsetzung

1.1.1 Einleitung

Die Entwicklung eines Sedimentbeckens ist ein komplexer Vorgang, der durch zahlreiche geologische Prozesse, wie z.B. Sedimentation, Erosion und die Tektonik, kontrolliert wird. Unter Einbeziehung der physikalischen und chemischen Grundlagen kann durch komplexe Gleichungssysteme für den Massen- und Energietransport eine quantitative Beschreibung dieser Prozesse in Form eines mathematischen Modells erarbeitet werden. Die Integration aller relevanten Prozesse in einem deterministischen, dynamischen mathematischen Simulationsmodell ermöglicht die numerische Rekonstruktion der geologischen und geochemischen Entwicklung eines Sedimentbeckens entlang der geologischen Zeitskala. Die aus der numerischen Simulation resultierenden Temperaturgeschichten stellen das Schlüsselement zur Rekonstruktion der Kohlenwasserstoffgenese mittels kinetischer Modelle dar. Mit der Rekonstruktion der Temperaturgeschichte und der Quantifizierung der Kohlenwasserstoffgenese und Migration als Hauptziel wurde die Beckensimulation entwickelt und als neues Instrument in den Geowissenschaften aufgebaut.

Die modellierten Temperatur- und Versenkungsgeschichten müssen anhand gemessener Datensätze überprüft bzw. kalibriert werden. Während dieser Kalibration werden die an den Sedimentgesteinen gemessenen und mittels der numerischen Simulation berechneten temperatursensitiven Daten miteinander verglichen und durch die - geologisch sinnvolle - Veränderung verschiedener Parameter in Einklang gebracht. Insofern stellt die Kalibration einen entscheidenden Schritt in der numerischen Simulation von Temperatur- und Versenkungsgeschichten dar.

Neben der Vitrinitreflexion aus der Gruppe der organischen Reifeparameter wurden zur Kalibration bisher vor allem die nach dem Bohren ermittelten Bohrlochtemperaturen verwendet.

Die Vitrinitreflexion erlaubt, ebenso wie eine Reihe anderer organischer Reifeparameter, eine Aussage über die Reife des OM und damit über den Grad der thermischen Beanspruchung während der geologischen Entwicklung eines Sedimentgesteins. Prinzipiell beruht die Anwendung organischer Reifeparameter auf regelmäßigen physikalischen und chemischen Veränderungen am OM mit zunehmender thermischer Beanspruchung. Die Beurteilung von organischen Reifeparametern als Spiegel der thermischen Geschichte eines Sedimentbeckens bereiten jedoch einige Schwierigkeiten. Die organischen Reifeparameter sind als Funktion der thermischen Geschichte eines Sedimentbeckens zu betrachten und folgen dabei einer komplexen und sehr oft unbekannten Reaktionskinetik. Ferner geben sie den maximal erreichten Reifegrad wieder (irreversibel) und sind daher als "Summeneffekt" verschiedener, aufeinanderfolgender thermischer Ereignisse zu betrachten.

Unterschiedliche Temperaturgeschichten (maximale Temperaturen) können so zu ähnlichen Reifewerten führen.

Aus diesem Grund ist es nicht möglich, organische Reifeparameter direkt in absolute Paläotemperaturen zu konvertieren. Ein zusätzliches Problem bei der Bewertung der gemessenen Parameter liegt in ihrer Abhängigkeit vom Typ des OM.

Basierend auf diesen Überlegungen erscheint es zweckmäßig, andere unabhängige Paläogeothermometer zu verwenden, die genauere Aussagen zur thermischen Entwicklung eines Sedimentbeckens oder von Sedimentgesteinen in einer Bohrung ermöglichen. Diese Parameter können dann ergänzend zu den organischen Reifeparametern zur Überprüfung berechneter Temperaturgeschichten eingesetzt werden.

Paläogeothermometer aus dem geologisch-mineralogischen Bereich ("anorganische" Temperaturindikatoren) erscheinen unter bestimmten Annahmen und Voraussetzungen in diesem Zusammenhang besonders geeignet. Sie ermöglichen günstigenfalls die Bestimmung eines "Temperaturfixpunktes" oder eines Temperaturintervalls, das in der geologischen Vergangenheit in jedem Fall von den Sedimentgesteinen durchschritten werden mußte.

Insbesondere Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen in authigenen Mineralphasen und die Bestimmung von stabilen Sauerstoffisotopenverhältnissen an Karbonatzementen sowie die Bestimmung von Apatitspaltspurenparametern (AFTA - Apatite Fission Track Analysis) können präzisere Temperaturinformationen liefern. Die zeitliche Einordnung der Flüssigkeitseinschlußbildung und der Karbonatzementbildung in die diagenetische Entwicklung und damit auch die Einordnung in die Versenkungs- und Temperaturgeschichte, ist eine Voraussetzung, um die erfaßten Daten richtig zu interpretieren.

1.1.2 Zielsetzung

Die Verbesserung der Kalibration simulierter Temperaturgeschichten ist das Hauptziel der vorliegenden Arbeit. Die Komplexität der Fragestellung verlangte einen interdisziplinären Ansatz, der sowohl organisch-geochemische als auch geologisch-petrologische und allgemein geologische Aspekte umfaßt.

Im einzelnen ergeben sich aus der oben aufgeführten Problematik für die vorliegende Arbeit drei große Aufgabenschwerpunkte:

- A) Die Bestimmung der Reife des organischen Materials unter Verwendung verschiedener Reifeparameter. Der Vergleich dieser organischen Reifeparameter soll zu einer besseren Beschreibung der Reife des OM führen.
- B) Die Paläotemperaturbestimmung mittels anorganischer Paläogeothermometer sowie die zeitliche Einordnung der ermittelten Temperaturen in die geologische Geschichte der Gesteine (Diagenesegegeschichte).
- C) Die numerische Simulation der Versenkungs- und Temperaturgeschichten und deren Kalibration unter Verwendung organischer Reifeparameter und anorganischer Temperaturindikatoren. Dazu wird ein Vergleich von Temperaturgeschichten durchgeführt, die entweder ausschließlich mittels organischer Reifeparameter kalibriert oder zusätzlich mit unabhängigen Paläogeothermometern kalibriert werden. Die Unterschiede, die sich aus den verschiedenen Kalibrationsmethoden in Hinblick auf die Kohlenwasserstoffgenese ergeben, sollen überprüft werden. Zudem werden die anorganischen Temperaturindikatoren auf ihre Anwendbarkeit bei der Kalibration bewertet.

1.2 Die geologische Entwicklung des nordwestdeutschen Beckens

Im Oberkarbon erfolgte die Hebung des Rhenoheryznischen Beckens, und es bildete sich, auf der Vorderseite der nach Norden wandernden Faltungsfront, ein ausgedehnter Sedimentationsraum (ZIEGLER 1982, 1988, 1989), dem das rezente Nordwestdeutsche Becken teilweise entspricht.

Die Faltung und Aufwölbung wird nach jüngeren Ergebnissen auf die Ausbildung einer Subduktionszone entlang der variszischen Deformationsfront zurückgeführt (MEISSNER et al. 1984). Die variszische Vorlandmolasse nahm bis zum Namur überwiegend marine Sedimente auf, während sich zum oberen Westfal B ein Übergang zu stärker terrestrischem Einfluß durchsetzte, wobei marin-deltaische bis fluviatil-deltaische Sedimente vorherrschten (PAPROTH 1989, JANKOWSKI et al. 1990). Dieser Zeitraum ist durch die intensive Kohleflözbildung gekennzeichnet. Ab dem oberen Westfal C begann die Zergliederung in einzelne Teilbecken und im unteren Westfal D treten die letzten Flöze und marin-brakischen Horizonte auf. Das obere Westfal D und das Stefan sind bereits durch kontinentale Rotsedimente charakterisiert.

Die folgende Entwicklung des Raumes fand auf dem variskisch konsolidierten Basement statt und wurde durch intrakontinentale Prozesse kontrolliert (ZIEGLER 1989).

Spätherzyne Bewegungen während des Rotliegenden führten zur Ausbildung des Permbeckens (PLEIN 1978, ZIEGLER 1982), das in einen nördlichen und einen südlichen Teil durch das Rynköbing-Fyn-Hoch geteilt ist. Das Nordwestdeutsche Becken stellte den zentralen Teil des südlichen Teilbeckens dar, in das von Süden klastische Sedimente geschüttet wurden. Im Unterrotliegenden (Autun) führte Riftbildung zur Ausbildung von Gräben (GAST 1989), die besonders im Bereich östlich der Weser ausgeprägt waren. Nachfolgend setzte im Oberrotliegenden die Sedimentation in diesen Gräben ein, wohingegen die Hochgebiete zwischen den Gräben erodiert wurden. Mächtige fluviatile und äolische Sedimente und im Beckenzentrum Sabkha-Sedimente kennzeichneten das Oberrotliegende des Nordwestdeutschen Beckens (PLEIN 1978, VAN WIJHE et al. 1980, GRALLA 1988). Unter zunehmend ariden klimatischen Bedingungen kam es anschließend im Zechstein zur Ausdehnung des Sedimentationsraumes und Ausbildung zyklischer Karbonat- und Salinarfolgen, die im Beckenzentrum primär 1000 bis 1500 m Mächtigkeit erreicht haben dürften (JARRITZ 1973). In den meisten Gebieten stellen diese Salze die wichtigsten Abdeckungen für die Rotliegend-Gaslagerstätten dar (PLEIN 1978, VAN WIJHE et al. 1980).

In der Trias führte ein allgemeiner Meeresspiegelanstieg, der durch globale eustatische Meeresspiegelschwankungen (VAIL et al. 1977) verursacht wurde, zu einer weiteren Vergrößerung des Ablagerungsraumes, der durch kontinental bis brakisch-marine Rotsedimente (Buntsandstein, Keuper) und flachmarine und evaporitische Sedimente charakterisiert ist (BRINKMANN 1977). Der gesamte Raum wurde durch die Entwicklung der arktischen, nord-atlantischen und tethischen Riftsysteme mitbeeinflusst, was zu unterschiedlicher Subsidenz und zur Untergliederung des Nordwestdeutschen Beckens in einzelne Teiltröge führte (BETZ et al. 1987, ZIEGLER 1989). Erste halokinetische Bewegungen führten vom Buntsandstein bis zum mittleren Keuper (JARRITZ 1973) zu lokalen Mächtigkeitschwankungen. Im westlichen Bereich des Nordwestdeutschen Beckens war die Ausbildung der Salzstöcke bereits im Keuper und zu Beginn des Jura abgeschlossen (JARRITZ 1973), während östlich von Bremen viele Salzstöcke und -mauern erst in der Oberkreide und dem Tertiär aufstiegen.

Zu Beginn des Jura erfolgte ein weltweiter Meeresspiegelanstieg mit regionalen Transgressionen, die den Übergang des Nordwestdeutschen Beckens in ein Epikontinentalmeer einleiteten, in dem teilweise vollmarine Bedingungen vorherrschten. Der Aufstieg des bathonischen Nordsee Riftdomes prägte die thermische Entwicklung des gesamten Ablagerungsraumes (ZIEGLER 1989). Die Sedimente des unteren Jura (Lias) sind durch tonig-mergelige, teilweise organisch-reiche Schwarzschiefer (Posidonienschiefer) dominiert, die hervorragende Erdölmuttergesteinseigenschaften aufweisen (BOIGK 1981). Der Dogger zeichnet sich dagegen durch Einschaltung sandiger Horizonte aus, die im nordwestdeutschen Raum häufig als Erdöl- und Erdgasspeicher angetroffen werden (BOIGK 1981).

Im oberen Jura (Malm) erfolgte die völlige Umgestaltung des Sedimentationsraumes. Als Resultat von Krustendehnungsprozessen in der Nordsee entwickelten sich marginal, aufgrund ausgleichender dextraler Bewegungen ("Divergent wrenching"), Einzelbecken, zu denen auch das Niedersächsische Becken gehört (BETZ et al. 1987, BINOT et al. 1991). Gleichzeitig erfolgte der Aufstieg der Brabanter, der Rheinischen und der Böhmisches Masse sowie der Pompeckj'schen Schwelle (Abb.1). Mit dem Übergang vom Jura zur Kreide wurde der Höhepunkt der tektonischen Aktivitäten erreicht. Zahlreiche vulkanische Gänge, für die mit der K/Ar-Methode Alter von 145 bis 150 Millionen Jahre bestimmt wurden (HARRISON et al. 1979), zeugen im Bereich der Niederlande zudem von starker vulkanischer Aktivität und deuten möglicherweise auf einen erhöhten Wärmefluß (LEE et al. 1989). Im Bereich der Emsmündung intrudierte zu dieser Zeit wahrscheinlich das "Ost-Groningen-Massiv" (KETTEL 1983). Andere Autoren nehmen für diesen Intrusionskomplex jedoch ein Rotliegendalter an (PATIJN 1964, VAN WIJHE et al. 1980). Ab dem Kimmeridge ist die geologische Entwicklung auf der Pompeckj'schen Schwelle und im Niedersächsischen Becken (Abb. 1) getrennt zu betrachten.

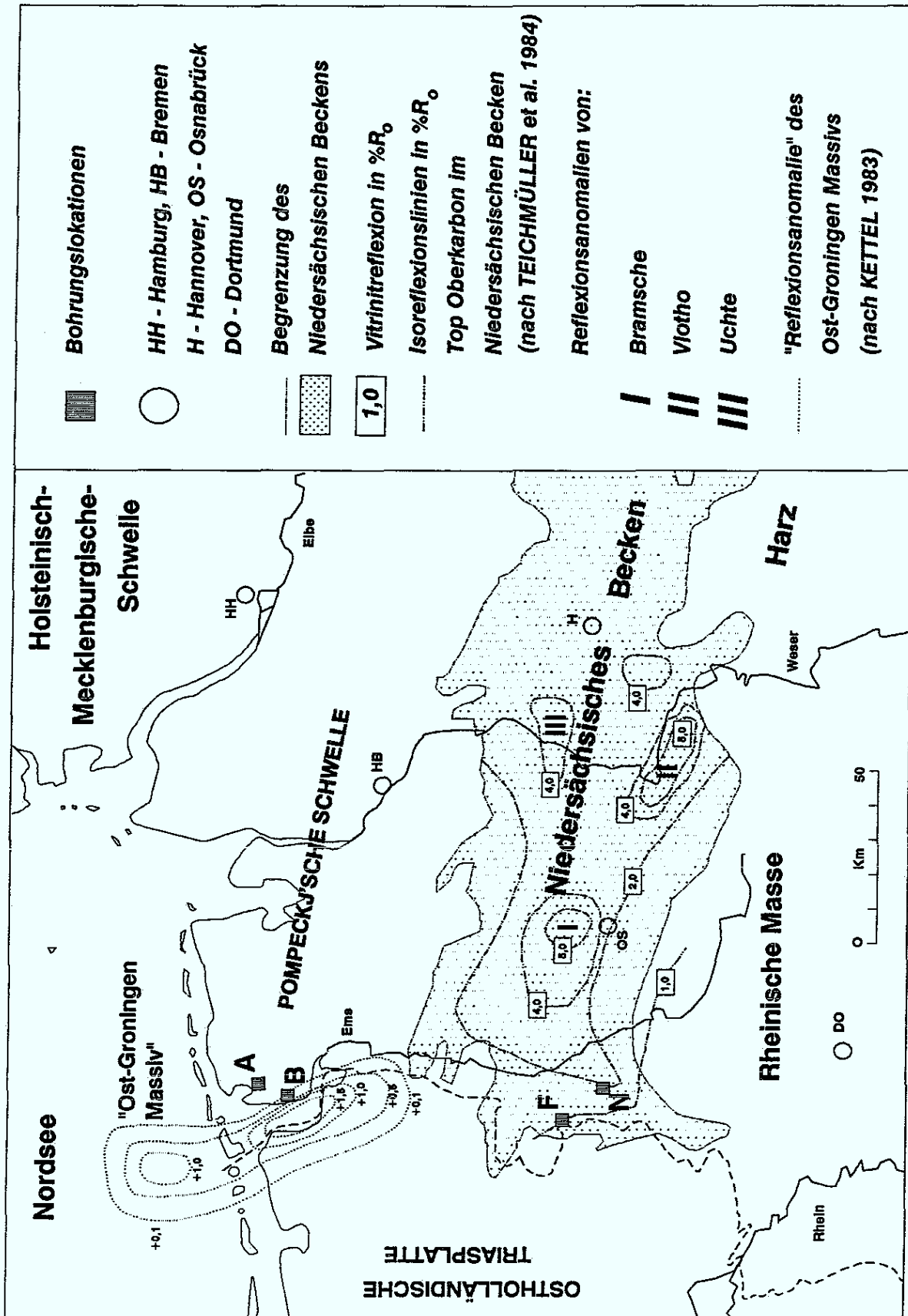
a) Niedersächsisches Becken

Als Niedersächsisches Becken wird der seit dem Kimmeridge bis ins Tertiär aktive Sedimentationsraum zwischen dem Pompeckj'schen Block im Norden, der ostholländischen Triasplatte im Westen und der Rheinischen Masse im Süden und Osten bezeichnet (Abb.1).

Die eigentliche Entwicklung des Niedersächsischen Beckens setzte im Kimmeridge ein. Differentielle Subsidenz entlang NW-SE gerichteter Störungssysteme führte zur Ausbildung von Horst- und Grabenstrukturen, die lateral stark wechselnde Sedimentmächtigkeiten verursachten. Die Sedimente indizieren überwiegend brackisch-marine bis marine Bedingungen (BETZ et al. 1987). Aufsteigende Salzstöcke und Meeresspiegelschwankungen bedingten beckenweite laterale Fazieswechsel. Die evaporitischen bzw. hypersalinaren Bedingungen im Obermalm ermöglichten die Akkumulation von ca. 1000 bis 1500 m mächtigen Karbonaten und Evaporiten besonders im östlichen Teil des Niedersächsischen Beckens, die ebenfalls lateral starken Mächtigkeitsschwankungen unterworfen sind.

Im Wealden (Ryazanian) wurden im westlichen Beckenteil maximal 500 m mächtige teilweise bituminöse Tonsteine akkumuliert, während im Osten und Süden an der Beckengrenze kohlehaltige, deltaische Sedimente abgelagert wurden. Bis zum Alb erfolgte dann im gesamten Becken die Sedimentation überwiegend mariner Tonsteine mit gröberklastischen Einschaltungen, die insgesamt 1500 bis 2000 m Mächtigkeit erreichen. Schwellenregionen waren durch erheblich geringere Mäch-

Abb.1: Übersichtskarte des nordwestdeutschen Raumes. Eingezeichnet sind die bedeutenden paläogeographischen Strukturelemente sowie die Bohrungslokalitäten. Mögliche Intrusivkörper sind anhand der Isoreflextionslinien zu erkennen.



tigkeiten von teilweise wenigen Zehnermetern charakterisiert (BOIGK 1981). Im mittleren Apt und Alb führte ein erneuter Meeresspiegelanstieg zum Übergreifen des Sedimentationsraumes auf den Pompeckj'schen Block. Im Zusammenhang mit der deutlich reduzierten Riftaktivität im Bereich der Nordsee klangen die differentiellen Hebungsbewegungen aus, und es erfolgte eine gleichmäßige Sedimentation der cenomanischen und turonischen Karbonatserien.

Anschließend wurde das Niedersächsische Becken vom Coniac bis zum Santon invertiert. Ehemalige Gräben wurden herausgepreßt und erodiert, und gleichzeitig wurde in den Randgebieten sedimentiert. Ein charakteristisches Störungsmuster (Aufschiebungen, Überschiebungen) und Inversionsstrukturen prägen das Bild des neu entstandenen Niedersächsischen Tektogens (BALDSCHUHN et al. 1985). Stark und schwach invertierte Bereiche liegen häufig sehr eng beieinander. Die Inversionsbewegungen, die auch in weiten Teilen der südlichen Nordsee zu beobachten sind, werden mit den kompressiven orogenen Phasen im Alpenraum in Verbindung gebracht (ZIEGLER 1989).

Mit dem Einsetzen der Inversion scheint der Aufstieg magmatischer Massive einherzugehen (BINOT et al. 1991), die sich durch positive Schwereanomalien (BACHMANN & GROSSE 1989) und erhöhte Vitritreflexionswerte (TEICHMÜLLER et al. 1979, 1984, DEUTLOFF et al. 1980) und höhere Illitkristallinitäten (BRAUCKMANN 1984) nachweisen lassen. Hydrothermale Ereignisse (STADLER 1971) begleiteten den Magmatismus. Die genaue Lage und räumliche Beziehung der angenommenen Plutone wurde von GIEBLER-DEGROO (1986) anhand geophysikalischer Modelle überprüft. Durch die Intrusionen war das Temperaturfeld für einen Zeitraum von einigen Millionen Jahren nachhaltig gestört, wobei die maximalen Temperaturen nach MUNDY (1968, 1971) nur einige hunderttausend Jahre geherrscht haben dürften. Nach STADLER & TEICHMÜLLER (1971) ist die Hauptphase der Inkohlung älter als die Hauptbewegungen während der Beckeninversion. Nach BINOT et al. (1991) sind beide Vorgänge gleichalt. Salzbewegungen fanden im nördlichen Bereich des Niedersächsischen Beckens mit Beginn des oberen Jura, aber auch in der Oberkreide statt. Aufgrund geringmächtiger Mächtigkeiten der Zechsteinsalze sind im gesamten zentralen und südlichen Bereich keine Salzdome zu beobachten.

Mit der Transgression im Obercampan wurden erneut überwiegend marine Kalke im Niedersächsischen Becken abgelagert, die während der laramischen Hebungsphase (frühes Paläozän) wieder erodiert wurden. Im Tertiär erfolgte die Verkippung des invertierten Beckens nach Norden (BALDSCHUHN et al. 1991). Dies führte zur Sedimentation von eozänen und oligozänen Tonen und Sanden im nördlichen Bereich des Beckens, die teilweise wieder erodiert wurden. Im südlichen Teil des Beckens sind nur sehr geringmächtige tertiäre Serien zu beobachten, die nach KOCKEL (1991, mdl. Mitt.) nicht mächtiger als 200 m waren. Das thermische Regime wurde nur marginal vom Rifting in der Nordsee und der eozänen bis rezenten Entwicklung des Oberrheingrabensystems beeinflusst (ZIEGLER 1989).

b) Pompeckj'sche Schwelle

Als Pompeckj'sche Schwelle wird der während des Malm und der Unterkreide als Hochgebiet ausgeprägte Bereich nördlich des Niedersächsischen Beckens bezeichnet (Abb. 1). Es wird von diesem durch die Weser-Ems-Linie und das Aller-Lineament getrennt. Im Norden und Osten ist die

Begrenzung durch die Ostholsteinisch-Mecklenburgische Schwelle und das Nordseebecken festgelegt.

Zur Zeit des Wealden lagen große Teile der Pompeckj'schen Schwelle über dem Meeresspiegel, und es traten nur isolierte Wealdenvorkommen in Subrosions- und Salzstockrandsenken auf. Mit Beginn der Unterkreide wurde der gesamte Raum sukzessive von Westen und Nordwesten in den Sedimentationsraum miteinbezogen, der allgemein bis zur Oberkreide nur durch sehr geringmächtige Sedimente gekennzeichnet ist (SCHOTT et al. 1969, BOIGK 1981). In diesem Flachmeergebiet wurden überwiegend dunkle Tonsteine und Tonmergelsteine sedimentiert.

Während der Oberkreide wurde die Pompeckj'sche Scholle infolge des Meeresspiegelanstiegs (VAIL et al. 1977) völlig überflutet, und es lagern sich nahezu 1000 m mächtige oberkretazische Mergelkalke und Kalksteine ab (ZIEGLER 1988). Der Meeresspiegelrückgang im mittleren Paläozän (Iaramische Phase) führte zu einer Beendigung der Karbonatsedimentation (ZIEGLER 1982).

Die mesozoischen Riftsysteme der Nordsee und des Atlantischen Schelfes wurden im Tertiär inaktiv (ZIEGLER 1982, 1988). Diese Vorgänge führten zu Ausgleichsbewegungen, die in weiten Teilen des südlichen Nordseebeckens und der angrenzenden Gebiete zu einer weiteren kontinuierlichen Absenkung beitrugen. Insgesamt wurden ca. 800 bis 1000 m tertiäre Tonsteine und Mergelsteine und untergeordnet Sande akkumuliert, die in Richtung auf das Niedersächsische Becken deutlich reduziert sind. Das thermische Regime wird seit dem oberen Eozän nur wenig von der Riftingphase im Oberrheingraben mitbeeinflusst (ZIEGLER 1989).

1.3 Grundlagen der numerischen Simulation von Versenkungs- und Temperaturgeschichten

Die "richtige" Rekonstruktion der Temperaturgeschichte eines Sedimentbeckens ist von grundlegender Bedeutung für die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffgenese in einem Erdölmuttergestein. Nur die Integration der wichtigsten in einem Sedimentbecken ablaufenden geologischen (z.B. Sedimentation, Erosion, Tektonik, etc.) und physikalisch-chemischen Prozesse kann zu einem realistischen Ergebnis führen. Die einzelnen Prozesse müssen jeweils in vereinfachte mathematische Gleichungen (mathematisches Modell) umgesetzt werden, die den Massen- und Energietransport im Sedimentbecken beschreiben sowie den physikalischen und physikochemischen Änderungen des organischen Materials als Funktion der Temperatur und Zeit Rechnung tragen. Die computergestützte numerische Simulation ermöglicht dann die Berechnung verschiedener für die Kohlenwasserstoffgenese wichtiger Parameter, wie Druck, Temperatur und die physikalischen und thermischen Eigenschaften der Sedimente bei sich ständig verändernden Randbedingungen entlang der geologischen Zeitachse (geologisches Modell). Der Zeitpunkt und die Menge der generierten Kohlenwasserstoffe in potentiellen Muttergesteinen wird dann, unter Verwendung eines kinetischen Modells und der Temperaturgeschichte (geochemisches Modell), quantifiziert (WELTE & YÜKLER 1981, WELTE & YALCIN 1988).

In der vorliegenden Arbeit wurde das 1-D PDI-Simulationsprogramm der Firma IES verwendet, das ein deterministisches, dynamisches, vorwärts-Modellierungs-System darstellt. Die theoretischen Grundlagen sowie die mathematischen Konzepte und die Definitionen der wichtigsten Begriffe sind in WELTE & YÜKLER (1981), WELTE & YALCIN (1988), YALCIN et al. (1988), WYGRALA (1989), und DÜPPENBECKER 1992) dargestellt. Auf eine eingehende Diskussion dieser Grund-

lagen wird hier verzichtet. Im folgenden Abschnitt werden einzelne wichtige Aspekte der numerischen Simulation, die in dieser Arbeit bedeutungsvoll sind, kurz diskutiert.

- konzeptionelles Modell

Die Grundlage für die Simulation ist das konzeptionelle Modell, in dem die Rahmendaten für das Modell festgelegt sind, die sich aus den geologischen Gegebenheiten des betrachteten Sedimentbeckens ergeben. Das konzeptionelle Modell stellt somit das Bindeglied zwischen den bekannten geologischen Rahmenbedingungen und dem mathematischen Modell dar.

Das konzeptionelle Modell ist streng zeitbezogen. Alle wichtigen geologischen Ereignisse (Events - geochronologische Einheiten) mit einheitlichen, vergleichbaren Randbedingungen, wie Sedimentation, Nicht-Ablagerung, Erosion oder tektonische Vorgänge, werden darin zeitlich, lückenlos und aufeinanderfolgend definiert. Zudem müssen die thermischen und physikalischen Randbedingungen des Systems für jedes Ereignis festgelegt werden.

Die Eingabedaten für das Modell ergeben sich z.B. aus den Bohrungsdaten und aus der geologisch-strukturellen Entwicklung eines Sedimentbeckens. Durch diese Datensätze werden sowohl die geologischen Randbedingungen als auch die primären und sekundären thermophysikalischen Parameter definiert, die maßgeblich die Veränderungen der Temperatur in Abhängigkeit von der Tiefe und Zeit mitbestimmen.

Folgende Eingabedaten werden benötigt:

- 1) rezente und möglicherweise durch Erosion abgetragene Sedimentmächtigkeiten
- 2) Lithologien
- 3) heutige Porositäten

Die physikalischen und thermischen Randbedingungen an der Oberfläche sind durch die Wassertiefen und die Temperaturen an der Grenze Sediment/Wasser festgelegt.

Die thermischen Randbedingungen an der Basis der betrachteten sedimentären Sequenz werden durch den Wärmefluß bestimmt.

Die thermophysikalischen Parameter, wie thermische Leitfähigkeiten, Wärmekapazitäten, Kompressibilitäten, initiale Porositäten, Porositäts - Permeabilitätsbeziehungen und Dichten, ergeben sich aus den lithologischen Eigenschaften der Schichten.

In zahlreichen Arbeiten wurden die einzelnen gesteinsphysikalischen Parameter bestimmt (z.B. KAPPELMEYER & HAENEL 1974, CHILINGARIAN & WOLF 1975, GRETENER 1981, CHILINGARIAN 1983 u.v.m.). Im verwendeten Programm sind in einer Datenbank bereits alle Parameter für 66 verschiedene Lithologien vorgegeben, die aber nach Bedarf modifiziert werden können.

Aus den oben genannten Eingabedaten berechnen sich nach der numerischen Simulation für jedes Ereignis (event) Ausgabedaten. Die Ausgabedaten umfassen im einzelnen die Mächtigkeiten, Porositäten, Drucke und Temperaturen und können in Form einer Versenkungs- und Temperaturgeschichte dargestellt werden. Ferner lassen sich die Vitritreflexion und die generierten Kohlenwasserstoffmengen für definierte Kerogentypen zeit- und teufenabhängig darstellen. Zahlreiche andere Parameter, wie z.B. Permeabilitäten, werden ebenfalls mitberechnet.

Die Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese wird mittels kinetischer Modelle (TISSOT & ESPITALIE 1975, UNGERER et al. 1986, QUIGLEY et al. 1987) vorgenommen, die alle auf der Arrhenius-Gleichung beruhen, die Reaktionen erster Ordnung behandelt. Im Prinzip sollten die Basisparameter wie die Aktivierungsenergie und die Frequenzfaktoren experimentell für jedes Erdölmuttergestein getrennt bestimmt werden (TISSOT et al. 1987). Mit der kalibrierten Temperaturgeschichte aus dem geologischen Modell werden die kinetischen Gleichungen für die Umwandlung des Kerogens gelöst. Der zeitliche Verlauf der Kohlenwasserstoffbildung kann somit quantifiziert werden. Die Menge der generierten Kohlenwasserstoffe wird in gKW/gTOC angegeben. Die gebildeten Öl- und Gasmengen sind auf das geschlossene System bezogen, d.h., Migrationsverluste sind nicht berücksichtigt (WELTE & YALCIN 1988).

Grundlegend für die richtige Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese ist vor allem die möglichst akkurate Bestimmung der Temperaturgeschichte.

- Kalibration

Die Kalibration der Versenkungsgeschichte bezeichnet den Prozeß der Anpassung und Veränderung der Parameter, die im wesentlichen die Kompaktion der Gesteine beeinflussen. Die Kalibration der Versenkungsgeschichte wird auch Optimierung genannt (WYGRALA 1989). Im Prinzip stellen die wiederholten Kalibrationsläufe nichts anderes als eine Sensitivitätsanalyse der Versenkungsgeschichte dar.

Zur Optimierung/Kalibration der Versenkungsgeschichte werden die heutigen Mächtigkeiten und Porositäten der Schichten mit den berechneten verglichen. Erst wenn eine Übereinstimmung der berechneten mit den tatsächlich gemessenen Daten erzielt wurde, kann die Kalibration der Temperaturgeschichte vorgenommen werden.

Da in gewisser Weise die thermischen Verhältnisse auch das Kompaktionsverhalten mitbeeinflussen, ist eine strenge Trennung der beiden Vorgänge - Optimierung der Versenkungsgeschichte und Kalibration der Temperaturgeschichte - eigentlich nicht möglich.

Die beiden wichtigsten Parameter, die bisher in den meisten Simulationsmodellen zur Kalibration der Temperaturgeschichte verwendet werden, sind die Vitritreflexion und die rezenten Bohrlochtemperaturen.

Die Bohrlochtemperaturen ermöglichen eine Kalibration der Temperaturgeschichte nur für die rezente bis subrezente geologische Vergangenheit. Zudem stellt die Bestimmung korrekter Bohrlochtemperaturen ein großes Problem dar, welches detailliert von HERMANRUD et al. (1990) behandelt wird. Aus inkorrekten Bohrlochtemperaturen ermittelte rezente Wärme flußwerte und deren Interpolation in die geologische Vergangenheit bei angenommenen konstanten Bedingungen können zu völlig falschen Temperaturgeschichten führen.

Die Vitrinitreflexion wird als Kalibrationsparameter für die Temperaturentwicklung in der geologischen Vergangenheit verwendet. Die aus der Temperaturgeschichte berechneten Vitrinitreflexionsdaten werden mit den an Kernproben gemessenen Daten verglichen. Die Berechnung der Vitrinitreflexion dient der Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Reife des OM und kann über verschiedene Ansätze wie z.B. den sogenannten TTI nach LOPATIN (1971) und WAPLES (1980) erfolgen oder aber mittels kinetischer Modelle, wie sie von LARTER (1988) und SWEENEY & BURNHAM (1989) vorgeschlagen wurden. Diese Modelle werden in Kap. 9 im einzelnen kurz vorgestellt. Neben diesen Methoden kann die Reifeentwicklung mittels des Transformationsverhältnisses bestimmt werden (PELET 1985).

Aus dem oben gesagten ergibt sich, daß die Kalibration der Temperaturgeschichte mittels der Vitrinitreflexion auch von dem zur Berechnung verwendeten Vitrinitreflexionsmodell abhängt. Desweiteren ist die Messung von Vitrinitreflexionswerten von vielen Faktoren beeinflusst, die von der Probenpräparation bis hin zur Identifikation der "richtigen" Vitrinite (PRICE & BARKER 1985, DURAND et al. 1986) reicht.

Zur Kalibration der Temperaturgeschichten werden daher z.T. auch Biomarkerreifeparameter verwendet, deren systematische Veränderungen sich auch als Reaktionen erster Ordnung entsprechend der Arrhenius-Gleichung beschreiben lassen (MACKENZIE & MCKENZIE 1983). Für die einzelnen Reaktionen liegen in der Literatur jedoch verschiedene empirisch und experimentell ermittelte Datensätze für die Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren vor (MACKENZIE & MCKENZIE 1983, SAJGO & LEFFLER 1986, RULLKÖTTER & MARZI 1988). Die Kalibration hängt in diesem Fall ebenfalls stark von den verwendeten kinetischen Daten ab. Zudem ist fraglich, ob es sich bei den Biomarkerreaktionen um gut definierte Reaktionen handelt (ABBOTT et al. 1991). In keinem Fall decken diese Parameter einen ausreichend großen Reifebereich für eine umfassende Kalibration ab.

Die zusätzliche Kalibration mit Hilfe anderer geologisch-mineralogischer Paläogeothermometer ist aus den oben beschriebenen Gründen erwünscht (s.Kap. 9.2.4).

Zusammenfassend wird also deutlich, daß die numerische Simulation der geologischen Geschichte die genaue Rekonstruktion der Temperaturgeschichte eines Sedimentbeckens zum Ziel hat, die dann in Kombination mit einem kinetischen Modell für die Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese zu einem besseren Verständnis des zeitlichen Ablaufs der Kohlenwasserstoffgenese beitragen kann und auch Mengenvoraussagen für die gebildeten Kohlenwasserstoffe ermöglicht.

2. Probenmaterial und Methodik

2.1 Die Lage und der geologische Rahmen der Bohrungen.

Probenmaterial aus vier Bohrungen des nordwestdeutschen Beckens, die unterschiedliche geologische Verhältnisse repräsentieren, wurden für die Untersuchungen ausgewählt.

Die Bohrungen A und B liegen im nördlichen Emsland (Abb.1). Sie durchteufen eine oberkarbonisch-quartäre Schichtenfolge. Die postkarbone Geschichte zeigt eine relativ kontinuierliche Absenkung, die im Buntsandstein und Keuper durch halokinetische Bewegungen beeinflusst wurde. Die Bohrung B hat ca. 1800 m Salz durchteuft. Nach geologischen Gesichtspunkten liegen die Bohrungen am Westrand der Pompeckj'schen Schwelle im Übergang zum Nordseebecken. In diesen Bohrungen erreichen die Sedimente rezent ihre maximale Versenkung und nach bisherigen Erkenntnissen rezent bis subrezent die Maximaltemperaturen. Eine mögliche Beeinflussung des Temperaturfeldes durch das Ost-Groningen Massiv (Abb.1) kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Bohrungen Norddeutschland 8 (Bohrung N) und Frenswegen 5 (Bohrung F) liegen am Westrand des Niedersächsischen Beckens im südlichen Emsland (Abb.1). Die Schichtenfolge umfaßt in der Bohrung F oberkarbonische bis unterkretazische Sedimente sowie eine dünne quartäre Auflage, während in der Bohrung N oberkarbonische bis oberjurassische/unterkretazische (Wealden) Sedimente erbohrt sind. Die Sedimentabfolge ist durch zahlreiche Schichtlücken gekennzeichnet.

Die maximale Versenkung und die maximalen Temperaturen dieser Bohrungen wurden in der Oberkreide (Ende Turon) erreicht. Der größte Teil der unter- und oberkretazischen Sedimente wurde bei der anschließenden Inversion des Niedersächsischen Beckens erodiert. Das Temperaturfeld wird zum Ende der Unterkreide und am Beginn der Oberkreide maßgeblich durch eine Wärmeanomalie beeinflusst, die auf relativ flache Intrusionen (ca. 8 -11 km) zurückgeführt werden können.

Eine detailliertere Beschreibung insbesondere der thermischen Entwicklung der Sedimentgesteine in den einzelnen Bohrungen wird im Kapitel 9.1. im Rahmen der Diskussion der konzeptionellen geologischen Modelle gegeben.

2.2 Lithologien und Teufen der Proben

Zur Untersuchung standen Kernproben und Proben aus dem Bohrklein ("Cuttingproben") zur Verfügung. Wegen der komplexen Fragestellung wurden für die organisch-geochemischen Untersuchungen Tonsteine mit ausreichendem Anteil an OM analysiert. Für die geologisch-petrologischen Problemstellungen wurden überwiegend gröberklastische Sedimentgesteine ausgewählt. Die Lithologien und Teufenlagen der Proben der einzelnen Bohrungen sind in Anhang A in vier Säulenprofilen (I-IV) dargestellt. Die Lagen der Cuttingproben sind mit einem Stern und die der Kernproben mit einem Balken in den Säulenprofilen gekennzeichnet.

- Bohrung A und B

Die Cuttingproben der Bohrung A stammen aus dem Barreme, Hauterive Lias, Muschelkalk, Buntsandstein und Zechstein. Abgesehen von den Buntsandsteinproben, die überwiegend aus rotgrauen Tonsteinen bestehen, beinhalten alle anderen Cuttingproben hellgraue bis dunkelgraue Ton- bis Siltsteine. In der Bohrung B stand kein Probenmaterial aus flacheren Teufen zur Verfügung.

Die Kernproben aus dem Rotliegenden der Bohrungen A und B umfassen fein- bis grobkörnige und konglomeratische, teilweise schlecht zementierte Sandsteine.

Die oberkarbonischen Kernproben (Westfal B) der Bohrung A bestehen überwiegend aus grauen bis dunkelgrauen Tonsteinen sowie einigen Kohlen. Die Sandsteine sind überwiegend feinkörnig.

Das Probenmaterial der Bohrungen B umfaßt dunkelgraue Tonsteine und Tonsteine mit erhöhten Anteilen an OM sowie mehrere Kohlen. Neben feinkörnigen Sandsteinen konnten einige mittelkörnige Sandsteine beprobt werden.

- Bohrungen F und N

Die Cuttingproben der Bohrung F umfassen die stratigraphischen Einheiten des Hauterive, Wealden, Lias, Muschelkalk, Buntsandstein, Zechstein und Oberkarbon. Während die mesozoischen Cuttingproben sowie eine Probe aus dem Oberkarbon überwiegend aus hell- bis dunkelgrauen Tonsteinen bestehen, sind die Zechsteinproben ausschließlich aus Dolomit und Anhydrit zusammengesetzt.

Das Kernprobenmaterial besteht aus roten Sandstein- und Konglomeratproben aus dem Stefan sowie zahlreichen hell- bis dunkelgrauen Tonsteinen- und Fein- bis Grobsandsteinen aus dem Westfal D und Westfal C. Einzelne TOC-reichere Tonsteine wurden in der Bohrung N beprobt.

Zusätzlich zu den oberkarbonischen Kernproben wurden in der Bohrung F Kernproben aus dem Zechstein verwendet, die häufiger gut ausgebildete Klüfte aufweisen.

2.3 Organisch-geochemische und geologisch-petrologische Methoden (Überblick)

Die angewendeten organisch-geochemischen Methoden werden im folgenden kurz dargestellt. Da es sich um Standardverfahren handelt, wird auf die ausführlichere Literatur zu den einzelnen Methoden hingewiesen. Detailliertere Angaben zur Extraktion, Rock-Eval-Pyrolyse, MPLC, Gaschromatographie (GC) der Aliphaten und Aromaten, und zur kombinierten Gaschromatographie/Massenspektrometrie finden sich im Anhang B.

Zur Charakterisierung des OM in Sedimenten dienen folgende organisch-geochemische und organisch-petrologische Verfahren:

- Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) mit einem Leco-Kohlenstoffanalysator.
- Rock-Eval Pyrolyse zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffpotentials sowie zur Abschätzung des Kerogentyps und der Reife (ESPITALIE et al. 1984).
- Pyrolyse-Gaschromatographie zur Bestimmung des Phenol-Gehaltes und anderer aromatischer Kohlenwasserstoffe im Pyrolysat von handseparierten Vitrainlagen (HORSFIELD 1989).
- Extraktion des C₁₁+löslichen OM mittels eines modifizierten "flow-blending"-Verfahrens (RADKE et al. 1978) aus Sedimentgesteinen und Kohlen.
- Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) nach der Methode von RADKE et al. (1980) zur Auftrennung der Extrakte in die gesättigten Kohlenwasserstoffe (GKW), aromatischen Kohlenwasserstoffe (AKW) sowie der Heterokomponenten (NSO).

- Kapillarsäulen-Gaschromatographie der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Quantitative Bestimmung der n-Alkane (C₁₅-C₃₆) und der Isoprenoide Pristan und Phytan durch Zusatz von Squalan als internem Standard.
- Kapillarsäulen-Gaschromatographie der aromatischen Kohlenwasserstoffe (C₁₁+). Quantitative Bestimmung der Naphthaline, Phenanthrene, Dibenzothiophene und deren Alkylhomologe (RADKE & WELTE 1981; RADKE et al. 1986) durch Zusatz eines internen Standardgemisches (Phenylhexan, Phenylheptan, 1,8-Dimethylnaphthalin, 1-Phenylnaphthalin, 1-Ethylpyrene, 1-Butylpyrene).
- Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bestimmung von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (Chemofossilien). Ausgewertet wurden nur die Massenfragmentogramme m/z 191, 217, 218, 231, 253.
- Auflicht- und Fluoreszenzmikroskopie an polierten Anschliffen und Kerogenkonzentraten. Ermittlung der mittleren Vitrinitreflexion (%R_v) sowie Messung von Fluoreszenzspektren an Liptiniten (TEICHMÜLLER & OTTENJANN 1977) und kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeitseinschlüssen.

2.4 Geologisch-petrologische Methoden (Überblick)

Die geologisch-petrologischen und sedimentpetrographischen Methoden dienen einerseits zur Untersuchung der diagenetischen Entwicklung in den Sandsteinen, andererseits zur Ermittlung von Paläotemperaturen. Eingehendere Beschreibungen zur Analyse der Flüssigkeitseinschlüsse, zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnisse, zur Röntgendiffraktometrie sowie zur Bestimmung der Apatitspaltspurenparameter finden sich im Anhang B. Folgende Methoden gelangten zur Anwendung:

- Dünnschliffmikroskopie zur qualitativen Erfassung des Partikelbestandes und der Mineralneubildungen und zur Deutung der relativen Zementationsabfolge. Voruntersuchungen für die Flüssigkeitseinschlußuntersuchungen und zur Analyse stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen. Auswahl geeigneter Proben zur Bestimmung der Apatitspaltspurenparameter.
- Modalanalyse zur quantitativen Erfassung des Mineralbestandes der Sandsteine mittels eines SWIFT-Pointcounters.
- Röntgendiffraktometrie (XRD) zur qualitativen Erfassung des Gesamtmineralbestandes von Sandsteinen (u.a. BRINDLEY & BROWN 1980). Analyse von Texturpräparaten zur Bestimmung der Tonmineralverteilung in Ton- und Sandsteinen (BISCAYE 1965) und Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Illiten (DUNOYER DE SEGONZAC 1970, WEBER 1972, FREY et al. 1980)
- Rasterelektronenmikroskopie mit angeschlossener EDX-Analyse zur Identifizierung der authigenen Mineralphasen (WELTON 1984).
- Kathodolumineszenz zur Unterscheidung einzelner Quarz- und Karbonatzementgenerationen (RICHTER & ZINKERNAGEL 1981, MARSHALL 1988).

- Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) zur Unterscheidung der Kaolinmodifikationen (RUSSELL 1987) und zur qualitativen Unterscheidung von wässrigen und kohlenwasserstoffhaltigen Flüssigkeitseinschlüssen (e.g. PIRONON & BARRES 1990).
- Mikrothermometrie (Heiz-Kühl-Tisch) zur Bestimmung der charakteristischen Phasenübergänge an Flüssigkeitseinschlüssen in Quarz-, Karbonat- und Anhydritzementen (HOLLISTER & CRAWFORD 1981, ROEDDER 1984, SHEPHERD et al. 1985).
- Massenspektrometrie zur Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenzusammensetzung karbonatischer Zemente in Sandsteinen (VEIZER 1983, HOEFS 1987).
- Schwermineralaufbereitung für Spaltspurenuntersuchungen an Apatiten (NAESER et al. 1989).
- Auszählung von angeätzten und radioaktiv bestrahlten Streupräparaten im Mikroskop, zur Bestimmung von Apatitspaltspurenparametern (GREEN et al. 1986, NAESER 1989).
- Bestrahlung der Proben für die Bestimmung der Apatitspaltspurenparameter im HIFAR Research-Reaktor der "Australian Atomic Energy Commission".

3.0 Organisch-geochemische Daten

3.1 Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC)

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) dient als Basisparameter für die Klassifizierung von Sedimentgesteinen hinsichtlich ihres Kohlenwasserstoffpotentials. Für unreife klastische Gesteine wird im allgemeinen ein Mindestwert von 0,5% TOC (TISSOT & WELTE 1984) und für unreife karbonatische oder evaporitische Gesteine ein Mindestwert von etwa 0,3% TOC (PALACAS 1984, TISSOT & WELTE 1984) angesetzt, bevor von potentiellen Muttergesteinen gesprochen werden kann. Für eine eingehende Bewertung der Muttergesteinsseigenschaften der Gesteine sind zusätzliche Daten (z.B. Rock-Eval Pyrolyse) erforderlich.

Die TOC-Werte der bearbeiteten Proben können der Tabelle C1 entnommen werden. Sie beruhen auf Messungen an nicht extrahierten Proben.

-Bohrung A

In der Bohrung A schwanken die TOC-Gehalte in oberkarbonischen Tonsteinen zwischen 0,6 und 1,2%; eine Kohle (zwei Proben) ergab Werte von 58,5% und 65%. Einige Sandsteine, die einzelne größere Pflanzenpartikel aufweisen, zeigen TOC-Gehalte um 0,6%.

Einzelne Proben aus dem Rotliegenden weisen TOC-Werte unter 0,1% auf. Ein relativ hoher Anteil an löslichem OM in diesen Proben verfälscht allerdings die tatsächlichen Kohlenstoffdaten.

Die Cuttingproben aus dem Barenme, Hauterive und Lias (1908 bis 1956 m) haben TOC-Gehalte zwischen 0,38 und 1,22 % TOC. Cuttingproben aus dem Muschelkalk, Buntsandstein und Zechstein enthalten durchweg weniger als 0,3 % organischen Kohlenstoff. In diesen Proben ist ebenfalls eine größere Menge an löslichem Material zu beobachten, was zu einer Überschätzung des tatsächlichen Kerogenkohlenstoffs führt.

- Bohrung B

Die TOC-Gehalte oberkarbonischer Tonsteine der Bohrung B schwanken zwischen 0,44% und 2,32%. Eine Reihe von Tonsteinen mit eingeschalteten kohligen Lagen erreicht TOC-Gehalte von 4,32% bis 39%, wohingegen drei Kohlen Werte zwischen 47,5% und 64,6% TOC aufweisen. Vier oberkarbonische Sandsteinproben ergaben analog zur Bohrung A TOC-Werte von 0,31 bis 1,58%, wobei der hohe Gehalt der Probe E 26390 (3576 m) auf dünne kohlige Lagen zurückzuführen ist.

- Bohrung F

In den Cuttingproben der mesozoischen Gesteinsequenzen sind variable TOC-Gehalte in Abhängigkeit von der stratigraphischen Einheit zu beobachten. Während die Wealdenproben 1,39 und 2,64% organischen Kohlenstoff aufweisen, erweisen sich die anderen Tonsteine mit Werten zwischen 0,16 (Buntsandstein) und 1,16 (Lias alpha) als relativ TOC-arm.

Die oberkarbonischen Tonsteine des Westfal D und C der Bohrung F besitzen generell niedrige TOC-Gehalte zwischen 0,03 und 1,71%, überwiegend aber unter 0,4% TOC. Die TOC-Gehalte der Kernproben aus dem Zechstein (Werraanhydrit und Hauptdolomit) liegen ausnahmslos unter 0,2%.

- Bohrung N

Der überwiegende Teil der oberkarbonischen Proben der Bohrung N zeigt vernachlässigbare TOC-Gehalte unter 0,25%. Nur fünf Proben mit TOC-Gehalten von 1,1 bis 4,26% besitzen noch höhere Anteile an organischem Kohlenstoff. Dabei tritt der Wert von 4,26% TOC in einem Brandschiefer auf. In dieser Probenserie muß allerdings die sehr hohe Reife von über 2,0 %R_o berücksichtigt werden, so daß aufgrund der Abgabe von Kohlenwasserstoffen die ursprünglichen TOC-Gehalte sicher höher gelegen haben (RULLKÖTTER et al. 1988).

3.2 Rock-Eval Pyrolyse

Neben der Bestimmung der TOC-Gehalte sowie mikroskopischen Untersuchungen bieten die Parameter der Rock-Eval Pyrolyse die Möglichkeit, das OM in Gesteinen zu charakterisieren und deren Kohlenwasserstoffpotential zu bestimmen. Ferner erlaubt diese Methode eine erste Bewertung der Reife des OM mittels des T_{max}-Wertes (BARKER 1974, ESPITALIE ET AL. 1977, ESPITALIE 1985, PETERS 1986). Diese Autoren beschreiben zudem detailliert die verschiedenen Probleme, welche die Interpretation der Rock-Eval Daten zum Teil erheblich erschweren. Insbesondere in Gesteinen mit niedrigeren TOC-Gehalten (<1% TOC) spielen Imprägnationen oder aber Mineral-Matrix Effekte eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der Daten. In diesen Fällen ist z.B. eine Kombination mit lithologischen Informationen zu den Gesteinen erforderlich.

Die Einzelwerte für die Bohrungen sind der Tabelle C1 zu entnehmen. In der folgenden Diskussion werden Trends beschrieben und nur ausnahmsweise einzelne Proben eingehender diskutiert.

- Bohrung A

Die Rock-Eval Daten der Cuttingproben sind aufgrund der geringen TOC-Gehalte mit Vorsicht zu betrachten.

Die Wasserstoffindizes (HI) liegen unabhängig von der Stratigraphie und Reife unter 150 mgHC/g TOC. Dabei ist zu berücksichtigen, daß fast alle Proben S₂-Peaks kleiner als 0,5 mg HC/g Gestein (Tab. C1) zeigen und die Daten daher als relativ unzuverlässig anzusehen sind (PETERS 1986). Nur die Probe E 27543 (1908 m) aus dem Barreme zeigt einen zuverlässigen HI-Wert von 112 mg HC/g TOC, wobei bei Cuttingproben immer eine Verfälschung der Werte durch Nachfall berücksichtigt werden muß.

Die PI-Werte (S₁/(S₁+S₂)) von über 0,1 in den Proben E 27542 (3040 m), E 27536 (3060 m) und E 27530 (3580 m) weisen auf eine mögliche Imprägnation oder Kontamination hin. In den anderen Cuttingproben entsprechen die PI-Werte von 0,03 bis 0,06 den erwarteten Werten.

Die $T_{\max}$ -Werte von 428°C und 430°C respektive in den Proben E 27543 (1908 m) und E 27531 (1936 m) sind als zuverlässig zu betrachten. In den anderen Proben ist dieser Wert nicht bestimmbar oder aufgrund der kleinen S_2 -Peaks unter $0,3 \text{ mg HC/g}$ Gestein sehr ungenau.

Insgesamt muß für die Cuttingproben der Bohrung A festgestellt werden, daß das vorhandene OM aufgrund des geringen TOC-Gehaltes mittels Rock-Eval Pyrolyse nicht einwandfrei charakterisiert werden kann.

Die HI-Werte der oberkarbonischen Tonsteine und Kohlen zeigen Werte zwischen 40 und maximal 152 mgHC/g TOC , wobei die höheren Werte den Kohlen zugeordnet werden können. Diese Unterschiede zwischen Kohlen und dispers verteiltem terrestrischem OM in Tonsteinen werden auch von LITKE et. al (1989) und PETERS (1986) beschrieben und sind möglicherweise durch den größeren Anteil von hochmolekularen Komponenten (Asphaltene) in den Kohlen bedingt, die sich bei der Pyrolyse sehr ähnlich wie das Kerogen verhalten und in den S_2 -Peak miteingehen.

Die beobachteten PI-Werte von 0,1 bis 0,19 liegen etwas niedriger als die für die Reife des OM erwarteten Werte (ESPITALIE 1985), was wahrscheinlich durch die bereits erfolgte Abgabe von Kohlenwasserstoffen bei der erhöhten Reife dieser Gesteine verursacht wird.

Die Bewertung der $T_{\max}$ -Werte unterliegt der gleichen Problematik wie in den Cuttingproben. In Proben mit niedrigen S_2 -Werten unter $0,3 \text{ mgHC/g}$ Gestein erscheinen die Werte mit 470° bis 487°C wesentlich zu hoch. Auch die übrigen Tonsteine weisen im Vergleich zu der Kohle ($449/450^{\circ}\text{C}$) relativ hohe Werte von 453 bis 458°C auf. Diese erhöhten Werte werden auf Mineral-Matrix-Effekte zurückgeführt, zumal mittels Röntgenbeugungsanalyse Illit als dominierendes Tonmineral in den Tonsteinen (s. Tab. C10) nachgewiesen werden konnte (vgl. DEMBICKI et al. 1983, ESPITALIE 1985, PETERS 1986). Daher sind nur die $T_{\max}$ -Werte der Kohle als zuverlässig zu betrachten.

Im HI/ $T_{\max}$ -Diagramm (Abb. 2) plotten die Tonsteinproben im Typ-III Feld, während die Kohlen im Übergangsbereich von Typ II zu Typ III Kerogenen liegen (schwarze Kreise). Aufgrund der niedrigen TOC-Gehalte der Tonsteine und der hohen Illitanteile wird das Kohlenwasserstoffpotential dieser Gesteine möglicherweise unterschätzt (PETERS 1986).

- Bohrung B

Generell sind für die oberkarbonische Probensequenz der Bohrung B die gleichen Probleme zu beobachten wie für die oberkarbonischen Gesteine der Bohrung A.

Vergleichsweise hohe HI-Werte von 91 bis 188 mgHC/g TOC sind in TOC-reichen Proben und Kohlen zu beobachten, während in TOC-armen Tonsteinen der HI zwischen 75 und 87 mgHC/g TOC schwankt (Ausnahme: E 26380).

Die PI-Werte liegen in diesem Intervall zwischen 0,04 und 0,15. Auffällig ist, daß die höchsten PI-Werte von 0,15 in zwei Sandsteinproben beobachtet werden, was möglicherweise auf eine Imprägnation zurückzuführen ist.

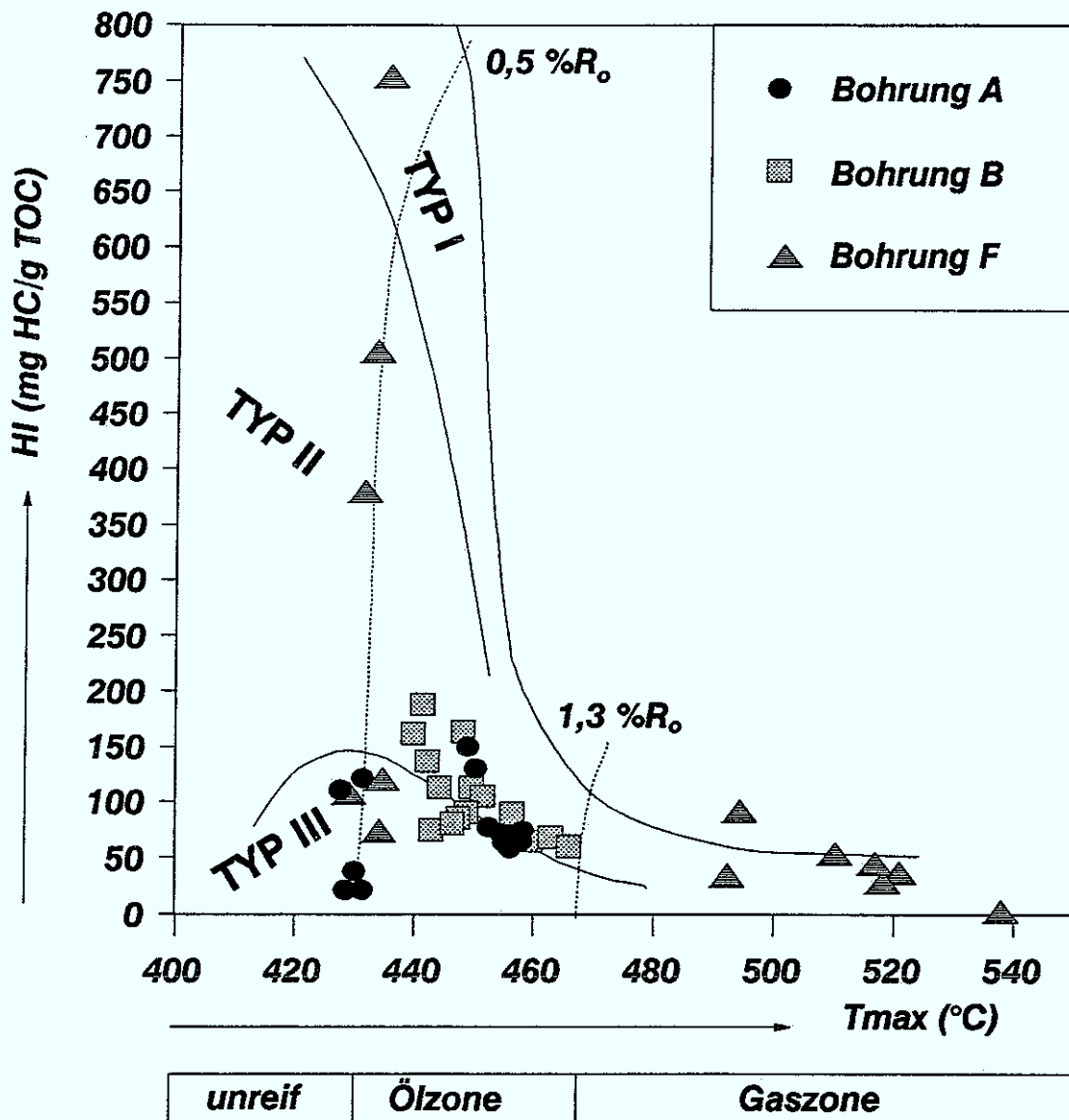


Abb.2: Wasserstoffindex (HI) in Abhängigkeit von T_{max} zur Charakterisierung des organischen Materials (umgezeichnet nach ESPITALIE et al. 1984).

Die T_{max} -Werte sind auch in diesen Proben nur unter Berücksichtigung der TOC-Gehalte interpretierbar. Hohe T_{max} -Werte korrelieren dabei immer mit niedrigen TOC-Gehalten, so daß auch hier Mineral-Matrix-Effekte von Bedeutung sind. Der Illit-Gehalt erreicht in den TOC-armen Tonsteinproben ca. 75 bis 85% (s. Tab. C10). Zuverlässige T_{max} -Werte sind daher nur für Proben mit TOC-Gehalten von mindestens 3% anzunehmen. Für diese Proben ist ein Anstieg mit der Teufe von 444°C auf ca. 454°C für T_{max} festzustellen.

Im HI/ T_{max} -Diagramm (Abb.2) nach ESPITALIE et al. (1984) plottet der überwiegende Teil der TOC-reichen kohligten Proben im Übergangsbereich zwischen Typ II und Typ III Kerogenen (schwarze Quadrate).

- Bohrung F

In den Rock-Eval-Daten der mesozoischen Cuttingproben der Bohrung F spiegeln sich sehr gut die unterschiedlichen stratigraphischen Einheiten und der Anteil von OM verschiedener Herkunft wider.

Die Proben aus dem Hauterive, Lias, Muschelkalk und Buntsandstein weisen niedrige HI-Werte unter 125 mg HC/g TOC auf. Demgegenüber zeichnen sich die Wealdenproben, insbesondere die Probe E 28903 (330 m), durch hohe HI-Werte bis 754 mg HC/g TOC aus.

Bei Betrachtung der PI-Werte treten in diesem Intervall besonders die Proben E 28900 (156 m) und E 28901 (189 m) mit hohen Werten von 0,1 bzw. 0,12 hervor. Die erhöhten PI-Werte werden sehr wahrscheinlich durch Imprägnationen verursacht, wie sie für den Gildehauser Sandstein, der häufiger verölt angetroffen wird (BOIGK 1981), erwartet werden konnten. Ebenso zeigt die Probe E 28911 (1684 m) einen relativ hohen PI, während die anderen Proben entsprechend der Reife durch PI-Werte zwischen 0,02 und 0,07 gekennzeichnet sind.

In den Proben E 28905 (450 m) bis E 28907 (642 m), die durch Typ III-Kerogene gekennzeichnet sind, liegt $T_{\max}$ zwischen 429 und 434°C. Aufgrund des unterschiedlichen OM sind die $T_{\max}$ -Werte der Proben aus dem Wealden nicht mit den anderen Proben vergleichbar. Typ-I Kerogene zeichnen sich aufgrund ihres einheitlichen Bindungstyps durch erhöhte, aber über ein großes Reifeintervall gleichbleibende $T_{\max}$ -Werte aus (ESPITALIE 1985). Aufgrund der kleinen S_2 -Peaks in den anderen Proben ist eine Bestimmung von $T_{\max}$ hier unzulässig.

Im HI/ $T_{\max}$ -Diagramm (Abb. 2) liegt die Probe E 28903 im Feld für Typ I-Kerogene, während die anderen Wealden-Proben eher dem Typ II Kerogen zuzuordnen sind. Die restlichen Proben liegen alle im Bereich der Typ III Kerogene. Petrographische Untersuchungen stützen diese Ergebnisse, da das OM in den Tonsteinproben überwiegend aus Vitrit und Inertinit besteht. Vereinzelt werden sehr niedrig reflektierende Bituminite beobachtet.

Die Proben aus dem Zechsteinintervall von 1864 bis 2244 m (E 28912 bis E 28919) sind für die Analyse mittels Rock-Eval Pyrolyse ungeeignet. Somit ist keine Zuordnung des OM zu einem Kerogentyp möglich. Gemeinsam ist allen Proben jedoch ein relativ hoher Anteil an löslichem OM (S_1), der sich auch in hohen PI-Werten von 0,2 bis 0,5 widerspiegelt. Ob diese hohen PI-Werte auf eine Imprägnation hindeuten, oder aber die Abgabe von Kohlenwasserstoffen aus den oft sehr dichten Dolomit- und Anhydritgesteinen behindert ist, kann nicht geklärt werden.

Die Bewertung der oberkarbonischen Tonsteine mittels Rock-Eval Pyrolyse wirft große Probleme auf. Besonders die hohe Reife hat einen signifikanten Einfluß auf die Meßgrößen. Andererseits wird deutlich, daß die vorliegenden Proben Imprägnationen aufweisen. Dies wird später auch bei Betrachtung der Extraktgehalte und der n-Alkan-Verteilungen diskutiert.

Die HI-Werte der Proben zeigen einen bemerkenswerten Trend. Auffällig ist, wie in Abb. 3 schematisch dargestellt ist, daß Proben mit bimodalen oder sehr breiten S_2 -Peaks (Gruppen A+B) die relativ höchsten HI-Werte über 50 mg HC/g TOC aufweisen. Proben mit niedrigeren HI-Werten (Gruppe C) zeigen dagegen immer gut definierte S_2 -Peaks, die häufig noch durch eine Schulter bei niedrigeren Temperaturen gekennzeichnet sind. Insgesamt sind die S_2 -Peaks aufgrund der hohen Reife sehr niedrig und daher unter Vorbehalt zu betrachten (s. Tab. C1).

Die signifikanten Unterschiede sind auch im $T_{\max}$ -Wert dokumentiert, der für Proben mit gut definiertem S_2 -Peak (Gruppe C) deutlich höher liegt (492 bis 520°C) und mit den niedrigen HI-

Werten korreliert. Trotz Extraktion einiger Proben und anschließender erneuter Rock-Eval-Pyrolyse blieb die Konfiguration der S_2 -Peaks im Prinzip erhalten.

PETERS (1986) interpretiert diese bimodale Verteilung der S_2 -Peaks als Kontamination (Imprägnation) mit Öl, wobei der niedrigere S_2 -Peak wahrscheinlich die Schwerölanteile der Kontamination beinhaltet. Der S_2 -Peak, der zu höheren Temperaturen verschoben ist, dürfte dem Kerogen zugeordnet werden (PETERS 1986). Die an diesem zweiten S_2 -Peak bestimmten T_{max} -Werte können somit zur Reifeabschätzung herangezogen werden.

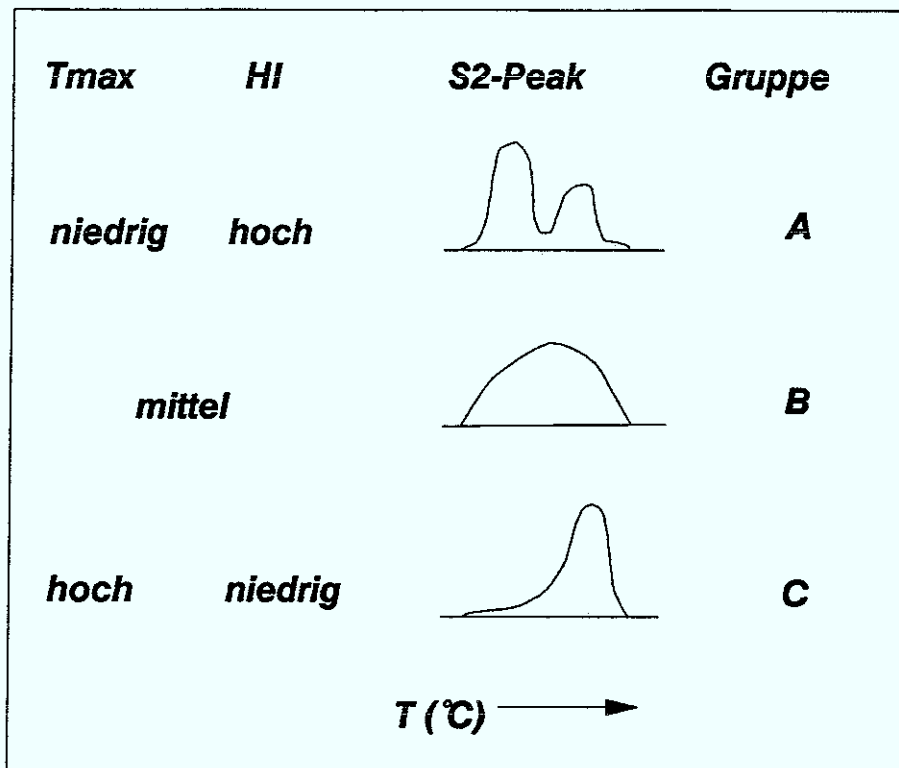


Abb.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Wasserstoffindicies (HI) und T_{max} von der Form des S_2 -Peaks in den oberkarbonischen Proben der Bohrung F.

Von Bedeutung ist ferner, daß die Proben der Gruppe B und C die höheren TOC-Gehalte aufweisen. Obwohl diese Proben ebenfalls imprägniert sind, dürfte sich aufgrund des höheren Anteils an Kerogen diese Imprägnation nicht so stark auswirken und somit nur als Schulter am S_2 -Peak sichtbar sein. Im Verlaufe der Diskussion wird noch deutlich, daß der Grad der Imprägnation für die Reifebewertung mittels der Aromatenreifeparameter von Bedeutung ist.

Im HI/T_{max} -Diagramm (Abb. 2) sind nur die Proben mit TOC-Werten über 0,5% dargestellt (punktierte Dreiecke). Aufgrund der hohen Reife ist eine Zuordnung zu einem Kerogentyp nicht mehr möglich.

- Bohrung N

Fünf ausgewählte Oberkarbonproben der Bohrung N zeigen keine auswertbaren Pyrogramme, obwohl die TOC-Gehalte über 1% liegen. Die sehr niedrigen S_2 -Werte, die sich in HI-Werten unter

5 mg HC/g TOC manifestieren, zeigen an, daß das Kohlenwasserstoffpotential in diesen Gesteinen bereits erschöpft ist. Ein $T_{\max}$ -Wert von 537°C für die Probe E 26715 konnte bestimmt werden.

3.3. Charakterisierung des löslichen organischen Materials

3.3.1 Extraktgehalt und Stoffgruppenzusammensetzung

Die Zusammensetzung des Extraktes wird in erster Linie von der Qualität des OM, der Reife und der Migration von Kohlenwasserstoffen bestimmt. Da eine direkte Aussage bezüglich der Reife des OM anhand der Extraktdata nicht vorgenommen werden kann, sollen diese Werte nur kurz diskutiert werden. Die folgenden Ausführungen haben dennoch grundlegende Bedeutung für die Bewertung und Anwendbarkeit der unterschiedlichen molekularen Reifeparameter in den vorliegenden Probensequenzen. Dabei spielen weniger die absoluten Konzentrationen der Gesamtextrakte eine Rolle, als vielmehr die beobachteten Trends.

Die detaillierte Auflistung der Daten ist der Tabelle C 2 zu entnehmen.

a) Extraktgehalte

- Bohrung A

Die Extraktgehalte liegen in den mesozoischen Gesteinen zwischen 73 und 543 ppm. Die Probe E 27543 weist den höchsten Extraktgehalt auf, was auf das höhere Kohlenwasserstoffgenese-potential dieser Probe zurückgeführt werden kann (s. Kap. 3.2). Die TOC-normierten Werte umfassen ebenfalls großen Bereich zwischen 25,9 und 174,7 mg/g TOC auf. Sehr hohe Werte sind hier sicher auf Imprägnationen (oder Kontaminationen) zurückzuführen. Auf diese Problematik wird noch bei der Diskussion der n-Alkan Verteilungen näher eingegangen.

Die oberkarbonischen Tonsteine sind durch Extraktgehalte von 107 bis 387 ppm ($\bar{x}$ 289 ppm) charakterisiert. Ein Sandstein weist einen Extraktgehalt von 190 ppm auf. Die Extraktgehalte der Kohlen erreichen 13750 bzw. 11827 ppm. Betrachtet man dagegen die TOC-normierten Extraktgehalte, dann lassen die Kohlen mit 23,6 bzw. 18 mg/g TOC geringfügig niedrigere Gehalte als die Tonsteine erkennen. Sehr wahrscheinlich konnte mittels der verwendeten Extraktionsmethode ein größerer Teil des löslichen OM nicht aus den Kohlen mobilisiert werden. Dies betrifft insbesondere die hochmolekularen Komponenten. Die beobachteten Extrakt-Werte liegen in jedem Fall deutlich unter den Maximalwerten von 50 bis 60 mg/g TOC, die bei der beobachteten Reife nach WELTE & YÜKLER (1981) und TISSOT & WELTE (1984) für Typ-III Kerogene zu erwarten wären. Dies könnte zudem für eine erfolgte Abgabe der Kohlenwasserstoffe aus diesen Gesteinen sprechen, was auch anhand der erniedrigten PI-Werte belegt werden kann (DURAND & TEICHMÜLLER 1983).

- Bohrung B

Die Extraktgehalte der oberkarbonischen Tonsteine und Kohlen der Bohrung B liegen zwischen 87 ppm für TOC-arme Gesteine und 11848 ppm für die Kohle E 26395. Die TOC-normierten Extraktgehalte liegen im Teufenbereich um 3500 bis 3580 m noch bei Werten bis zu 32 mg/g TOC und nehmen zu den tiefer versenkten Proben auf Gehalte unter 20 mg/g TOC ab.

- Bohrung F

In den Extraktgehalten der Proben der Bohrung F spiegelt sich die unterschiedliche Qualität und die unterschiedliche Reife des OM wider.

Die Extraktgehalte der Wealdenproben (E 28902 bis E 28904) schwanken zwischen 654 und 1237 ppm. Die übrigen mesozoischen Proben zeigen generell niedrigere Gehalte zwischen 119 und 664 ppm, wobei insbesondere die Proben E 28900 (Gildehauser Sandstein - 156 m) und E 28905 (Lias delta - 450 m) vergleichsweise erhöhte Werte aufweisen. Deutlicher werden diese Trends bei Betrachtung der TOC-normierten Extrakt-Gehalte. Während die Wealdenproben durch einheitliche TOC-normierte Werte zwischen 41,2 und 47,1 mg/g TOC gekennzeichnet sind, weisen die anderen mesozoischen Proben eine große Variabilität der Werte auf. Relativ hohe Gehalte zwischen 62,7 und 175 mg/g TOC in den Proben E 28900, E 28901 aus dem Gildehauser Sandstein, E 28905 aus dem Lias und E 28911 aus dem Buntsandstein indizieren Imprägnationen, die andeutungsweise auch in den Rock-Eval- Daten dokumentiert sind. Die anderen Cuttingproben zeichnen sich durch niedrigere Extraktausbeuten von 20,8 und 47,1 mg/g TOC aus.

Die Zechsteinproben zeigen Extraktgehalte von 84 bzw. 95 ppm in dolomitischen Proben, während die Extraktmengen mit 117 bis 143 ppm in Proben aus den anhydritischen Sequenzen signifikant höher liegen. Der gleiche Trend ist für die TOC-normierten Werte zu beobachten, wobei die dolomitischen Proben Gehalte zwischen 77,1 und 86,4 mg/g TOC aufweisen. Die anhydritischen Proben liefern TOC-normierte Werte zwischen 106,2 und 184,2 mg/g TOC. Im Vergleich zu den Extraktgehalten von bis zu 600 mg/g TOC, die von DI PRIMIO (1990) ebenfalls in karbonatischen Gesteinssequenzen der Po-Ebene mit einer Reife bis zu 0,9% R_o gefunden wurden, erscheinen die hier gefundenen Extraktgehalte, bei ähnlicher Reife und TOC-Gehalten, deutlich niedriger. Möglicherweise hat hier eine starke Abgabe der Kohlenwasserstoffe stattgefunden, was auch durch mit KW-haltigen Fluid-Einschlüssen und mit Festbitumina gefüllte Klüfte in Bereich der dolomitischen Gesteine des Hauptdolomits belegt ist.

In den Proben des oberkarbonischen Intervalls der Bohrung F ist deutlich die sehr hohe Reife abzulesen, andererseits dokumentiert sich auch hier das unterschiedliche Ausmaß einer möglichen Imprägnation. Abgesehen von der Probe E 28914 mit einem Extraktgehalt von 924 ppm sind Extrakt-Gehalte zwischen 23 und 136 ppm zu beobachten. Die TOC-normierten Gehalte schwanken zwischen 4,3 und 26,6 mg/g TOC. Auffällig ist, daß gerade die Proben, die einen ausgesprochen bimodalen oder breiten S_2 -Peak in der Rock-Eval Pyrolyse zeigen, die höchsten Extraktgehalte zwischen 9 und 26,6 mg/g TOC aufweisen. Proben mit einem unimodalem S_2 -Peak sind durch niedrigere Extraktgehalte zwischen 4,3 und 8,4 mg/g TOC gekennzeichnet.

- Bohrung N

Die Extrakt-Gehalte der fünf ausgewählten Proben liegen unter 20 ppm. Die TOC-normierten Extraktgehalte überschreiten 1 mg/g TOC nicht (Tabelle C2). Demzufolge konnten aufgrund der niedrigen Kohlenwasserstoffgehalte keine weiteren organisch-geochemische Analysen durchgeführt werden

b) Stoffgruppenzusammensetzung

Die prozentualen Anteile sowie die normierten Gehalte der einzelnen Stoffgruppen sind in Tabelle C2 dargestellt. Die als Rest bezeichnete Substanzgruppe besteht dabei aus in n-Hexan unlöslichen hochpolaren und hochmolekularen Komponenten (Asphaltene, Wachse, Harze). In den Abb. 4a - 4c sind die Gruppen der NSO- und Restkomponenten zusammengefaßt berücksichtigt worden.

- Bohrung A

Die Stoffgruppenverteilung der extrahierten Tonsteine und Kohlen der Bohrung A sind in Abb. 4a dargestellt. Insgesamt variiert, sehr wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Lithologien und der zunehmenden Reife, die Stoffgruppenzusammensetzung in den Cuttingproben besonders stark. Die oberkarbonischen Proben zeichnen sich dagegen durch eine einheitliche Verteilung der Stoffgruppen aus, abgesehen von der Kohleprobe E 26454. In Abb. 4a wird ferner deutlich, daß der prozentuale Anteil der GKW in den mesozoischen Cuttingproben deutlich höher liegt als in den oberkarbonischen Tonsteinen und Kohlen (Ausnahme: E 27532). Berechnet man z.B das Verhältnis von GKW zu AKW, so ergibt sich für die Cuttingproben ein Wert bis 9, während die Proben aus dem Oberkarbon sich durch niedrigere Werte um 0,85 auszeichnen. Diese ungewöhnlich hohen Verhältnisse von GKW zu AKW können nur mit Imprägnationen oder Kontaminationen erklärt werden, was später auch anhand der n-Alkanverteilungsmuster belegt werden kann. Die NSO-Gehalte schwanken entsprechend der AKW und GKW-Anteile.

- Bohrung B

Die Verteilung der Stoffgruppen der oberkarbonischen Tonsteine und Kohlen der Bohrung B variiert stärker als in der oberkarbonischen Probensequenz der Bohrung A (Abb. 4b). Die Dominanz der AKW über den GKW dokumentiert sich in einem GKW/AKW-Verhältnis unter eins, ausgenommen der Probe E 26398 die ein Verhältnis über 2 aufweist. Diese Probe zeichnet sich durch einen höheren Anteil an Sporiniten aus, was sich auch in den höheren Anteilen von Alkanen und Alkenen im Vergleich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen im Pyrolysat dieser Probe bemerkbar macht.

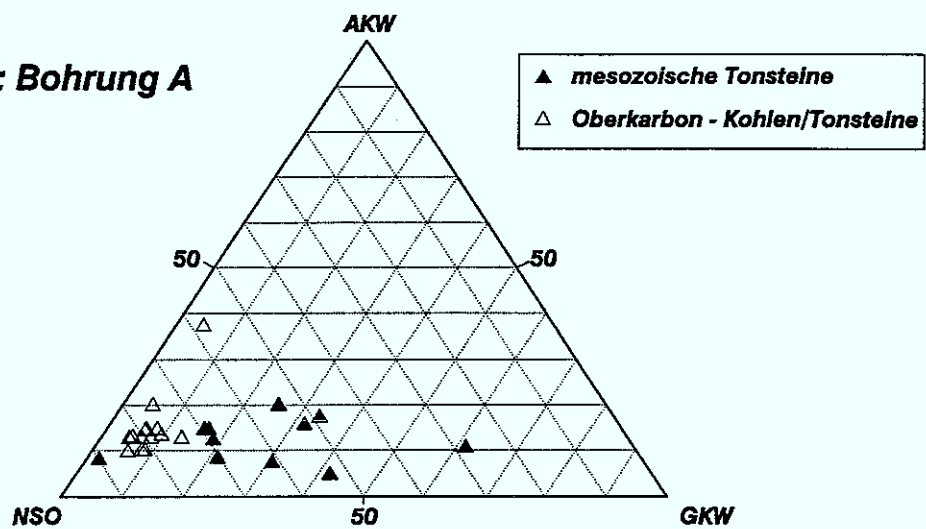
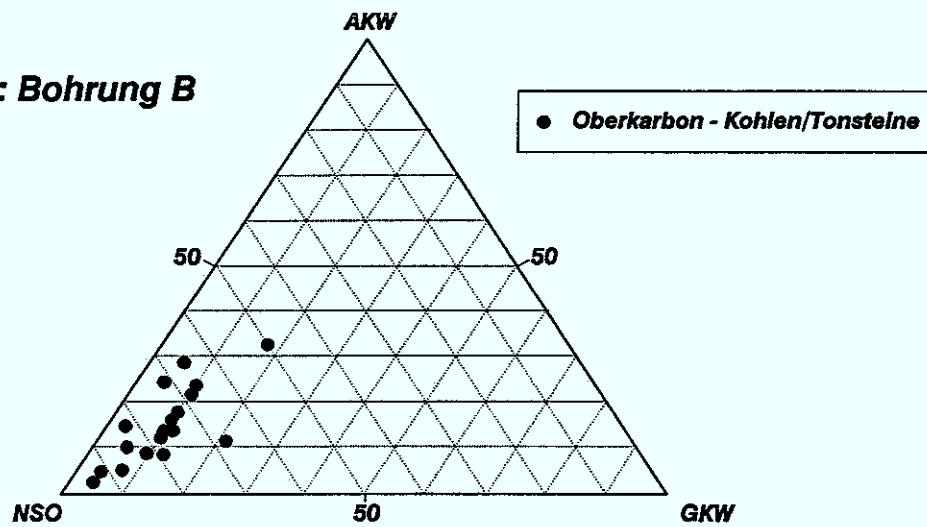
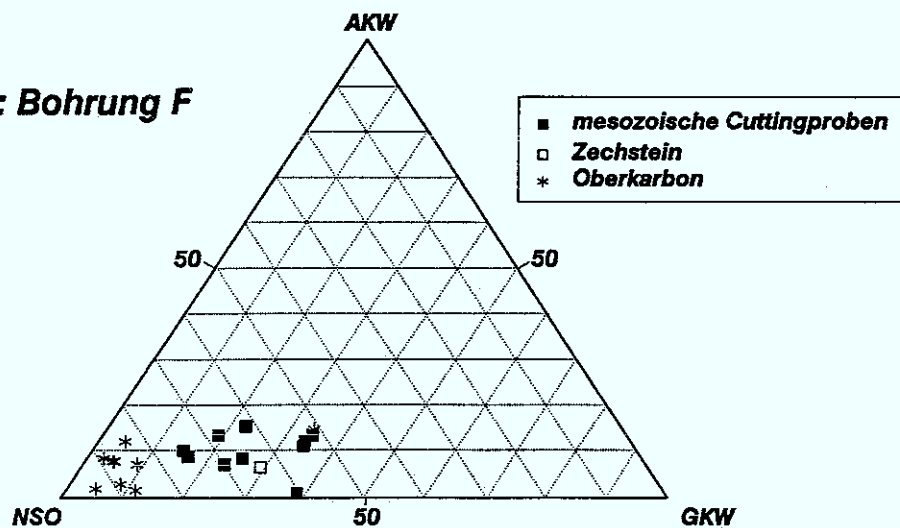
Abb.4a: Bohrung A**Abb.4b: Bohrung B****Abb.4c: Bohrung F**

Abb.4a - 4c: Stoffgruppenzusammensetzung in den Extrakten der Tonsteine und Kohlen der Bohrungen A, B und F.

In dieser Probensequenz ist die Dominanz der NSO- und Restgruppenverbindungen ebenfalls ausgeprägt. Eine Begründung für die Variabilität der Stoffgruppenzusammensetzung könnte in den stark schwankenden TOC-Gehalten zu sehen sein, da die Abgabe von Kohlenwasserstoffen sicher durch die Menge und die Verteilung des OM beeinflusst wird. Bemerkenswert ist zudem, daß keine signifikanten Unterschiede in der Stoffgruppenverteilungen zwischen Sandsteinproben sowie Tonsteinproben und Kohlen bestehen.

- Bohrung F

Die Zusammensetzung der Extrakte der Bohrung F sind in Abb. 4c dargestellt. Die Stoffgruppenverteilung wird in allen Proben von den NSO- und Restgruppenkomponenten dominiert. In den mesozoischen Tonsteinen ist, analog zur Bohrung A, eine leichte Dominanz der GKW gegenüber den AKW zu verzeichnen (GKW/AKW: 1,1 bis 2,8). Der Schwankungsbereich innerhalb der Probensequenz von 13,8 bis 33,3% für die GKW und 6,7 bis 15,9% für die AKW ist beträchtlich. Die Probe E 28911 stellt eine Ausnahme dar, da sie nur einen sehr niedrigen Anteil an AKW aufweist, der wie später diskutiert auf Biodegradation zurückzuführen ist.

Die Zechsteinproben zeigen sehr interessante Verteilungen. Sehr hohen GKW-Anteilen von bis zu 44,2% stehen niedrige AKW-Gehalte von maximal 5,8 bis 6,8% gegenüber. In den Proben ohne Angabe der AKW-Gehalte konnten zwar AKWs erfaßt und mittels GC gemessen werden, jedoch lagen die ausgewogenen Mengen unter 0,2 mg, so daß auf eine direkte Berechnung der prozentualen Anteile verzichtet wurde. Generell dominiert auch in diesen Proben die Gruppe der NSO- und Restsubstanzen in der Extraktzusammensetzung.

Alle Angaben der Stoffgruppenzusammensetzung für die oberkarbonischen Proben sind nur unter Vorbehalt zu betrachten, da bereits die Gesamtextraktmengen sehr niedrig waren. Allen Proben ist ein sehr hoher Anteil der NSO- und Restgruppen, der meist über 80% liegt, gemeinsam. Die hohe Reife dürfte sich in den hohen NSO-Anteilen dokumentieren. Die ausgewerteten Proben weisen aufgrund des hohen Fehlers bei der Berechnung größere Schwankungen zwischen 0,9 bis 11,9% AKW auf. Eine Abhängigkeit der GKW/AKW-Verhältnisse vom TOC-Gehalt ist in diesen Proben evident. Die Proben mit TOC-Werten über 1% sind durch eine Dominanz der AKW über den GKW charakterisiert, die sich in GKW/AKW-Verhältniswerten von 0,44 bis 0,57 dokumentieren. Proben mit niedrigeren TOC-Gehalten weisen dagegen den entgegengesetzten Trend auf und sind durch GKW/AKW-Verhältnisse von 1,2 bis 6 gekennzeichnet. Eine Reihe von Proben zeichnen sich durch prozentuale GKW-Gehalte (ohne Berücksichtigung der AKW bei der Berechnung - s. Tab. B2) über 10,7 % aus. Interessant erscheint, daß gerade Proben mit hohen GKW/AKW-Gehalten, bimodale S₂-Peaks in der Rock-Eval Pyrolyse aufweisen. Beide Beobachtungen deuten auf eine relativ stärkere Imprägnation dieser Proben hin.

3.3.2 Gehalt und Zusammensetzung der C₁₅₊-n-Alkane und Isoprenoide

Die Betrachtung der Verteilungsmuster der n-Alkane ermöglicht eine erste Aussage bezüglich der Herkunft und Reife des OM. Die Verteilungsmuster geben zudem Hinweise auf eine erfolgte Migration (Abgabe) oder Imprägnation der Proben von KW (LEYTHAEUSER et al. 1984). Im

folgenden werden ausgewählte n-Alkanspektren besonders im Hinblick auf mögliche Imprägnationen diskutiert. Die Gehalte der gesamten GKW sind der Tab. C3 zu entnehmen. Die ermittelten Parameter für die Gruppe der n-Alkane (CPI, ISO-Verhältniswerte) sowie die Gehalte an n-Alkanen von n-C₁₅H₃₂ bis n-C₂₆H₅₄ sind ebenfalls in Tab. C3 aufgeführt.

- Bohrung A

Die Verteilungsmuster der n-Alkane in den mesozoischen Cuttingproben zeichnen sich durch eine starke Dominanz kurzketziger n-Alkane aus. Dies wird auch in den ungewöhnlichen hohen LHCPI-Werten von 4,8 bis 31,5 deutlich, wobei die unreifen Proben im Teufenintervall zwischen 1908 und 1956 m insgesamt etwas niedrigere LHCPI-Werte aufweisen. Bemerkenswert sind ferner die hohen auf TOC-normierte Gehalte der n-Alkane bis n-C₂₆H₅₄ zwischen 1101 und 7159 µg/g TOC.

Als Beispiele dieser Probensequenz sollen die Proben E 27540 (Lias - 1956 m) und E 27536 (Buntsandstein - 3060 m) eingehender betrachtet werden. In der n-Alkanverteilung der Probe E 27540 (Abb. 5a) ist noch deutlich eine Bevorzugung der ungeradzahligen n-Alkane zwischen der C-Zahl 21 bis 33 zu erkennen. In der Probe E 27536 hat bereits eine Angleichung der Konzentrationen der ungeradzahligen und geradzahligen n-Alkane stattgefunden. Die CPI-Werte (CPI 1 bis CPI 5) der Probe E 27540 von bis zu 1,71 sprechen für unreifes OM des Typ-III Kerogens. Im Gegensatz dazu liegen die CPI-Werte in der Probe E 27536 um eins und indizieren eine erhöhte Reife des OM in den Extrakten.

Der LHCPI-Wert in der Probe E 27540 liegt bei 4,8. Für unreife Typ III Kerogene ist nach DURAND & OUDIN (1980) aber eine Dominanz der langkettigen n-Alkane zu erwarten (LHCPI <1). In Abb. 6 wurde daher das für diese Probe bei der vorliegenden Reife zu erwartende charakteristische Verteilungsmuster (schraffierte Balken) für Typ-III Kerogene abgebildet (DURAND & OUDIN 1980, TISSOT & WELTE 1984). Daraus wird ersichtlich, daß die hohen n-Alkangehalte zwischen n-C₁₅H₃₂ und n-C₂₀H₄₂ nicht mit der "normalen" Verteilung erklärt werden können. Eine Imprägnation bis n-C₂₀H₄₂ ist daher nicht auszuschließen und ist anhand der gepunkteten Balken dargestellt. Für die anderen Cuttingproben wurden unter Berücksichtigung der Reife gleichfalls Imprägnationen festgestellt, die alle unabhängig von der Reife zwischen 900 und 1200 µg/g TOC liegen.

Eine Imprägnation mit einem Kondensat (LEYTHAEUSER et al. 1981, SCHWARZKOPF 1988) oder aber eine Kontamination mit einem Dieselöl (Bohrspülungszusatz) können als mögliche Ursachen für diese Verteilungen angeführt werden.

Alle Reifebestimmungen, insbesondere an der aromatischen Fraktion, müssen unter diesem Aspekt betrachtet werden.

Die oberkarbonischen Tonsteine zeigen, der erhöhten Reife entsprechend, eine zu höheren n-Alkanen gleichmäßig abnehmende Verteilung, wie für die Probe E 26443 in Abb. 5c dargestellt ist. Die CPI-Werte liegen um eins (Tab. C3). Die Gehalte der n-Alkanfraktion zwischen n-C₁₅H₃₂ bis n-C₂₆H₅₄ liegen zwischen 219 bis 849 µg/g TOC. Die ISO1-Werte schwanken zwischen 0,24 und 0,42 während die ISO 2-Werte zwischen 0,17 bis 0,49 liegen. Pristan dominiert über Phytan, was anhand des ISO 3 von 1,71 belegt werden kann.

Abb. 5a - 5d: Verteilungen und normierte Gehalte der n-Alkane n-C15 H32 bis n-C36 H74 und der Isoprenoide Pristan und Phytan in ausgewählten Proben der Bohrung A.

Abb. 5b:

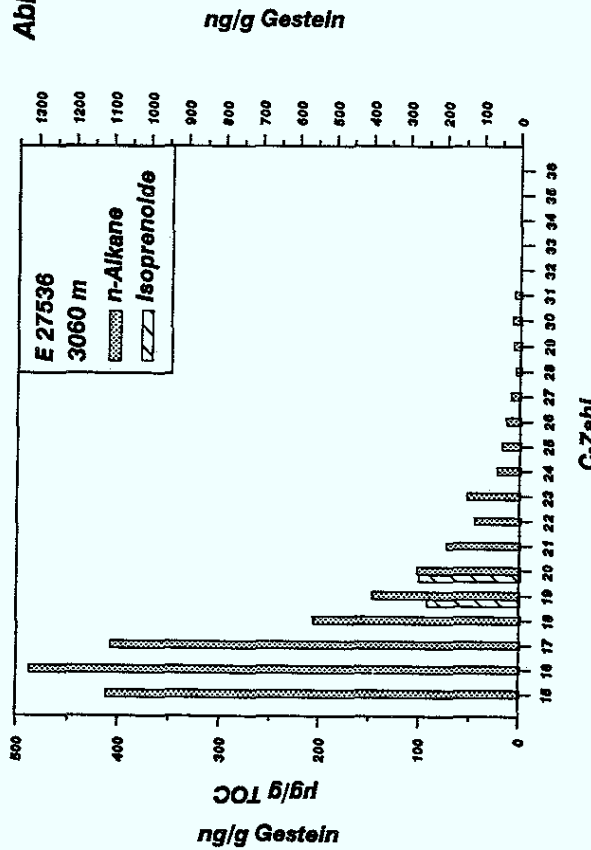


Abb. 5d:

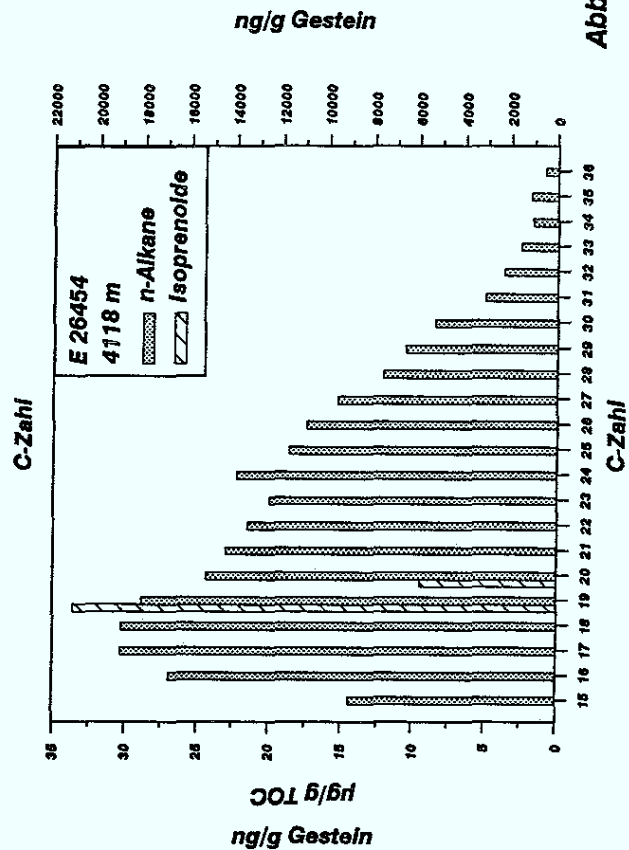


Abb. 5a:

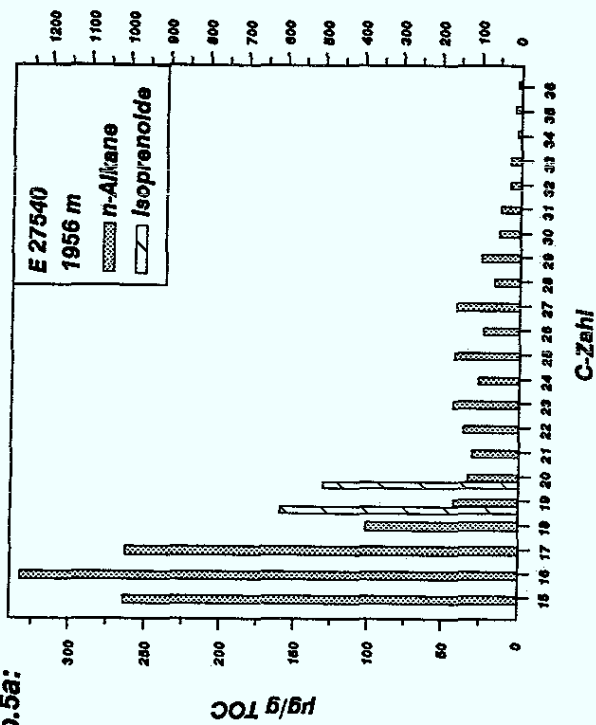
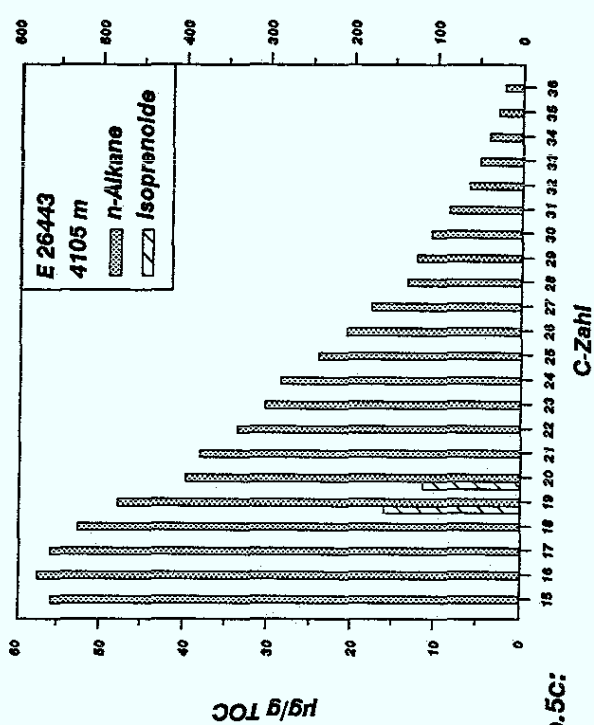


Abb. 5c:



Die LHCPI-Werte zwischen 2,5 und 4,1 entsprechen den für diese Reife zu erwartenden Werten (DURAND & OUDIN 1980). Ein Sandstein (E 26434) zeigt eine Bevorzugung kurzketziger n-Alkane, was in diesem Fall sicher für eine Imprägnation aus den benachbarten Tonsteinen spricht.

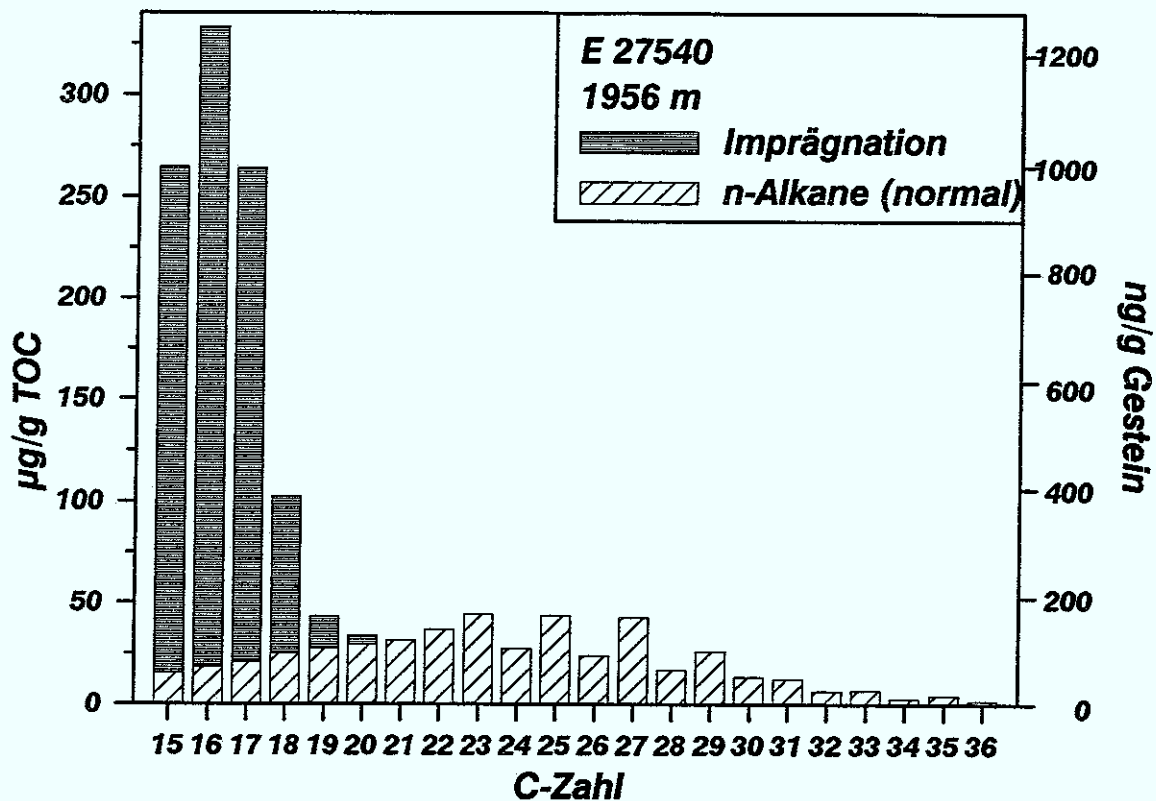


Abb.6: N-Alkanverteilung der Probe E 27540 (s. Abb. 5a). Die schraffierten Balken kennzeichnen die erwartete n-Alkan Verteilung für unreife Proben mit Typ-III Kero-genen. Die gepunkteten Balken kennzeichnen die mögliche Imprägnation. Diskussion siehe Text.

Die Kohlen E 26453 und E 26454 (Abb. 5d) weisen einen höheren Anteil an längerketigen n-Alkanen auf (LHCPI=1,32 bzw. 2,35). Pristan dominiert über n-C₁₇ (ISO 1 >1). Das Pristan/Phytan-Verhältnis liegt bei 3,23 bis 3,54. Diese Verteilungen sind typisch für reifere Kohlen und Tonsteine des Oberkarbons (LITKE et al. 1990).

- Bohrung B

Die n-Alkanspektren der oberkarbonischen Kohlen und Tonsteine sind denen der Bohrung A ähnlich (Abb. 5c und Abb. 5d). Die Gehalte der n-Alkane liegen zwischen 87 und 654 µg/g TOC. Die CPI-Werte, die LHCPI-Werte und ISO-Werte entsprechen der erhöhten Reife.

Eine Ausnahme stellt das Teufenintervall zwischen 3511 und 3518 m dar. Die aus diesem Intervall stammenden Proben erscheinen imprägniert, was an den vergleichsweise hohen TOC-normierten Gehalten von 1072 bis 1359 µg/g TOC für die n-Alkane abzulesen ist. Die starke Dominanz der kurz-

kettigen n-Alkane z.B in der Probe E 26380 (Abb. 7), die in einem LHCPI von bis zu 26 dokumentiert ist, stützt diese Vermutung. Eine Kontamination im obersten Teil des Oberkarbons (Top: 3500 m) mit einer Dieselölspülung oder Öl ist nicht auszuschließen. In dieser Bohrung wurde laut Aussage der Bohrfirma eine sog. "Ölpille" in etwa 1400 m gesetzt. Das Öl wurde aus der Bohrspülung nicht entfernt und könnte somit noch einen Einfluß auf die oberste Kernprobenstrecke haben.

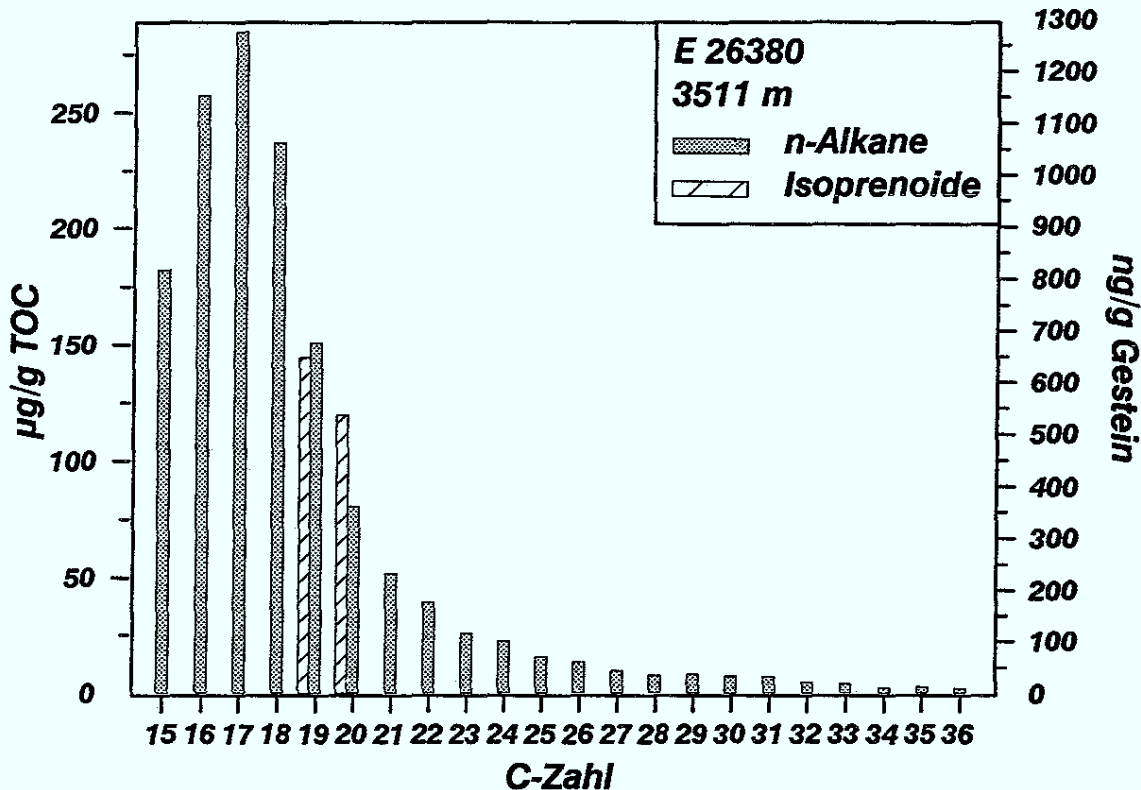


Abb.7: Verteilung und normierte Gehalte der n-Alkane von n-C15 H32 bis n-C36 H74 und der Isoprenoide Pristan und Phytan in der Tonsteinprobe E 26380 der Bohrung B.

- Bohrung F

Die Anteile der n-Alkane schwanken in den mesozoischen Cuttingproben beträchtlich. Während die Proben E 28900 und E 28901 sicher imprägniert sind (LHCPI >20) und TOC-normierte Gehalte zwischen 1504 und 2710 µg/g TOC zeigen, dokumentieren sich in den anderen Proben die verschiedenen Kerogentypen. Die Wealdenproben, die Typ I und Typ II-Kerogene beinhalten, zeichnen sich durch hohe n-Alkangehalte zwischen 1312 und 1866 µg/g TOC aus und sind durch n-Alkan-spektren gekennzeichnet die ein Maximum im Bereich zwischen n-C₂₁H₄₄ bis n-C₂₆H₅₄ zeigen (Abb. 8a). Im Gegensatz dazu sind die Proben E 28905 bis 28909, die Typ III-Kerogene enthalten, durch niedrigere mittlere Gehalte zwischen 513 und 1089 µg/g TOC charakterisiert. Die CPI-Werte liegen in diesen Proben überwiegend über eins. Zwar erscheinen die LHCPI-Werte relativ hoch (bis 6,42), aber direkte Hinweise auf Imprägnationen sind nicht gegeben.

In der Probe E 28911 deuten erhöhte ISO-Werte (größer 1) und ein niedriger Anteil der n-Alkane (3% der GKW-Fraktion) auf eine erfolgte Biodegradation hin. Grundsätzlich werden die n-Alkane eher bakteriell degradiert als die Isoprenoide und Cycloalkane, während die Naphthaline und Phenanthrene sowie die Gruppe der "Biomarker" eine geringere Anfälligkeit für diesen Prozeß aufwei-

sen (CONNAN 1984). Da noch höhere Anteile an Isoprenoiden vorliegen, muß für diese Probe von einer leichten Biodegradation ausgegangen werden, die in erster Linie die n-Alkane betrifft.

Die Unterschiede zwischen dolomitischen und anhydritischen Zechsteinproben werden auch in den Gehalten und Verteilungsmustern der n-Alkane sichtbar. Auffällig sind die ungewöhnlich hohen n-Alkan-Gehalte in den dolomitischen Proben von 7546 und 9627 µg/g TOC gegenüber den deutlich niedrigeren Gehalten in den anhydritischen Proben von 489 und 2005 µg/g TOC. Zudem liegen die LHCPI-Werte in den dolomitischen Proben wesentlich höher. Eine Imprägnation dieser Proben ist daher sehr wahrscheinlich. Eine Imprägnation der anhydritischen Probe scheint dagegen nicht vorzuliegen. Die niedrigen LHCPI-Werte (geringer Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen) zwischen 1,4 und 2,5 stützen diese Vermutung. Die CPI-Werte um eins in allen Proben sprechen für eine erhöhte Reife des extrahierten OM.

In den n-Alkanspektren der oberkarbonischen Proben ist die bereits bei der Diskussion der Rock-Eval Daten und der Extraktgehalte gemachte Einteilung dieser Probensequenz in stark imprägnierte Proben und geringfügig imprägnierte Proben gut nachzuvollziehen. Anhand der Beispieldiagramme der Tonsteinproben E 28948 (3217 m) und E 28950 (3226 m), deren n-Alkanverteilungen als Endglieder der verschiedenen n-Alkanspektren anzusehen sind, sollen diese Unterschiede nochmals kurz herausgestellt werden. Die TOC-normierten n-Alkangehalte liegen zwischen 23 µg/g TOC in der geringfügig imprägnierten Probe E 28948 und 137 µg/g TOC in der stark imprägnierten Probe E 28950. Bei Betrachtung der n-Alkanverteilung wird deutlich, daß die Probe E 28948 (Abb. 8b) eine ausgeprägte bimodale Verteilung aufweist, während in der Probe E 28950 (Abb. 8c) diese Bimodalität nur angedeutet ist und eine Dominanz der kurzkettigen n-Alkane auffällt. Der LHCPI von 6,61 steht im Gegensatz zu dem relativ niedrigen LHCPI von 2,04 in der Probe E 28948. Diese Unterschiede indizieren eine unterschiedlich stark ausgeprägte Imprägnation der Gesteine mit einem Kondensat.

Bei dieser Interpretation wird davon ausgegangen, daß keine Kontamination mit Dieselöl vorliegt (Laut zuverlässiger Aussage der Bohrfirma wurde beim Bohren kein Dieselöl verwendet).

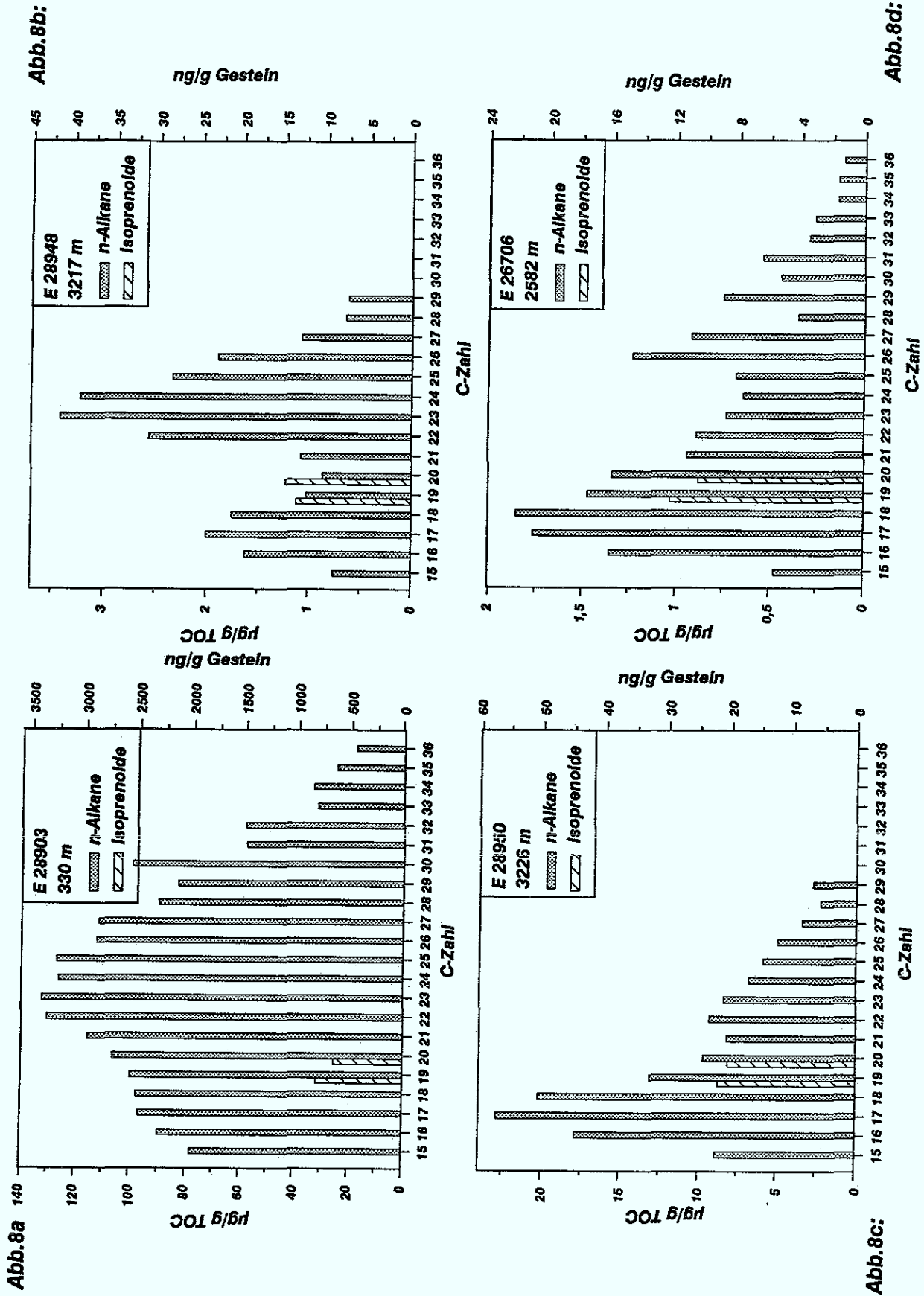
- Bohrung N

Die TOC-normierten n-Alkangehalte sind ausgesprochen niedrig (unter 13 µg/g TOC) und deuten somit auf den sehr hohen Reifegrad des OM in den Gesteinen. Die n-Alkanverteilungen sind sehr unregelmäßig (Abb. 8d), was sich auch in den stark variierenden CPI-Werten widerspiegelt. Insgesamt nehmen die Anteile der länger-kettigen n-Alkane mit der Reife ab.

3.3.3 Gehalt und Zusammensetzung der C₁₁+ aromatischen Kohlenwasserstoffe

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe spielen im Hinblick auf die Reifeermittlung eine wichtige Rolle, da für diese Fraktion einige molekulare Reifeparameter entwickelt wurden (RADKE 1987, Kohlenwasserstoffe können den Tabellen C4 und C5 entnommen werden. 1988; ALEXANDER et al. 1984, 1985). Aus dieser Gruppe werden daher nur jene Komponenten berücksichtigt, die zur

Abb. 8a - 8d: Verteilungen und normierte Gehalte der n-Alkane von n-C15 H32 bis n-C36 H74 und der Isoprenoide Pristan und Phytan in ausgewählten Proben der Bohrung F.



Reifeermittlung herangezogen werden. Insbesondere die Verteilungen der Alkylhomologe des Naphthalins und des Phenanthrens werden näher erläutert. Zusätzlich wird die Verteilung der Methylthiophene (MDBT) beschrieben. Alle Daten für die Alkyl-naphthaline wurden mittels interner Standards abdampfkorrigiert, wobei dies besonders Auswirkungen auf die quantifizierten Mengen der Alkyl-naphthaline hat und weniger die relativen Verhältnisse zueinander betrifft.

- Bohrung A

Als Beispiel der Aromatenverteilung in den Cuttingproben aus dem flacheren Teufelniveau ist in Abb. 9a das Aromatenspektrum der Probe E 27540 dargestellt. Die Aromatenhäufigkeit nimmt kontinuierlich mit zunehmender C-Zahl ab. Die TOC-normierten Mengen der Einzelkomponenten der Gruppe der Alkyl-naphthaline schwanken zwischen 18 und ca. 100 $\mu\text{g/g TOC}$ (2,6-DMP). Die Gehalte der Alkylphenanthrene liegen unter 22 $\mu\text{g/g TOC}$, abgesehen vom hohen Phenanthrengehalt von ca. 60 $\mu\text{g/g TOC}$, der sicher reifebedingt ist. Die Gehalte der DMP und insbesondere der Gehalt des 1,3-DMP werden aufgrund koeluerender DMBT überschätzt.

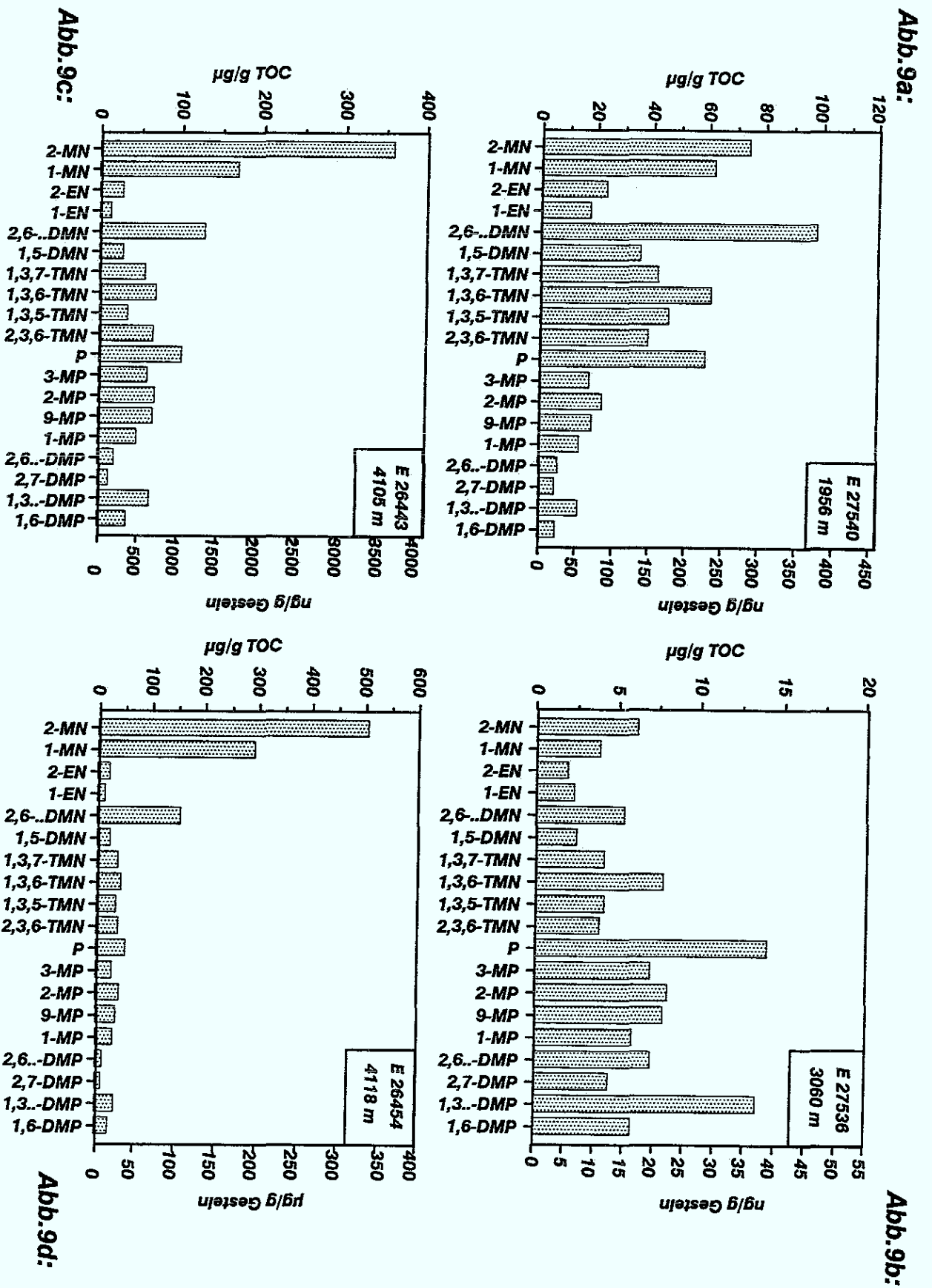
Die Cuttingproben aus dem tieferen Teufenintervall fallen aus dem allgemeinen Bild heraus. Signifikant ist die Dominanz der Methylphenanthrene im Verteilungsmuster. Das Phenanthren zeigt die höchste Konzentration, wie am Beispiel der Probe E 27536 in Abb. 9b gezeigt wird. Die TOC-normierten Gehalte des Phenanthrens und der Alkylphenanthrene entsprechen denen im flacheren Teufelniveau. Besonders die Gruppe der Alkyl-naphthaline weist jedoch im Vergleich zu den Proben aus den flacheren Teufen sehr niedrige Gehalte auf. Da die Imprägnation in der n-Alkanfraktion in etwa für beide Teufenintervalle gleich ist, können diese unterschiedlichen Verteilungsmuster nicht generell durch eine einheitliche Imprägnation erklärt werden. Ein Einfluß der Imprägnationen auf die Aromatenfraktion scheint somit nur untergeordnet von Bedeutung zu sein. Daher ist wahrscheinlich davon auszugehen, daß auch die relativen Anteile der Einzelkomponenten unverändert vorliegen.

Welche Effekte letztlich diese Verteilungsmuster bestimmen, ist nicht zu klären. Die Proben aus dem tieferen Teufenintervall stammen aus dem Muschelkalk (karbonatisch) und Buntsandstein (tw. siltig-sandig), so daß die unterschiedlichen Lithologien eine Rolle spielen könnten. In diesem Fall ist möglicherweise aufgrund der höheren Porositäten dieser Gesteine mit einem diffusiven Verlust der niedrigsiedenden Naphthaline zu rechnen. In einigen Proben aus diesem Teufenintervall erscheint der Anthrazen-Gehalt relativ hoch. WEISS (1985) weist darauf hin, daß erhöhte Anthrazen-Gehalte in Proben auftreten, die nachträglich nach der Probennahme aufgeheizt wurden. Niedrige Alkyl-naphthalinergehalte wären damit zu begründen; die hohen Gehalte kurzkettiger n-Alkane stehen jedoch im Widerspruch zu diesen Beobachtungen.

Die Konzentrationen des DBT und der MDBT erscheinen relativ höher als in den reiferen Oberkarbonproben. Hervorzuheben ist in diesem Fall der deutlich höhere Gehalt des 1-MDBT (Abb. 10).

Die oberkarbonischen Tonsteinproben und Kohlen zeichnen sich durch eine ausgeprägte Bevorzugung der Methyl-naphthaline aus, wobei das 2-MN über das 1-MN dominiert (Abb. 9c und Abb. 9d). Deutliche Unterschiede in den Verteilungsmustern der Tonsteine und Kohlen sind nicht zu beobachten. Die TOC-normierten Gehalte der MN liegen in den Tonsteinen jedoch zwischen 440

Abb. 9a - 9d: Verteilung und normierte Gehalte der ausgewerteten aromatischen Kohlenwasserstoffe in ausgewählten Tonsteinen und Kohlen der Bohrung A.



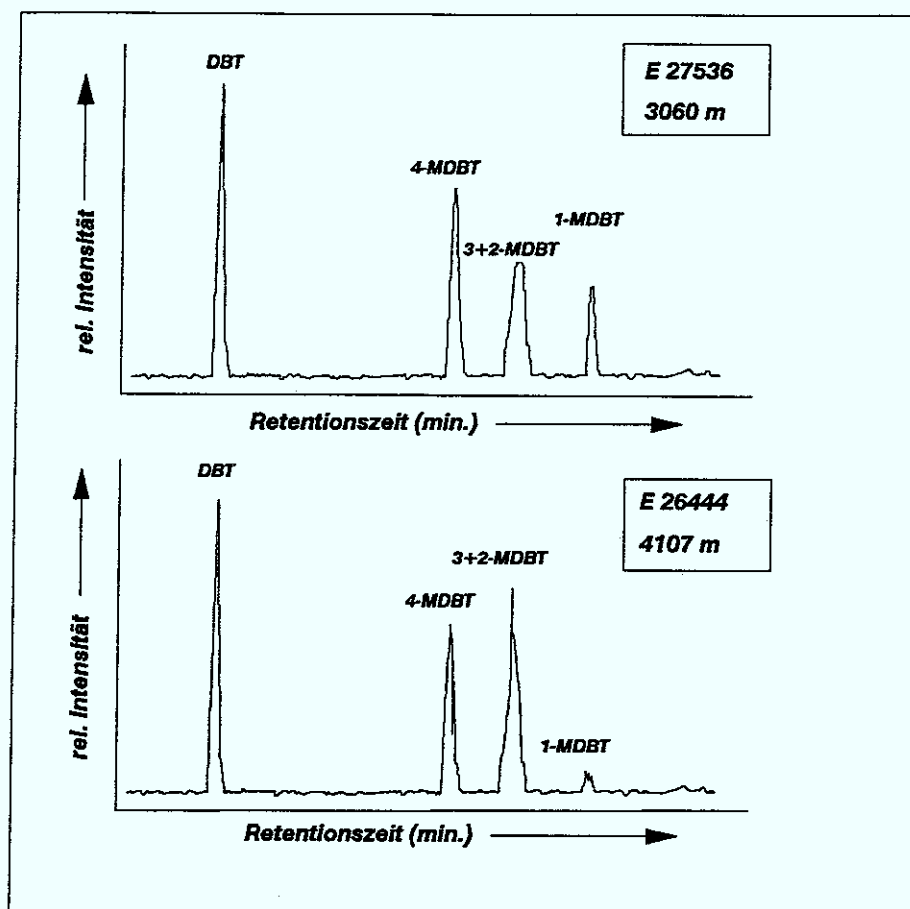


Abb.10: Vergleich der FPD-Gaschromatogramme der unreifen Tonsteinprobe E 27538 und der reifen Tonsteinprobe E 26444 der Bohrung A.

und 536,5 $\mu\text{g/g}$ TOC und steigen in den Kohlen auf Gehalte von 767 bis 801 $\mu\text{g/g}$ TOC an. Die anderen Einzelkomponenten überschreiten 100 $\mu\text{g/g}$ TOC nicht, ausgenommen das 2,6-.. DMN.

Die Konzentrationen des DBT und der MDBT sind insgesamt deutlich niedriger als in den Cuttingproben. Die auswertbaren Chromatogramme weisen ausnahmslos eine Dominanz des DBT und 4-MDBT auf, wohingegen insbesondere das 1-MDBT reifebedingt stark abgereichert ist (Abb. 10b - E26444). Bedeutende Unterschiede zwischen Kohlen und Tonsteinen sind nicht erkennbar.

- Bohrung B

Für die oberkarbonischen Tonsteine und Kohlen sind die Verteilungsmuster denen des oberkarbonischen Probenintervalls der Bohrung A ähnlich. Die Methylnaphthaline zeigen mit Abstand die höchsten Konzentrationen. Bemerkenswert sind die sehr hohen TOC-normierten Gehalte der Aromaten in den Proben E 26397 bis E 26399. Diese kohligen Proben zeichnen sich durch höhere Anteile des Macerals Sporinit aus. Auffällig ist ferner der niedrigere TOC-normierte Gehalt der Aromaten in den Kohlen gegenüber den Tonsteinen.

- Bohrung F

Die Aromatenverteilung der mesozoischen Cuttingproben auf der einen Seite und der Zechstein- und Oberkarbonproben auf der anderen Seite, unterscheiden sich beträchtlich.

Generell sind in den Cuttingproben ähnliche Verteilungsmuster zu beobachten. Bedeutende Unterschiede zwischen den Proben aus dem Wealden (Typ I/II-Kerogene) und den anderen Tonsteinproben (Typ-III Kerogene) sind nicht festzustellen. Die Methylnaphthaline bestimmen das Spektrum und zeigen die höchsten Konzentrationen. Abnehmende Gehalte der Einzelkomponenten sind für die Alkylphenanthrene zu beobachten (Abb. 11a). Das Phenanthren selbst tritt in dieser Gruppe als Hauptpeak auf. In der Gruppe der TMN tritt im Bereich des 1,3,5- und 2,3,6-TMN eine koelutierende Peakgruppe auf, welche die Gehalte dieser TMN deutlich erhöht, was zu ungewöhnlich hohen TNR-Werten führt (Tab. C4).

Die TOC-normierten Aromatengehalte der Proben aus dem Wealden liegen insgesamt etwas niedriger (Tab. C4). In der Gruppe der MDBT stellt das 4-MDBT den höchsten Peak; daß 1-MDBT kommt ebenfalls in größeren Mengen vor, was als Hinweis für die niedrige Reife dieser Proben gewertet werden muß (vgl. Abb. 10a).

Die Zechsteinproben zeichnen sich durch einen hohen Anteil an aromatischen Schwefelverbindungen aus, insbesondere den MDBT und den DMBT. Da diese Komponenten nicht abgetrennt wurden, unterlagern sie die DMP, deren Anteil somit deutlich überschätzt wird und demzufolge werden sie in Abb. 11b nicht berücksichtigt. Die dominierende aromatische Substanz ist das 2,6-DMN (Abb. 11b). Ferner ist in diesen Proben ein hoher Gehalt an TMN zu beobachten. Unterschiede zwischen den dolomitischen und den anhydritischen Proben sind weder in der Verteilung der aromatischen Kohlenwasserstoffe noch in den TOC-normierten Aromatengehalte zu beobachten.

Im oberkarbonischen Teufenintervall ergeben sich Unterschiede zwischen den imprägnierten und weniger stark imprägnierten Proben.

Als Beispiel für die imprägnierten Proben aus dem oberkarbonischen Teufenintervall wurde die Probe E 28950 ausgewählt, deren Aromatenspektrum in Abb. 11c dargestellt ist. Diese Probe enthält einen hohen Anteil an Alkyl-naphthalinen, während der Gehalt der Phenanthrene vergleichsweise niedrig ist. Insofern sind auch Parallelen mit den entsprechenden n-Alkanspektren zu erkennen, in denen die kurzkettigen n-Alkane gegenüber den langkettigen n-Alkanen überwiegen. Daraus kann möglicherweise gefolgert werden, daß die Alkyl-naphthaline im Zuge der Migration (Imprägnation) in diesen Proben ebenfalls angereichert wurden, während die höhersiedenden Alkylphenanthrene nicht oder nur untergeordnet von der Imprägnation betroffen sind.

In den gering imprägnierten Proben, für die als Beispiel in Abb. 11d das Aromatenverteilungsmuster der Probe E 28948 abgebildet ist, sind die Alkyl-naphthaline zum Teil nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden, während die Alkylphenanthrene das Aromatenspektrum dominieren. Aus diesen Beobachtungen ist möglicherweise zu schließen, daß die niedrigsiedenden Alkyl-naphthaline im Zuge der Migration ausgewandert sind, während die Alkylphenanthrene in den Gesteinen verblieben.

Abb. 11a:

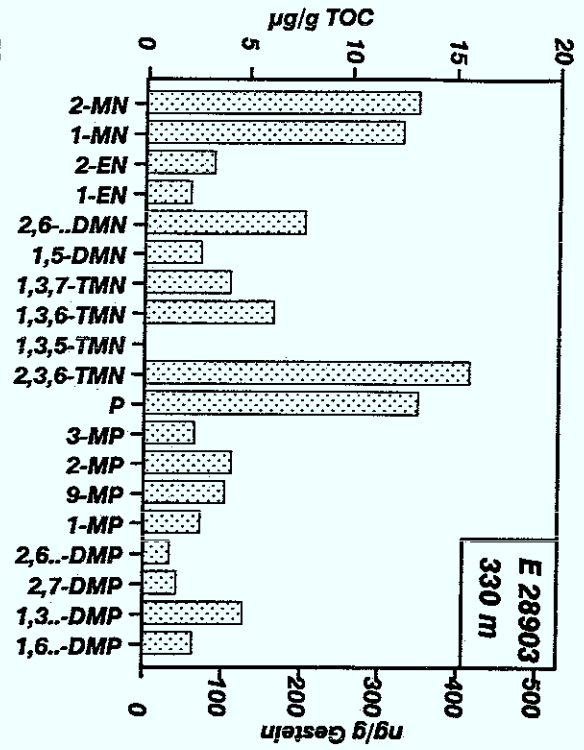


Abb. 11b:

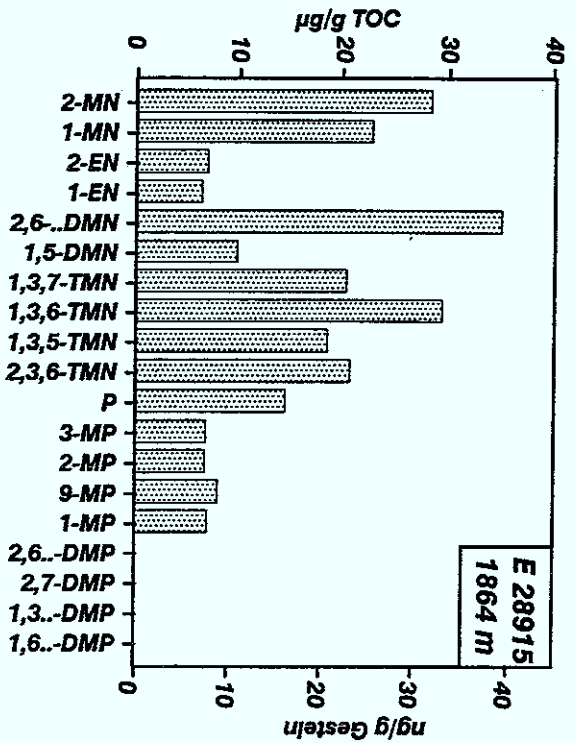


Abb. 11c:

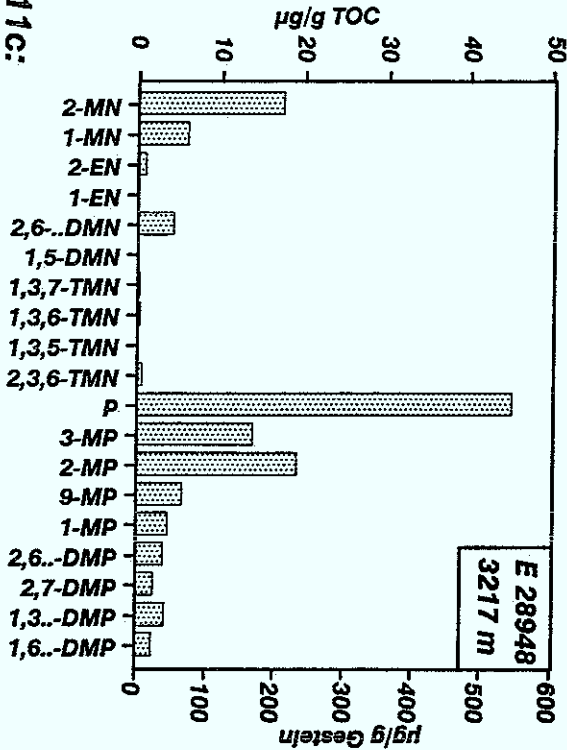
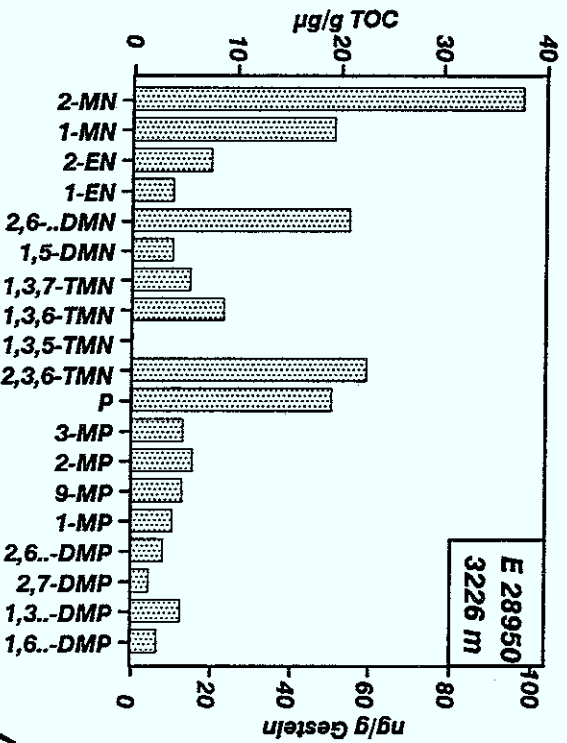


Abb. 11d:



Kohlenwasserstoffe in ausgewählten Tonsteinen und Kohlen der Bohrung F.

Abb. 11a - 11d: Verteilung und normierte Gehalte der ausgewerteten aromatischen

ben. Eine Übereinstimmung mit den n-Alkanverteilungen scheint auch hier gegeben, da dort die niedrigsiedenden n-Alkane ebenfalls stärker verarmt sind.

Zwischen diesen beiden Proben, die als Endglieder zu verstehen sind, gibt es nahezu alle Übergänge.

3.3.4 Verteilung ausgewählter biologischer Markierer

Biologische Markierer oder Chemofossilien (Abk.: Biomarker) sind besonders für Korrelationszwecke zwischen Muttergesteinen und Ölen sowie zur Charakterisierung des OM und dessen Ablagerungsbedingungen geeignet (SEIFERT & MOLDOWAN 1978, 1981 und 1986, PHILP & LEWIS 1987, MACKENZIE & MCKENZIE 1983, VOLKMAN 1988). Systematische Änderungen der Verteilungsmuster einiger bestimmter Verbindungen lassen sich in Verhältniswerten ausdrücken, die zur Reifebestimmung herangezogen werden können (z.B. MACKENZIE 1984). Die einzelnen Verhältniswerte sind in der Tab. C6 dargestellt. Da die Reifebestimmung im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse ist, werden ausschließlich die diesbezüglich relevanten Biomarker diskutiert. Diese sind insbesondere den tetrazyklischen Steroiden (Sterane) und den pentazyklischen Triterpenoiden (Hopane) aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffen und den C-Ring mono- und ABC-Ring triaromatischen Steroiden aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Einzelne Beispielkomponenten sind in Abb. 12 dargestellt.

- Bohrung A und Bohrung B

a) Hopane (m/z 191)

In den Tonsteinen der weniger tief versenkten Cuttingproben der Bohrung A tritt das $17\alpha(\text{H})$ -Hopan (E) als dominierender Peak hervor, wie aus Abb. 13a für die Probe E 27531 hervorgeht. Moretan (F) ist in größeren Mengen vorhanden. Die 22R-Isomere der Homohopan- und Homomoretanreihe weisen immer etwas höhere Konzentrationen als die 22S-Isomere auf, was zu einem niedrigen Hopanisomersierungsverhältniss $[22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})]$ von 0,43 bis 0,46 führt. Das $17\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan (B) dominiert deutlich über dem $18\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan (A). In den Tonsteinen der tiefer versenkten Cuttingproben sowie in den oberkarbonischen Tonsteinproben der Bohrungen A und B sind in den Verteilungsmustern der Hopane kaum Unterschiede auszumachen. In Abb. 13b ist das Massenfragmentogramm der Probe E 26441 als Beispiel für diese Proben dargestellt. Das Spektrum wird von den beiden Peaks des $17\alpha(\text{H})$ -Norhopan (C) und $17\alpha(\text{H})$ -Hopan (E) bestimmt. In diesen Proben tritt das Moretan (F) stark zurück. Das Verhältnis von $17\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan zu $18\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan variiert von Probe zu Probe. Besonders die Kohle (Abb. 13c) zeigt hier niedrigere Verhältniswerte zwischen 0,24 und 0,26 für die Bohrung A und 0,11 bis 0,13 in der Bohrung B (Tab. C6). Die 22S-Isomere der Homohopan- und Homomoretanreihe weisen in dieser Sequenz immer höhere Konzentrationen als die 22R-Isomere auf. Eine Ausnahme stellt die Probe E 27538 aus der Bohrung A dar, die aus dem Bereich des Zechsteins stammt und abweichenden Werte

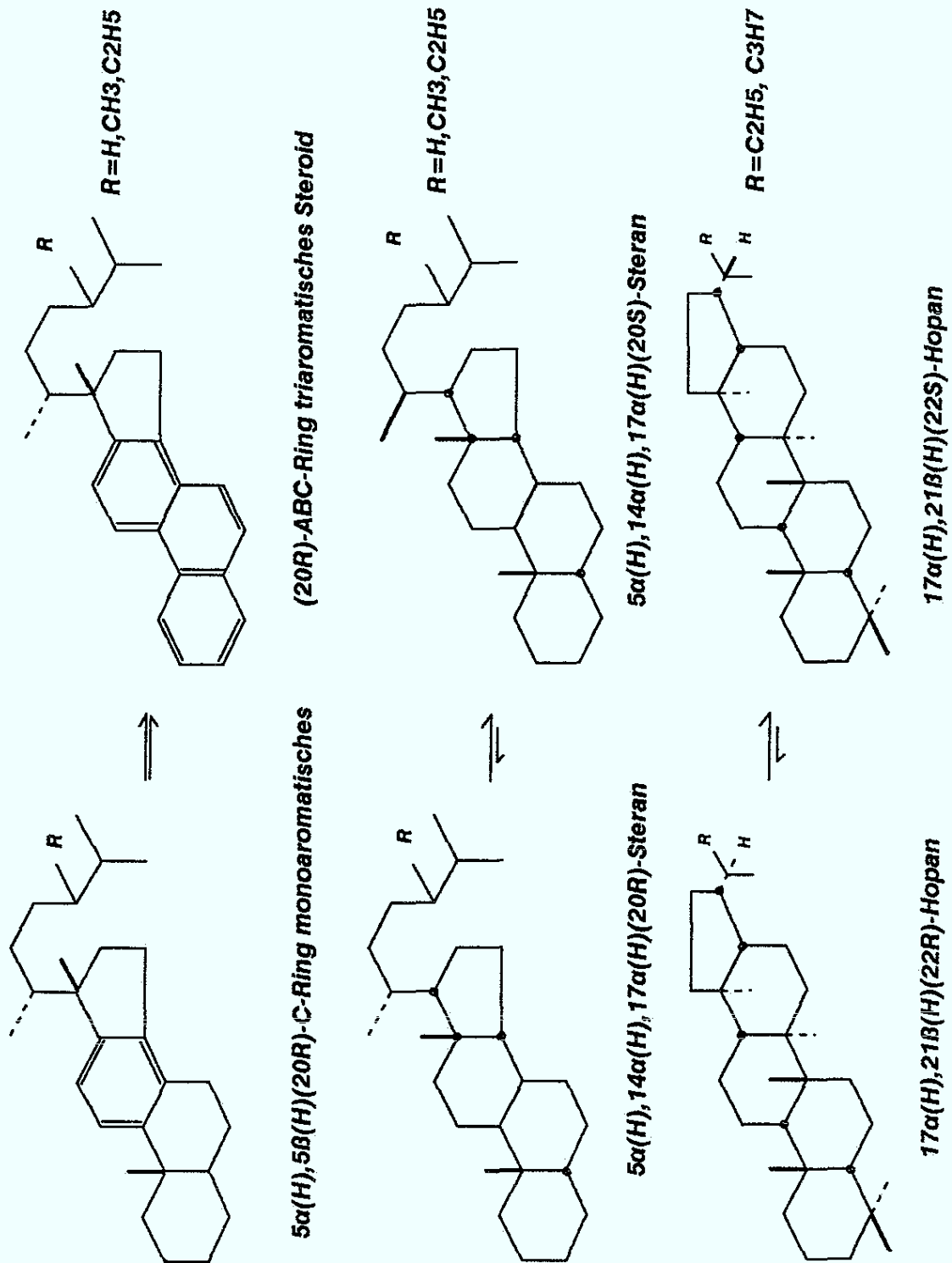
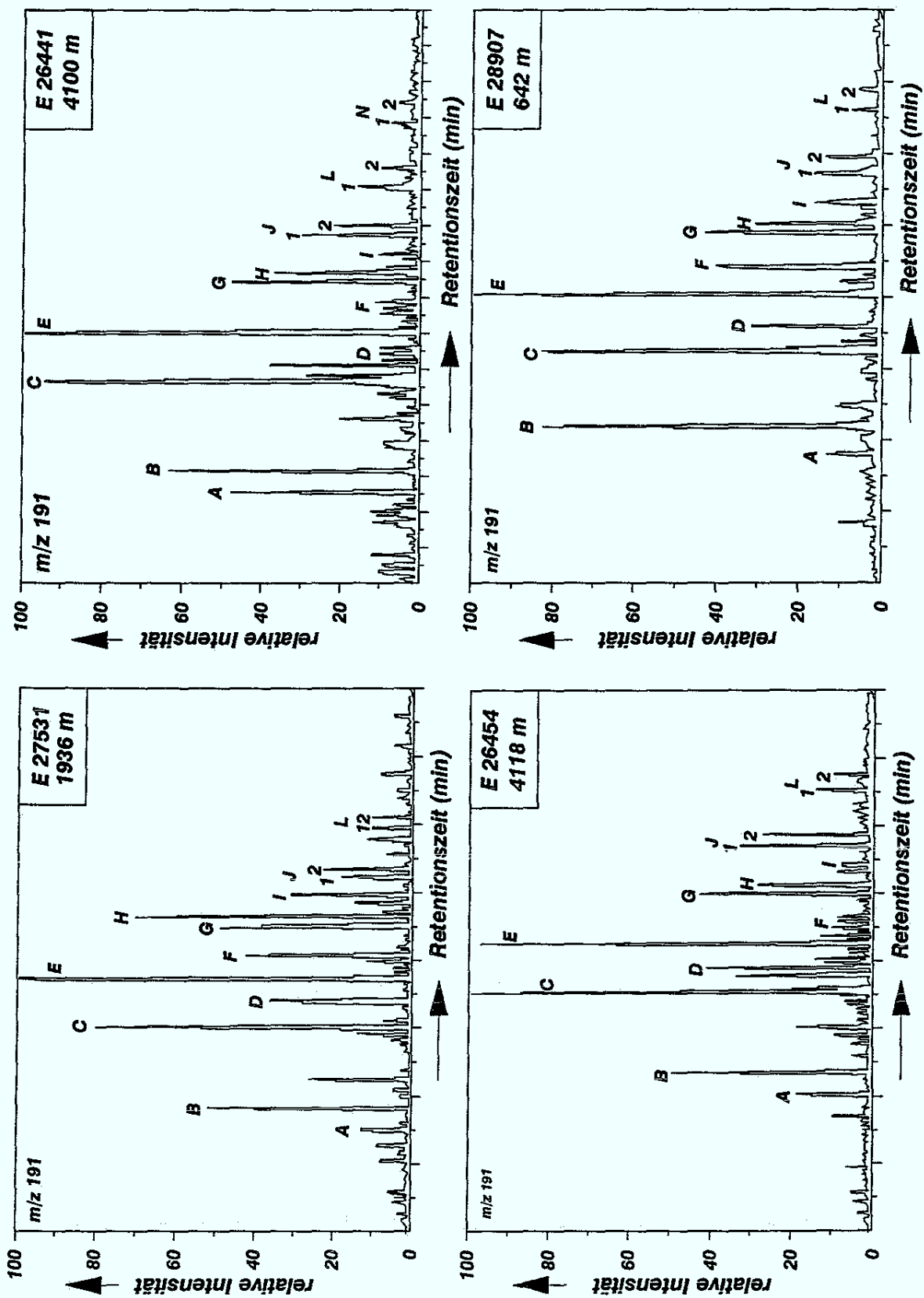


Abb.12: Strukturformeln der Hopane, Sterane und aromatischen Steroide, die bei der Berechnung der Biomarker-Reifeparameter berücksichtigt werden (umgezeichnet nach MACKENZIE 1984).

Abb.13: Relative Verteilung der C-27 bis C-29-Hopane in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe (m/z 191) in ausgewählten Proben der Bohrungen A und F.



aufweist. Das Hopan/Moretanverhältnis von 0,67 liegt niedriger als bei den Proben in flacheren Teufelniveaus. Der Hopanisomerisierungswert zeigt dagegen einen erwarteten Wert von 0,56 an. Bemerkenswert ist zudem der sehr niedrige $17\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan (B) zu $18\alpha(\text{H})$ -Trisnorhopan-Verhältnis von 0,09. Die Variation dieser Werte für das Ts/Ts+Tm-Verhältnis gelten als Indiz für unterschiedliche Fazien. TEN HAVEN et al. (1985) und RULLKÖTTER & MARZI (1988) weisen ebenfalls auf Faziesabhängigkeiten dieses Parameters hin.

b) Sterane (m/z 217 und 218)

Die Verteilung der Sterane weist eine größere Variabilität auf. In den Tonsteinen der flacheren Cuttingproben der Bohrung A sind das $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Cholestan (20R) (Peak j) und das 24-ethyl- $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Cholestan (20R) (Peak t) im Massenfragmentogramm m/z 217 die dominierenden Peaks. Die anderen Komponenten treten im Verhältnis deutlich zurück. In den tieferen mesozoischen Tonsteinen tritt das 24-Ethyl- $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Cholestan (20R) zurück und die Verteilungsmuster werden durch das 24-Ethyl- $13\beta(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Diacholestan (20S) und $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Cholestan (20R) dominiert. Insgesamt nehmen die Anteile der anderen Komponenten relativ zu den Hauptkomponenten zu. Die Probe E 27538 weicht auch im Verteilungsmuster der Sterane von den anderen Proben ab. Abgesehen von den dominierenden Peaks j,p,q,r,s und t treten die anderen Peaks kaum in Erscheinung.

In den oberkarbonischen Tonsteinen der Bohrung A und B verschieben sich die Relativanteile der einzelnen Steranisomeren zu den "rearranged" C_{27} -Steranen, die durch die Peakgruppe von a bis f in den Massenfragmentogrammen (m/z 217) gekennzeichnet sind. Das $13\beta(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Diacholestan (20S) (Peak a) und $13\beta(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -Diacholestan (20R) (Peak B) bilden die höchsten Peaks, wie aus Abb. 14b hervorgeht.

Die Kohlen zeigen im Vergleich zu den oberkarbonischen Tonsteinen völlig veränderte Verteilungsmuster der Steranhomologe. Die C_{27} -Sterane (a bis f) sind nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Dominant ist das $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ (20R)-Cholestan (Peak j). Allen Kohlen ist eine Substanz gemeinsam, die in Abb. 14c mit einem X gekennzeichnet ist und die in der Kohleprobe E 26395 die Hauptkomponente bildet. Aus diesen Beobachtungen kann möglicherweise geschlossen werden, daß das OM in den Kohlen und Tonsteinen unterschiedliche Zusammensetzung aufweist. Gegebenenfalls sind solche Unterschiede aber auch in Mineral-Matrix-Effekten begründet (STRACHAN et al. 1988).

Der sehr niedrige Steranisomerisierungswert für die Probe E 26394 von 0,26 wird möglicherweise durch die Überlagerung vom 14-ethyl- $14\alpha(\text{H})$, $17\alpha(\text{H})$ -cholestan (20R) durch eine andere Komponente verursacht. Metastabilen Messungen an zwei Kohlen ergaben allerdings keine Hinweise auf mögliche Überlagerungen.

Die prozentualen Anteile der C_{27} -, C_{28} -, C_{29} - $14\beta(\text{H})$, $17\beta(\text{H})$ -Sterane ermöglichen Aussagen zur Herkunft des OM (HUANG & MEINSCHEN 1979). Ein hoher Anteil an C_{29} -Isomeren wird als Indikator für terrestrisches OM angesehen. VOLKMAN (1986, 1988) konnte aber zeigen, daß die Dominanz von C_{29} -Sterol in rezenten Sedimenten nicht notwendigerweise mit der terrestrischen Herkunft des OM korrespondieren. Weiterhin hat PALACAS (1984) einen signifikanten Anteil an

Abb. 14a:

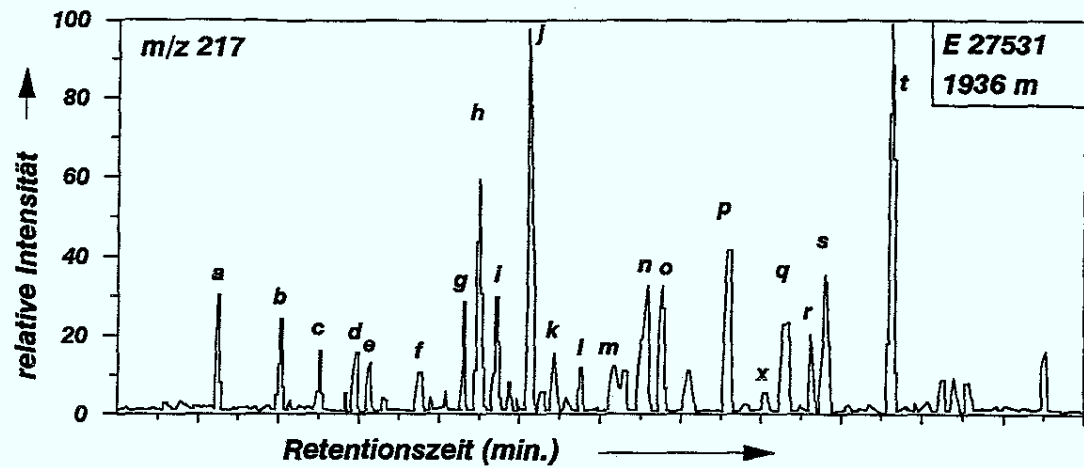


Abb. 14b:

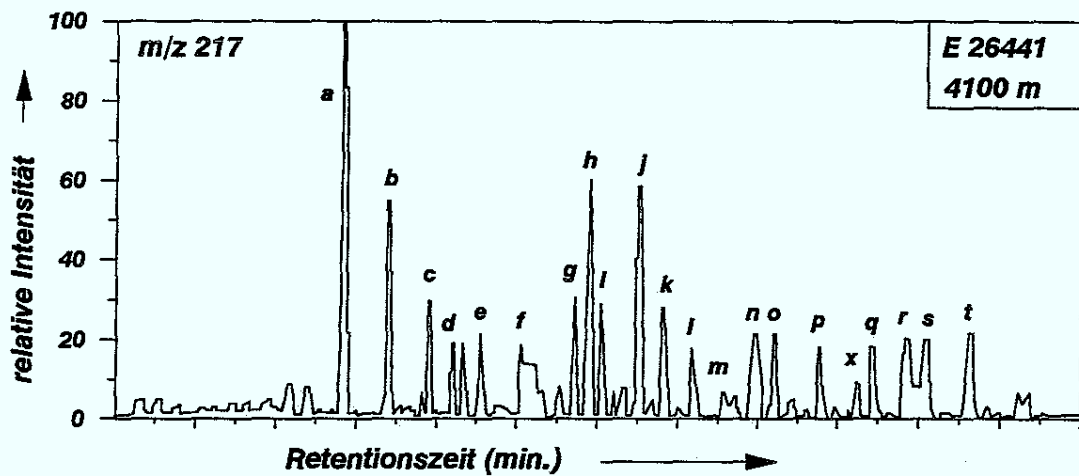


Abb. 14c:

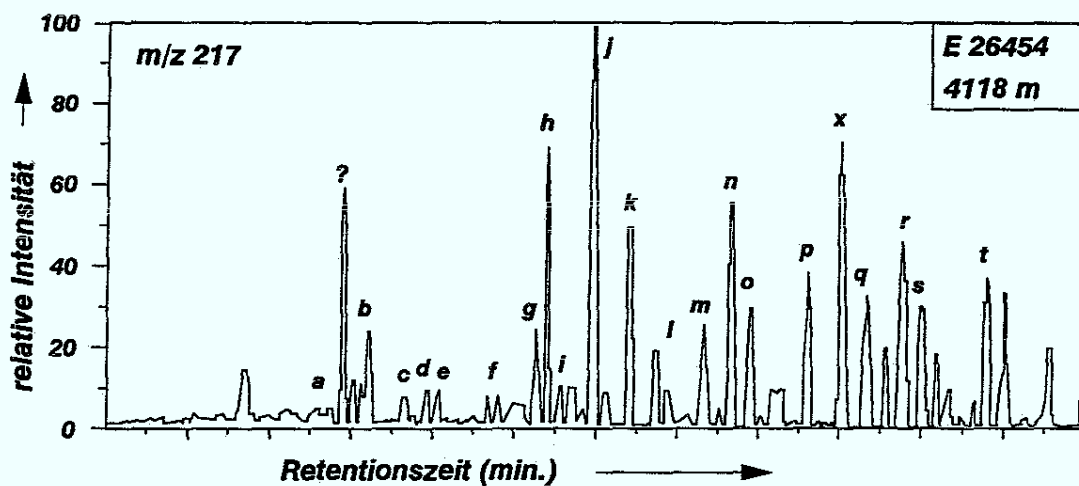


Abb. 14a - 14c: Relative Verteilung der C27 bis C29-Sterane in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe in ausgewählten Tonsteinproben und einer Kohleprobe (E 26454) der Bohrung A.

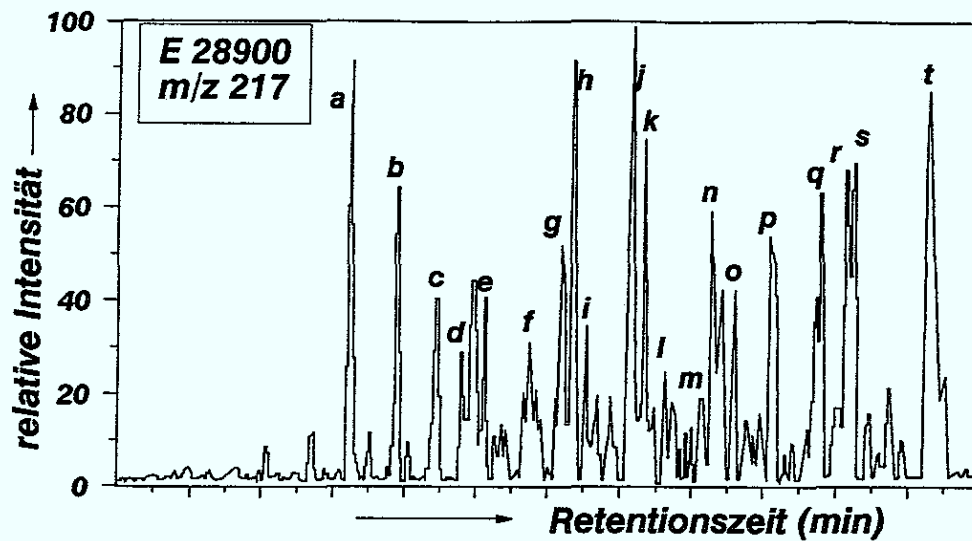


Abb.15a:

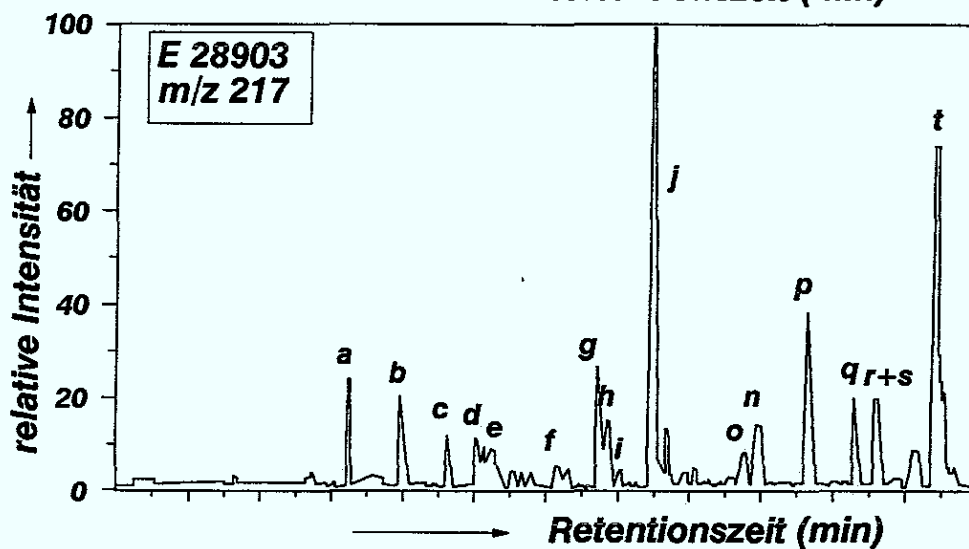


Abb.15b:

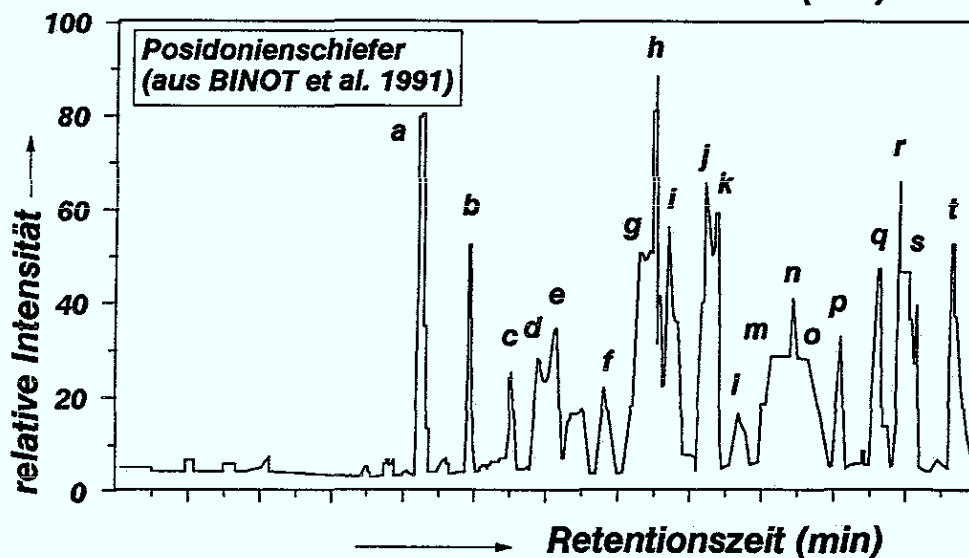


Abb.15c:

Abb.15 a bis 15 c: Vergleich der Steranverteilungsmuster (m/z 217) in einer Probe aus dem Gildehauser Sandstein (E 28900) mit den möglichen Muttergesteinen aus dem Wealden (E 28903) und dem Lias e (aus BINOT et al. 1991). Diskussion siehe Text.

C₂₉-Steranen in marin beeinflussten Muttergesteinen beobachtet. Dennoch lassen sich in den vorliegenden Probensequenzen generelle Trends erkennen.

In Abb. 17 wird deutlich, daß die mesozoischen Tonsteine im Übergangsbereich zwischen marinem und terrestrischem Ablagerungsmilieu anzusiedeln sind. Die oberkarbonischen Tonsteine zeigen dagegen relativ niedrige Gehalte an C₂₉-Steranen und plotten daher im Feld für marine Tonsteine. Im unteren Westfal B, zu dem die Tonsteine gerechnet werden müssen, sind marine Ingressionen bekannt, so daß ein marin beeinflusstes Ablagerungsmilieu nicht ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu deutet die Steranverteilung auf stärker terrestrisch beeinflusstes Ablagerungsmilieu für die Kohlen hin. Der Anteil an terrestrischem OM (Vitrinit) ist in diesen Proben ausgeprägt.

c) Triaromatische und Monoaromatische Steroide (m/z 231 und 253)

Nennenswerte Gehalte an aromatischen Steroiden werden nur in den mesozoischen Tonsteinproben beobachtet, wohingegen in den oberkarbonischen Proben nur ausnahmsweise noch einige MA-Steroide zu identifizieren sind.

- Bohrung F

In den mesozoischen Cuttingproben sowie der Zechsteinprobe E 28912 wurden ausreichende Mengen an Biomarkern ermittelt, so daß hier eine Auswertung der Massenfragmentogramme möglich war. Die Verteilungsmuster lassen deutliche Reife- und Migrationseeinflüsse erkennen. In den oberkarbonischen Proben konnten aufgrund des sehr hohen Reifegrades keine Biomarker bestimmt werden.

a) Hopane (m/z 191)

Die Veränderungen im Verteilungsmuster der Hopane lassen sehr gut die verschiedenen Reifestadien dieser Proben erkennen (Ausnahmen: E 28900 und E 28901). In Abb. 13d ist ein für die mesozoischen Tonsteinproben charakteristisches Massenfragmentogramm dargestellt. Dieses ist durch eine Dominanz des Norhopans (C) und Hopans (E) gekennzeichnet. Ferner sind überwiegend hohe Anteile des Trisnorhopans (B) zu verzeichnen. Faziesunterschiede deuten sich im sehr variablen Ts/(Ts+Tm)-Verhältnis an. Während sich die Wealdenproben durch sehr einheitliche Werte zwischen 0,32 und 0,34 auszeichnen, sind in den anderen Proben Werte zwischen 0,11 und 0,4 zu beobachten. Die Wealdenproben zeichnen sich zudem durch eine Dominanz der 22R-Isomere der Homomoretane und Homohopane aus (C₃₂-Bishomohopane). In den tiefer versenkten Proben überwiegt das 22S-Isomer. Die beiden Proben E 28900 und E 28901 sind dagegen, für ihre Teufentiefe, durch ungewöhnlich hohe Verhältniswerte für die Hopanisomerisierung gekennzeichnet. Wie bereits in der n-Alkanverteilung zu beobachten war, sind diese Proben imprägniert, daher entsprechen die ermittelten Werte nicht der für die flache Teufe zu erwartenden Werten. Überraschenderweise sind diese Werte jedoch deutlich höher als die der Wealdenproben. Eine Herkunft des "Öls"

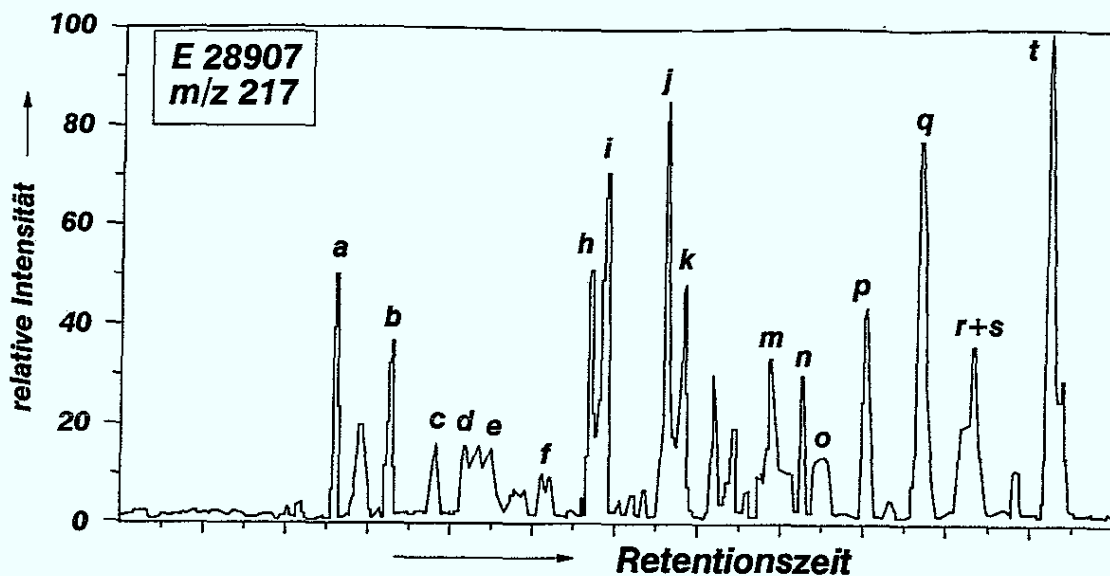


Abb.16: Relative Verteilung der C₂₇ bis C₂₉-Sterane in der Probe E 28907 (Lias) der Bohrung F.

aus dem Wealden scheint daher unwahrscheinlich.

b) Sterane (m/z 217 und 218)

In den relativ unreifen Wealdenproben wird das Steranspektrum von den $\alpha\alpha$ -Isomeren der C₂₇- und C₂₉-Sterane (Substanzpeaks j und t) bestimmt, wie in Abb. 16 zu erkennen ist. In den aus tieferer Teufe stammenden Cuttingproben nimmt der Anteil der C₂₇-Sterane ("Rearranged Steranes") deutlich zu, wie in Abb. 16 für die Probe E 28907 zu erkennen ist.

Wie bereits oben erwähnt, stellen die Proben E 28900 und E 28901 Ausnahmen dar, da sie imprägniert sind. Aus diesem Grund erscheinen die Steranisomerisierungswerte von 0,41 bzw. 0,31 für die Teufe von 156 bzw. 186 m wesentlich zu hoch. Vergleicht man z.B. das Verteilungsmuster der imprägnierten Probe E 28900 aus dem Gildehauser Sandstein (Abb. 15a) mit der Wealdenprobe E 28903 (Abb. 15b), so sind kaum Ähnlichkeiten auszumachen. Besonders der Anteil der C₂₇-Sterane in der Probe E 28900 erscheint wesentlich höher. Ebenso sind in der Wealdenproben andere Peakgruppen (z.B. k und l, und m,n,o) wesentlich schlechter ausgebildet. Daraus ist zu schließen, daß das Öl im Gildehauser Sandstein sicher nicht aus den Wealdentonsteinen stammt. Ferner kann aus Abb. 15c entnommen werden, daß das vorliegende Verteilungsmuster der Probe E 28900 eher dem lias-sischen Posidonienschiefer gleicht, das in dieser Abbildung dargestellt ist. Andererseits haben ZHAO-AN & PHILP (1987) in Laborexperimenten festgestellt, daß die migrierte Ölphase verhältnismäßig reifer sein kann. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Verteilungsmuster scheiden geo-chromatographische Effekte hier sicher als Ursache aus. Aus der Verteilung der C₂₇ bis C₂₉-Sterane können keine eindeutigen Rückschlüsse auf das organische Ausgangsmaterial bzw. das Ablagerungsmilieu gezogen werden. Alle Proben plotten im Übergangsbereich zwischen marinem und terrestrischem Ablagerungsmilieu (Abb. 17). Die Probe mit dem höchsten Gehalt an C₂₉-Steranen stammt aus dem Zechstein. Hier ergibt sich eine interessante Parallele zu der Zechsteinprobe (ausgefüllter Kreis) der Bohrung A.

c) Aromatische Steroide (m/z 231 und 253)

Die charakteristischen Massenfragmentogramme der monoaromatischen Steroide und der triaromatischen Steroide sind in Abb. 18 für die Probe E 28907 dargestellt. In der relativ unreifen Probe treten die monoraomatischen Steroide (m/z 231) hervor. Das Spektrum der triaromatischen Steroide wird durch ein C_{28} -Steroid bestimmt. In Probe E 28911 sind dagegen nur noch untergeordnet monoraomatische Steroide zu beobachten und bei den triaromatischen Steroiden dominieren ein C_{26} -triaromatisches (I) und ein C_{28} -triaromatisches Steroid (J).

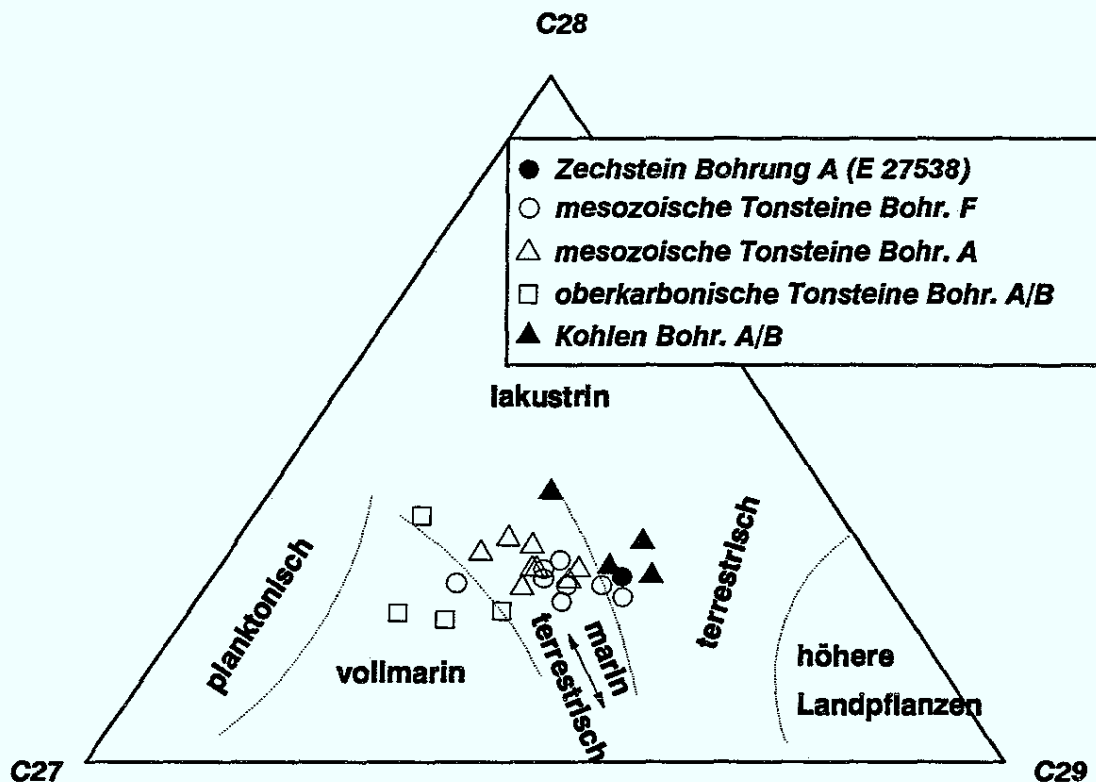


Abb.17: Verteilung der C_{27} , C_{28} und C_{29} -Sterane in verschiedenen Tonsteinen und Kohlen der Bohrungen A,B und F. Die Unterteilung in verschiedene Ablagerungsmilieus erfolgte nach HUANG & MEINSCHEN (1979).

4. Reifebestimmung

Die Bestimmung der Reife bzw. der thermischen Beanspruchung des OM gilt als Grundlage für die Bewertung der thermischen Geschichte eines Sedimentbeckens. Mittels einer Reihe von Methoden (mikroskopisch, chemisch) können die strukturellen und chemischen Veränderungen des OM mit zunehmender thermischer Belastung belegt werden. Diese Methoden liefern Messwerte, sog. organische Reifeparameter, die zur Abschätzung der Reife verwendet werden können. Eine Reihe

von Problemen ergeben sich bei der Bewertung der Temperaturgeschichte eines Sedimentbeckens mittels organischer Reifeparameter. TISSOT et al. (1987) diskutieren in einem Übersichtsartikel die Problematik der Reifebestimmung. Sehr wichtig erscheint insbesondere die Abhängigkeit verschiedener Reifeparameter von der oft unbekannten Reaktionskinetik, die zu Problemen bei der Korrelation verschiedener Reifeparameter untereinander führen kann (TISSOT et al. 1987). Neben dieser Kinetik-Abhängigkeit der organischen Reifeparameter spielen Faziesabhängigkeiten eine große Rolle (TISSOT & WELTE, ESPITALIE 1985, RADKE 1988). Andererseits können insbesondere am Bitumen bestimmte Reifeverhältnisse durch Migrationsprozesse beeinflusst sein.

Der gebräuchlichste Reifeparameter ist die Vitritreflexion (STACH et al. 1982). Reifebestimmungen, die jedoch ausschließlich auf Vitritreflexionsmessungen beruhen, können zu Problemen führen, da Imprägnationen in Anwesenheit von liptinitischen Material zu einer deutlichen Herabsetzung des Vitritreflexionswertes führen können (HUTTON et al. 1980, PRICE & BARKER 1985). Die Verwechslung von verschiedenen Vitritpopulationen spielt dabei ebenfalls eine bedeutende Rolle (TISSOT et al. 1987). Einige Autoren postulieren zudem, daß Überdrucke in Sedimentbecken zu einer Verzögerung der Vitritreflexionsentwicklung besonders unterhalb von 0,7 %R₀ führen können (DOW 1977, CARR 1991).

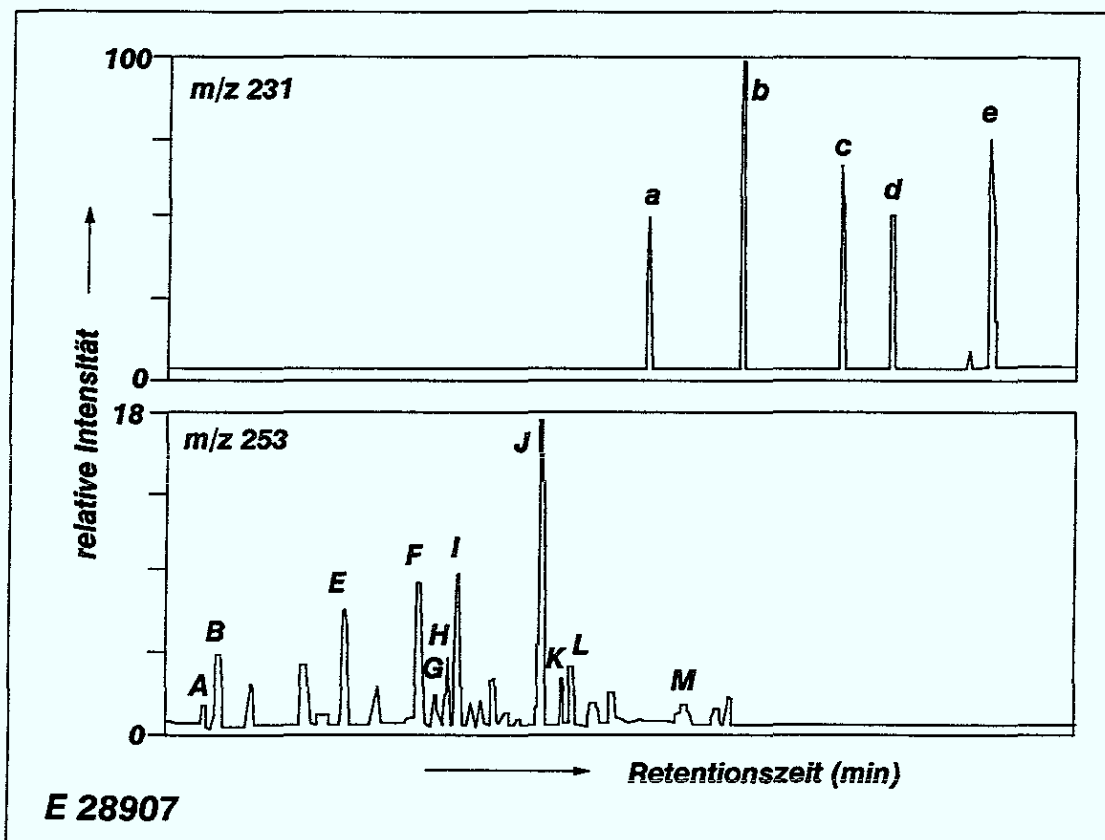


Abb.18: Verteilung der monoaromatischen (m/z 231) und triaromatischen Steroide (m/z 253) in der Tonsteinprobe E 28907 der Bohrung F (Jura).

Um die Vitritreflexionsdaten zu überprüfen, ist es daher sinnvoll, andere Reifeparameter zusätzlich zu bestimmen. Gegebenenfalls kann der Vitritreflexionsverlauf mit der Tiefe mit diesen Messungen überprüft oder ergänzt werden. Da zudem die Vitritreflexionswerte Anwendung als Kalibrationsparameter in der numerischen Simulation der Bohrungen finden, sind gut abgesicherte Daten unbedingt notwendig.

Neben der Bestimmung der Reife am festen OM (z.B. Vitritreflexion, $T_{\max}$) wurde die Reife an einer großen Anzahl molekularer Reifeparameter ermittelt.

Die Profile der einzelnen Bohrungen werden für die weiteren Betrachtungen in einzelne Tiefenabschnitte unterteilt.

Teufenintervall	Tiefe (m)	Stratigraphische Einheit
Bohrung A		
I	1908 - 1956	Barreme - Lias
II	2850 - 2884	Muschelkalk
III	3040 - 3090	Buntsandstein
IV	3558 - 3580	Zechstein
V	4092 - 4122	Oberkarbon, Westfal B
Bohrung B		
I	3511 - 3517	Oberkarbon, Westfal B
II	3577 - 3581	Oberkarbon, Westfal B
III	3697 - 3698	Oberkarbon, Westfal B
IV	3786 - 3794	Oberkarbon, Westfal B
Bohrung F		
I	156 - 750	Hauterive bis Muschelkalk
II	1684 - 1894	Unterer Buntsandstein bis Zechstein 2
III	2635 - 3379	Oberkarbon, Westfal D,C

4.1 Optische Parameter

Aus der Reihe der optischen Reifeparametern galt das Hauptaugenmerk der Bestimmung des mittleren Reflexionsvermögens von Vitriten (Vitritreflexion - $\%R_O$). Ergänzend wurden Werte aus der Literatur mitberücksichtigt. An wenigen Proben konnte die maximale Fluoreszenz von

Liptiniten ($\lambda_{\max}$) sowie der mittlere Rot-Grün-Quotient Q (Q - Fluoreszenzintensität bei 650nm/Fluoreszenzintensität bei 500nm) (STACH et al. 1982) bestimmt werden.

4.1.1 Vitritreflexion

Die sogenannte Vitritreflexion wird an klar definierten organischen Partikeln (Vitrit bzw. Telocollinit) bestimmt, deren Reflexionsverhalten sich mit zunehmender thermischer Beanspruchung verändert (STACH et al. 1982). Die Vitritreflexion wurde an reinen Vitritlagen (Kohlen) oder an dispers verteiltem Vitrit (Tonsteine) ermittelt. Bei geringen Konzentrationen von Vitriten in polierten Anschliffen erfolgte eine Anreicherung des dispers verteilten OM (Kerogenkonzentrate), um daran die Vitritreflexion zu messen. An einer Probe konnte die Vitritreflexion über die Bitumitreflexion berechnet werden. Die gemessenen und die aus der Literatur entnommenen Vitritreflexionswerte sind in Tabelle C7 als Mittelwert, unter Berücksichtigung der Standardabweichung (S) und der Anzahl der gemessenen Punkte (N) aufgelistet.

- Bohrung A

Die Vitritreflexion steigt von etwa 0,54 bis 0,59 % R_0 im Teufenintervall I auf im Mittel 0,97 % R_0 zum Teufenintervall V an. Die Einzelwerte sind in Abb. 19 in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt. Ein Wert von 0,69 % R_0 konnte für den Muschelkalk (Teufenintervall II) bestimmt werden. Für diese Probe (E 27532) ergab sich eine sehr breite Verteilung der Reflexionswerte, was auf umgelagerten Vitrit und größere Anteile von Inertinit hindeutet. Die Zunahme der Vitritreflexion mit der Teufe erscheint über das große Teufenintervall von mehr als 2000 m nahezu linear.

Für die Probe E 27543 konnte ein Reflexionswert für nicht fluoreszierende Festbitumina (s. DURAND et al. 1986) von 0,2 bis 0,3 ermittelt werden. Vitrit waren in dieser Proben kaum vorhanden. Nach JACOB (1985) besteht eine direkte Korrelation zwischen der Vitritreflexion und der Reflexion von Festbitumina, die sich in einer Geradengleichung darstellen läßt. Nach der Gleichung $0,618 \cdot R_b$ (Reflexion der Festbitumina) + 0,4 ergibt sich ein berechneter Vitritreflexionswert von 0,55 % R_0 . Dieser Wert bestätigt die Ergebnisse der Proben E 27531 und E 27540.

In der Tab. C7 und Abb. 19 ist ein Wert von TEICHMÜLLER et al. (1984) berücksichtigt. Dieser Wert liegt bei 1,1 % R_0 für die Karbonoberfläche und ist somit etwas höher als die in dieser Arbeit ermittelten Werte. Worin diese Diskrepanz der Werte begründet ist, läßt sich nicht klären.

DEMBICKI et al. (1984) weisen aber auf erhebliche Unterschiede zwischen verschiedenen Labors bei der Bestimmung der Vitritreflexion an denselben Proben hin. Diese Unterschiede können methodisch bedingt sein (Eichung, Politur der Schliffe etc.), haben ihre Ursache aber häufig auch in der Verwechslung verschiedener Mazerale (verschiedene Vitrit).

- Bohrung B

Die Bestimmung der Vitritreflexion erfolgte für die Bohrung B an 11 Proben. Im Mittel nehmen die Reflexionswerte von 0,9 im Teufenintervall I auf 0,94 % R_0 im Teufenintervall III zu. Zum Teufenintervall IV ist ein stärkerer Anstieg auf 1,04 % R_0 zu verzeichnen. Aus der Darstellung der Einzelwerte in Abb. 19 wird deutlich, daß aufgrund der größeren Schwankung dieser Werte ein

eindeutiger teufenabhängiger Trend nicht zu beobachten ist. Innerhalb eines Teufenintervalls schwanken die Werte um bis zu $\pm 0,05\%R_0$. Diese Variation der Werte ist auf die Meßungenauigkeiten vor allem in Kerogenkonzentraten von Tonsteinen (häufig sehr kleine Partikel) zurückzuführen. Eine größere Streuung der Werte ist nach SCHEIDT & LITKE (1989) zudem in Sandsteinen und Tonsteinen zu erwarten, während in Kohlen einheitlichere Werte auftreten. Unter Berücksichtigung der Teufenlage der Proben, erscheinen die Werte etwas höher als in der Bohrung A.

Eine Abweichung von bis zu $0,2\%R_0$ gegenüber den Vitritreflexionswerten von TEICHMÜLLER et al. (1984) ist auch in dieser Probensequenz zu beobachten.

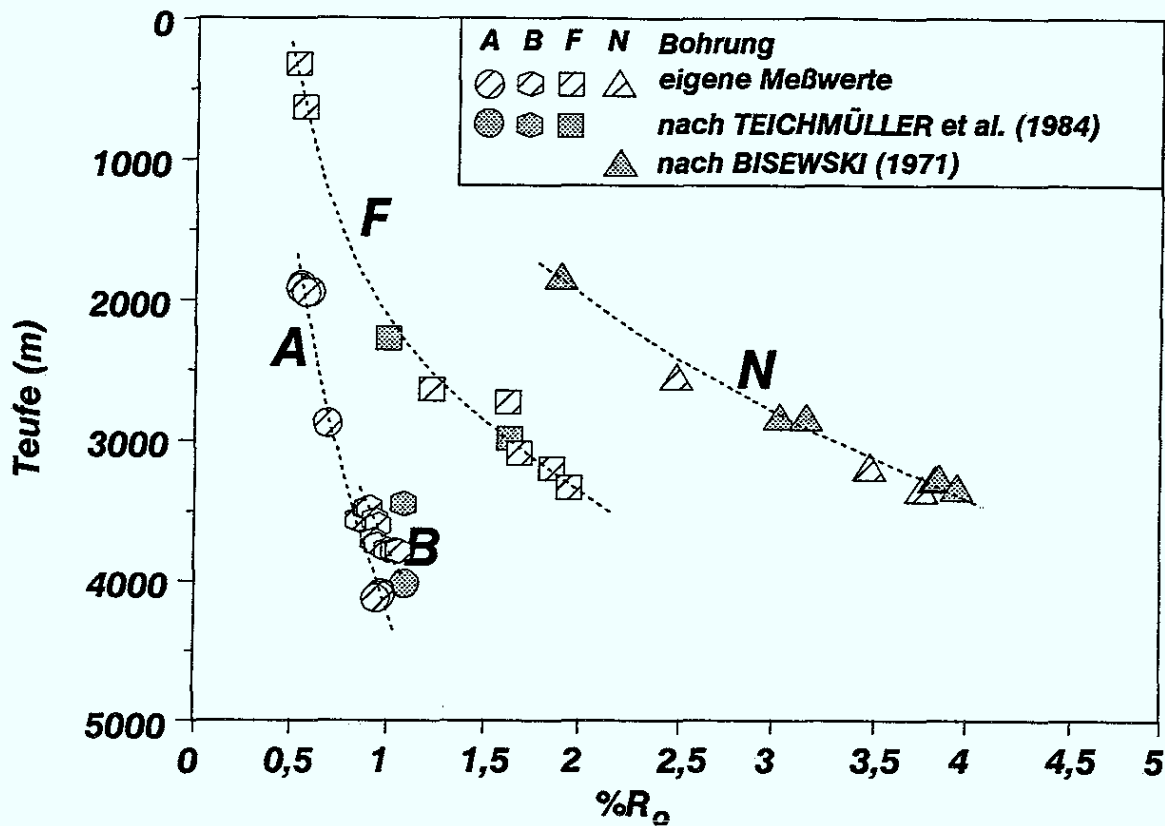


Abb. 19: Vitritreflexionswerte in Abhängigkeit von der Teufe in den bearbeiteten Bohrungen. Eingezeichnet sind visuell gelegte Trends, die die Zunahme der Vitritreflexion klarer erkennen lassen.

- Bohrung F

Von sieben ausgewählten Proben wurden Kerogenkonzentrate angefertigt und daran die Vitritreflexion bestimmt. Die Vitritreflexion steigt von $0,53\%R_0$ im Wealden auf $1,96\%R_0$ bei 3313 m im Westfal C an. Der Reifetrend sowie die Einzelwerte sind in Abb. 19 aufgetragen. Der Verlauf des Vitritreflexion mit der Teufe erscheint stark "gekurvt".

In den Proben mit höherer Reife war ab einem Reflexionswert von ca. $1,5\%R_0$ die Bestimmung der mittleren Vitritreflexion schwierig, da die Anisotropie des Reflexionsverhaltens des Vitrits ab

diesem Wert deutlich ausgeprägt ist. In der Probe E 28960 wurde ein minimaler Reflexionswert ($R_{\min}$) von ca. 1,4 % und ein maximaler Wert ($R_{\max}$) von ca. 2,5% bestimmt. Abweichungen dieser Größenordnung zwischen den maximalen und minimalen Reflexionswerten entsprechen Werten, die auch von TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1982) und in einer neueren Arbeit von REINHARDT (1991) für diesen Reifebereich in anderen Probensequenzen angegeben werden.

Die Vitritreflexionswerte von etwa 1,0 % R_o für die Karbonoberfläche und 1,64% R_o in einer Teufe von 3000 m nach TEICHMÜLLER et al. (1984) liegen im Bereich der in dieser Arbeit bestimmten Meßwerte und wurden in Abb. 19 mitberücksichtigt.

- Bohrung N

Die Reifewerte der Bohrung N sind überwiegend der Literatur entnommen. Nach BISEWSKI (1971) erreicht die Vitritreflexion in dieser Bohrung einen sehr hohen Reifegrad von ca. 3,1% R_o bei 2860 m, der auf 3,95% R_o bei 3357 m zunimmt. Nach TEICHMÜLLER et al. (1984) errechnet sich daraus für die Karbonoberfläche ein Vitritreflexionswert von ca. 1,9% R_o . Zur Kontrolle dieser Werte wurden an drei Kerogenkonzentraten eigene Vitritreflexionswerte bestimmt. Prinzipiell werden die Literaturdaten bestätigt (Tab. C7). In der Probe E 26741 ist eine breite Streuung der Einzelwerte sowie eine große Anzahl hoch reflektierender Partikel mit Werten über 4% R_o zu beobachten. Die Bestimmung einer mittleren Vitritreflexion wird daher bei hohen Reifegraden immer schwieriger, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER (1982) steht. In Abb. 19 ist das Vitritreflexionsprofil dieser Bohrung dargestellt. Eine rasche Zunahme der Vitritreflexion mit der Teufe ist offensichtlich. Die mittlere Zunahme beträgt ca. 0,137 % R_o /100 m.

4.1.2 Fluoreszenzspektren

An Sporiniten aus drei Kohlen der Bohrungen A und B wurden Fluoreszenzspektren bestimmt. Alle anderen Proben wiesen keine ausreichend großen Sporinite auf. Aufgrund der sehr hohen Reife ist die Messung von Fluoreszenzspektren in den Bohrungen F und N nicht möglich.

In der Probe E 26454 (Kohle; Bohrung A) wurden $\lambda_{\max}$ -Werte um 610 nm ermittelt, während der Wert für den spektralen Quotienten Q (650 nm/500 nm) im Mittel bei 2,25 liegt. LITKE (1987) zeigt an ähnlichen Gesteinen aus dem Ruhrkarbon, daß die Reife bei dem beobachteten Q-Wert über 0,9 % R_o liegt. Oberhalb von 0,9 % R_o ist nach diesem Autor eine starke Alteration der Sporinite zu erwarten, was zu einem verstärkten Anstieg von Q bei geringerer Zunahme der Vitritreflexion führt. Fluoreszenzspektren sind zur Reifebestimmung oberhalb von 0,9 % R_o daher nur bedingt verwendbar.

Sporinite in den Proben E 26391 und E 26394 ergaben $\lambda_{\max}$ -Werte von 610 bis 650 nm, während Q-Werte zwischen 2,5 und 3,05 gemessen wurden. Diese Werte indizieren ebenfalls eine Reife über 0,9 % R_o .

4.2 Pyrolysedaten

In Kapitel 3.2 wurde bereits darauf hingewiesen, daß nur der $T_{\max}$ -Wert der Rock-Eval-Pyrolyse zur Reifeabschätzung herangezogen wird. Besonders für Typ-III Kerogene konnte an verschiedenen Probensequenzen eine gute Korrelation zwischen dem $T_{\max}$ -Wert und der mittleren Vitritreflexion festgestellt werden (ESPITALIE et al. 1984). Dabei ist zu beachten, daß der $T_{\max}$ -Wert innerhalb eines Reifebereiches (Teufenbereich) durchaus um $\pm 5^{\circ}\text{C}$ schwanken kann. Da in den vorliegenden Probensequenzen überwiegend Gesteine vorliegen, in denen das OM dem Typ-III Kerogen zuzuordnen ist, erscheint die Anwendung von $T_{\max}$ für die Reifebestimmung in den betrachteten Bohrungen sinnvoll.

- Bohrung A

In der Bohrung A entspricht die Zunahme der $T_{\max}$ -Werte von 428°C im Teufenintervall I auf 450°C im Teufenintervall V einem Anstieg der Vitritreflexion von $0,55\%R_0$ auf $0,97\%R_0$. Alle in Kapitel 3.2 gemachten Anmerkungen bezüglich der Zuverlässigkeit der Daten sind hier zu berücksichtigen. Nach den $T_{\max}$ -Vitritreflexionskorrelationen von ESPITALIE et al. (1984) und TEICHMÜLLER & DURAND (1983) entspricht ein $T_{\max}$ -Wert von 450°C in etwa einem Reifegrad von $0,95\%R_0$. In Abb. 20a sind die $T_{\max}$ -Werte in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt. Der nur geringfügig gekurvte Verlauf entspricht dem Anstieg der Vitritreflexion.

- Bohrung B

Der sich anhand der Vitritreflexion abzeichnende Reifetrend kann mittels der $T_{\max}$ -Temperaturen bestätigt werden. Während im Mittel in den Teufenintervallen I-III nur eine geringe Zunahme von $T_{\max}$ von 444 auf 447°C zu beobachten ist, erfolgt zum Teufenintervall IV ein stärkerer Anstieg auf 454°C . Die Einzelwerte sind in Abb. 20b in Abhängigkeit von der Teufe und der entsprechenden Vitritreflexionswerten aufgetragen.

Nach TEICHMÜLLER & DURAND (1983) und ESPITALIE et al. (1985) entsprechen die $T_{\max}$ -Werte einem Anstieg der Vitritreflexion von ca. $0,8\%R_0$ bis $0,85\%R_0$ in den Teufenintervallen I bis III auf ca. 1 bis $1,05\%R_0$ im Teufenintervall IV.

- Bohrung F

Eine gute Korrelation zwischen $T_{\max}$ und der Vitritreflexion ist ebenfalls in Bohrung F zu beobachten. Die Zunahme von $T_{\max}$ von ca. 429°C auf maximal 528°C (Kerogenkonzentrat E 28954) spiegelt sehr gut den Reifeanstieg in dieser Bohrung wider (Abb. 20c). Daraus resultierend kann ein Anstieg der Vitritreflexionswerte von ca. $0,5\%R_0$ bis $2,15$ (TEICHMÜLLER & DURAND 1983) respektive $1,95\%R_0$ nach ESPITALIE et al. (1984) in einer Teufe von 3379 m hergeleitet werden.

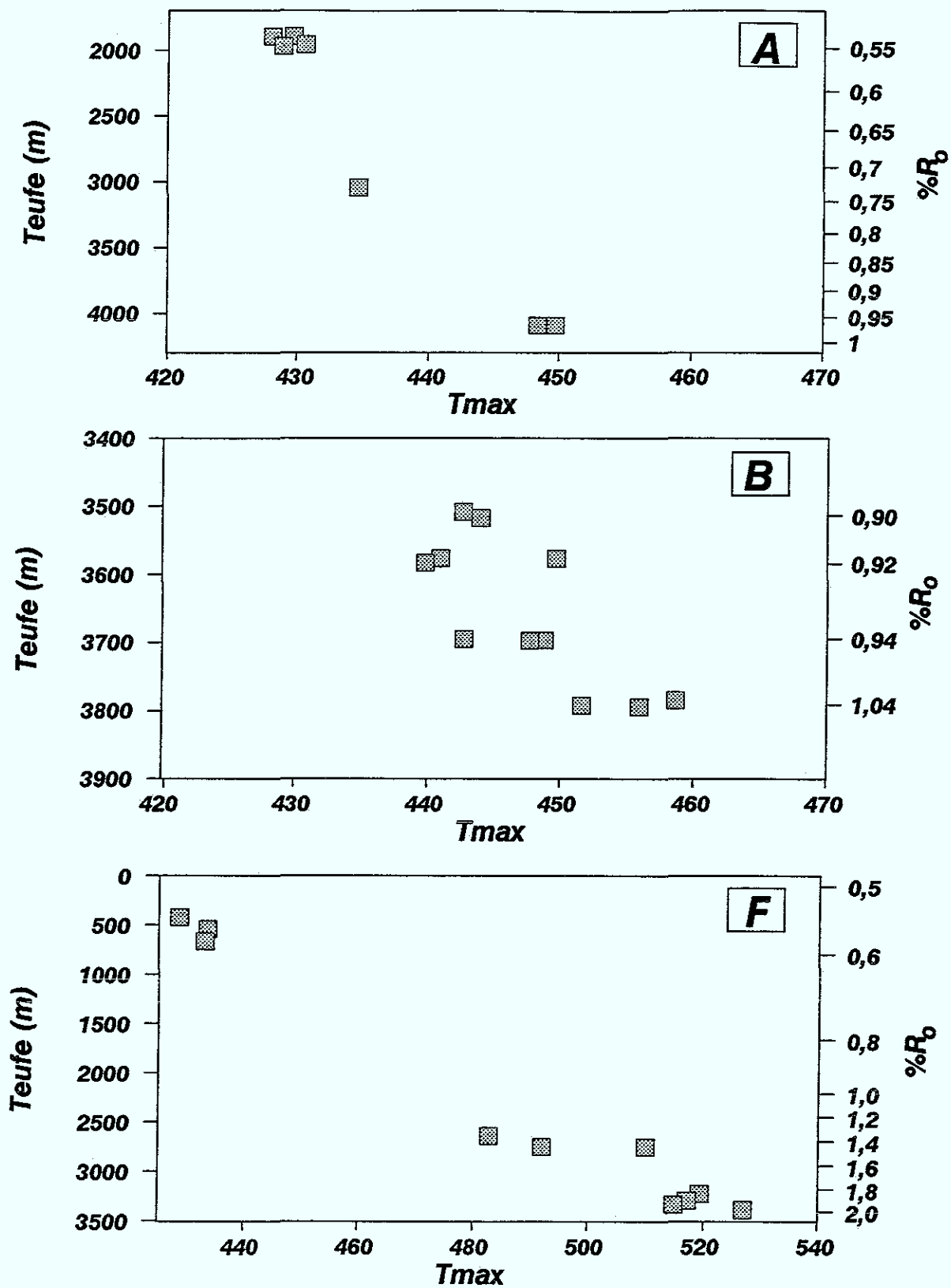


Abb.20: Rock-Eval Tmax in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion in Proben der Bohrungen A,B, und F.

- Bohrung N

Eine Anwendung von $T_{\max}$ oberhalb einer Vitrinitreflexion von ca. 2,0 % R_o ist nicht mehr sinnvoll, da das OM bereits einen hohen Umwandlungsgrad erreicht hat (ESPITALIE 1985) und dadurch die S_2 -Peaks sehr klein werden, wodurch eine zuverlässige Bestimmung von $T_{\max}$ nicht mehr möglich ist.

4.3 C_{15+} -aliphatische Kohlenwasserstoffe

Die Betrachtung der n-Alkan-Verteilungsmuster (CPI-Werte) erlaubt nur eine generelle Aussage zur Reife. In den Kohlen kann das Pristan/Phytan-Verhältnis zur Reifebestimmung benutzt werden. Die Verwendung der Absolutkonzentrationen der n-Alkane ist stark durch Expulsions- und Migrationseffekte beeinflusst (z.B. LEYTHAEUSER et al. 1984) und somit vorsichtig zu interpretieren.

- Bohrung A

Der Reifefortschritt mit zunehmender Teufe ist in den CPI-Werten eindeutig zu identifizieren, wenn man ausschließlich die Proben mit Typ-III Kerogenen betrachtet (Tab. C3). Die CPI-Werte tendieren mit zunehmender Reife gegen eins (Oberkarbon). Aus den ISO 3-Verhältnisswerten von 3,23 bzw. 3,54 für die Kohleproben (E 26453, E 26454) kann auf eine Reife dieser Kohle über 0,90 % R_o geschlossen werden (s. LITTKE et al 1990), was in guter Übereinstimmung mit den tatsächlichen gemessenen Vitrinitreflexionsdaten steht. Weitere reifespezifische Aussagen sind anhand der C_{15+} -Fraktion in dieser Probensequenz nicht zu treffen.

- Bohrung B

Alle CPI-Werte schwanken um eins und indizieren somit einen erhöhten Reifegrad. Die ISO3-Werte der Kohlen von 3,05 und 3,04 entsprechen ebenfalls einer Reife von über 0,90% R_o . Eine Ausnahme stellt die Kohleprobe E 26391 dar, die einen ungewöhnlich niedrigen ISO-3-Verhältniss-Wert aufweist. Als Hinweis auf einen größeren Reifefortschritt von Teufenintervall III zu Teufenintervall IV kann die im Mittel abnehmende TOC-normierte n-Alkan Konzentration ($n-C_{15}H_{32}$ bis $n-C_{26}H_{54}$) in den Tonsteinen gewertet werden (s.Tab. C3).

- Bohrung F

Zur relativen Abschätzung der Reife des OM sind die Proben E 28900 und E 28901 ungeeignet, da sie imprägniert sind (s. Kap. 3.2 und 3.3). Die Wealdenproben weisen ohnehin aufgrund der abweichenden Fazies bereits initial andere CPI-Werte auf.

In den Proben mit Typ-III Kerogenen (E 28906 bis E 28909) deutet sich mit CPI-Werten etwas über eins eine niedrigere Reife an. In allen anderen, tiefer versenkten Proben, weisen die CPI-Werte einen größeren Schwankungsbereich auf. CPI-Werte um eins dominieren und entsprechen somit der erhöhten Reife. Aus den ISO-Verhältnisswerten sind in dieser Probensequenz keine eindeutigen Reifeabhängigkeiten herzuleiten.

Die TOC-normierten n-Alkangehalte nehmen ebenfalls systematisch mit der Teufe ab. Überwiegend niedrige Gehalte in den oberkarbonischen Proben sind ein Beleg für den sehr hohen Reifegrad. Eine Ausnahme bilden die imprägnierten Proben.

- Bohrung N

Die CPI-Werte sind starken Schwankungen unterworfen, da die Konzentrationen der n-Alkane sehr gering sind und bei der Auswertung relativ große Fehler auftreten. Reifespezifische Aussagen sind anhand der C_{15+} -Fraktion nicht zu treffen. Die sehr niedrigen TOC-normierten Gehalte der n-Alkane ab $n-C_{26}H_{54}$ entsprechen aber insgesamt der sehr hohen Reife über $2,5\%R_O$.

4.4 Reifebestimmung an C_{11+} -aromatischen Kohlenwasserstoffen

Zur Reifebestimmung im Bitumen sind besonders die dizyklischen und trizyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe geeignet, da sie durch stufenweise Aromatisierung von biologischen Vorläuferstrukturen und vor allem durch das Aufbrechen des polymeren Netzwerkes erst im Zuge des Reifungsprozesses entstehen (RADKE et al. 1980b, 1982b). Für diese Stoffgruppe sind in den letzten 10 Jahren eine Reihe von molekularen Reifeparametern entwickelt worden, die aus der sich ändernden Konzentrationsverteilung der verschiedenen PAH-Isomeren hergeleitet werden. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf den Alkylhomologen des Naphthalins (RADKE et al. 1984, 1986, ALEXANDER et al. 1985, STRACHAN et al. 1988) und des Phenanthrens (RADKE & WELTE 1981, RADKE et al. 1986, KVALDHEIM et al. 1987). Neben diesen Substanzen zeigen auch das Dibenzothiophen und dessen Alkylhomologe (HUGHES 1984, RADKE 1987, BUDZINSKI et al. 1991) reifeabhängige Veränderungen. Reifesensitive Veränderungen der Biphenyle und Alkylbiphenyle werden von WEISS (1985) und KAGI et al. (1990) diskutiert, finden aber im Rahmen dieser Arbeit keine weitere Berücksichtigung.

Die Reifebestimmung mittels der di- und trizyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe beruht im Prinzip auf der Zunahme der thermisch und sterisch begünstigten β -Isomere gegenüber den thermodynamisch instabileren α -Isomere (RADKE et al. 1984, RADKE 1987, VOIGTMANN et al. 1991) mit zunehmender thermischer Belastung. Ob ein thermisches Abspalten der Methylgruppen als Reaktionsmechanismus von Bedeutung ist oder aber Isomerisierungsreaktionen oder Umlagerungen der Methylgruppen stattfinden, ist letztlich für die Interpretation dieser reifesensitiven Verhältnisse unerheblich. Denkbar wäre auch eine unterschiedliche Abgaberate der einzelnen Methylphenanthrene aus dem Kerogen (RADKE et al. 1986). Das sich stetig verändernde Verhältnis dieser verschiedenen Isomere zueinander kann als Indikator für die zunehmende thermische Belastung des OM in Sedimentgesteinen, aber auch von Ölen (BUDZINSKI et al. 1991), angesehen werden.

Im Folgenden werden ausgewählte reifesensitive Alkynaphthalin- und Alkylphenanthren-Verhältnisse diskutiert und die sich daraus ergebenden Reifeprofile der einzelnen Bohrungen vorgestellt. Die Werte für die Alkynaphthaline sind abdampfkorrigiert. Für die Bohrung N liegen keine gemessenen Werte vor. Die Einzelwerte sind in Tabelle C4 aufgelistet.

Folgende Reifeparameter werden betrachtet (RADKE 1987).

MNR	=	2-MN/1-MN
ENR	=	2-EN/1-EN
DNR	=	[2,6-DMN+2,7-DMN]/1,5-DMN
TNR2	=	[1,3,7-TMN+2,3,6-TMN]/[1,3,5-TMN+1,3,6-TMN+1,4,6-TMN]
MPR	=	2-MP/1-MP
MPI1	=	[1,5 * (2-MP+3-MP)]/[P+1-MP+9-MP]
DPR	=	[2,6-DMP+2,7-DMP+3,5-DMP]/[1,3-DMP+1,6-DMP+2,5-DMP+2,9-DMP+2,10-DMP+3,9-DMP+3,10-DMP]
MDR	=	4-MDBT/1-MDBT

Die von RADKE & WELTE (1981), RADKE et al. (1984), RADKE et al. (1986), RADKE (1988) und BOREHAM et al. (1988) etablierten Korrelationen mit der Vitrinitreflexion sind im Abschnitt Definitionen am Anfang der Arbeit aufgeführt. Diese Gleichungen wurden verwendet, um aus den Aromatenreifeparametern die Vitrinitreflexion zu berechnen. Die berechneten Werte sind in Tabelle C5 aufgelistet. Für das MDR werden nur Peakhöhenwerte diskutiert, um die Vergleichbarkeit mit publizierten Daten (RADKE et al. 1986, RADKE 1988, BUDZINSKI et al. 1991) zu gewährleisten.

- Bohrung A

Die Verhältniswerte in den Teufenintervallen I bis IV müssen in Hinblick auf die sehr niedrigen TOC-Gehalte der Cuttingproben bewertet werden. Dennoch spiegeln sich bestimmte Trends wieder, so daß eine Diskussion dieser Werte sinnvoll erscheint.

a) Alkyl-naphthalin-Verhältnisse

Die Einzelwerte für das MNR, DNR und TNR 2 sind in Tab. C4 aufgelistet. In Abb. 21 sind diese Werte in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion dargestellt. Grundsätzlich wird deutlich, daß Unterschiede zwischen den verschiedenen Teufenintervallen bestehen. Innerhalb einzelner Intervalle sind die Werte jedoch sehr einheitlich (z.B. DNR). Für die gemittelten Werte (Tab. 1) ergibt sich keine systematische Zunahme der Mittelwerte, abgesehen von einer leichten Zunahme des Mittelwertes für das MNR.

Insgesamt deuten die leichten Variationen in den Alkyl-naphthalin-Parametern in den Cuttingproben möglicherweise auf leichte Faziesunterschiede hin, die auch in den Verteilungsmustern und Konzentrationen der Aromaten zwischen den Teufenintervallen I bis IV zu bemerken sind.

In Hinblick auf die mögliche Kondensatimprägung, die in den n-Alkanspektren nachweisbar ist, können mittels dieser Parameter keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden. Die relativ

einheitlichen Werte könnten für eine einheitliche Imprägnation sprechen. Vergleicht man jedoch die Werte mit den Daten der oberkarbonischen Tonsteinproben, so erscheint eine Imprägnation aus diesen Proben unwahrscheinlich, da diese im Mittel wesentlich höhere Werte aufweisen. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die Alkyl-naphthalin-Parameter erst oberhalb einer Reife von $0,8\%R_0$ systematische Veränderungen zeigen, wie es von RADKE et al. (1984) an Kohlen beobachtet wird.

Für Tonsteine dagegen sehen RADKE et al. (1986) auch eine leichte Zunahme z.B für das MNR von ca. 1,3 bei $0,51\%R_0$ auf 1,9 bei ca. $0,83\%R_0$. Insofern könnte die leichte Zunahme des MNR vom Teufenintervall I zum Intervall IV ebenfalls reifebedingt sein. Aufgrund dieser Unsicherheiten wurden die Korrelationen zwischen der Vitritreflexion und dem MNR und DNR nach RADKE et al. (1984) nicht angewendet, zumal diese für Kohlen etabliert wurden (s. Kap 5.3.).

	MNR($\emptyset$)	σ	N	DNR ($\emptyset$)	σ	N	TNR2 ($\emptyset$)	σ	N
I	1,23	0,07	4	2,76	0,06	4	0,74	0,05	4
II	1,33	0,09	2	2,74	0,05	2	0,77	0,02	2
III	1,36	0,19	3	2,18	0,03	3	0,74	0,06	3
IV	1,47	0,01	2	2,37	0,09	2	0,80	0,04	2
V	2,13	0,04	10	7,17	0,49	8	1,14	0,02	10

Tab.1: Mittelwerte ($\emptyset$) und Standardabweichungen (σ) der Alkyl-naphthalin-Reifeparameter in Tonsteinen der verschiedenen Teufenintervalle der Bohrung A. N = Anzahl der Proben

Zum oberkarbonischen Teufenintervall V wird ein deutlicher Anstieg der Verhältniswerte sichtbar (Abb. 21). Signifikante Unterschiede ergeben sich in diesen Proben für Kohlen (ausgefüllte Kreise) und Tonsteine (punktierter Quadrate), insbesondere für das MNR, während für das DNR und TNR 2 diese Unterschiede nur geringfügig ausgeprägt sind. Die Werte der Kohlen liegen generell niedriger. WEISS (1985, S. 161) hat bereits auf die stärkere Faziesabhängigkeit des MNR hingewiesen. Andererseits erwartet RADKE (1987) ab einer Reife von ca. $0,8\%R_0$ eine Anpassung der Reifewerte verschiedener Kerogentypen.

Vergleicht man die MNR-Werte der Kohlen mit Werten, die von RADKE et al. (1984) ebenfalls an Kohlen bestimmt wurden, so liegen die in dieser Arbeit gefunden Werte für das MNR und DNR bei gleichem Vitritreflexionswert (z.B. $\%R_0$ 0,95) wesentlich höher. Daraus ergeben sich auch zu hohe kalkulierte Vitritreflexionswerte bei Anwendung der von RADKE et al. (1984) etablierten Korrelation zwischen der Vitritreflexion und dem MNR und DNR (s. Tab. C5). In den Tonsteinen ist die Abweichung zu noch höheren berechneten Vitritreflexionswerten in Tab. C5 klar ersichtlich. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß die berechneten Vitritreflexionswerte eher den von TEICHMÜLLER et al. (1984) gemessenen Vitritreflexionswerten entsprechen.

Eine gute Übereinstimmung für die in dieser Arbeit ermittelten MNR und DNR-Werte der Tonsteine ist allerdings mit Werten, die an Tonsteinen aus dem Alberta Becken (WEISS 1985) ermittelt wur-

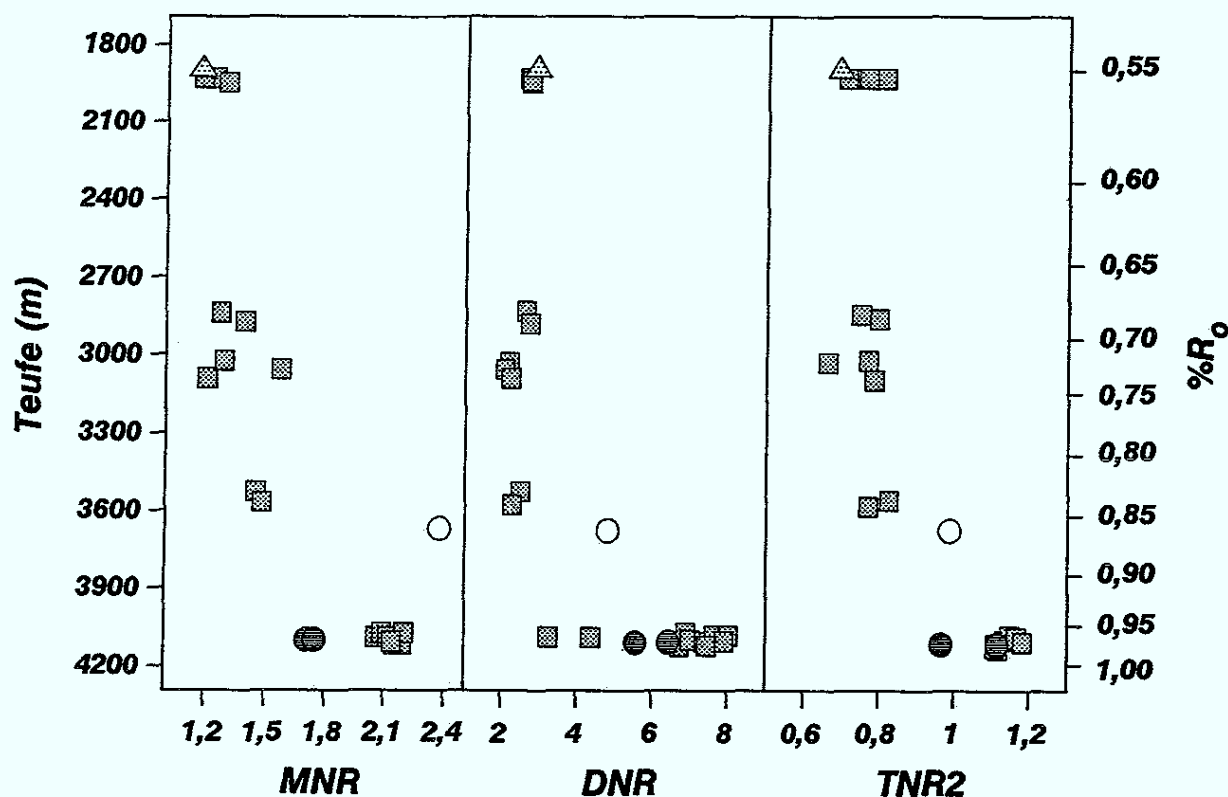


Abb.21: Alkyl-naphthalin-Parameter (MNR,DNR und TNR2) in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion in Tonsteinen (punktierte Quadrate), Kohlen (punktierte Kreise) und einem Rotliegend-Tonstein (offener Kreis) der Bohrung A.

den, festzustellen (Typ III Kerogene). Dort beobachtet WEISS (1985) bei einer Vitrinitreflexion von 0,95 %R₀ MNR-Werte um 1,8 bis 2. Insgesamt weisen die Werte bei WEISS (1985) allerdings eine größere Variation auf.

Besonders interessant erscheinen die Reifewerte für eine Probe aus dem Rotliegenden (offener Kreis in Abb. 21). Für diese Probe liegt das MNR höher und das DNR und TNR2 nehmen ähnliche Werte wie die oberkarbonischen Proben im Liegenden ein. Dies deutet möglicherweise auf die Migration von Kohlenwasserstoffen aus dem Oberkarbon hin.

b) Alkylphenanthrene

In Abb. 22 sind ausgewählte Alkylphenanthren-Verhältnisse für Proben der Bohrung A in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt. Im Vergleich zu den Alkyl-naphthalin-Parametern zeichnet sich eine wesentlich größere Variation der Einzelwerte ab. Insbesondere das MPR zeigt eine starke Streuung, wobei ein teufenabhängiger Trend nicht zu beobachten ist. Diese Streuung der Werte ist z.T. sicher methodisch bedingt. Wie oben bereits erwähnt, koeluiert das 1-MDBT teilweise mit dem 2-MP. Dieser Effekt ist besonders bei dem weniger reifen OM der Cuttingproben aus dem Barreme bis Zechstein ausgeprägt, die meist deutlich höhere Konzentrationen an Schwefelaromaten aufweisen. Mittels der Quantifizierung der einzelnen Peaks wurde versucht, den Anteil des 1-MDBT am 2-MP zu ermitteln und zu subtrahieren. Dennoch ergeben sich stark variable Werte mit zunehmen-

der Tiefe, so daß eine Interpretation der MPR-Werte für die Cuttingproben in dieser Bohrung unmöglich erscheint.

Die MPR-Werte für die Oberkarbonproben zeichnen sich durch ein wesentlich einheitlicheres Bild aus. Der Variationsbereich liegt zwischen 1,38 und 1,58 bei einem Mittelwert von 1,44. Unterschiede zwischen Kohlen und Tonsteinen werden nicht beobachtet. Die Umrechnung dieser Daten in Vitrinitreflexionswerte mittels der Korrelation von RADKE et al. (1984) ergibt analog zu den Alkyl-naphthalin-Parametern Werte zwischen 1,07 und 1,13 %R_c(MPR). Diese Werte korrelieren sehr gut mit den gemessenen Werten von TEICHMÜLLER et al. (1984), liegen aber wiederum etwas höher als die in dieser Arbeit bestimmten Vitrinitreflexionswerte. Verglichen mit Daten von Proben aus dem Ruhrkarbon (RADKE et al. 1982) mit ähnlicher Reife und Lithologien erscheinen die in dieser Arbeit ermittelten Werte ebenfalls deutlich erhöht. Desweiteren wurden zur Reifebestimmung die Dimethylphenanthrene ausgewertet. Es zeigt sich jedoch in Abb. 22, daß dieses Verhältnis in den Teufenintervallen I bis IV sehr hoch liegt und zu den oberkarbonischen Proben drastisch abnimmt. Aufgrund der koeluierenden DMDBT ist das DPR in den Cuttingproben verfälscht und spiegelt somit nicht den tatsächlichen Reifegrad wider. Die DPR-Werte für die oberkarbonischen Tonsteine liegen in einen Bereich von 0,27 und 0,38, entsprechend einer berechneten Vitrinitreflexion von 0,74 bis 0,91%R_c. Die Kohle zeichnet sich durch einen einheitlichen Wert von 0,39 aus, der einer berechneten Vitrinitreflexion von 0,93%R_c entspricht.

Im Gegensatz zum MPR wird deutlich, daß die %R_c(DPR)-Werte mit den in dieser Arbeit ermittelten Vitrinitreflexionswerten gut übereinstimmen. Interessant erscheint hier das DPR für die Rotliegendprobe, die eher den Werten der Cuttingproben entspricht. Wie auch aus dem FPD-Chromatogramm ersichtlich ist, weist diese Probe einen relativ hohen Anteil an Schwefelaromaten auf. Dieser Anteil ist wesentlich höher als der der Oberkarbonproben im Liegenden. Es ist daher nicht anzunehmen, daß diese Verbindungen aus dem Oberkarbon stammen. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den auf den Alkyl-naphthalin-Parametern basierenden Beobachtungen.

Die geringsten Schwankungen innerhalb eines Teufenintervalls weist der MPI 1 auf. Zudem läßt sich, abgesehen vom Teufenintervall II, eine generelle Zunahme der Werte von im Mittel 0,63 im Teufenintervall I über 0,83 im Teufenintervall IV auf 0,89 im Teufenintervall V beobachten. Der MPI 1 der Rotliegendprobe entspricht den Werten der Zechsteinproben. Die aus dem MPI1 berechneten Vitrinitreflexionswerte stimmen in diesen Teufenintervallen in etwa den gemessenen Reflexionswerten überein. Dies belegt die Beobachtungen von RADKE & WELTE (1981), wonach ein Anstieg des MPI 1 ab ca. 0,6 bis 0,65 %R_o einsetzt und mit der intensiven Genese von Kohlenwasserstoffen in Verbindung steht.

Die nach BOREHAM et al. (1988) berechneten Vitrinitreflexionswerte liegen generell etwas niedriger. Prinzipiell sehen BOREHAM et al. (1988) eine Zunahme des MPI1 bereits ab einer Vitrinitreflexion von 0,5 %R_o. Dadurch ergibt sich eine zu niedrigeren Reifewerten verschobene Korrelation.

Beim Vergleich der Alkylphenanthren-Parameter zeigt sich, daß der MPI1 den Reifetrend in dieser Bohrung am zuverlässigsten wiedergibt. Die Variation der Einzelwerte ist wesentlich geringer als beim MPR und DPR. Möglicherweise ist dies in der Berücksichtigung einer größeren Anzahl von Einzelkomponenten begründet, so daß sich eventuelle Fehler bei der Auswertung oder mögliche Migrationsphänomene kompensieren.

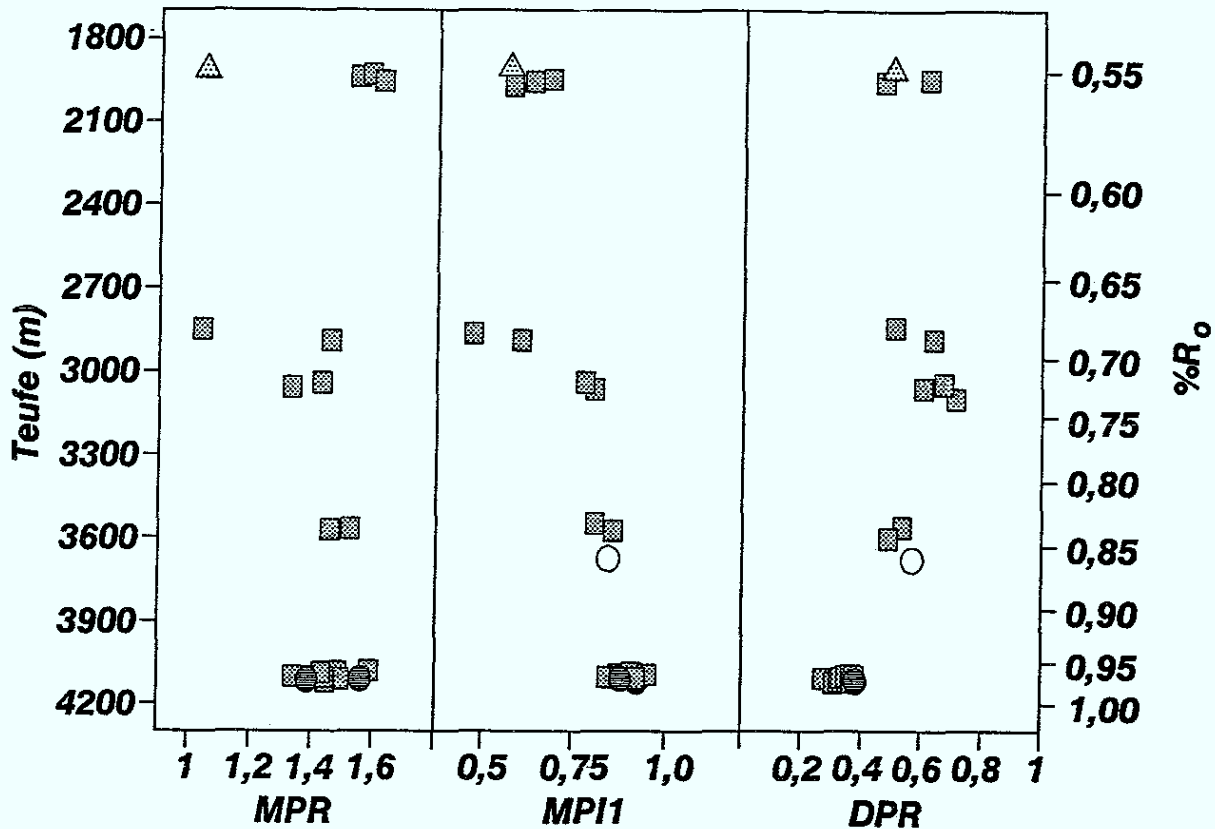


Abb.22: Alkylphenanthren-Parameter (MPR, MPI 1 und DPR) in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion in Tonsteinen (punktierte Quadrate), Kohlen (punktierte Kreise) und einem Rotliegend-Tonstein (offener Kreis) der Bohrung A.

c) MDR

Das MDR unterliegt in der Bohrung A starken Schwankungen (Abb. 23), wenn man die einzelnen Teufenintervalle vergleicht. Ähnlich der Werte für die Alkyl-naphthaline sind die Werte innerhalb eines Teufenabschnittes oder stratigraphischen Einheit aber relativ einheitlich. Eine systematische Zunahme mit der Teufe kann nicht festgestellt werden. Vielmehr spiegeln sich in den MDR-Werten der Teufenintervalle I bis IV die leicht unterschiedlichen Fazies wider, was das MDR als wesentlich sensitiveren Faziesindikator ausweist als die anderen aromatischen Parameter (RADKE 1988).

MDR-Werte über drei in den Teufenintervallen II bis IV indizieren eine Reife im Bereich von 0,7 bis 0,8% R_0 , was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Vitrinitreflexion ist. Der sehr niedrige MDR-Wert von 1,73 in der Probe E 27538 indiziert sicher eine andere Fazies, wie auch anhand der Biomarkerverteilungsmuster nachgewiesen werden konnte.

Zum Teufenintervall V nehmen die Werte dann deutlich zu und erreichen einen Mittelwert von 6,02 ($\pm 2,1$). Die Streuung der Datenpunkte ist aufgrund des z.T. sehr kleinen 1-MDBT-Peaks erheblich (Abb. 23). Dennoch weist der Mittelwert von ca. sechs auf eine erhöhte Reife über 0,9% R_0 hin. Darüber-hinaus wird auch deutlich, daß oberhalb einer Reife von ca. 0,8% R_0 das MDR auf zunehmende thermische Beeinflussung stärker reagiert und ein schnellerer Abbau des 1-MDBT erfolgt. Diese Beobachtung steht in Einklang mit RADKE et al. (1986) und RADKE (1988).

Generell ist die Bewertung der Reife mittels verschiedener Reifeparameter aus der Gruppe der Alkyl-naphthaline, Alkylphenanthrene und des Methyl-dibenzothiophens in der Bohrung A problematisch.

Die stärkere Variation der Alkylphenanthren-Parameter mit der Teufe, aber auch innerhalb eines Teufenintervalls (abgesehen vom MPI1) steht im Gegensatz zu den sehr einheitlichen Alkyl-naphthalin-Parametern. Das MDR weist ebenfalls stärkere Unterschiede zwischen den einzelnen Teufenintervallen auf, scheint den Reifetrend aber am besten wiederzugeben.

Eine abschließende Klärung, ob eine Imprägnation, Kontamination oder tatsächlich reife- bzw. faziesbedingte Variationen in den Cuttingproben der Bohrung A zu beobachten sind, ist nicht möglich. Alle an den Cuttingproben bestimmten Verhältniswerte sollten daher, wie am Anfang des Kapitels bereits beschrieben, unter den diskutierten Aspekten betrachtet werden.

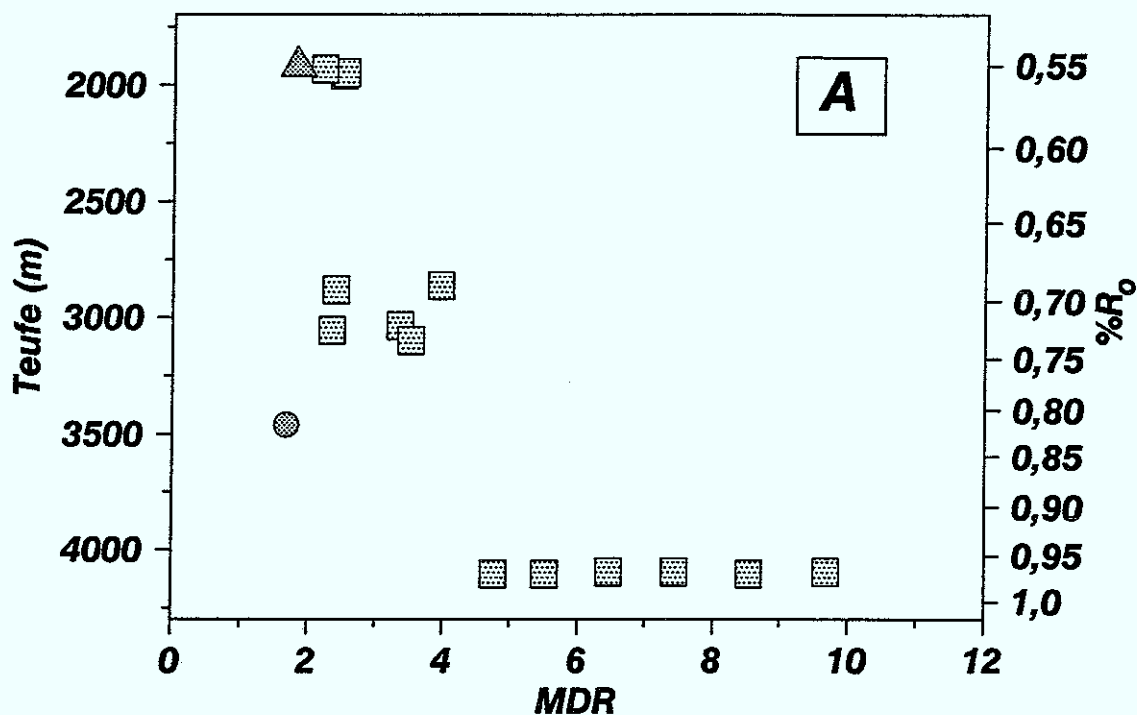


Abb. 23: MDR in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion in der Bohrung A. Probe E 27543 (gepunktetes Dreieck), E 27538 (gepunkteter Kreis) und Typ-III Tonsteine (gepunktete Quadrate).

- Bohrung B

a) Alkyl-naphthalin-Verhältnisse

Prinzipiell kann mittels des MNR, DNR und TNR2 ein Anstieg der Reife mit zunehmender Teufe in der Bohrung B belegt werden, obwohl das gesamte betrachtete Teufenintervall nur 300 m ausmacht. In den Teufenintervallen I und II zeigen alle drei Parameter sehr einheitliche Werte innerhalb der Teufenabschnitte. Ein signifikanter Anstieg ist für keinen der Parameter festzustellen (vgl. Vitrinitreflexion). Unterschiede zwischen Kohlen (punktierte Kreise) und Tonsteine oder Sandsteine (punktierte Quadrate) sind nicht vorhanden.

Im Teufenintervall III spielen neben der Reife offensichtlich auch Fazieseinflüsse eine entscheidende Rolle. Für das MNR und DNR kann zwar insgesamt ein Anstieg der Werte von im Mittel 1,77 bzw. 5,96 im Teufenintervall II auf 2,08 bzw. 8,85 im Teufenintervall III festgestellt werden. Deutlich ausgeprägt ist aber der "Reife"-Sprung zwischen den Proben E 26397 und E 26398 sowie E 26399 und E 26403 (Abb. 24). Untergeordnet ist dieser sprunghafte Anstieg der Werte auch im TNR2 zu beobachten.

	MNR($\emptyset$)	σ	N	DNR ($\emptyset$)	σ	N	TNR2 ($\emptyset$)	σ	N
I	1,79	$\pm 0,09$	4	5,35	$\pm 0,35$	4	1,06	$\pm 0,08$	4
II	1,76	$\pm 0,08$	4	5,83	$\pm 0,59$	5	1,06	$\pm 0,05$	5
III	2,08	$\pm 0,22$	4	8,85	$\pm 3,31$	4	1,04	$\pm 0,07$	4
IV	2,38	$\pm 0,09$	4	8,31	$\pm 1,43$	5	1,12	$\pm 0,03$	5

Tab.2: Mittelwerte ($\emptyset$) und Standardabweichungen (σ) der Alkyl-naphthalin-Parameter aus Tonsteinen der Bohrung B

Eine Erklärung für die starke Variation der Verhältniswerte ist möglicherweise in der Mazeralzusammensetzung der Proben zu sehen. In der Probe E 26398 tritt lagenweise dunkelbraun fluoreszierender Sporinit auf, der zwischen Vitrainlagen (Glanzkohle) eingelagert ist. Die Probe E 26399 dagegen entspricht einer vitrinitreichen Kohle. Das Verhältnis von GKW zu AKW liegt in der Probe E 26398 bei 2, während die Probe E 26399 ein Verhältnis von 0,45 aufweist. LITTKE et al. (1990) beobachten ebenfalls eine Dominanz aliphatischer Kohlenwasserstoffe in sporinitreichen Kohlen. Hier zeigt sich deutlich ein Fazieseinfluß, der wahrscheinlich auch auf die Reifeparameter der Alkyl-naphthaline Auswirkungen hat. Mittels Pyrolyse-GC-Untersuchungen wurden diese Unterschiede zwischen den beiden Proben im Prinzip bestätigt. So zeigt die Probe E 26398 im Pyrolysat wesentlich mehr Alkene und Alkane, verglichen mit den aromatischen Komponenten Benzol, Toluol und Xylol und den Phenolen. Diese kann als sicherer Hinweis für eine Beteiligung von liptinitischem Material (Sporinite), die ein höheres Kohlenwasserstoffpotential aufweisen als Vitrinite, gewertet werden (LARTER 1985, HORSFIELD 1989).

Zum Teufenintervall IV erfolgt ein in allen Proben deutlich ausgeprägter Anstieg für die einzelnen Reifeparameter der Alkyl-naphthalin-Gruppe.

Die Berechnungen der Vitrinitreflexionen nach den Korrelationen von RADKE et al. (1984) ergeben zu hohe Reifewerte im Vergleich zu den in dieser Arbeit gemessenen Vitrinitreflexionswerten (Tab. C5). Diese Feststellung gilt auch für die Kohlen.

b) Alkylphenanthrene

In der vorliegenden Probensequenz der Bohrung B können alle Verhältnisse der Alkylphenanthrene als zuverlässig betrachtet werden. Schwefelaromaten (MDBT und DMDBT) sind nur in relativ niedrigen Konzentrationen vorhanden und beeinflussen die Reifeparameter nicht.

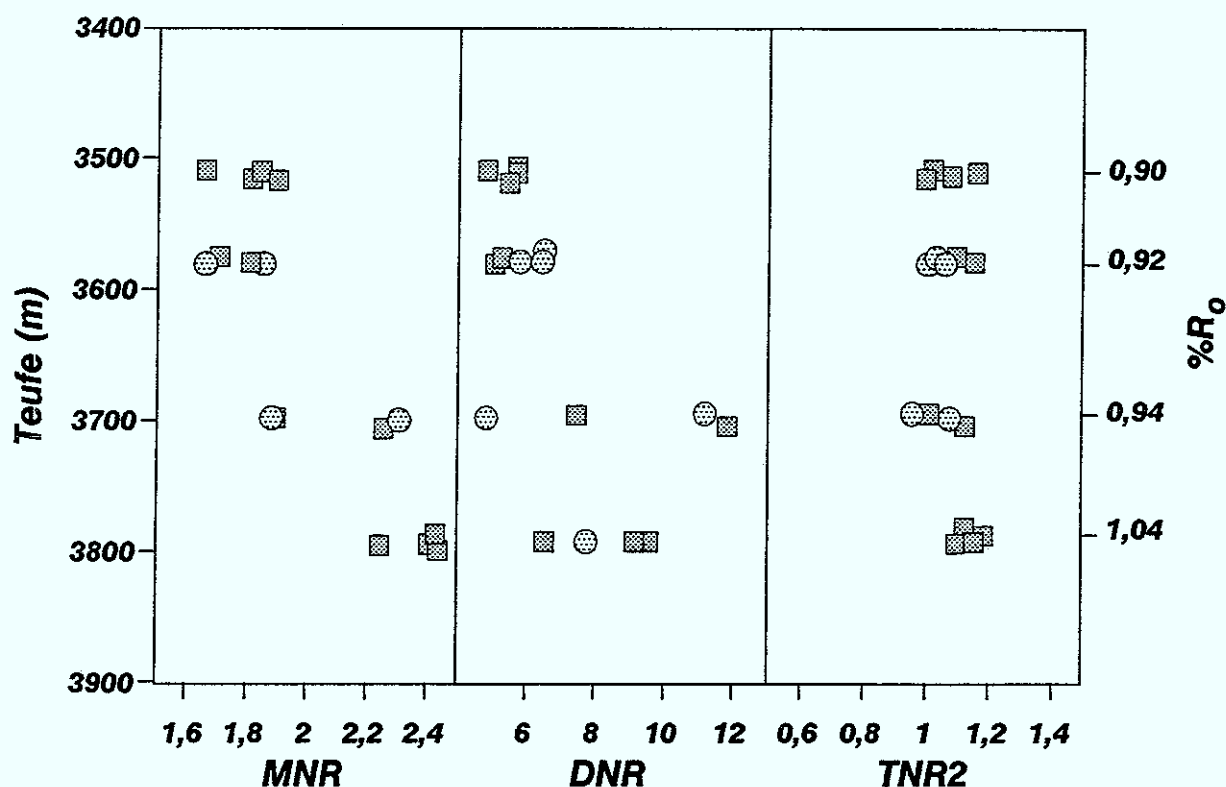


Abb.24: Alkyl-naphthalin-Parameter (MNR, DNR und TNR2) in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitritreflexion in Tonsteinen (punktierte Quadrate), Kohlen (punktierte Kreise) der Bohrung B.

Die drei betrachteten reifesensitiven Verhältnisse der Alkylphenanthrene zeigen eine Zunahme mit der Teufe (Abb. 25). Die Kohlen (gepunktete Kreise) weisen leicht erhöhte Werte gegenüber den Tonsteinen und Sandsteinen (punktierte Quadrate) des gleichen Teufenintervalls auf.

Bei näherer Betrachtung der einzelnen Verhältnisswerte ist offensichtlich kein signifikanter Anstieg zwischen Teufenintervall I und II festzustellen, während zum Teufenintervall III und noch stärker zum Teufenintervall IV eine erhebliche Zunahme der Reife zu bemerken ist.

	MPR(Ø)	σ	N	MPI1 (Ø)	σ	N	DPR (Ø)	σ	N
I	1,48	±0,18	4	0,82	±0,05	4	0,35	±0,04	3
II	1,32	±0,09	5	0,85	±0,04	5	0,38	±0,04	4
III	1,55	±0,08	4	1,01	±0,05	4	0,44	±0,02	4
IV	1,82	±0,12	5	1,14	±0,05	5	0,49	±0,03	5

Tab. 3: Mittelwerte (Ø) und Standardabweichungen (σ) der Alkyl-naphthalin-Parameter für die verschiedenen Teufenintervalle der Bohrung B (N = Anzahl der Proben)

Analog zur Bohrung A ergeben die aus dem MPI1 berechneten (RADKE & WELTE 1981) und die gemessenen Vitritreflexionswerte eine gute Übereinstimmung in den einzelnen Teufenintervallen.

Die mittels der Gleichung von BOREHAM et. al. (1988) berechneten Vitritreflexionswerte liegen etwas niedriger. In dieser Bohrung zeigen auch die aus dem DPR berechneten Werte eine exzellente

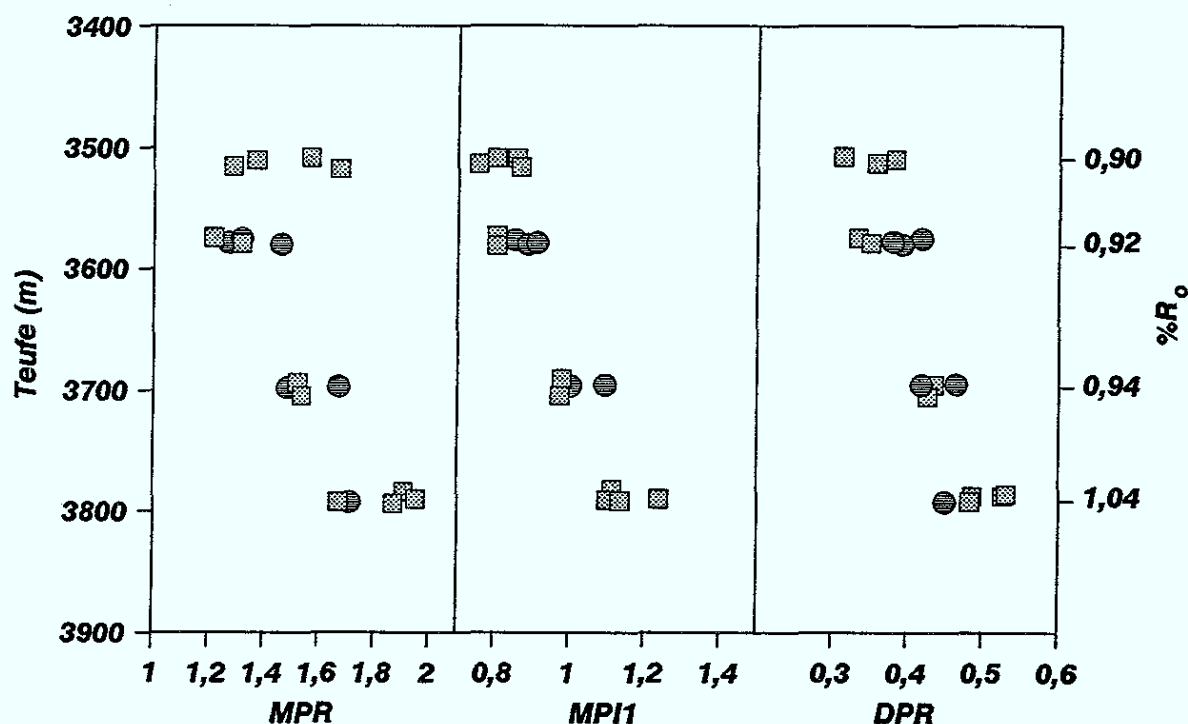


Abb.25: Alkylphenanthren-Parameter (MPR, MPI 1 und DPR) in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitritreflexion in Tonsteinen (punktierte Quadrate) und Kohlen (punktierte Kreise) der Bohrung B.

Übereinstimmung mit der gemessenen Vitritreflexion (Tab. C5). Die aus dem MPR bestimmten Vitritreflexionswerte liegen um ca. 0,15 bis 0,2% R_0 (MPR) höher als die gemessenen Werte.

c) MDR

Die Variation der Einzelwerte für das MDR ist sowohl innerhalb der Teufenintervalle als auch von Intervall zu Intervall beträchtlich. Im überwiegenden Teil der Proben war eine korrekte Auswertung der FPD-Chromatogramme unmöglich, da das 1-MDBT durch sehr kleine Substanzpeaks charakterisiert ist. Im Teufenintervall III liegt der MDR-Mittelwert bei $(5,73 \pm 1,09)$ und entspricht einer Reife von etwa 0,9% R_0 nach RADKE et al. (1986).

- Bohrung F

Betrachtet man die Werte der Proben der Bohrung F zunächst undifferenziert, so ist eine starke Variabilität der Reifeparameter in den einzelnen Proben zu bemerken (Abb. 26 und Abb 27), die scheinbar keinen eindeutigen Reifetrend erkennen lassen. Auffällig ist die große Streuung der Einzelwerte insbesondere im Bereich des Zechsteins und des Oberkarbons. Im einzelnen können aber bestimmte Abhängigkeiten erkannt werden, die eine Reifebewertung in dieser Bohrung erlauben. Die

Proben der Bohrung F werden daher in verschiedene Gruppen aufgeteilt. Dabei ist insbesondere der Imprägnationsgrad das entscheidende Unterscheidungskriterium, aber auch die organische Fazies wird berücksichtigt. Aufgrund der geringeren Datenbasis innerhalb eines Reifebereichs wird auf die Berechnung eines Mittelwertes verzichtet.

a) Alkyl-naphthalin-Reifeparameter

Aus der Gruppe der Alkyl-naphthaline sollen für diese Bohrung das MNR und DNR diskutiert werden. Im Bereich der TMN koeluierten in den Proben des Teufenintervalls I, wie bereits in Kapitel 3.5. beschrieben, Substanzen, die nicht näher charakterisiert werden konnten und somit eine zuverlässige Auswertung des TNR₂ in diesen Proben nicht ermöglichen. In den Proben des Teufenintervalls II und III können die in Tab. C4 dargestellten Werte als zuverlässig angesehen werden.

In den mesozoischen Proben des Teufenintervalls I ergeben sich immer MNR-Werte unter 1,52. Ein systematischer Anstieg mit der Teufe ist nicht festzustellen. Geringfügig niedrigere Werte sind für die Wealdenproben E 28902 bis E 28904 zu beobachten, was in diesem Fall sicher durch Faziesunterschiede verursacht wird. Ein entsprechender Trend ist ebenfalls im DNR dokumentiert, für das die Einzelwerte, abgesehen von der Probe E 28907 (4,21) um 3 schwanken. Generell zeichnen sich die Wealdenproben auch hier durch etwas niedrigere Werte aus. Im Prinzip kann die niedrige Reife dieser Proben unterhalb von 0,6%R₀ anhand dieser Parameter bestätigt werden. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung ist mit den Resultaten für das MNR und DNR nach WEISS (1985) und RADKE et al. (1986) für Tonsteine mit Typ-III Kerogenen ähnlicher Reife zu verzeichnen.

Im Teufenintervall II sind die beiden dolomitischen Proben (E 28915 und E 28916) aus dem Hauptdolomit des Zechstein 2 durch niedrigere Werte für die Alkyl-naphthalinparameter, insbesondere aber für das MNR, gekennzeichnet. Diese Proben sind imprägniert (s. Kap. 3.3). Fraktionierungsprozesse im Zuge der Migration (primär oder sekundär), die zu einer Erniedrigung der Verhältniswerte geführt haben, können nicht ganz ausgeschlossen werden. LEYTHAEUSER et al. (1988a) konnten jedoch solche Fraktionierungsphänomene an Tonsteinen aus dem Kimmeridge der Nordsee in der Gruppe der Alkyl-naphthaline nicht beobachten, zumal die Siedepunkte z.B. des 1-MN und 2-MN sehr nahe beieinander liegen. "Water washing"-Effekte dürften ebenfalls keine Rolle gespielt haben, da dann eher eine Zunahme der Reifewerte, aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit der α -Isomere, zu erwarten wäre (RADKE 1987). Unterschiedliches organisches Ausgangsmaterial kann nicht ausgeschlossen werden, da die möglichen Muttergesteine nicht bekannt sind.

In diesem Fall erlauben nur die Daten der Proben E 28911 und E 28912 eine zuverlässige Reifeaussage. Beim Vergleich der Daten dieser Proben mit den Werten von WEISS (1985) und RADKE et al. (1986) kann auf eine Reife zwischen 0,8 und 0,9%R₀ geschlossen werden. Die nach den Regressionsgeraden von RADKE et al. (1984) berechneten Vitritreflexionswerte liegen erwartungsgemäß höher. In den betrachteten Proben konnte das TNR₂ ausnahmsweise zuverlässig bestimmt werden. Der Verhältniswert liegt zwischen 0,83 und 0,93 für die Proben des Zechsteins. Vergleicht man diese Werte mit den Daten der Bohrung A und der Bohrung B, so indizieren diese in jedem Fall eine Reife von mindestens 0,8%R₀ bis maximal 1%R₀.

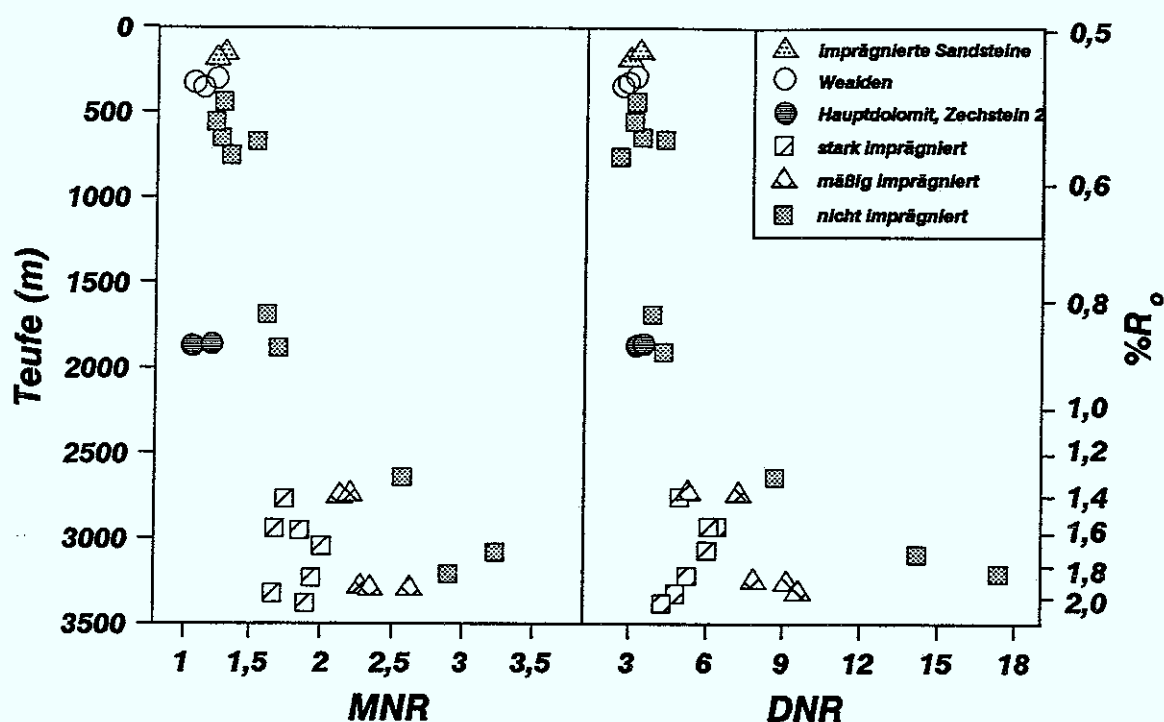


Abb. 26: Alkylnaphthalin-Parameter (MNR und DNR) in Abhängigkeit von der Tiefe und der Vitrinitreflexion in Proben der Bohrung F. Zur Reifebestimmung können nur die nicht imprägnierten Proben verwendet werden.

Im Teufenintervall III ergibt sich eine sehr breite Streuung der MNR- und DNR-Werte (Abb. 26). Die Ursache für die starke Variabilität ist im unterschiedlichen Grad der Imprägnation, wie er bereits anhand der Rock-Eval Daten (Kap. 3.2.), der Extrakt Daten (Kap. 3.3) und der n-Alkan- und Aromatenverteilungsmuster (Kap 3.4 und 3.5) belegt werden konnte, begründet. Proben die nur geringfügig imprägniert erscheinen, liefern die höchsten Werte (punktierte Quadrate in Abb. 26). Proben, die den Gruppen A (schraffierte Quadrate in Abb. 26) oder B (karierte Dreiecke in Abb. 26) in den Rock-Eval Pyrolyse-Daten zugeordnet werden konnten, weisen erheblich niedrigere MNR- und DNR-Werte auf.

Nur drei Proben (punktierte Quadrate in Abb. 26) belegen die stark erhöhte Reife in diesem Teufenintervall. Das MNR erreicht einen Wert von maximal 3,22 für die Probe E 28946 bei einer Vitrinitreflexion von ca. 1,7% R_0 . Das DNR in der Probe E 28948 zeigt einen hohen Wert von 17,6 für eine Vitrinitreflexion von ca. 1,85% R_0 . In der Arbeit von WEISS (1984) wurden Proben mit sehr hohem Reifegrad über 1,3% R_0 nicht untersucht. Interpoliert man jedoch die dort bestimmten Geraden zu höheren Vitrinitreflexionswerten, so liegen die in dieser Arbeit ermittelten Werte sehr gut in diesem Reifetrend. Die gleiche Übereinstimmung wird mit den Daten für Tonsteine von RADKE et al. (1986) erzielt, wenn man die dort gezeigten Trends zu einem höheren Reifegrad interpoliert.

Betrachtet man in dieser Bohrung nur Proben, die nicht imprägniert sind (punktierte Quadrate in Abb. 26), dann läßt sich der Reifetrend mittels des MNR und DNR relativ gut belegen. Gerade ab einer Reife von ca. 0,8% R_0 scheint das DNR die stark zunehmende Reife in dieser Bohrung gut wiederzugeben. Würde man visuell einen Trend durch die Datenpunkte legen, dann kann der stark gekurvte Verlauf der Reifezunahme, wie er mittels der Vitrinitreflexionsdaten festgestellt werden konnte, bestätigt werden.

b) Alkylphenanthren-Reifeparameter

In Abb. 27 ist die Veränderung der einzelnen Alkylphenanthren-Reifeparameter gegen die Teufe bzw. Vitritreflexion aufgetragen.

Der MPI1 ist durch größere Variationen im Teufenintervall I charakterisiert, wobei aber innerhalb der einzelnen stratigraphischen Einheiten einheitliche Werte zu beobachten sind. Hier deuten sich Unterschiede in der organischen Fazies an, wie sie für den MPI1 unterhalb einer Reife von 0,65 %R_o zu erwarten sind. Entsprechend der Diskussion in Kap. 3.3 enthalten die Tonsteine der Proben E 28906 bis E 28908 Typ III-Kerogene und scheinen daher für die Reifebewertung mittels des MPI1 geeignet zu sein. Die berechneten Vitritreflexionswerte nach RADKE & WELTE (1981) und BOREHAM et al. (1988) liegen in etwa im Bereich der gemessenen Vitritreflexionen. Im Gegensatz zum MPI1 nimmt das MPR im Teufenintervall I einheitlichere Werte ein, die aber verglichen mit Werten, die an Kohlen bestimmt wurden, sehr hoch erscheinen (RADKE et al. 1984). Ähnliche Beobachtungen konnten ebenfalls für die mesozoischen Cuttingproben der Bohrung A gemacht werden (dieses Kapitel).

Im Teufenintervall II wurden für das MPR, aber untergeordnet auch für den MPI1 erniedrigte Werte in den dolomitischen Proben des Zechstein 2 beobachtet, während die Buntsandsteinprobe und die Anhydritprobe aus dem Zechstein 2 durch höhere Werte gekennzeichnet sind. Insgesamt erscheint auch in dieser Probengruppe das MPR im Vergleich zu den Werten von RADKE et al. (1984) erhöht. Für den MPI1 ergeben sich kalkulierte Vitritreflexionswerte von 0,78 bis 0,85 %R_oMPI1.

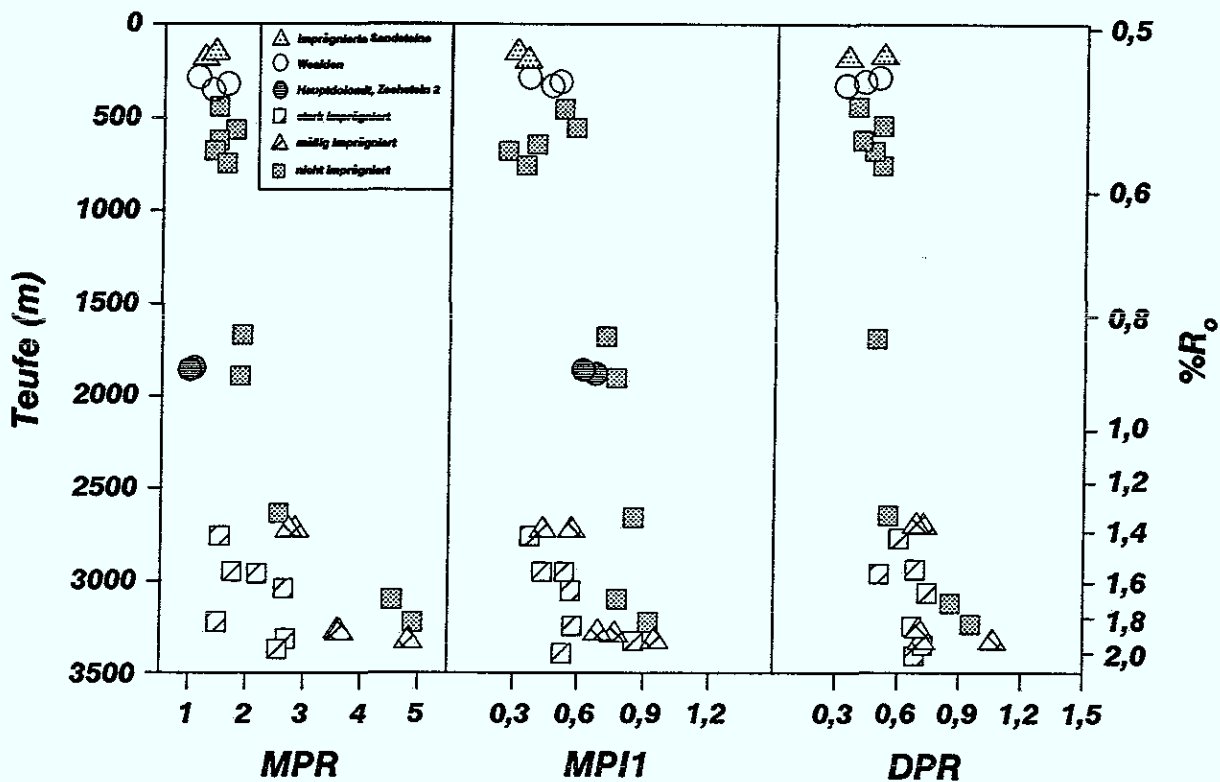


Abb.27: Alkylphenanthren-Parameter (MPR, MPI 1 und DPR) in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitritreflexion in Proben der Bohrung F.

Die unterschiedlich starke Auswirkung der Imprägnationen in den Proben aus dem Teufenintervall III, kann auch für die Reifeparameter der Alkylphenanthrene aufgezeigt werden. Zum Beispiel ergeben sich für das MPR immer höhere Werte in Proben, die nach Rock-Eval Daten den Gruppen B und C (Abb. 27) angehören, wobei die Unterschiede zwischen den beiden Gruppen weniger deutlich ausgeprägt ist. Die Proben der Gruppe A (schraffierte Quadrate in Abb.27) zeichnen sich durch niedrigere Werte aus. Innerhalb dieses Teufenintervalls ist ein Anstieg des MPR von 2,6 bis 2,83 auf 4,91 für die weniger stark imprägnierten Proben festzustellen. Daraus leitet sich nach RADKE (1988) eine minimale Reife von ca. $1,35\%R_o$ ab. Die maximalen kalkulierten Vitritreflexionswerte erreichen $1,62\%R_o$ MPR in einer Teufe von 3217 m und liegen somit niedriger als die ermittelte Vitritreflexion von $1,85\%R_o$.

Die Variation des MPI1 in Abhängigkeit vom Imprägnationsgrad ist auch in dieser Probensequenz sichtbar; die Unterschiede zwischen den Gruppen sind aber nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Hierfür kann zum einen der geringere Imprägnationsgrad der Proben im Bereich der Methylphenanthrene angeführt werden. Ferner wird für das MPI1 bei einem MPR über 2,6 eine Abnahme der Werte erwartet, die dann stark streuen. Demzufolge reflektieren oberhalb dieser Reife niedrigere MPI1-Werte eine Zunahme der Reife (RADKE et al. 1981). BOREHAM et al. (1988) erwarten abnehmende MPI1-Werte erst oberhalb von ca. $2,5\%R_o$. Dieser Wert erscheint in der vorliegenden Probensequenz bei weitem zu hoch.

Kalkuliert man für die Proben der Gruppe C die Vitritreflexion aus dem MPI1 nach der Regression von RADKE & WELTE (1981) so ergeben sich für die Proben E 28946 und E 28948 $\%R_o$ MPI1-Werte von 1,83 bzw. 1,75, welche die tatsächlichen Vitritreflexionswerte geringfügig unterschätzen. Die nach BOREHAM et al. (1989) kalkulierten Werte erscheinen wesentlich zu hoch (Tab. C5).

Die Unterschiede zwischen den stärker und weniger stark imprägnierten Proben fallen beim DPR noch geringer aus, da die DMP durch die Imprägnation nur untergeordnet beeinflusst werden. Obwohl die Imprägnation jedoch nur eine geringe Auswirkung auf das DPR hat, zeigt sich dennoch eine große Variabilität der Werte im Teufenabschnitt unterhalb von 3200 m (Abb.27). Eine eindeutige Reifebewertung ist daher mittels des DPR dieser Proben nicht zu treffen. Die erheblich höheren DPR-Werte im Vergleich zur Bohrung A, deuten dennoch auf die wesentlich höhere Reife der Proben hin. Ein kalkulierter Vitritreflexionswert für die Probe mit dem höchsten DPR von $1,43\%R_o$ DPR (Tab. C5) erscheint dennoch im Vergleich zu den anderen Reifeparametern zu niedrig.

c) MDR

In den Proben des Teufenintervalls I ist kein signifikanter Anstieg des MDR festzustellen. Ausgeprägte Unterschiede zwischen den Proben aus dem Wealden und den anderen Tonsteinproben im Teufenintervall I sind nicht zu bemerken. Vergleicht man das hier ermittelte MDR mit den von RADKE et al. (1984) publizierten Werten für Typ-III Kerogene, dann entsprechen MDR-Werte unter drei einer Vitritreflexion von unter $0,6\%R_o$ für Typ-III Kerogene. Die hier gemessenen Daten stehen somit in guter Übereinstimmung mit den publizierten Daten.

Zum Teufenintervall II ist ein Anstieg des MDR zu einem Mittelwert von 5,3 zu beobachten. Bemerkenswerte Unterschiede zwischen den dolomitischen Proben des Zechsteins und der Anhydritprobe sind nicht festzustellen. Die Werte entsprechen nach RADKE (1988) einer Reife von ca. 0,8 bis 0,9 %R₀.

Im oberkarbonischen Teufenintervall III reflektieren die MDR-Werte eindeutig die unterschiedlichen Imprägnationsgrade der einzelnen Proben (Abb.28). Die stark imprägnierten Proben zeichnen sich ausnahmslos durch niedrige MDR-Werte unter 4 aus, ausgenommen der Probe E 28943 mit einem erhöhten MDR von 7,13, während mit abnehmendem Imprägnationsgrad die MDR-Werte ansteigen. Dementsprechend spiegelt sich die hohe Reife der Proben E 28946 und E 28948, die durch die geringste Imprägnation gekennzeichnet sind, in einem MDR-Wert von 16,3 bzw. 18,5 wieder. Diese Werte ergeben nach der Korrelation von RADKE (1988) eine berechnete Vitrinitreflexion von 1,69 bzw. 1,86 für diese Proben, die den gemessenen Werten nahezu entsprechen.

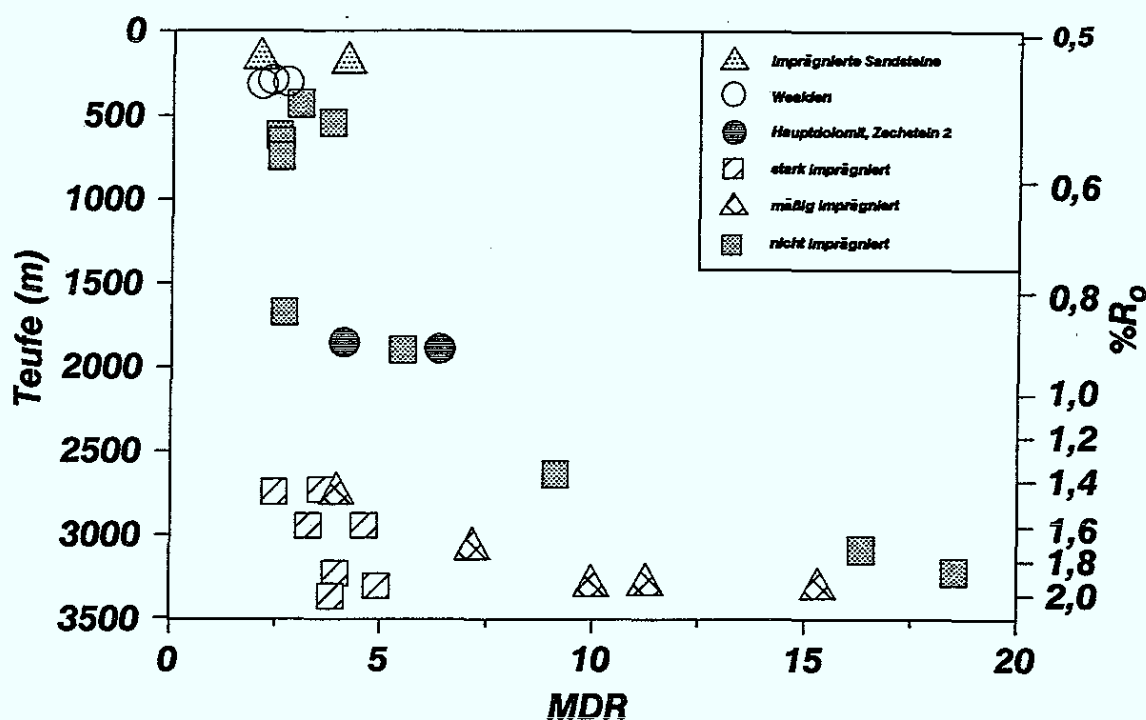


Abb.28: MDR in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinitreflexion für Proben aus der Bohrung F.

4.5. Biologische Markierer ("Biomarker")

Basierend auf den Ausführungen in Kap 3.4.4 werden für die Reifebestimmung nur die Steran- und die Hopaniserisierungsverhältnisse sowie die Steroidaromatisierungswerte betrachtet. Diese etablierten Verhältniswerte erlauben eine Bewertung der Reife des OM gerade im Bereich unterhalb einer Vitrinitreflexion von ca. 0,75%R₀ (u.a. MACKENZIE & MCKENZIE 1983, MACKENZIE 1984, PHILP & LEWIS 1987).

Das Prinzip der Reifebestimmung mittels dieser Parameter besteht darin, daß sich die Verhältnisse der S und R- Isomere im Zuge der zunehmenden thermischen Belastung systematisch verändern, wobei das thermisch stabilere S-Isomer relativ angereichert wird (u.a. PHILP & LEWIS 1987). Für

die Steranisomerisierung betrachtet man das Verhältnis der S- und R-Isomere an der C₂₀-Position des 24-Ethyl-5 α (H),14 α (H),17 α (H)-Cholestan [(q/q+t)]. Der Grad der Hopanisomerisierung ergibt sich aus dem Verhältnis der S und R-Isomere an der C₂₂-Position des C₃₂-17 α (H)-Bishomohopan [J1/(J1+J2)]. Daraus werden folgende Reifeparameter bestimmt:

Steranisomerisierung: $20S/[20S+20R]$

Hopanisomerisierung: $22S/[22S+22R]$

Ob für die Veränderung der Reifeparameter Isomerisierungsreaktionen verantwortlich sind (MAC-KENZIE 1984), oder aber ein bevorzugter Abbau des thermisch instabileren Isomers stattfindet oder Radikalenmechanismen eine Rolle spielen (ABBOTT et al. 1991), ist letztendlich nur für den Reaktionsmechanismus von Interesse. Dies betrifft nicht die Anwendbarkeit der Verhältniswerte als Reifeparameter (MARZI 1989). Inwieweit tatsächlich unimolekulare Reaktionen vorliegen, ist zudem zum jetzigen Zeitpunkt nicht geklärt (ABBOTT et al. 1991). Eine Beeinflussung der Parameter wäre jedoch denkbar, wenn in verschiedenen Kerogentypen unterschiedliche Quellen für die einzelnen Isomere vorliegen. In diesem Fall ist eine eindeutige Reifeaussage sicher nicht möglich und unterschiedliche kinetische Parameter wären für diese Reaktionen anzunehmen.

Das Verhältnis von einer Reihe von Isomeren der C₂₉ C-Ring monoaromatischen (MA) und C₂₈ ABC-Ring triaromatischen (TA)-Steroide wird bei der Steroidaromatisierung berücksichtigt. Die Berechnung des Aromatisierungsgrades erfolgte in der vorliegenden Arbeit nach dem Schema von MOLDOWAN & FAGO (1986). Der Gleichgewichtswert liegt bei 1 (Keine Monoaromaten mehr vorhanden).

- Bohrung A

Die Mittelwerte ($\bar{x}$) und Standardabweichungen (σ) für die Hopan- (22S) und Steranisomerisierung (20S) sowie Einzelwerte für die Steroidaromatisierung (TA) in den einzelnen Teufenintervallen sind in Tab. 4 aufgelistet. In Abb. 29 sind die Einzelwerte in Abhängigkeit von der Teufe abgebildet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde eine Vitritreflexionsskala dargestellt.

TI	22S($\bar{x}$)	σ	N	20S($\bar{x}$)	σ	N	TA ($\bar{x}$)	σ	N
I	0,45	0,015	3	0,20	0,014	3	0,32	0,028	2
II	0,58	0,014	2	0,39	0,028	2	0,66	0,0	1
III	0,58	0,028	2	0,42	0,014	2	0,60	0,064	2
IV	0,56	0,0	1	0,23	0,0	1	0,85	0,0	1
VT	0,57	0,021	2	0,43	0,014	2	0	0	0
VK	0,58	0,021	2	0,49	0,014	2	0	0	0

Tab. 4: Mittelwerte ($\bar{x}$) und Standardabweichung der Hopan- und Steranisomerisierung sowie der Steroidaromatisierung der Bohrung A. N = Anzahl der Proben, VT - Tonsteine, VK-Kohlen, TI - Teufenintervall.

Die Hopanisomerisierungswerte liegen im Teufenintervall I bei 0,45 und steigen dann zum Teufenintervall II auf im Mittel 0,58 an. In allen anderen Teufenintervallen sind Werte von 0,56 bis 0,58 zu beobachten. Der Endwert für die Hopanisomerisierung wird mit 0,61 angenommen ($\gamma=1,564$). Dieser Wert wird in Bohrung A zwar nicht ganz erreicht, dennoch ist davon auszugehen, daß sich der Gleichgewichtswert für die Hopanisomerisierung zwischen den Teufenintervallen I und II einstellt.

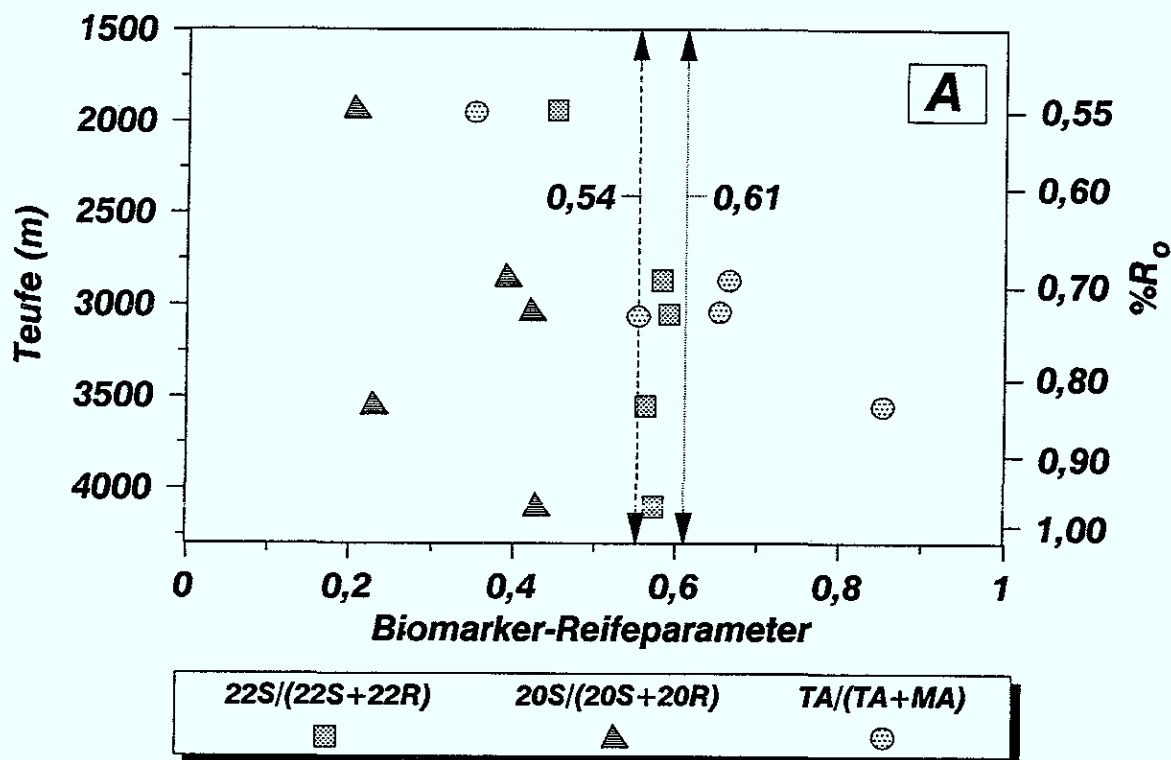


Abb.29: Biomarker-Reifeparameter in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinit-reflexion in Tonsteinproben der Bohrung A. Die gestrichelte Linie gibt den theoretischen Endwert für die Steranisomerisierung, die gepunktete Linie den theoretischen Endwert für die Hopanisomerisierung an.

Für die Steranisomerisierung ist der Verlauf mit der Teufe etwas anders. Die Werte nehmen zum Teufenintervall III im Mittel auf 0,41 zu. In der Probe E 27538 deuten sich Faziesinflüsse an, die dort zu einem wesentlich niedrigeren Verhältniswert führen (Kap. 3.4.4). Die oberkarbonischen Tonsteine und Kohlen unterscheiden sich auch aufgrund fazieller Variationen. Bemerkenswert ist jedoch, daß, obwohl nahezu 2000 m an Sedimenten zwischen den Teufenintervallen III und V liegen, kein signifikanter Anstieg der Steranisomerisierungswerte mehr zu beobachten ist. Der Verdacht liegt nahe, daß die oberkarbonischen Proben den Endwert von 0,54 ($\gamma=1,174$) bereits wieder überschritten oder nicht erreicht haben. In diesem Fall muß der Endwert für die Steranisomerisierung zwischen den Teufenintervallen III und V angenommen werden. Ob auch die Proben im Teufenintervall II und III bereits den Endwert durchlaufen haben, ist nicht klar. Zumindest sind die Werte in diesen Teufenintervallen und den Tonsteinen des Teufenintervalls IV sehr ähnlich (Abb. 29).

Das Durchschreiten eines Maximums bei der Steranisomerisierung wurde bereits von mehreren Autoren beschrieben (GRANTHAM 1986, SAJGO & LEFFLER 1986, MARZI 1989), ohne daß diese Autoren eine eindeutige Erklärung für diese Phänomen geben konnten. Werte oberhalb des

Maximus dürften möglicherweise nicht mehr den Temperatur-Zeit-Effekt und somit eine Reifeveränderung des OM reflektieren.

Die Steroidaromatisierungswerte steigen mehr oder weniger systematisch von 0,32 im Teufenintervall I auf 0,85 im Teufenintervall IV an und dokumentieren scheinbar den beschriebenen Reifetrend (s. Kap. 3.4.4). Faziesinflüsse haben in diesem Fall keinen Einfluß auf die Daten. Die höheren Werte in den Teufenintervallen II bis IV könnten aber ebenfalls bereits ein Durchschreiten des Maximums der Steroidaromatisierung von eins indizieren, wie es von SAJGO & LEFFLER (1986) beschrieben wird. Diese Autoren sehen die Ursache für das Fehlen eines Gleichgewichtswertes in der schnelleren Abspaltung von Seitenketten in den triaromatischen Steroiden. Dies hat zur Folge, daß der Endwert von 1 nicht erreicht wird und wahrscheinlich nur ein Zwischenstadium darstellt. Insofern ist die Bewertung der Reife mittels dieses Parameters problematisch. In den oberkarbonischen Proben wurden keine aromatischen Steroide beobachtet (s. Kap. 3.3.4).

Da besonders im Intervall zwischen 2000 und 3000 m keine Proben gemessen werden konnten, ist eine zuverlässige Reifeaussage anhand der Biomarker-Daten problematisch. Gerade innerhalb dieses Teufenintervalls ist wahrscheinlich für alle Parameter das Erreichen des theoretischen End- oder Maximalwertes zu erwarten.

- Bohrung B

Die Hopanisomerisierungswerte in den Proben der Bohrung B haben ihr Maximum erreicht. Die Werte schwanken um 0,6. Für die Steranisomerisierung sind Variationen zwischen den einzelnen Proben erkennbar (Kap.3.4.4). Mit 0,26 bis 0,42 liegen die Werte ausnahmslos unterhalb des Endwertes von 0,54, so daß auch hier davon auszugehen ist, daß diese Proben das Maximum bereits durchschritten haben. Wie in Kap. 3.4.4 dargestellt, konnten aromatische Steroide nicht analysiert werden. Anhand der vorliegenden Biomarker-Daten ist keine eindeutige Reifeabschätzung in dieser Probensequenz möglich.

- Bohrung F

Die Reifebestimmung basierend auf Biomarker-Parametern beschränkt sich, wie in Kap. 3.4.4 bereits diskutiert wurde, auf die nicht imprägnierten mesozoischen Proben E 28902 bis E 28909.

Innerhalb dieser Probensequenz steigt die Hopanisomerisierung von 0,47 in den Wealdenproben bei 302 bis 356 m Teufe auf einen Wert von ca. 0,6 bei 642 bis 750 m Teufe an (Abb. 30). Im Buntsandstein (E 28911) und Zechstein (E 28912) verbleiben die Werte bei ca. 0,6. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Hopanisomerisierung bereits bei einer Reife von ca. 0,55 bis 0,6% R_o ihren Endwert erreicht hat.

Die Steranisomerisierungswerte erreichen in den Wealdenproben einen Mittelwert von ca. 0,18. Ein rascher Anstieg auf Werte zwischen 0,41 und 0,45 erfolgt für die Proben E 28907 und E 28908 (Abb. 30), während zu den tieferversenkten Proben keine weitere Zunahme zu verzeichnen ist (0,46 bzw. 0,45). In diesem Fall ist davon auszugehen, daß zumindest die Zechstein- und Buntsandsteinprobe das Maximum bereits durchschritten haben. Sehr wahrscheinlich liegen die Proben E 28907 und E 28909 noch auf dem aufsteigenden Ast der Steranisomerisierung. Legt man einen gedachten

Trend durch die Steranisomerisierungswerte, dann wird bei etwa 0,62 bis 0,65 %R₀ die Endwertlinie erreicht. Die Werte der tiefer versenkten Proben liegen demnach eindeutig jenseits des theoretischen Maximums von 0,54.

Die Steroidaromatisierung steigt stetig von 0,48 in der Probe E 28902 auf ca. 0,81 bzw. 0,76 in den Proben E 28907 und E 28909 an. Die Proben E 28911 und E 28912 erreichen bereits wieder

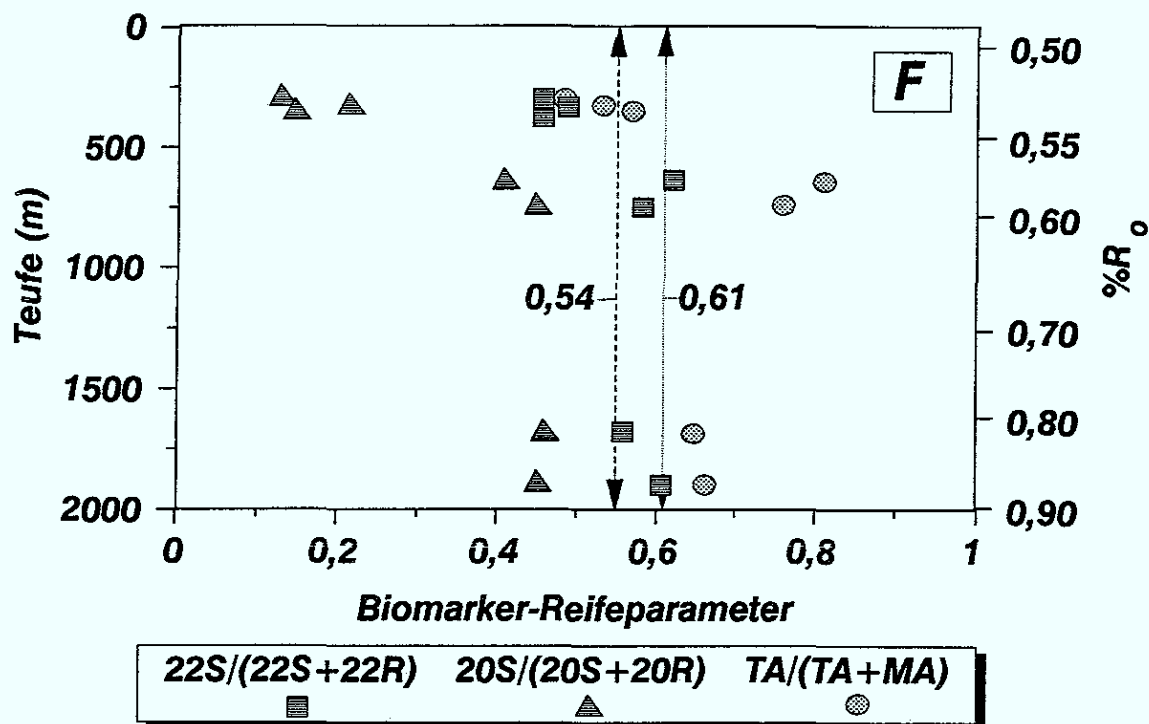


Abb.30: Biomarker-Reifeparameter in Abhängigkeit von der Teufe und der Vitrinit-reflexion in Tonsteinproben der Bohrung F. Die gestrichelte Linie gibt den theoretischen Endwert für die Steranisomerisierung, die gepunktete Linie den theoretischen Endwert für die Hopanisomerisierung an.

niedrigere Werte von 0,66 und 0,34. Geht man davon aus, daß sich die beiden Proben E 28907 und E 28908 nahe dem Endwert von 1 befinden, dürfte die Steroidaromatisierung bereits bei ca. 0,65 bis 0,7%R₀ den Gleichgewichtswert erreichen.

5. Zusammenfassende Diskussion der Reifeparameter

5.1. Resultate der einzelnen Bohrungen

Die detaillierten Reifeuntersuchungen sowohl am Bitumen als auch am Kerogen dienten der Beschreibung des Reifefortschritts in den einzelnen Bohrungen mit zunehmender Teufe. Für die Bohrungen A und F, und untergeordnet auch für die Bohrung B, kann gezeigt werden, daß insbesondere Imprägnationen die am Bitumen bestimmten Reifeparameter wesentlich verändert haben. Da überwiegend terrestrisches OM vorlag (Abb.2), konnten faziesbedingte Veränderungen der Reifeparameter nur untergeordnet nachgewiesen werden.

Im einzelnen ergeben sich für die Bohrungen folgende Resultate:

1) Bohrung A

- Die Vitrinitreflexion der Bohrung A steigt von ca. 0,55 %R_O in einer Teufe von ca. 1950 m auf ca. 0,97 %R_O bei 4120 m an (Abb. 19). Der Reifefortschritt ist zudem in den ansteigenden T_{max}-Werten dokumentiert.
- Ein signifikanter Anstieg mit der Teufe ist für das MNR, DNR und TNR 2 nur zum oberkarbonischen Teufenintervall festzustellen.
- Die anhand der Regressionen von RADKE et al. (1984) und RADKE (1988) berechneten Vitrinitreflexionswerte stimmen mit den gemessenen Werten nur für den MPI1 und das DPR der oberkarbonischen Gesteine überein, wobei keine Unterschiede zwischen den Kohlen und Tonsteinen zu beobachten sind.
- Das MDR (Abb.23) entspricht in etwa der durch die Vitrinitreflexion angezeigten Reife im gesamten Teufenprofil.
- Die Verwendung der Biomarker - Reifeparameter ist auf das Teufenintervall I (ca. 1900 bis 1950 m) beschränkt. In den anderen Teufenintervallen sind die Endwerte für alle Reifeparameter erreicht oder der theoretische Maximalwert wird durchschritten.

2) Bohrung B

- Die Vitrinitreflexion zeigt einen Anstieg von ca. 0,9 auf 0,95 %R_O in den Teufenintervallen I bis III, während zum Teufenintervall IV ein Anstieg auf ca. 1,04 %R_O zu verzeichnen ist (Abb. 19). Die T_{max}-Werte bestätigen diesen Trend (Abb. 20b).
- Basierend auf den Reifeuntersuchungen an den Alkyl-naphthalinen und Alkylphenanthrenen kann ein Reifefortschritt mit zunehmender Teufe ebenfalls belegt werden. Ein Reifesprung zum tiefsten Teufenintervall ist jedoch nur im MNR und untergeordnet im TNR 2 sichtbar. Die anderen Reifeparameter zeigen einen eher kontinuierlichen Anstieg (Abb. 24 und Abb. 25). Die nach RADKE et al. (1984, 1986) aus den MPI 1 und dem DPR berechneten Vitrinitreflexionswerte korrelieren gut mit der gemessenen Vitrinitreflexion. Im Gegensatz dazu liegen die berechneten Vitrinitreflexionen für das MNR, DNR und MPR deutlich zu hoch (Tab. C5).
- Aufgrund des fortgeschrittenen Reifegrades des OM können die Biomarker-Reifeparameter zur Reifebestimmung nicht verwendet werden. Die Endwerte sind bereits erreicht, oder aber das Maximum der Werte ist durchschritten.

3) Bohrung F

- Die Vitrinitreflexion steigt in der Bohrung F von ca. 0,55 auf etwa 2,0 %R_O (Abb.19) Die wenigen verwendbaren T_{max} - Werte entsprechen diesem Reifeanstieg.
- Am Bitumen bestimmte Reifeparameter unterliegen insbesondere im oberkarbonischen Teufenintervall starken Imprägnationseinflüssen. Für dieses Intervall, konnten daher von 17 gemessenen Proben nur 3 Proben zur Reifeabschätzung herangezogen werden. Betrachtet

man für diese 3 Proben die einzelnen Alkyl-naphthalin- und Alkylphenanthrenparameter, dann reflektieren sie den erreichten, hohen Reifegrad.

- In den Zechsteinproben sind erhebliche Unterschiede in den Reifeparametern zwischen zwei Proben aus dem Bereich des Hauptdolomits und der Anhydritzwischenmittel zu beobachten (Abb. 24 und Abb. 25). Die dolomitschen Proben sind eindeutig imprägniert. Auffällig ist, wie im Falle des Oberkarbons, daß die imprägnierten Proben deutlich zu niedrige Reifewerte aufweisen.
- Betrachtet man nur Proben, die OM des Typ III-Kerogens enthalten und nicht durch Imprägnationen beeinflusst sind, dann kann eine eindeutige Reifezunahme mittels des MNR, DNR, MPII und MDR über das gesamte Teufenprofil der Bohrung F nachgewiesen werden. Von Bedeutung ist auch, daß besonders anhand des MNR, DNR und MDR ein stark "gekurvter" Verlauf der Reifezunahme belegt werden kann (Abb. 26 und Abb. 27). Dies entspricht dem Verlauf der Vitrinitreflexion mit der Teufe.
- Der Endwert für die drei ausgewählten Biomarkerreifeparameter wird in jedem Fall in einer Teufe von ca. 1000 m erreicht, was einer maximalen Reife von ca. 0,68 %R₀ entspricht. In den tiefer versenkten Proben verbleibt die Hopanisomerisierung bei einem Gleichgewichtswert von ca. 0,6. Die Steranisomerisierung [20S/(20S+20R)] durchläuft eine Maximum und erreicht einen Endwert von ca. 0,44 in den tiefer versenkten Proben. Die Steroidaromatisierungswerte liegen ebenfalls tiefer als der Gleichgewichtswert von 1 (Abb. 30). Das Durchschreiten eines Maximums ist auch hier in jedem Fall anzunehmen.
- Die Biomarker-Reifeparameter in den beiden imprägnierten Sandsteinproben E 28900 und E 28901 aus dem Gildehauser Sandstein weisen eine höhere Reife (Tab. C6) als die unterlagernden Wealdentonsteine auf, was auf eine unterschiedliche Herkunft des mobilen OM hinweist.

4) Bohrung N

Die Vitrinitreflexion steigt in der Bohrung N sehr rasch von ca. 1,9%R₀ in ca. 1900 m auf 3,85%R₀ in einer Teufe von ca. 3300 m an. Aufgrund der weit fortgeschrittenen Reife konnten für alle anderen Reifeparameter keine zuverlässigen Daten ermittelt werden.

5.2. Allgemeine Diskussion der Reifeparameter

Aus den Ergebnissen zu den einzelnen Bohrungen können generelle Schlußfolgerungen für die einzelnen Reifeparameter in den vorliegenden Probensequenzen getroffen werden, die sich hier jedoch nur auf die nicht imprägnierten Proben beziehen. Eine Gegenüberstellung der einzelnen Reifeparameter oder eine Angabe eines Gültigkeitsbereichs erscheint dennoch nicht gerechtfertigt, da die Imprägnationen und vereinzelt die Koelution anderer Substanzen in einzelnen Fällen die ermittelten Reifeparameter fraglich erscheinen lassen. Dennoch sollen einige generelle Feststellungen getroffen werden.

- 1) Die Vitrinitreflexion zeigt über den gesamten Reifebereich der Bohrungen eine Zunahme und ermöglicht daher eine zuverlässige Bewertung der Reife.

- 2) Die $T_{\max}$ -Werte der Rock-Eval-Pyrolyse können zur Reifebestimmung in einem Reifebereich herangezogen werden, der etwa einer Vitrinitreflexion von ca. 0,5 bis 2,0 % R_o entspricht. In Abb. 31 sind die sicher bestimmten $T_{\max}$ -Werte in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion dargestellt. Visuell wurde ein Trend durch die Meßpunkte gelegt und zum Vergleich die Kurve von ESPITALIE et al. (1984) eingezeichnet, die unter gleichen Analysenbedingungen erzielt wurden. Die beiden Kurven sind einander ähnlich und belegen den Anstieg von $T_{\max}$ mit zunehmender Reife. Sie gelten aber nur für Typ-III Kerogene mit niedrigem Kohlenwasserstoffpotential.

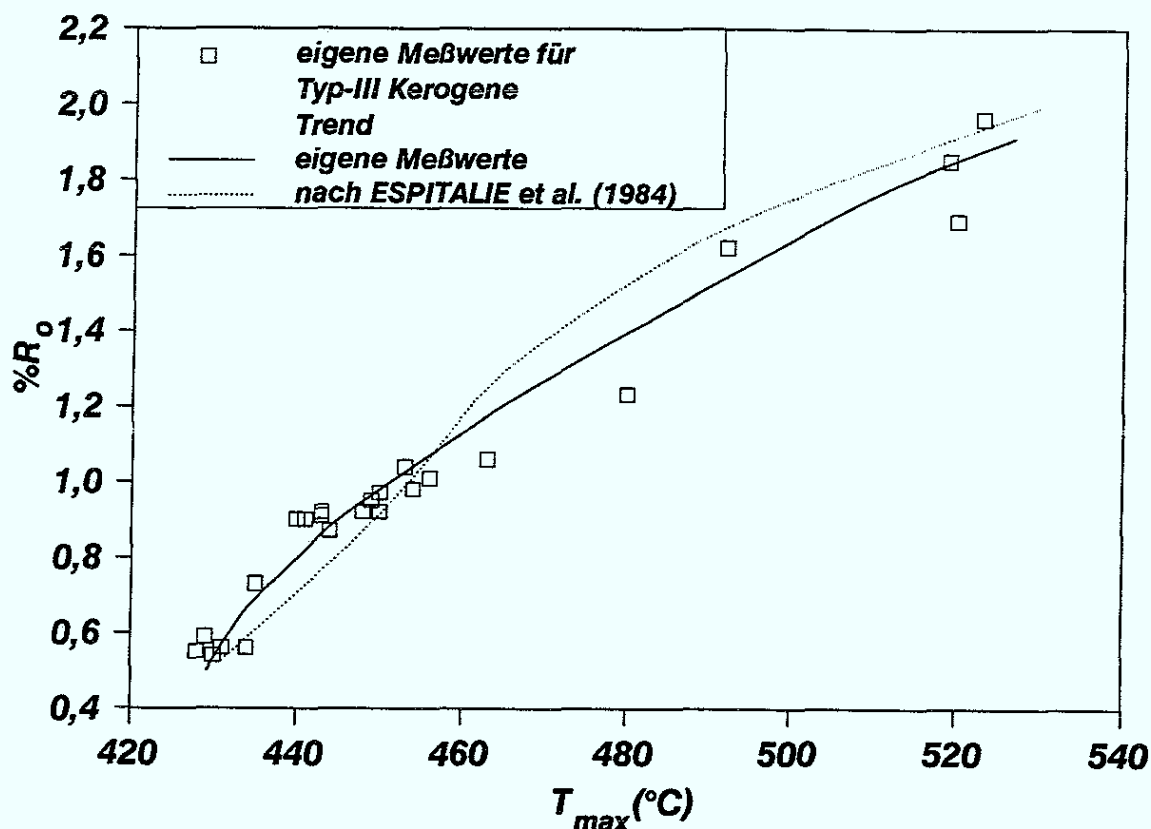


Abb.31: Rock-Eval $T_{\max}$ in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion. Die durchgezogene Linie skizziert einen visuell gelegten Trend durch die in dieser Arbeit ermittelten $T_{\max}$ -Werte. Zum Vergleich ist der Trend nach ESPITALIE et al. (1984) für Typ-III Kerogene eingezeichnet.

- 3) Die Alkylnapthalin-Parameter zeichnen sich durch Unterschiede zwischen Tonsteinen und Kohlen aus, obwohl das OM überwiegend terrestrischen Ursprungs ist. Insbesondere die MNR-Werte der Tonsteine liegen höher als die Werte der Kohlen. Zudem steigen die MNR-Werte in den Tonsteinen bereits ab einer Vitrinitreflexion von ca. 0,5 bis 0,6% R_o leicht an, während in Kohlen nach RADKE et al. (1984) erst ein Anstieg ab ca 0,8% R_o zu beobachten ist. Werte unter eins werden in Tonsteinen nicht erreicht, was in Übereinstimmung mit den Daten von WEISS (1985) und RADKE et al. (1986) steht. Für das DNR und TNR 2 kann in allen Fällen ein signifikanter Anstieg erst ab einer Vitrinitreflexion von ca. 0,8 % R_o festgestellt werden. Oberhalb dieser Vitrinitreflexion ist ein enger Zusammenhang zwischen der Vitrinitreflexion und dem DNR und TNR 2 festzustellen. Ein beobachteter Wert von ca. 18

für das DNR bei einer Reife von ca. 1.85 %R_o deckt sich gut mit den Feststellungen von RADKE et al. (1984).

Da für das MNR der zuverlässigste Datensatz vorliegt und zudem der größte Reifebereich abgedeckt wird, wurde eine Korrelation zwischen der Vitritreflexion und den hier ermittelten MNR-Werten aufgestellt. Für Proben, für die keine gemessenen Vitritreflexionswerte vorlagen, wurde die entsprechende Werte aus einem Teufen/Vitritreflexionsprofil interpoliert.

In Abb. 32 wurden ausschließlich Mittelwerte des MNR für Tonsteine mit Typ III-Kerogenen der hier bearbeiteten Bohrungen (eigene Ergebnisse) sowie Daten aus WEISS (1985) und RADKE et al. (1986) in Abhängigkeit von der Vitritreflexion geplottet. Für diese drei völlig

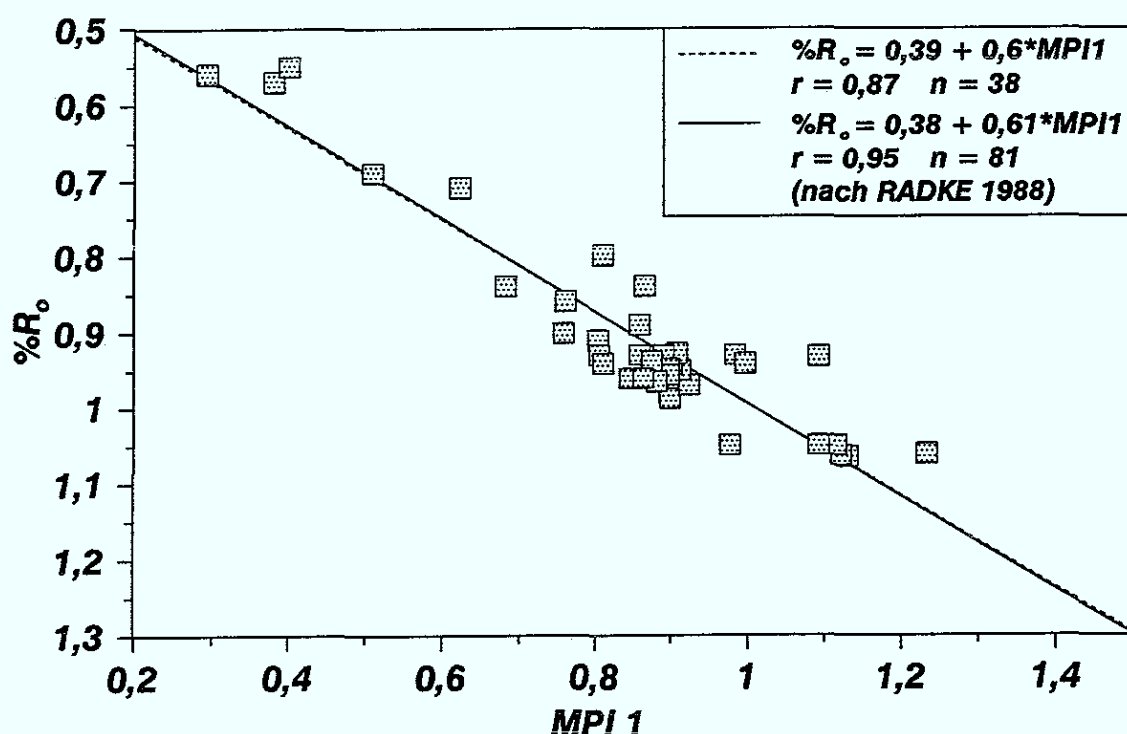


Abb.33: Korrelation zwischen dem MPI 1 und der Vitritreflexion für Tonsteine mit Typ III- Kerogenen. Die Korrelation zu den hier gezeigten Einzelwerten aus dieser Arbeit stimmt mit der Korrelation von RADKE (1988) ausgezeichnet überein.

verschiedenen Datensätze ergeben sich sehr ähnliche Korrelationen, so daß davon auszugehen ist, daß eine strenge Abhängigkeit des MNR von der Reife des OM gegeben ist. Zum Vergleich ist die von RADKE et al. (1984) etablierte - deutlich unterschiedliche - Korrelation zwischen der Vitritreflexion und dem MNR für Kohlen eingezeichnet.

- 4) Aus der Gruppe der Alkylphenanthren-Parameter konnte der MPI 1 in allen Bohrungen gut bestimmt werden. Das DPR und insbesondere das MPR werden durch koeluvierende Substanzen unterlagert, so daß eine einwandfreie Reifeaussage nicht möglich erscheint.

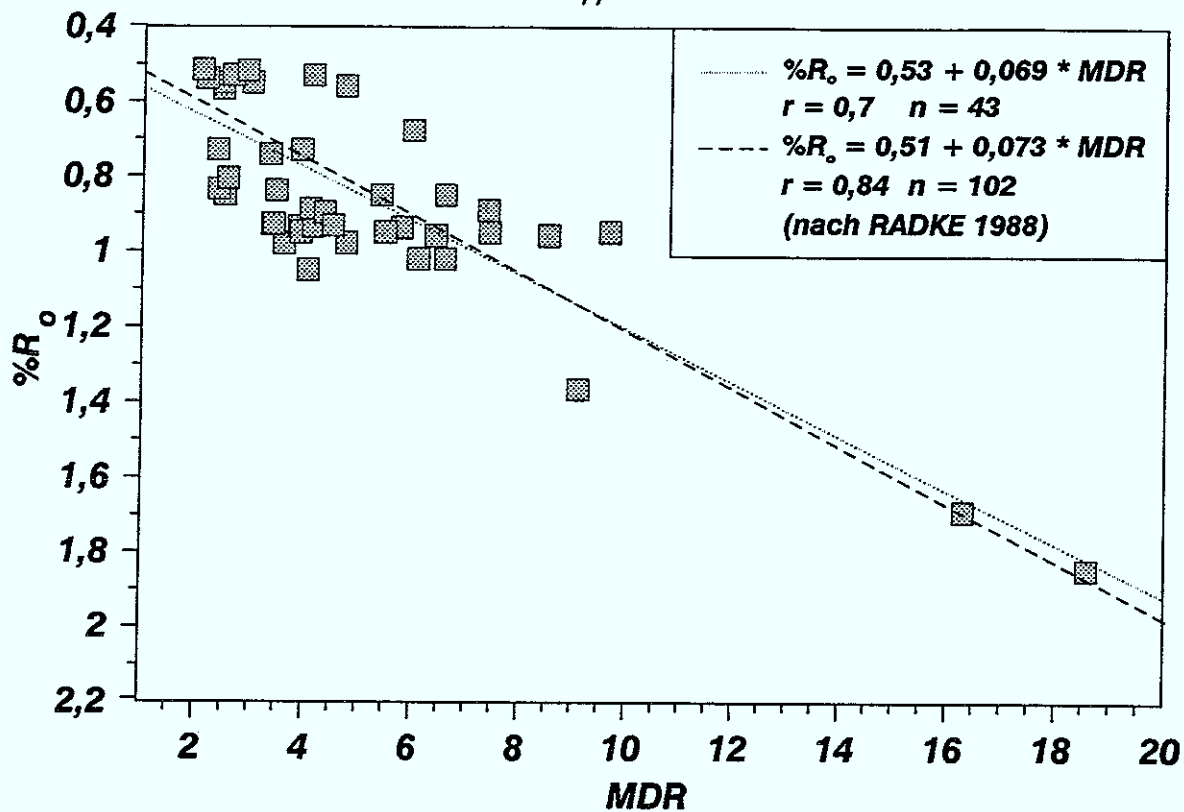


Abb.34: Korrelation zwischen dem MDR und der Vitrinitreflexion für Tonsteine mit Typ-III Kerogenen. Zum Vergleich ist die Regressionsgerade nach RADKE (1988) für Typ-I, Typ-II und Typ-III Kerogene eingezeichnet.

Die als zuverlässig zu betrachtenden MPI 1-Werte (keine Imprägnationen, keine Werte oberhalb von $1,3\%R_o$) sind in Abb.33 in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion ausschließlich für Typ-III-Kerogene und Kohlen dargestellt. Für die bearbeiteten Proben aus den Bohrungen A, B und F kann eine lineare Regressionsgrade ermittelt werden, die der Geraden von RADKE (1988) nahezu entspricht. Dieses Resultat bestätigt eindeutig den für OM des Typ-III Kerogens von RADKE & WELTE (1981) ermittelten Zusammenhang zwischen ansteigender Reife und Zunahme des MPI 1. Unterschiede zwischen Tonsteinen und Kohlen sind nicht ausgeprägt. Desweiteren kann bestätigt werden, daß oberhalb einer Reife von ca. $1,3\%R_o$ eine Umkehrung dieses Trends einsetzt (RADKE & WELTE 1981).

- 5) Das MDR ist in allen Bohrungen größeren Variationen unterworfen. Im Prinzip können aber die von RADKE (1988) gemachten Aussagen zum MDR auch in den vorliegenden Probensequenzen bestätigt werden. So steigt das MDR für OM terrestrischer Herkunft erst oberhalb von ca. $0,7\%R_o$ erkennbar an. Die von RADKE (1988) aufgestellte Korrelation zwischen der Vitrinitreflexion und dem MDR kann bestätigt werden (Abb. 34). Für nicht imprägnierte Proben und Proben die nur Typ-III Kerogene enthalten, ergibt sich für den vorliegenden Datensatz eine nahezu identische Korrelation, obwohl der Korrelationskoeffizient deutlich schlechter ausfällt, was durch die größere Variation der Daten bedingt ist.

Das MDR erscheint somit als zuverlässiger Reifeparameter für Typ-III Kerogene oberhalb von ca. $0,7\%R_o$.

- 6) Die Biomarker-Reifeparameter erreichen bei niedrigen Vitritreflexionswerten ihren Endpunkt. Bemerkenswert erscheint, daß trotz sehr verschiedener Versenkungs- bzw. Temperaturgeschichten der Bohrungen A und F keine Verschiebung der dem Endwert entsprechenden Vitritreflexion zu beobachten ist. Die Hopanisomerisierung erreicht in beiden Bohrungen den Endwert von 0,6 bei ca. 0,55 bis 0,6 %R₀ und verbleibt auch bei höherer Reife über 0,9%R₀ bei diesem Wert. Die Steranisomerisierung steigt auf den Maximalwert von 0,54 bei einer Vitritreflexion von ca. 0,65 %R₀ an, um sich dann scheinbar ohne Übergang auf einen Gleichgewichtswert von ca. 0,4 bis 0,44 einzupendeln. Diese Beobachtung wurde bereits früher von GRANTHAM (1986), SAJGO & LEFFLER (1986) sowie MARZI (1989) gemacht. Der von MACKENZIE (1984) angegebene Vitritreflexionswert von 0,9%R₀ für das Erreichen des Endwertes von ca. 0,54 der Steranisomerisierung scheint in jedem Fall deutlich zu hoch, was auch anhand der Daten von DÜPPENBECKER (1992) und RULLKÖTTER & MARZI (1988) bestätigt werden kann, die ebenfalls einen Durchschreiten des Maximalwertes bei ca. 0,65 bis 0,75%R₀ sehen.

Die Steroidaromatisierung durchläuft den theoretischen Maximalwert von 1 bei ca. 0,7%R₀, wenn man durch die gemessenen Daten einen visuellen Trend legt. Auch in diesem Fall erscheint der entsprechende Vitritreflexionswert von 1,0 %R₀ nach MACKENZIE (1984) wesentlich zu hoch.

Sowohl bei der Steranisomerisierung als auch bei der Steroidaromatisierung haben MACKENZIE und MCKENZIE (1983) möglicherweise das Auftreten eines Umkehrpunktes nicht berücksichtigt, was zu den deutlich zu hohen äquivalenten Vitritreflexionswerten geführt haben könnte. Ebenso deuten sich zwischen den Kohlen und Tonsteinen mit Typ-III Krogenen Unterschiede besonders bei der Steranisomerisierung an. Eine Beeinflussung der Verhältniswerte durch die Fazies sowie durch Mineral-Matrix-Effekte (katalytische Reaktionen an Tonoberflächen) müssen zukünftig sicher stärker in die Bewertung der Biomarkerreifeparameter miteinbezogen werden.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß unter Berücksichtigung von Imprägnationen und Migrationsphänomenen sowie Faziesvariationen die am Bitumen ermittelten Reifeparameter eine Bestätigung der Vitritreflexionswerte liefern. Die Integration der vorgestellten Methoden ist jedoch unerlässlich, um die verschiedenen Effekte mindestens qualitativ erfassen zu können. Dazu ist eine genügend große Anzahl von Proben erforderlich, wie anhand der Bohrung F deutlich wird. Von insgesamt 33 Proben, die analysiert wurden, konnten nur 10 Proben für die Reifebewertung in dieser Bohrung herangezogen werden. Ferner kann festgestellt werden, daß z.B. die Reifewerte in der Bohrung A und der Bohrung F, bezogen auf einen definierten Vitritreflexionswert, nicht voneinander abweichen. So entspricht z.B. in beiden Bohrungen einem MNR-Wert von ca. 2 bis 2,1 ein Vitritreflexionswert von 0,95 bis 1 %R₀. Das gleiche gilt für andere aromatische Reifeparameter oder die Biomarkerreifeparameter, wie an den Beispielen aus den Bohrungen A und F gezeigt werden konnte. Dies ist umso bemerkenswerter, da die Gesteine in den Bohrungen A und F nachweislich unterschiedliche Aufheizgeschichten erfahren haben. Die Gesteine der Bohrung A wurden mit maximal 1 bis 2°C/Ma aufgeheizt, während in der Bohrung F mindestens kurzfristig Aufheizraten von über 10°C/Ma überschritten wurden (s. Kap. 9.2.5). Diese Unterschiede in den thermischen Geschichten haben demnach keinen signifikanten Einfluß auf die Entwicklung der verschiedenen, in dieser Arbeit benutzten Reifeparameter zueinander, zumindest nicht bei den hier

beobachteten Aufheizraten. Das bedeutet einerseits, daß unterschiedliche Aufheizgeschichten gleiche Reifewerte liefern. Andererseits kann daraus geschlossen werden, dass die Reifeparameter ähnlichen kinetischen Gesetzen unterliegen oder ähnliche kinetische Parameter aufweisen.

In der Tat hat MARZI (1989) für die Biomarker-Reifeparameter z.B. einen wesentlich engeren Bereich für die kinetischen Parameter ermittelt, als es bei MACKENZIE & MCKENZIE (1983) der Fall ist.

Die Annahme von MCKENZIE & MACKENZIE (1983), daß man an dem unterschiedlichen Fortschritt verschiedener Reifeparameter auf das thermische Regime schließen kann, scheint sich hier daher nicht zu bestätigen, da eine relativ einheitliche Entwicklung der Parameter beobachtet werden kann.

Das heißt z.B., daß ein MNR-Wert von ca. 2 in etwa einer Reife von 0,95% R_0 entspricht, unabhängig wie die Aufheizraten waren. Die maximal erreichten Temperaturen können jedoch sehr unterschiedlich sein, wie es für die Vitrinitreflexion für verschiedene Aufheizraten auch von QUIGLEY et al. (1987) und SWEENEY & BURNHAM (1990) beschrieben wird.

6.0 Sedimentpetrographische Untersuchungen

Die petrographischen Untersuchungen in den Oberkarbon- und Rotliegend-Sandsteinen dienen als Grundlage für die Bestimmung von Paläotemperaturen. Aus diesem Grund wurde die detritische Zusammensetzung sowie die Zusammensetzung der authigenen Mineralphasen bestimmt. Es wird eine relative zeitliche Rekonstruktion der Zementationsgeschichte vorgestellt. Diese Untersuchungen sind insofern von Bedeutung, da eine relative zeitliche Einordnung, insbesondere der aus den Flüssigkeiteinschlußdaten und den Isotopendaten gewonnenen Paläotemperaturen vorgenommen werden kann. In Zusammenhang mit ermittelten K/Ar-Altern an diagenetisch gebildeten Illiten ist zudem eine genauere absolute Zeiteinstufung der Paläotemperaturwerte möglich. Die Rekonstruktion der Diagenesegegeschichte hat daher eine grundlegende Bedeutung für die Paläotemperaturbestimmungen.

Da nur Probenmaterial aus relativ tief versenkten Gesteinssequenzen vorliegt, das diagenetisch bereits stark überprägt wurde, kann die Zementationsabfolge nicht völlig geklärt werden. Die Modalanalysen (Tab. C11 und Tab. C12 im Anhang C) sind somit nur als grobe Abschätzung des primären Partikelbestandes anzusehen. In den schematischen Diagenese sequenzen werden nur die wichtigsten Zemente und ihre relative Reihenfolge dargestellt. Auf die geochemischen Veränderungen z.B. des Porenwassers mit zunehmender Diagenese und die möglichen Reaktionswege, die zu den einzelnen Zementphasen geführt haben, kann in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden. Auf die detaillierte Beschreibung der Diagenese der Westfal B-Sandsteine der Bohrungen A und B wird verzichtet, da aus diesen Sandsteinen nur wenige Daten gewonnen werden konnten, die einen wertvollen Beitrag zur Rekonstruktion der Temperaturgeschichte der Sedimente in den Bohrungen liefern.

6.1 Diagenese in den Rotliegend-Sandsteinen der Bohrungen A und B

Die Rotliegendgesteine des Ems-Mündungsgebietes gehören in die Wechselgefazies des Oberrotliegenden der Ostfriesland-Provinz. Eine sehr detaillierte Beschreibung der faziellen Entwicklung der Gesteine findet sich in GRALLA (1988). Die hier beprobten Sandsteine stammen aus der Hauptsandsteinfazies der Emden-Formation sowie aus dem Bereich der hier nicht weiter differenzierten Hannover-Formation (GRALLA 1988).

Der primäre Partikelbestand der Rotliegend-Sandsteine wurde mittels Modalanalyse an 6 Sandsteinen bestimmt (Tab. C11). Die überwiegend roten, nur untergeordnet grün gefärbten Sandsteine sind mittel-, teilweise auch grobkörnig und weisen eine sehr schlechte Sortierung auf. Die Probe E 26428 zeigt z.B. Korngrößen zwischen 300 und 1760 μm . Auffällig ist die teilweise gute Rundung der einzelnen Körner, vor allem von detritischen Quarzen (TAF. 1A). Teilweise zerbrochene und wiederverheilte Quarzkörner deuten auf eine erfolgte Kompaktion hin. Oft sind zwischen den Körnern aber nur Punktkontakte zu beobachten. In einzelnen Bereichen kommen im Dünnschliffmaßstab Körner völlig ohne Kontakt zu benachbarten Körnern vor. Suturierte bzw. konkav-konvexe Kornkontakte treten ebenfalls in Erscheinung. Insgesamt erscheint die mechanische Kompaktion die Sandsteine in einzelnen Bereichen unterschiedlich stark erfaßt zu haben. Die intergranularen Volumina (IGV) erreichen teilweise 42%, was in jedem Fall für hohe potentielle Porositäten spricht. Aufgrund des hohen Anteils an sekundärem Porenraum im Dünnschliffmaßstab ist eine Abschät-

zung des Ausmaßes der Kompaktion unmöglich. Bezogen auf die große Teufe von 3500 bis 4000 m müssen einige Sandsteine als unterkompaktiert bezeichnet werden (SCHMIDT 1990).

Die an Dünnschliffen ermittelten Porositäten sind außerordentlich hoch und liegen zwischen 14 und 21%, wohingegen die gemessenen Porositäten 10,8 bis 15,9% erreichen und zum größten Teil auf sekundäre Poren zurückgehen. Im Gegensatz zu früheren Auffassungen, die davon ausgegangen sind, daß durch die Schaffung sekundärer Porositäten die Gesamtporosität erhöht werden kann, liefern neue Untersuchungen Hinweise, daß es sich eher um eine Umverteilung der Porosität handelt (GILES & DEBOER 1990).

- Detritische Komponenten

Der Anteil an monomineralischem Quarz beträgt 51 bis 65% am Gesamtpartikelbestand (Tab. C12). Die Verteilung der Fluid- und Mineraleinschlüsse sowie variable Lumineszenzfarben weisen auf verschiedene Herkunftsgebiete. Einzelne rotlumineszierende Quarze sind als Porphy Quarze (ZINKERNAGEL 1978) anzusprechen und somit sicher vulkanitischen Ursprungs. Die Quarzpartikel sind überwiegend von frühdiagenetischen Hämatitsäumen überzogen.

Die Gesteinsbruchstücke nehmen 16 bis 48 Vol.% ein (Tab. C11). Dazu wurden auch die polykristallinen Quarze und Chert gerechnet. Dabei weist der Chert in der Kathodolumineszenz unterschiedliche Farben auf. Vulkanitgesteinsbruchstücke, die aufgrund vieler kleiner Plagioklas-leisten leicht von den anderen Gesteinsbruchstücken zu unterscheiden sind, treten untergeordnet auf.

Der Feldspatanteil liegt zwischen 1 und 19% und ist in den relativ schlecht sortierten und grobkörnigen Gesteinen (E 26427 und E 26428) besonders niedrig (1 bis 2%). Insgesamt ist die Abschätzung des Feldspatbestandes schwierig, da im Dünnschliff monomineralische Quarze und Kalifeldspäte schlecht voneinander zu unterscheiden sind. In der Kathodolumineszenz konnte jedoch ein beträchtlicher Anteil an Kalifeldspat mit intensiver blauer Lumineszenz beobachtet werden, so daß die im Durchlicht abgeschätzten Anteile an Feldspat zu niedrig sind.

In einigen Sandsteinproben sind Tonklasten zu beobachten, die plastisch deformiert und zwischen die detritischen Partikel eingepreßt sind. Hierbei handelt es sich möglicherweise um Pseudomatrix-anteile nach DICKINSON (1970), die bis zu 10% des Gesamtgesteinsvolumens ausmachen. Besonders in der Nähe zu eingeschalteten Tonsteinhorizonten sind Tonklasten in den Sandsteinen zu beobachten, die teilweise auch die schwer erkennbare Schichtung nachzeichnen.

Schwerminerale wurden in den Rotliegend-Sandsteinen nur vereinzelt beobachtet. Dabei handelt es sich meist um einzelne Zirkone. Apatite konnten in den vorliegenden Dünnschliffen der Rotliegend-gesteine nicht nachgewiesen werden, sind aber sicher vereinzelt vorhanden.

OM ist in keiner Probe sicher nachgewiesen worden, obwohl im Porenraum vereinzelt dunkle Füllungen erkannt wurden, die möglicherweise als Festbitumina anzusprechen sind (BRAUCK-MANN & LITKE 1989). In authigenen Fe-Dolomiten finden sich häufiger dunkle Partikel, die sicher aus OM bestehen. In Abb. 35 sind die Anteile der Hauptbestandteile Quarz (Q), Feldspat (F) und Gesteinsbruchstücke (G) in einem QFG-Diagramm in Abhängigkeit von der Korngröße dargestellt. Es wird deutlich, daß die grobkörnigen Sandsteine nach der Klassifikation von FÜCHTBAUER (1967a) als "feldspatfreie/schwach feldspatführende, gesteinsbruchstückreiche

Sandsteine" zu bezeichnen sind, während die feinkörnigeren Sandsteine der Gruppe der "feldspatführenden Sandsteine mit Gesteinsbruchstücken" zuzurechnen sind.

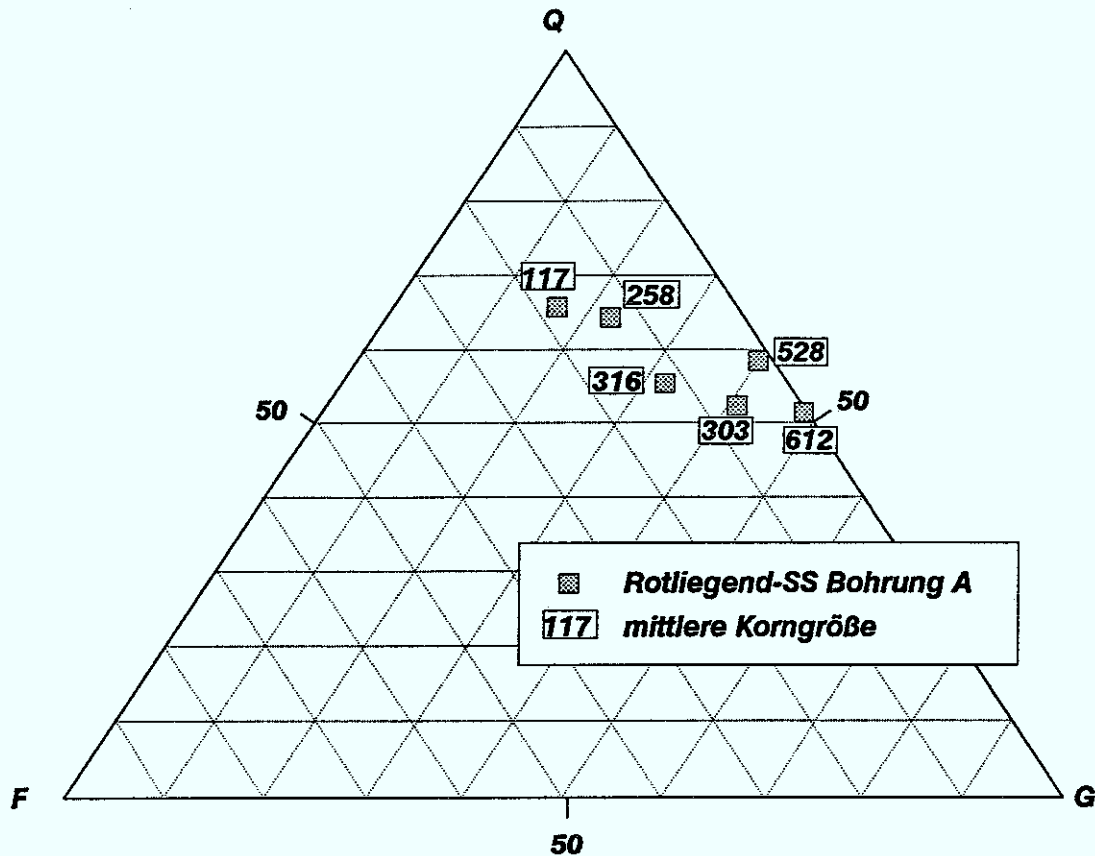


Abb.35: QFG-Diagramm zur Klassifizierung der Rotliegend-Sandsteine der Bohrungen A und B nach FÜCHTBAUER (1967). Die Abhängigkeit der Verteilung der Hauptkomponenten von der Korngröße wird deutlich.

Auf die Korngrößenabhängigkeit der Zusammensetzung des Mineralbestandes von Sandsteinen weist bereits FÜCHTBAUER (1967a) hin.

- Authigene Mineralphasen (Zemente)

Der Anteil der Zemente beträgt in den Rotliegend-Sandsteinen zwischen 15 bis 23% am Gesamtgesteinsvolumen (Tab. C11). Das fleckenhafte Auftreten der Zemente, aber insbesondere die sehr unregelmäßige Verteilung des Porenraumes sind typisch für diese Sandsteine.

Der Anteil des Quarzzementes ist sehr variabel und schwankt zwischen 1,5 und 12%. Neben homoachsialen Anwachsäumen auf Quarzkörnern, die oft primäre Flüssigkeitseinschlüsse beinhalten, füllen Anwachsäume, die zu polygonalen Pflastergefügen verwachsen sind, den gesamten Porenraum aus. Verheilte Mikrofrakturen, die zudem mit sekundären Flüssigkeitseinschlüssen dekoriert sind, treten häufiger in Erscheinung. Im REM-Bild (TAF. 1D) werden zudem prismatische Quarze beobachtet, die mit Illit verwachsen sind oder Illit verdrängen. Im Dünnschliff sind diese Zemente häufig in sekundärem Porenraum zu erkennen, der von Illit umsäumt ist und öfter die Form ehemaliger Feldspatkörner nachzeichnet. Eine Bildung dieser Quarze nach dem Illit ist daher anzunehmen. Mittels Kathodolumineszenz werden ebenfalls mehrere Quarzzementgenerationen sichtbar. Bemerkenswert erscheint ferner, daß hohe Quarzzementanteile überwiegend mit niedrigen

Karbonatzementanteilen und hohen Kaolinanteilen korrelieren. Ferner sind die detritischen Quarzkörner selten durch Karbonat angelöst, da diese von einem frühdiagenetischen Hämatitzement oder feinkristalline Tonminerale umwachsen werden (vgl. ROSSEL 1982).

Die im Lumineszenzbild fleckigen authigenen Quarze sowie die verschiedenen Morphologien der Quarzzemente deuten auf mehrfache Ausscheidung und Anlösung der Quarzzemente und somit auf mehrere Wachstumsphasen dieser Zemente hin.

Die Karbonatzemente stellen die zweite große Gruppe der authigenen Phasen in den untersuchten Rotliegend-Sandsteinen dar und nehmen einen Anteil von 2 bis 12 Vol.% ein (Tab. C12). Neben Kalzit, tritt Dolomit und Fe-Dolomit/Ankerit in wechselnder Zusammensetzung in Erscheinung.

Kalzit bildet überwiegend große Kristalle (bis 600 µm im Durchmesser), die in einigen Bereichen detritische Körner poikilotopisch umschließen und unregelmäßige, große Poren völlig ausfüllen (TAF. 1A). Im Lumineszenzbild erscheinen die Kalzite einheitlich orange-gelb, was nach FRANK et al. (1982) auf ein $\text{Fe}^{2+}/^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ von kleiner 1 schließen läßt. Kalzit umschließt einfach zonierte Dolomit/Fe-Dolomit Kristalle (TAF. 1A), sowie Relikte von Kaolonit und Feldspat. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß es sich bei dieser Kalzitgeneration um relativ späte Bildungen handelt, die sekundär entstandenen Porenraum ausfüllen. In vielen Bereichen zeigen die Kalzite bereits wieder Anlösungserscheinungen.

Neben den poikilotopischen Kalziten, befinden sich noch Kalzitrelikte oder Kalzitkerne in den Dolomit bzw. Fe-Dolomit/Ankeriten (TAF. 1A). Ihre Bildung ist daher in jedem Fall vor der Fe-Dolomitbildung anzusetzen. In Probe E 26414 findet sich gelblumineszierender Kalzit, der den Porenraum völlig ausfüllt. Diese Kalzite umschließen keine vorher gebildeten Karbonatphasen. Die Isotopendaten sprechen für eine frühdiagenetische Bildung (Kap. 7.2) dieser Kalzite.

Meßbare Flüssigkeitseinschlüsse wurden in Kalzit nicht beobachtet.

Relativ reine Dolomite (im REM-EDX nur Mg^{2+} und Ca^{2+}) treten nur sehr untergeordnet auf. Sie bilden kleine idiomorphe bis hypidiomorphe Rhomboeder, die im Kern von großen Fe-haltigen Dolomitrhomboedern liegen. In der Lumineszenz zeigen sie orange bis rötlich-orange Farben. Anlösungserscheinungen sind häufiger zu beobachten.

Zeitlich erfolgte die Bildung dieser reinen Dolomite offenbar noch vor der der Fe-Dolomite. Flüssigkeitseinschlüsse sind nicht zu beobachten.

Die Fe-Dolomite stellen den größten Anteil der diagenetisch gebildeten Karbonate. Partiiell füllen große, teilweise idiomorphe Rhomboeder den gesamten Porenraum aus und umschließen reliktsche, gelblich lumineszierende Kalzite. Charakteristisch sind für die eisenärmeren Phasen die rotorangen Lumineszenzfarben, die mit zunehmenden Fe-Gehalten in rote bis dunkelrote Farben übergehen (TAF. 1A). Die sehr eisenreichen Endglieder (Ankerite i.e.S.) erscheinen unter der Lumineszenz schwarz. Mehrere Farbwechsel deuten auf eine komplexe Ausscheidungsfolge der Fe-Dolomite hin. In den wenigen Fällen, in denen Quarz- und Fe-Dolomit/Ankerit gleichzeitig beobachtet wird, ist der Quarzzement überwiegend noch nach der Bildung der späten Ankerite gebildet worden. Untergeordnet waren jedoch bereits dünne Quarzanwachssäume ausgebildet. Demnach erfolgt eine Quarzauthigenese sowohl vor als auch nach der Fe-Dolomit und Ankeritbildung. In vielen Bereichen kann zudem beobachtet werden, wie Kaoline, die auf Kosten von Feldspat gewachsen sind, durch

Fe-Dolomit verdrängt werden. Die Umrandung der verdrängten, detritischen Feldspäte ist dann noch zu erkennen. Die Fe-reichsten Phasen bis hin zum Ankerit sind nahezu einschlußeer (TAF. 1C)

Die Fe-Dolomite beinhalten sehr viele, teilweise recht große Flüssigkeitseinschlüsse. Zudem werden dunkle Partikel von den Fe-Dolomiten umwachsen, die möglicherweise aus Bituminit bestehen (TAF. 1C)

Kaolinit, Illit und lokal Chlorit stellen die Gruppe der authigenen Tonminerale dar.

Dünne Tonsäume die oft auf den detritischen Körnern zu beobachten sind, bestehen möglicherweise aus feinkristallinem Illit (ROSSEL 1982). Tonminerale aus der Gruppe der ML-Minerale wurden nicht beobachtet.

Bei den vorliegenden Kaolinmineralen handelt es sich laut einzelnen FTIR-Analysen teilweise um Dickit, sodaß im Folgenden nur allgemein von Kaolinen gesprochen wird. Grobkristalline Aggregate belegen die Anwesenheit von Dickit (KANTOROWICZ 1984). Die dominierende Erscheinungsform der Kaoline sind "Booklets". Sie nehmen 1 bis 10 Vol.% am Gesamtgestein ein.

Daneben werden vereinzelt auch vermikulare Kaolinaggregate beobachtet. Die erste Gruppe tritt als Verdrängungs- oder Umwandlungsprodukt der Feldspäte auf. In einigen Bereichen werden Kaoline, die sich nach Feldspat gebildet haben, wieder durch Fe-Dolomit/Ankerit verdrängt. Die zweite Gruppe der Kaoline bildet porenraumfüllende, mosaikartige Aggregate. Eine spätere Bildung dieser Kaoline kann angenommen werden. Dieser Zementtyp ist häufig mit Quarzzement verwachsen und/oder verdrängt authigenen Quarz. In einzelnen Fällen liegen Kaolinit und Illit gemeinsam vor (REM) oder Illit überwächst bzw. verdrängt Kaolinit. Dies bedeutet, daß die Kaolinitbildung gleichzeitig oder vor der Illitauthigenese stattfand.

Bemerkenswert erscheint, daß der Anteil des Kaolins in der Probe E 26379 in der Bohrung B mit 10% wesentlich höher liegt als in den Rotliegendesandsteinen der Bohrung A. Hier erscheint auch der Quarzzementanteil ausgesprochen hoch.

Authigener Illit nimmt nur einen geringen Prozentsatz von 2% ein. Im Dünnschliff ließ sich Illit fast überhaupt nicht nachweisen. Im REM zeigen sich jedoch Faserillite sowie in einzelnen Poren ein Netzwerk aus Illit (TAF. 1D), wie es von LEE et al. (1985, 1989) und DEURER & MENZ (1984) für die Rotliegend-Sandsteine ebenfalls beschrieben wurde. FTIR-Untersuchungen bestätigen, daß es sich um nahezu reinen Illit ohne eine zusätzliche Smektitkomponente handelt.

Der Illit ist in diesem Zusammenhang insofern von Interesse, da im Bereich der Bohrung Groningen G1, im östlichen Teil des Groningengasfeldes, von LEE et al. (1989) K/Ar-Alter an ähnlichen authigenen Illiten mit 120 bis 150 Ma bestimmt wurden. Im gesamten Bereich des Groningengasfeldes indizieren die K/Ar-Alter eine jurassische bis frühkretazische Bildung, wobei generell die Alter scheinbar nach Nordosten abnehmen (Abb. 5 in LEE et al. 1989). Aufgrund der Nähe zum Groningen Gasfeld - die Bohrung Groningen 1 liegt etwa 30 km westlich des Bearbeitungsgebietes - kann wahrscheinlich davon ausgegangen werden, daß die hier beobachteten Illite ein ähnliches Alter aufweisen. Dies gilt natürlich nur, wenn lokale Phänomene, wie Störungen, nicht für eine ausgeprägte Illitgenese zu einem anderen Zeitpunkt beigetragen haben (LEE et al. 1989, WALZEBUCK 1989). Sollte sich allerdings der Trend der Abnahme der Illitalter nach Nordosten in Richtung der hier betrachteten Bohrungen fortsetzen, dann ist ein jüngerer Alter dieser Illite nicht

ganz auszuschließen. Da keine eigenen Meßwerte für K/Ar-Alter vorliegen, wird zunächst von einem jurassischen bis früh-kretazischem Alter der Illite ausgegangen.

Aus der Gefügebeziehung zwischen Quarzzement bzw. Fe-Dolomit/Ankeritzementen und den Illiten kann angenommen werden, daß die Bildung zumindest eines Teiles des Quarzzementes, insbesondere der homoachsialen Anwachsäume und der Fe-Dolomit/Ankeritzemente - vor der Illitauthigenese stattgefunden hat. Demzufolge müssen die Temperaturen, die aus den primären Flüssigkeitseinschlüssen (s. Kap. 7.1.5) dieser Quarzzemente hergeleitet wurden, vor der Illitauthigenese, also vor dem Alb in den Rotliegendesandsteinen erreicht worden sein.

Nach LEE et al. (1989) fand die Illitbildung im Bereich des Groningengasfeldes während der Hebung bei niedrigeren Temperaturen statt, die im östlichen Bereich von Groningen unter 105°C gelegen haben dürften.

Chlorite wurden nur in einer Probe beobachtet. Die Bildung der porenraumsäumenden Chlorite ist sicher auf veränderte Porenwässer, die besonders an Mg^{2+} angereichert sind, zurückzuführen. Die Herkunft der Wässer wird auf den kompaktionsgetriebenen Zustrom alkalischer Wässer aus der tonigen Rotfazies des Beckenzentrums zurückgeführt (GAUPP et al. 1990).

Neben den oben beschriebenen authigenen Mineralphasen tritt Anhydrit auf, der jedoch auf Proben beschränkt ist, die weniger als 3750 m tief liegen. Die Anhydritzementation scheint daher im direkten Zusammenhang mit dem darüberlagernden Zechstein (Top Rotliegend ca. 3500 m) zu stehen, oder ist auf die Sabkha-Faziesbedingungen im oberen Rotliegenden selbst zurückzuführen. Anhydrit tritt als poikilotopischer Zement auf. In vielen Bereichen umschließt der Anhydrit zonierte Fe-Dolomitmikrokristalle, wobei in diesen Dolomitmikrokristallen nur ein Wechsel von eisenarmen zu eisenreichem Dolomit zu erkennen ist. In einzelnen Fällen umschließen die Anhydrite Porenräume, die eindeutig auf ehemalige weggelöste Feldspatklüften zurückzuführen sind. Feldspatlösung nach der Anhydritbildung hat demnach stattgefunden.

Die Gefügeanordnung (z.B. Umschließen einfach zonierter Fe-Dolomit-Kristalle) entspricht aber im Prinzip der der reinen späten Kalzite, so daß diese Phasen möglicherweise als syngenetisch zu betrachten sind (RIEKEN 1988).

Andere Sulfatminerale treten nur vereinzelt auf. In einer Probe (E 26414) lassen sich einzelne Barytkristalle mittels REM-EDX nachweisen.

In einer Reihe von Proben sind häufiger kleine idiomorphe Pyrite zu erkennen. Die Ausbildung der Pyrite spricht für eine spätere diagenetische Bildung. Andere opake Phasen werden nicht beobachtet.

Auf den Kornoberflächen treten dünne rötlich-braune oder teilweise opake Säume auf, die sehr wahrscheinlich aus Fe-Oxid-Verbindungen bestehen. Diese Säume sind bereits auf die Bedingungen während der Ablagerung der Sedimente zurückzuführen und begründen auch deren Rotfärbung.

In Abb. 36 ist die schematische Abfolge der einzelnen Zementgenerationen dargestellt, die aufgrund der geringen Probenanzahl selbstverständlich unvollständig ist. Als wichtigster Fixpunkt wird das Bildungsalter der Illite von ca. 150 bis 120 Ma angesehen, welches zur Eingrenzung der Quarz- und Fe-Dolomitbildung herangezogen werden kann. Bemerkenswert ist zudem, daß die späten Kalzite sowie die Anhydrite stark angelöst sind und teilweise überdimensionale, unregelmäßige Poren auftreten, die eindeutig als sekundäre Poren anzusprechen sind (SCHMIDT & MAC DONALD 1979 a,b). Interessant erscheint auch, daß eine mögliche Füllung mit höheren Kohlenwasserstoffen

(dunkles Material) wahrscheinlich bereits vor der Fe-Dolomitbildung stattgefunden hat, die aufgrund der Gefügebeziehungen des Fe-Dolomits zum Illit zeitlich in den Jura einzuordnen ist.

Die bearbeiteten Rotliegendsandsteine stellen teilweise ausgezeichnete Kohlenwasserstoffspeichergesteine dar. DEURER & MENZ (1984) weisen allerdings auf den Einfluß von Illit auf die Speichereigenschaften dieser Sandsteine hin.

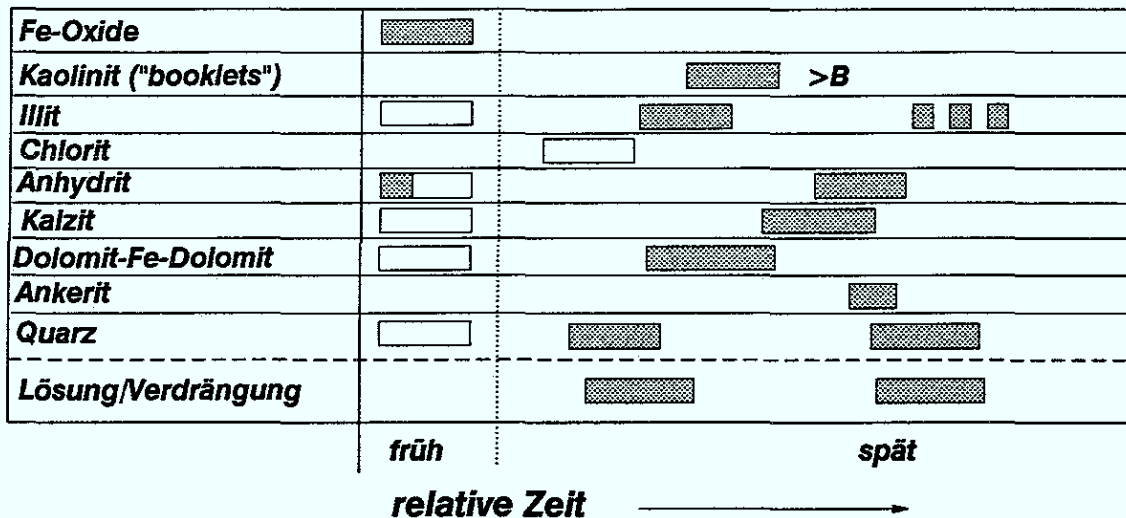


Abb.36: Relative Diageneseabfolge in den Rotliegend-Sandsteinen der Bohrungen A und B (schematisch). Ausgefüllte Kästchen stehen für häufiger auftretende Zemente; leere Kästchen kennzeichnen seltenere Zemente.

6.2. Sandsteindiagenese in den Bohrungen F und N

6.2.1 Diagenese der Stefansandsteine

Die Komponenten der Stefansandsteine sind überwiegend eckig oder schlecht gerundet. Besonders die grobkörnigen Sandsteine bzw. Konglomerate sind extrem schlecht sortiert. Konkav-konvexe Kornkontakte sprechen für Drucklösung im Zuge der Kompaktion. Die Sandsteine zeichnen sich durch ihre intensive Rotfärbung aus. Die ausgezählten Porositäten erreichen maximal 2%; die gemessenen Porositäten schwanken zwischen 3 und 9%.

- Detritische Komponenten

Der Anteil an monomineralischem Quarz schwankt in Abhängigkeit von der Korngröße zwischen 38 und 49% (Tab C11). Charakteristisch ist der hohe Anteil der Gesteinsbruchstücke, die aus polykristallinen Quarzen, Chert und Metamorphitgesteinsbruchstücken bestehen. Ihr Anteil liegt im konglomeratischen Sandstein (E 28921) bei 55 Vol.% gegenüber 33 bis 43 Vol.% in fein- bis mittelkörnigen Sandsteinen. Der Feldspatgehalt liegt mit 7 bis 18 Vol.% insgesamt relativ hoch, wobei der niedrigere Anteil von 7 Vol.% im grobkörnigen Sandstein der Probe E 28921 auftritt. Muskowit und Biotit sind nur untergeordnet zu beobachten (1 bis 4%). Die Glimmer sind durch Kompaktionsprozesse oft stark verbogen oder zerbrochen. Akzessorisch sind Schwerminerale, insbesondere

Zirkon und Apatit, vorhanden. Matrix- oder Pseudomatrixanteile nehmen einen Anteil von 1 bis 9 Vol.% ein. Überwiegend handelt es sich um illitisierte Partikel, die zwischen den größeren detritischen Partikeln eingepreßt sind.

Nach der Klassifikation von FÜCHTBAUER (1967a) handelt es sich um "feldspatführende, gesteinsbruchstückreiche Sandsteine" oder untergeordnet "Gesteinsbruchstücksandsteine" (s. Abb 37) FÜCHTBAUER (1967a) weist auf die starke Korngrößenabhängigkeit bei der Benennung hin.

- Authigene Mineralphasen

Authigener Quarz tritt in Form von Anwachssäumen und auf verheilten Brüchen kataklastisch zerbrochener Körner in Erscheinung. Häufiger fehlende Schmutzsäume ("dust rims") machen eine Unterscheidung von Altkorn und authigener Phase in einigen Fällen unmöglich. Der volumetrische Anteil an Quarzzement liegt unter 3%. Im Lumineszenzbild erscheinen die Quarzzemente meist rotbraun bis dunkelbraun. Polygonale Pflastergefüge sind nur untergeordnet zu beobachten.

Die zweite wichtige Gruppe der authigenen Minerale sind die Karbonate. Neben Anteilen von 2 bis 3% Dolomit wird der größte Teil der Karbonate durch Fe-Dolomit/Ankerit gebildet, der 7 bis 15% erreicht (Tab. C12). Überwiegend handelt es sich um porenraumverschließende Rhomboeder unterschiedlicher Größe. Die Bildung des Fe-Dolomits/Ankerits erfolgte in jedem Fall nach der Quarzauthigenese, da bereits breite Quarzanwachssäume bei der Fe-Dolomit/Ankeritbildung ausgebildet waren. Die Ankerite umschließen dunkle Partikel, die möglicherweise als Fest-bitumina anzusprechen sind.

Wesentlich häufiger als authigener Quarz tritt Kaolin auf. Er scheint zum einen auf Kosten von Feldspäten gebildet worden zu sein, andererseits sind Porenräume völlig mit Kaolin ausgefüllt. Der Anteil von Kaolin schwankt im Dünnschliffbereich stark und liegt im Mittel zwischen 8 und 15 Vol.%. Eine Unterscheidung zwischen Dickit und Kaolinit wurde hier nicht vorgenommen. Die Bildung des porenraumfüllenden Kaolin ist nach der Quarzauthigenese erfolgt.

Authigener Illit tritt in allen Sandsteinen nur untergeordnet auf und erscheint oft in Bereichen, die als Pseudo-Matrix angesprochen werden.

Eine weitere, lokal auftretende authigene Mineralphase ist Anhydrit, der im grobkörnigen Sandstein (E28921) 11 Vol.% einnimmt (Tab. C12). Das Auftreten von meist leistenförmigen Anhydriten, die in Form von größeren Anhydritaggregaten verbunden sind, ist auf die Nähe zur Zechsteinbasis beschränkt. Die Zufuhr von SO_4^{2-} aus dem Zechstein erfolgte wahrscheinlich über Klüfte. Die Herkunft des SO_4^{2-} aus dem Zechstein kann anhand der sehr ähnlichen $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von Zechsteinsulfat und dem Sulfat in den Stefansandsteinen belegt werden (s. Kap. 7.2). Der Anhydrit verdrängt in vielen Fällen früher gebildete Quarzanwachssäume, so daß eine Anhydritgenese nach der Hauptquarzauthigenese anzusetzen ist. Zudem scheint er Ankerit zu überwachsen. Diese Beobachtung ist von besonderer Bedeutung für den Zeitpunkt der Bildung von Methaneinschlüssen in den Anhydritzementen, die demnach nach der ersten Quarzgeneration und nach der Ankeritbildung erfolgt ist.

Die Zementationsabfolge in diesen Sandsteinen beschränkt sich somit auf wenige Zementgenerationen, wie aus dem in Abb. 38 dargestellten Diageneseschema zu entnehmen ist.

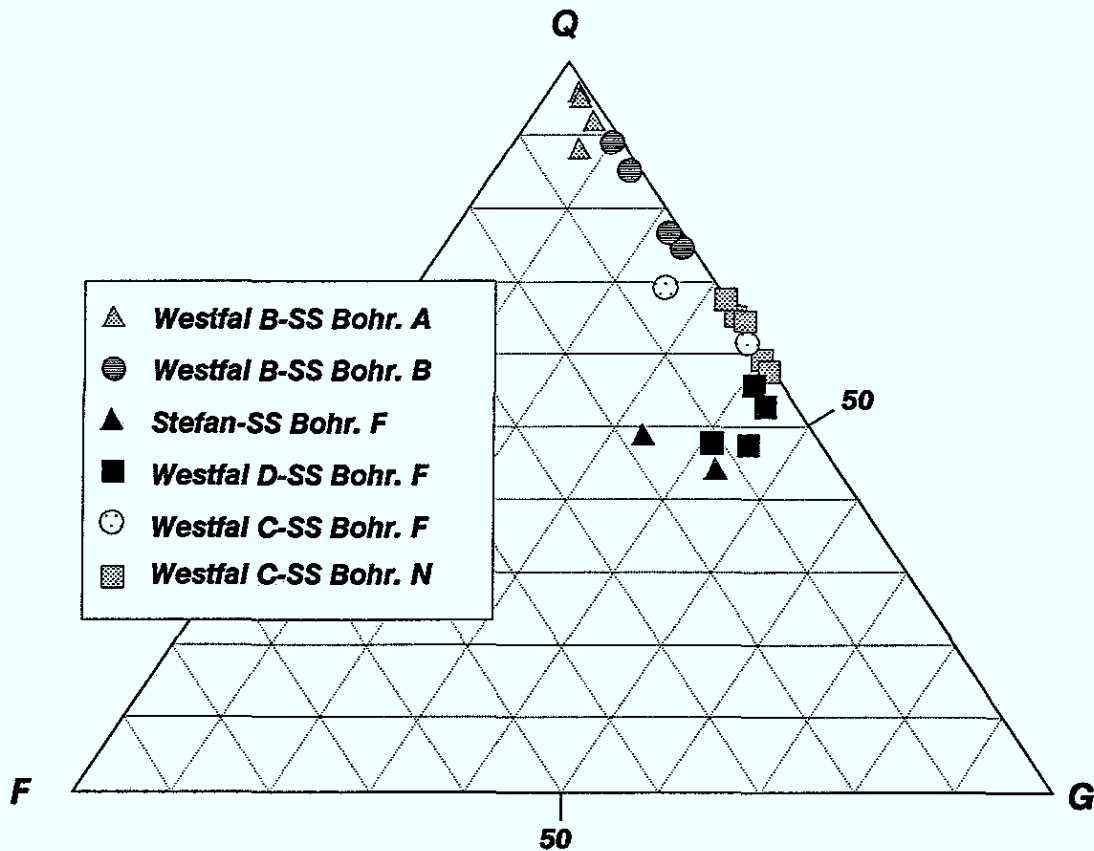


Abb.37: QFG-Diagramm zur Klassifizierung der Oberkarbon-Sandsteine nach FÜCHT-BAUER (1967). Stefan, Westfal D und Westfal C-Sandsteine der Bohrung F; Westfal-C-Sandsteine der Bohrung N; Westfal B-Sandsteine der Bohrungen A und B.

6.2.2. Diagenese der Westfal D-Sandsteine

Die Sandsteine des Westfal D zeichnen sich überwiegend durch eckige bis angerundete Komponenten aus. Der Sortierungsgrad ist schlecht. Es liegen überwiegend Mittelsandsteine, teilweise konglomeratische Sandsteine vor. In einigen Bereichen deuten konkav-konvexe Kontakte zwischen einzelnen detritischen Quarzpartikeln auf Drucklösungsvorgänge hin. Andere Bereiche erscheinen weniger stark kompaktiert. Die Sandsteine sind im Bereich bis ca. 2600 m rot gefärbt, während zu größeren Teufen ein allmählicher Übergang zu grauen Farben erfolgt. Die ausgezählten Porositäten liegen zwischen 2 und 4%, die gemessenen Porositäten zwischen 1 und 5,6%.

- Detritische Komponenten

Die Hauptkomponenten werden von monomineralischen Quarzen (38 bis 56 Vol%) und Gesteinsbruchstücken gebildet (Tab. C11). Die Gruppe der Gesteinsbruchstücke besteht überwiegend aus Chert und polykristallinen Quarzen (41 bis 57 Vol%). Auch hier zeichnet sich ein

konglomeratischer Sandstein (E 28940) durch einen höheren Anteil an Gesteinsbruchstücken aus. Der Feldspatanteil erreicht 3 bis 11 Vol%, wobei Plagioklas über Kalifeldspat dominiert. Die Feldspäte sind teilweise stark serizitisiert.

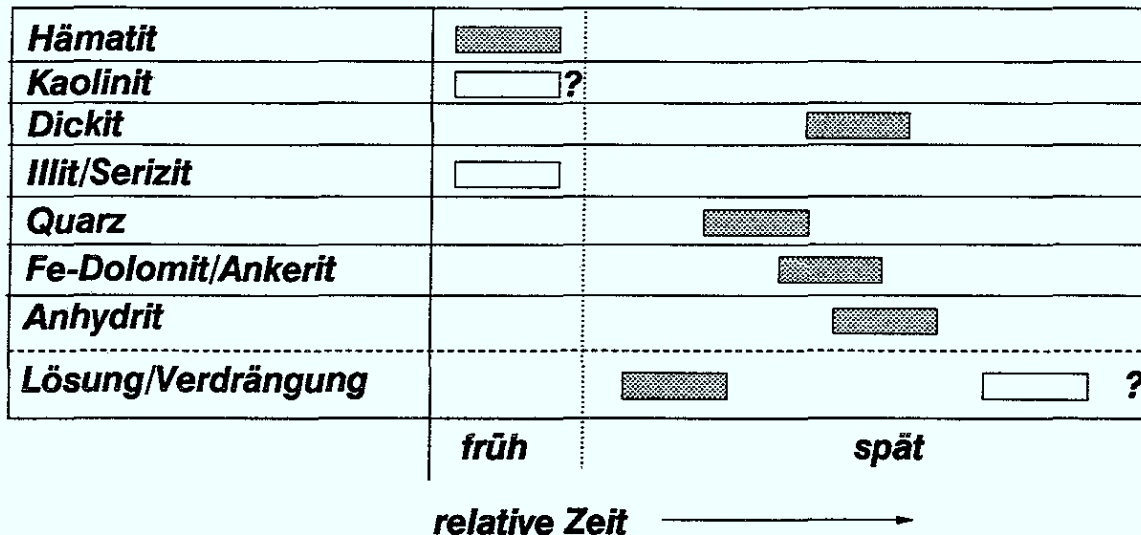


Abb.38: Relative Diageneseabfolge in den Stefan-Sandsteinen der Bohrung F (schematisch)
 Ausgefüllte Kästchen stehen für häufiger auftretende Zemente; leere Kästchen kennzeichnen seltenere Zemente.

Muskowit und Biotit sowie Schwerminerale treten nur akzessorisch in Erscheinung. Nicht näher zu charakterisierende Grundmassenanteile (Pseudo-Matrix) nehmen ca. 1 bis 13 Vol.% ein. Überwiegend scheint es sich aber um durch die Tonmineralauthigenese maskiertes ehemaliges Lithoklastenmaterial zu handeln, das stark deformiert ist.

Bemerkenswert erscheinen in diesen Sandsteinen die in wechselnden Anteilen auftretenden, teilweise ausgezeichnet gerundeten mikritischen Karbonatpartikel. Es handelt sich dabei offensichtlich um sedimentäres Karbonat, das hier als Kalzit mit Eisenanteilen vorliegt, wie anhand von REM-EDX und Kathodolumineszenzuntersuchungen bewiesen werden kann. Insbesondere in den rotgefärbten, weniger tief versenkten Sandsteinen des Westfal D, erreicht der Anteil dieser Partikel 15 bis 20 Vol% (z.B. E 28925).

Partikuläres OM ist häufiger in Form von Kohlegerollen und Pflanzenhäckseln zu beobachten (SCHEIDT 1988).

Nach der Klassifizierung von FÜCHTBAUER (1967a) handelt es sich um "feldspatführende, gesteinsbruchstückreiche Sandsteine" und untergeordnet "Gesteinsbruchstücksandsteine" (Abb. 37)

- Authigene Mineralphasen

In den Westfal D-Sandsteinen ist eine komplexe Diageneseentwicklung zu beobachten. In den meisten Proben treten von derselben Mineralart mehrere Zementgenerationen auf, deren zeitliche Reihenfolge nicht ohne weiteres aufgeklärt werden kann. Vor allem die Einordnung scheinbar früherer Zementgenerationen birgt große Schwierigkeiten.

Mindestens zwei Quarzzementgenerationen können im Dünnschliff- und Kathodolumineszenzbild unterschieden werden, deren Gesamtanteil nach Modalanalysen ausgewählter Sandsteine ca. 3 bis 10 Vol.% beträgt. Eine Unterscheidung von polykristallinen Quarzen ist oft erst im Kathodolumineszenzbild möglich. Aus diesem Grund sind die prozentualen Abschätzungen der Quarzzementanteile, die mittels Durchlichtmikroskopie bestimmt wurden, sicher zu niedrig.

Die erste Quarzzementgeneration umwächst homoachial detritische Quarzkörner. Diese Generation zeichnet sich durch rotbraune bis hellbraune Lumineszenzfarben aus (TAF. 2C). Selten bildet diese Zementgeneration polygonale Pflastergefüge aus. Die zweite Quarzzementgeneration tritt nur untergeordnet, vor allem in den tiefer versenkten Westfal D-Sandsteinen, auf. Es handelt sich um dunkelolivgrün bis blau lumineszierende Quarzemente, die eindeutig nach der ersten Quarzzementgeneration gebildet wurden. Zudem verschließt dieser Zement häufiger sekundären Porenräume (TAF. 2A). Oft wachsen diese Zemente zu polygonalen Pflastergefügen zusammen. Ihre Entstehung ist möglicherweise im Zusammenhang mit hydrothermalen Ereignissen zu sehen (LEUCHS 1985, NEUSER 1991 mdl. Mitt.). STADLER (1971) weist auf einen möglichen Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieser Zemente und der Intrusion der magmatischen Massive hin.

Die Gruppe der authigenen Schichtsilikate weist wechselnde Anteile von Kaolin, Chlorit und Illit auf.

Die Kaolinminerale konnten mittels FTIR-Analysen eindeutig als Dickit ausgewiesen werden. Ihr Anteil schwankt nach Dünnschliffuntersuchungen zwischen 4 bis 8%. Unterschiedlich große Kristallitgrößen in unterschiedlichen Poren implizieren mehrere Dickitzementgenerationen. Der überwiegende Teil der Zemente bildet "booklets" (WILSON & PITTMAN 1977), die den Porenraum völlig auskleiden und teilweise auf die Alteration von Feldspäten zurückgehen. Eine Bildung von Dickit auf Kosten von Hellglimmern ist nicht auszuschließen, wie es beispielsweise BJORKUM & GJELSVIK (1988) in jurassischen Sandsteinen aus der Nordsee beschrieben haben. Da der Dickit sowohl die erste Quarzgeneration als auch Ankerit überwächst, fand die Bildung später statt. Diese Dickitgeneration zeigt teilweise Umwandlungserscheinungen in Illit. Eine spätere Dickitbildung erfolgte offensichtlich in Porenräumen, die auch nach der zweiten Quarzzementbildung frei geblieben sind oder neu gebildet wurden. (TAF. 2A). Dieser Dickit ist demnach später als der zweite Quarzzement gewachsen und zeigt zudem keine Umwandlungen in Illit.

Illit tritt nur ganz vereinzelt als Verdrängung nach Dickit auf. Er erscheint überwiegend blättrig und zeichnet in vielen Fällen Spaltrisse in Feldspäten nach (Serizitisierung). Nicht näher charakterisierte Grundmassenanteile sind ebenfalls häufig mit Illit durchsetzt. Diese wurden bei der Modalanalyse nicht zu den authigenen Illiten gezählt. Die für die Sandsteine ermittelten IK-Werte scheinen ebenfalls durch diese Illite beeinflusst zu sein (s. Kap. 7.4).

Chlorit nimmt laut Modalanalyse bis zu 3 Vol.% am Gesamtgestein sowie zwischen 5 bis 46% an den Tonmineralen in den Tonsteinen ein. Chlorite sind meist als pseudomorphe Bildungen nach Biotit gewachsen, oder sie zeichnen Lösungsformen von Feldspäten nach.

Der Anteil der Karbonatzemente schwankt zwischen 5 und 13 Vol.%. In einigen Proben, die über Klüfte mit Karbonatzement imprägniert sind, erreichen die Anteile bis zu 30% Vol%. Kalzite und Ankerite sind die dominierenden Karbonatminerale; Siderite sind nur vereinzelt zu beobachten. Kalzit und Ankerit verschließen den Porenraum völlig und korrodieren dabei z.T. detritische

Quarzkörner oder in Einzelfällen auch authigenen Quarz. Die Ankerite sind nach der ersten Quarzzementgeneration entstanden.

Kalzit tritt in zwei Phasen auf, die gelbe bzw. gelb-orange Lumineszenzfarben aufweisen (TAF. 2C). Die spätere, gleichmäßig gelb lumineszierende Kalzitcementgeneration, ist eindeutig nach dem olivgrünen zweiten Quarzement entstanden, wie in TAF. 2B belegt werden kann, während die erste Kalzitgeneration (hellgelb, fleckig lumineszierend) offensichtlich vor den olivgrünen Quarzen gebildet wurde. Bei der zweiten Kalzitgeneration handelt es sich um die gleiche Zementgeneration wie in der Kluftfüllung E 28925. Nach Isotopenanalysen und Flüssigkeitseinschlußdaten ist diese Kluft bei ca. $160 \pm 15^\circ\text{C}$ entstanden (Kap. 7.1 und 7.2). Demzufolge dürfte dieser Zement eine bei erhöhten Temperaturen gebildete späte Zementationsphase repräsentieren. Dafür spricht auch die Verdrängung von Anhydrit in der Kluft, der nur reliktsch erhalten ist. Diese Verdrängungsreaktionen sind möglicherweise auf die thermisch induzierte Sulfatreduktion zurückzuführen, die überwiegend im Temperaturbereich zwischen 130 und 210°C stattfindet (SIEBERT 1985). In dieser Kluft werden auch Relikte der ersten Kalzitgeneration beobachtet, was für eine polyphase Entwicklung der Klüfte sprechen könnte.

In den tiefer versenkten Westfal D-Gesteinen tritt kein Kalzit mehr auf (E 28940). Diese Tatsache spricht für einen Zusammenhang der Kalzitemente mit den detritischen, gut gerundeten, dunkelrot lumineszierenden Karbonatpartikeln in den flacheren, rotgefärbten Sandsteinen. Die detritischen Karbonatpartikel sind somit zumindest teilweise als Karbonatquelle in Betracht zu ziehen.

Authigener Albit zementiert vereinzelt alterierte Feldspatkörner.

Die Zementationsfolge der wichtigsten Zementphasen ist in Abb.39 schematisch dargestellt. Wichtig für die zeitliche Einstufung der Paläotemperaturen, die sowohl über stabile Sauerstoffisotopen als auch über die Flüssigkeitseinschlüsse bestimmt wurden (Kap. 7.1.5 und 7.2) sind die Kalzitemente und die olivgrünen Quarzemente. Diese Zementphasen sind den hydrothermalen Ereignissen, während oder nach der Intrusion des Bramscher Massivs oder der begleitenden Massive zuzuordnen. Insofern dürften die in diesen authigenen Mineralphasen ermittelten Paläotemperaturen in etwa den Maximaltemperaturen entsprechen. Möglicherweise sind auch die späten porenraumfüllenden Dickite im Zusammenhang mit den hydrothermalen Ereignissen zu sehen.

6.2.3. Diagenese der Westfal C-Sandsteine

Die detritischen Komponenten der Westfal C-Sandsteine sind überwiegend eckig und nur selten abgerundet. Die Korngrößen in den hellgrau bis grau gefärbten Sandsteinen schwanken stark und erreichen in einigen konglomeratischen Sandsteinen maximal $1,5$ mm. Aufgrund der oft fehlenden sog. Schmutzsäume auf den Quarzkornoberflächen, ist die ursprüngliche Kornform jedoch nicht immer eindeutig zu identifizieren. Mit der Kathodolumineszenz werden schlecht gerundete Körner sichtbar. Kompaktionsphänomene, wie duktil verformte Glimmer oder zerbrochene und wiederverheilte Quarzkörner sind genauso zu beobachten, wie konkav-konvexe oder suturierte Kornkontakte zwischen einzelnen Körnern. Stärker kompaktierte und deformierte Bereiche liegen oft benachbart zu weniger stark kompaktierten Zonen. Stark zerbrochene Körner (TAF. 2A) sprechen für eine partiell

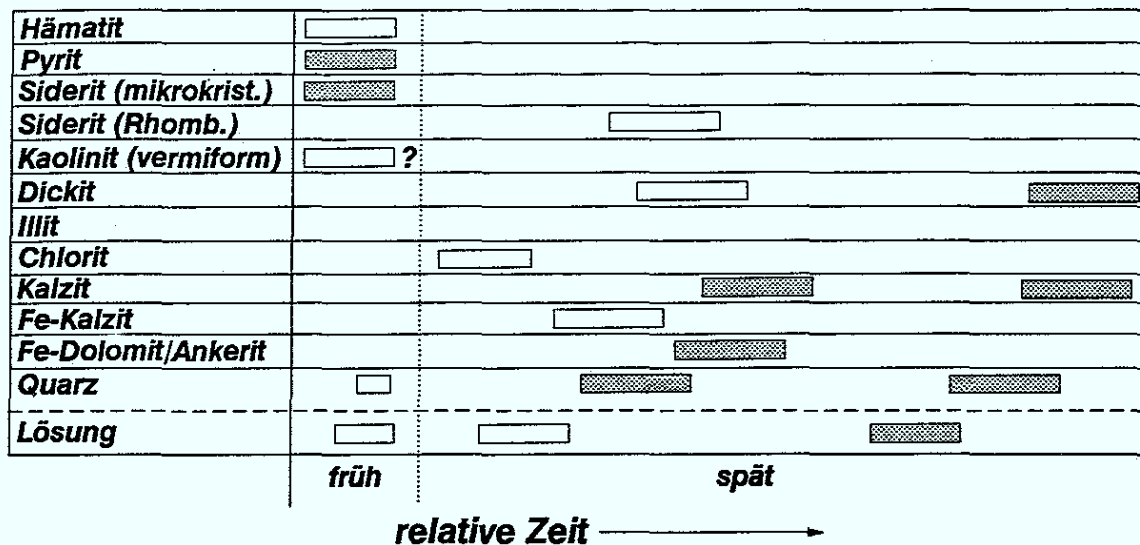


Abb.39: Relative Diageneseabfolge in den Westfal-D Sandsteinen der Bohrungen N und F (schematisch). Ausgefüllte Kästchen stehen für häufiger auftretende Zemente; leere Kästchen kennzeichnen seltenere Zemente.

starke Kompaktion der Sandsteine. Die ausgezählten Porositäten liegen unter 3%, gegenüber 1,2 bis 6% der gemessenen Porositäten. Die intergranularen Volumen (IGV) sind gegenüber den initialen Werten von 42% deutlich reduziert und erreichen maximal 32 bis 37%.

- Detritische Komponenten

Die monomineralischen Quarze erreichen in den Feinsandsteinen einen Anteil zwischen 58 und 69 Vol.%, während ihr Anteil in den grobkörnigen Sandsteinen bei 44 bis 49 Vol.% deutlich niedriger liegt (Tab C11). Die Quarze dürften aufgrund ihrer variablen Lumineszenzfarben regionalmetamorphen und vulkanitische Liefergebieten entstammen. (ZINKERNAGEL 1978, MASSONNE 1984, SEDAT in Vorb., COWAN 1989). Die Gesteinsbruchstückanteile, die durch polykristalline Quarze, Chert, sedimentäre Gesteinsbruchstücke und vereinzelt Quarz-Glimmer-Gesteinsbruchstücke charakterisiert sind, schwanken zwischen 26 und 42 Vol.% in den feinkörnigeren Sandsteinen und 48 bis 55 Vol.% in den grobkörnigen Sandsteinen. Der Feldspatanteil liegt in der Bohrung F bei 1 bis maximal 5%, während in der Bohrung N keine Feldspäte zu beobachten sind. Muskowit ist mit Anteilen unter 1% vertreten, während detritischer Biotit nicht identifiziert wurde. Die wenigen Glimmer sind stark verbogen und zerbrochen. Schwerminerale treten akzessorisch auf. In allen Sandsteinen konnten Apatite beobachtet werden, die einen grün lumineszierende, gerundeten Kern aufweisen, der von hellrosalumineszierendem authigenem Apatit überwachsen wird (TAF. 2C). Matrix- bzw. Pseudomatrixanteile erreichen maximal 5%. Partikuläres OM tritt verbreitet auf.

Die Zusammensetzung der Sandsteine ist in Abb. 37 in einem QFG-Diagramm dargestellt. Die Sandsteine sind als "feldspatführende/feldspatfreie, gesteinsbruchstückreiche Sandsteine" zu bezeichnen (FÜCHTBAUER 1967a).

- Authigene Mineralphasen

Die diagenetische Entwicklung ist ähnlich komplex wie in den Westfal D-Sandsteinen. Dennoch ergeben sich hinsichtlich der Zementarten sowohl prozentuale Verschiebungen als auch unterschiedliche Gefügeanordnungen einzelner Zemente.

Authigener Quarz weist Anteile von ca. 6 bis 11% in Sandsteinproben der Bohrung F und maximal 21% in der Bohrung N (nach SEDAT in Vorb.) auf. Analog zu den Westfal-D Sandsteinen sind mindestens zwei Quarzzementgenerationen mit unterschiedlichen Lumineszenzfarben zu unterscheiden. Eine frühe Generation ist rotbraun lumineszierend (TAF 2A) und tritt vorwiegend in Form von Anwachssäumen in Erscheinung, während eine olivblau bis olivgrün lumineszierende Generation Porenräume völlig ausfüllt. Zerbrochene Körner sind ebenfalls teilweise wieder mit olivgrün lumineszierendem Quarzzement verheilt (TAF 2A). Im Dünnschliffbild wird deutlich (TAF 3B), daß sowohl die erste als auch die zweite Quarzzementgeneration, die durch einen Schmutzsaum eindeutig voneinander unterschieden werden können, gemeinsam von sekundären Einschlußbahnen durchzogen werden. Primäre Flüssigkeitseinschlüsse treten überwiegend in der ersten Quarzzementgeneration auf. Der trennende Schmutzsaum wird durch OM und Flüssigkeitseinschlüsse dekoriert. Daher ist anzunehmen, daß bereits vor der Bildung des zweiten Quarzzementes eine Kohlenwasserstoffmigration stattgefunden hat (RIEKEN 1988).

In der Gruppe der Tonminerale dominieren Dickit und Illit; nur untergeordnet wurde etwas Chlorit beobachtet.

Eine erste Dickitgeneration weist eine beginnende Illitisierung auf. Eine spätere Dickitphase füllt sekundäre Lösungsporen aus, die überwiegend von reinem Illit umschlossen werden. Die Bildung der zweiten Dickitgeneration ist offensichtlich noch nach der zweiten Quarzzementgeneration erfolgt (TAF 2A). Umwandlungen zu Illit sind in dieser Generation, analog zu den Stefan- und Westfal D-Sandsteinen nicht zu beobachten.

Illit ist nach Quarz das wichtigste Zementmineral. Die Anteile liegen zwischen 7 und 14 Vol. % in der Bohrung F und 0 bis 8% in der Bohrung N. Dabei erscheint Illit als Umwandlungsprodukt nach Feldspat in Lösungsporen und untergeordnet als Umwandlungsprodukt von Dickit (s.o). KANTOROWICZ (1984) weist darauf hin, daß Illit schon sehr früh gebildet werden kann, sofern hohe Alkalinitäten und ein K^+ -Überschuß vorhanden ist. Dies wäre im Falle der Feldspatlösung zu erwarten. Die Umwandlung von Dickit zu Illit ist sicher als mesodiagenetische Reaktion zu sehen (HOFFMANN & HOWER 1979). Unterschiedliche Größen der Illitkristalle deuten auf mehrere Generationen hin. Große Kristalle dürften dabei älter als kleine Kristalle sein (LEE et al. 1989). Die Gefügebeziehung zu authigenem Quarz ist nicht einwandfrei geklärt. In einigen Fällen ist aber grobmaschiger Illit eindeutig nach der ersten Quarzzementgeneration gebildet worden. Die zweite Quarzzementgeneration ist offensichtlich nach der Illitbildung anzusetzen, da dort wo der Porenraum mit Illit verfüllt ist, lediglich rotbraun lumineszierende Anwachssäume beobachtet werden. SEDAT (in Vorb.) hat für Illite in der Bohrung N K/Ar-Alter bestimmt. Für die Fraktion $<0,1 \mu m$ wurde ein Alter von $189,1 \pm 6,2$ Ma gemessen. Die gröberen Fraktionen zeigen erwartungsgemäß höhere Alter von $202,5 \pm 4,9$ bis $208,3 \pm 4,5$ Ma. Die zweite Quarzzementgeneration dürfte demnach ein jüngerer Alter als 189 Ma aufweisen. Teile des ersten Quarzzementes könnten daher früheren Ursprungs sein. Mit diesen Altern ist ein möglicher zeitlicher Fixpunkt für

die verschiedenen Zementationsphasen gegeben und eine mögliche zeitliche Einordnung der ermittelten Paläotemperaturen aus der ersten Quarzementgeneration gegeben.

Die Karbonatzemente werden durch die eisenreichen Endglieder Ankerit und Siderit repräsentiert. Ihr Gesamtanteil schwankt in beiden Bohrungen zwischen 4 und 15%. Ankerite bilden Rhomboeder und füllen sekundäre Porenräume aus. Mittels der Anfärbung nach DICKSON (1966) kann gezeigt werden, daß sie Relikte eines früheren Karbonatzementes (Fe-Dolomit, Fe-Kalzit ?) umschließen oder Dolomit verdrängt haben. Im Kathodolumineszenzbild können die dolomitischen Relikte mit rot-orangen Lumineszenzfarben von den nichtlumineszierenden Ankeriten abgegrenzt werden. Die Bildung der Ankerite fand nach der ersten Quarzauthigenese statt. Eine genauere zeitliche Einordnung der Illitauthigenese ist nicht möglich. Zu welchem Zeitpunkt die älteren Dolomite gebildet wurden, kann nicht rekonstruiert werden.

Abgerundete, rhomboedrische Siderite sind als späte Bildung zu sehen und werden von der zweiten Quarzzementgeneration und von Dickit und Illitzementen überwachsen (TAF. 2A und TAF. 3B).

Diagenetischer Apatit ist in einer Reihe von Proben zu beobachten. Er ist im Kathodolumineszenzbild rosa und überwächst gerundete detritische Apatitkörner, die durch eine grünliche Lumineszenz charakterisiert sind. Untergeordnet treten idiomorphe Pyrite auf, die als spätdiagenetische Phase interpretiert werden.

Die Abfolge der einzelnen Zementgenerationen ist im Detail nicht zu klären. Das in Abb. 40 vorgestellte Schema ist daher nur als grobe Näherung zu betrachten. Besonders wichtig erscheint hier die partiell sehr intensive Quarzzementation, die offensichtlich nach der Illitbildung stattgefunden hat und demnach später als ca. 189 Millionen Jahre erfolgte. Die Entstehung dieser Zemente steht, wie oben für das Westfal D bereits diskutiert wurde, wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Platznahme der Intrusivkörper vor etwa 100 bis 80 Millionen Jahre. Ebenso ist die Bildung der zweiten Dickitgeneration eindeutig nach der Illitauthigenese erfolgt.

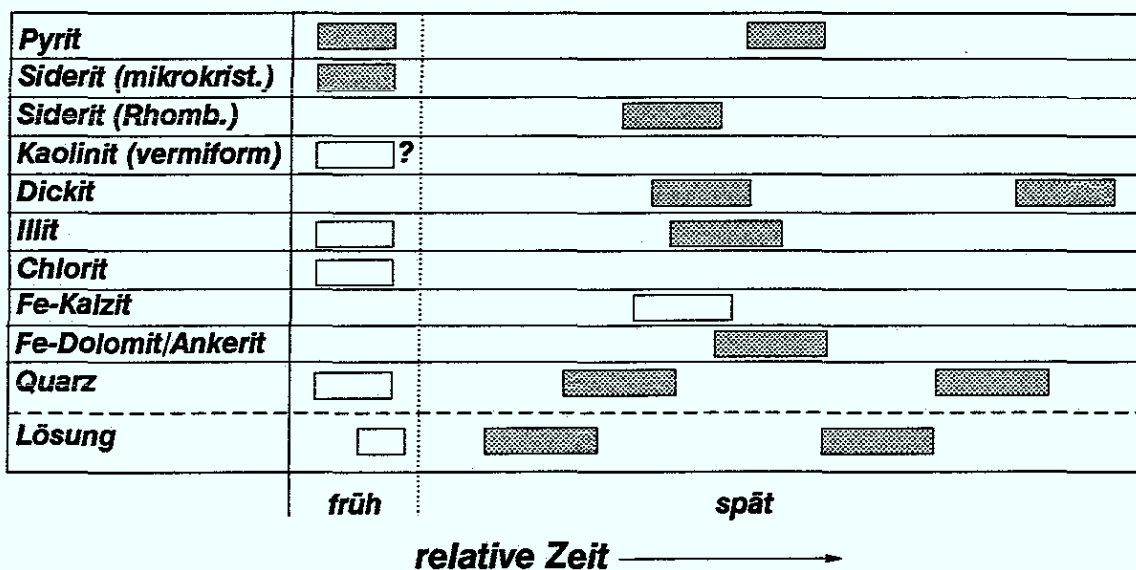


Abb.40: Relative Diageneseabfolge in den Westfal-C Sandsteinen der Bohrungen N und F (schematisch). Ausgefüllte Kästchen stehen für häufiger auftretende Zemente; leere Kästchen kennzeichnen seltenere Zemente.

7. Geologisch-mineralogische Untersuchungen zur Abschätzung von Paläotemperaturen

Es war das Ziel dieser Arbeit, verschiedene Methoden der Paläotemperaturbestimmung als Kalibrationsparameter für die numerische Simulation von Temperaturgeschichten zu nutzen. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Paläotemperaturindikatoren untersucht. Das Hauptaugenmerk galt der Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen, Apatitspaltspurenaltern (AFTA), Sauerstoffisotopenverhältnissen und untergeordnet der Bestimmung der Illitkristallinität.

7.1 Untersuchungen an Flüssigkeitseinschlüssen

Während der Diagenese in Sedimentgesteinen kann die vorhandene fluide Phase in einem authigen gebildeten Mineral eingeschlossen und günstigenfalls in Form von Flüssigkeitseinschlüssen überliefert werden. Mittels dieser Flüssigkeitseinschlüsse ist es, möglich die Bildungstemperaturen der einschließenden Mineralphasen zu bestimmen und Aussagen zur Formationswasserentwicklung sowie zur Migration von Kohlenwasserstoffen zu treffen (ROEDDER 1984, MCLIMANS 1987, BURRUSS 1987). Die Paläotemperaturbestimmung stand im Mittelpunkt der Untersuchungen.

7.1.1 Theoretische Grundlagen zur Messung und Interpretation der Flüssigkeitseinschlußdaten

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Analyse der Flüssigkeitseinschlüsse die Mikrothermometrie, die Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FTIR) und die Fluoreszenzmikroskopie angewendet.

Die Mikrothermometrie stellt hier die wesentliche Methode zur Erfassung des Fluid-Inventars dar. Die detaillierte Beschreibung der Methode und die Beschreibung der Vorgehensweise während des Messvorgangs befindet sich im Anhang D.

Die mikrothermometrische Analyse der Flüssigkeitseinschlüsse kann Aufschluß über die Zusammensetzung, die minimalen Bildungstemperaturen und die Dichte der Einschlußfüllungen liefern.

Um die aus der Mikrothermometrie ermittelten Daten der einzelnen Flüssigkeitseinschlüsse sinnvoll als Paläogeothermometer anwenden zu können, müssen prinzipiell die vier folgenden Annahmen erfüllt sein (ROEDDER & BODNAR 1980):

- 1) Eine homogene fluide Phase (1-Phasenfeld) muß eingeschlossen werden.
- 2) Es dürfen keine Volumen- oder Zusammensetzungsänderungen nach der Einschlußbildung erfolgt sein.
- 3) Der Bildungsdruck muß bekannt sein.
- 4) Zur Interpretation müssen außerdem Zeitpunkt und der Mechanismus der Einschlußbildung bekannt sein.

Von grundlegender Bedeutung ist die Kenntnis der PVT-Eigenschaften des betrachteten Fluid-Systems. Da die Porenfluide in Sedimentbecken sehr komplexe Gemische aus organischen und anor-

ganischen (wässrigen) Komponenten darstellen, sind die PVT-Daten für viele Systeme allerdings nur annäherungsweise bekannt. Dieses Problem wird eingehend von BURRUSS (1987) diskutiert. Ferner müssen, um die relative zeitliche Einordnung der ermittelten Paläotemperaturen festzulegen, detaillierte petrographische Untersuchungen durchgeführt werden (s. Kap 6)

Weiterhin erschweren Veränderungen des Volumens ("Stretching" oder "Dekrepitation") und der Zusammensetzung ("leakage") im Anschluß an die Einschlußbildung die Interpretation der gewonnenen Fluideinschlußdaten (ROEDDER 1984). Reäquilibrierungsprozesse ermöglichen aber in günstigen Fällen die Bestimmung von maximalen Paläotemperaturen (BODNAR & BETHKE 1984, BURRUSS 1987, LUNDEGAARD 1989).

Die detaillierten theoretischen Grundlagen zur Flüssigkeitseinschlußanalytik und die Methoden zur Interpretation der gewonnenen Daten sind den Publikationen von HOLLISTER & CRAWFORD (1981), ROEDDER (1984) und SHEPHERD et al. (1985) im Detail zu entnehmen. Eine gute Übersicht zur Anwendung der Flüssigkeitseinschlüsse als Paläogeothermometer und Paläobarometer in Gesteinen geben BURRUSS (1987) und MULLIS (1987).

Mit der Mikrothermometrie werden die charakteristischen Phasenübergänge in den Einschlußfüllungen während des Aufheizens von Temperaturen von unter -100°C auf ca. 250°C erfaßt. Die Phasenübergänge, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Einschlußfüllungen und zur Temperaturbestimmung herangezogen wurden sind die

1) Eutektische Temperatur - $T_e(^{\circ}\text{C})$

Die eutektische (Schmelz-) Temperatur indiziert das erste Schmelzen eines Festkörpers (Eis) und somit das erste Auftreten einer flüssigen, meist wässrigen Phase (CRAWFORD 1981). Die Eutekttemperatur liefert qualitative Hinweise auf die Kationenzusammensetzung der meist chloridischen Lösungen (Cl^-). Die dominierenden Kationen sind Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} . In Einschlüssen unter $5\mu\text{m}$ ist die Bestimmung der Eutekttemperatur in der Regel unmöglich. Bestimmung zwischen ca. -70°C und -20°C .

2) Schmelztemperaturen - $T_m(^{\circ}\text{C})$

Als Schmelztemperatur wird der vollständige Phasenübergang von der festen (s - solid) in die flüssige (l - liquid) Phase einer Komponente bezeichnet. Hier werden insbesondere das letzte Schmelzen des Eises in Salzlösungen ($T_m(^{\circ}\text{C})$) oder das Hydrohalitschmelzen ($T_{m\text{HH}}(^{\circ}\text{C})$) beobachtet. Die Kombination der Eisschmelz- und Hydrohalitschmelztemperaturen ermöglicht bei Kenntnis des Fluidsystems eine Aussage zum Grad der Salinität (CRAWFORD 1981), der in den meisten Fällen in NaCl-äquiv. angegeben wird (nach ROEDDER 1962). Bestimmung zwischen ca. -40°C und 0°C .

3) Dissoziation von Clathraten $T_{m\text{clath}}(^{\circ}\text{C})$

Die Dissoziation von Clathraten ($T_{m\text{clath}}(^{\circ}\text{C})$) kann Hinweise auf die in den Salzlösungen enthaltenen nichtionaren Komponenten geben. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen verschiedenen Komponenten (z.B. CO_2 oder CH_4) ist aber nicht immer möglich, da z.B. auch die Salinität

der Fluidlösungen eine Verschiebung der Dissoziationstemperatur der Clathrate bewirken kann. In dieser Arbeit Bestimmung zwischen ca. 0°C und +15°C.

4) Homogenisierungstemperaturen - $T_{\text{hom}}(^{\circ}\text{C})$

Der Übergang eines zweiphasigen Systems in den einphasigen flüssigen ($L+V \rightarrow L$) oder gas- bzw. dampfförmigen ($L+V \rightarrow V$) Zustand wird als Homogenisierung bezeichnet. Homogenisierung am kritischen Punkt (P, T_{krit}) führt zum kritischen Zustand. Die Homogenisierungstemperatur entspricht der minimalen Bildungstemperatur der Flüssigkeitseinschlüsse, sofern keine Reäquilibration stattgefunden hat. Bestimmung hier zwischen ca. 45°C (KW-haltige Einschlüsse und 200°C für wässrige Einschlüsse Methaneinschlüsse zwischen -80°C und ca. -85°C.

Die Phasenübergänge sind in Einschlüssen unter 5-8 μm schwierig zu beobachten. Es wurden in dieser Arbeit daher nur Daten für Einschlüsse berücksichtigt, die diese Größe überschreiten und somit relativ zuverlässige Daten liefern.

Neben der mikrothermometrischen Analyse zur Paläotemperatur- und Druckbestimmung war es notwendig, die Einschlüßinhalte der Kohlenwasserstoffeinschlüsse näher zu bestimmen, um zumindest etwas über die relative Lage der Isochoren in diesen Systemen aussagen zu können. Zu diesem Zweck wurden die Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie (FTIR) und Fluoreszenzmikroskopie zur Analyse von Kohlenwasserstoffeinschlüssen verwendet. Fluoreszenzspektren ermöglichen die qualitative Unterscheidung von Kohlenwasserstoffgemischen (HAGEMANN & HOLLERBACH 1986, VLIEX 1987).

Im folgenden Abschnitt werden kurz einige für die Temperaturbestimmung wichtige Grundlagen diskutiert.

- Grundlagen der Paläothermometrie und Paläobarometrie

a) Paläotemperaturbestimmung an intakten, wässrigen Einschlüssen - Druckkorrektur

Die Homogenisierungstemperatur wässriger zweiphasiger ($l+v$) Einschlüsse repräsentiert, im Falle des Einschließens einer homogenen fluiden Phase, die minimale Bildungstemperatur. Die tatsächliche Bildungstemperatur der Einschlüsse kann mittels einer Druckkorrektur ermittelt werden. Die Druckkorrektur erfordert die Kenntnis des während des Einschließens herrschenden Drucks. In Abb. 41 ist eine PT-Projektion der PVT-Daten für eine wässrige Lösung von 10% CaCl_2 (Daten nach ZHANG & FRANTZ 1987) dargestellt.

Die Isochore für einen Einschluß dieser Zusammensetzung mit einer Homogenisierungstemperatur von 100°C ist in Abb. 41 als gestrichelte Linie dargestellt. Der Einschluß könnte an jedem PT-Paar auf dieser Isochore gebildet worden sein. Wenn aber, wie in diesem Beispiel ein Bildungsdruck von z.B. 500 bar angegeben werden kann, dann ist es möglich die Bildungstemperatur anzugeben, die im hier gewählten Beispiel 125°C beträgt.

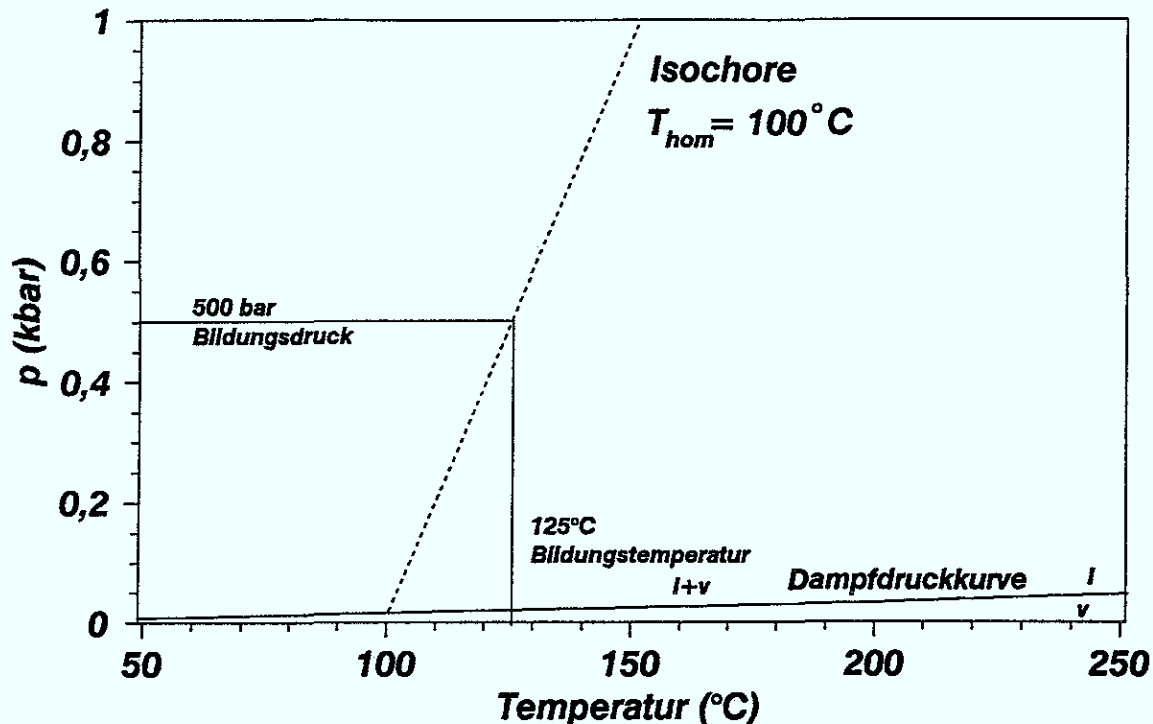


Abb.41: Beispiel für die Druckkorrektur eines wässrigen Einschlusses mit einer Homogenisierungstemperatur von 100°C . Bei einem angenommenen Bildungsdruck von 500 bar ergibt sich eine Bildungstemperatur von 125°C . (Isochore nach ZHANG und FRANTZ (1987) für 2-molale CaCl_2 -Lösung).

Die Ableitung des Drucks, z.B. aus der Teufenlage der Probe, ist jedoch ein Problem, da sowohl hydrostatische Druckverhältnisse als auch intermediäre Drucke zwischen hydrostatischem und lithostatischem Druck in Sedimentbecken während der diagenetischen Entwicklung vorherrschen können (z.B. BJØRLYKKE 1983). Zudem ist der Zeitpunkt der Einschlufbildung nur selten eindeutig zu ermitteln.

Die Druckkorrektur birgt zudem erhebliche Probleme, da z.B. die PVT-Daten für die entsprechende fluide Phase verfügbar sein müssen. In Abb. 42 sind mehrere Isochoren für einen Einschluf mit einer Homogenisierungstemperatur von 100°C für verschiedene Fluid-Systeme nach verschiedenen Autoren dargestellt. Es wird deutlich, daß die Isochoren nach POTTER & BROWN (1978) und nach BROWN & LAMB (1989) für das $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ -System sehr unterschiedliche Steigungen aufweisen, die bei Durchführung der Druck-Korrektur zu völlig unterschiedlichen Bildungstemperaturen führen. Da die Einschlufzusammensetzungen sicher durch zweiwertige Kationen dominiert sind, werden in dieser Arbeit die Isochoren nach ZHANG & FRANTZ (1978) für CaCl_2 -Lösungen verwendet. Die Steigungen dieser Isochoren stimmen relativ gut mit den Daten für Isochoren im System $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ (10 Gew.%) nach HILBERT (1979) und BROWN & LAMB (1989) überein. Da die Steigungen selbst für höhere Salzgehalte nur geringfügig abweichen, erscheint die Verwendung der Isochoren nach ZHANG & FRANTZ (1978) gerechtfertigt. Ein weiterer entscheidender Punkt bei der Druck-Korrektur ist die Berücksichtigung von zusätzlichen nichtionaren Komponenten wie z.B. Methan im Fluid. Mehrere Autoren (z.B. HAAS 1978, PRICE 1979) konnten zeigen, daß ein geringer Anteil von Methan im Wasser in Abhängigkeit von der Salinität löslich ist. In diesem Fall ist das System $\text{H}_2\text{O-Salz-CH}_4$ zu betrachten. Die Siedepunktskurve und damit auch die entsprechenden Isochoren sind in diesem System im Vergleich zum System $\text{H}_2\text{O-Salz}$ deutlich zu höheren Drücken verschoben.

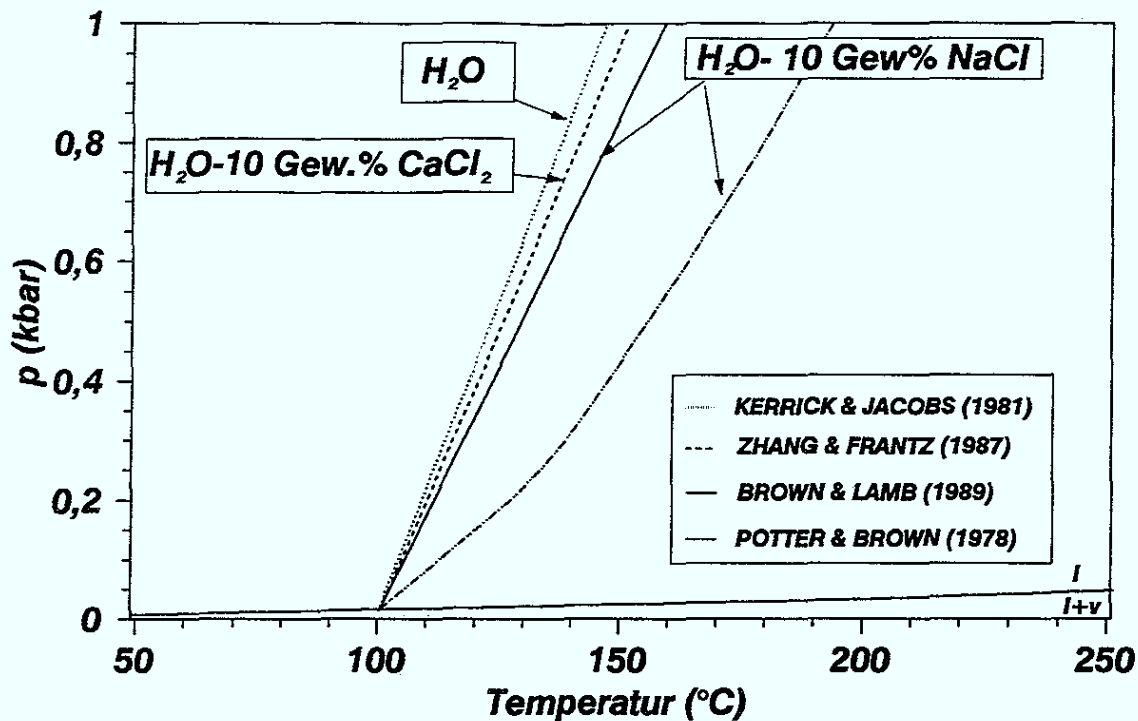


Abb.42: Vergleich verschiedener experimentell ermittelter PVT-Daten für die Systeme mit 10 Gew.% NaCl-H₂O und 10 Gew.% CaCl₂-H₂O nach verschiedenen Autoren (Diskussion siehe Text).

Zudem ergibt sich eine etwas flachere Steigung der Isochoren bei unterschiedlichen CH₄-Gehalten. Diese Problematik wird bei HANOR (1980), MULLIS (1987) und BURLEY et. al (1989) eingehend diskutiert. In jedem Fall koexistieren bei Methansättigung eine methanreiche und eine wasserreiche Phase miteinander, und die Bildungstemperatur entspricht in diesem Fall der Homogenisierungstemperatur der Einschlüsse. Liegt keine Methansättigung vor, wird eine Druckkorrektur sehr schwierig, da dann für die gegebene Zusammensetzung die PVT-Daten vorliegen müssen, um eine akkurate Druckkorrektur vorzunehmen.

Aus der oben geführten Diskussion kann gefolgert werden, daß die Frage ob eine Druckkorrektur in Flüssigkeitseinschlüssen in Sedimentbecken angebracht wird oder nicht, in erster Linie davon abhängt, ob der Nachweis der Sättigung von Methan bei der Einschlußbildung möglich ist.

In den vorliegenden Proben konnten nur in einigen Einschlüssen in Fe-Dolomiten der Rotliegend-Sandsteine der Bohrung A und in einer Anhydritkluft der Bohrung F (E28919) eine zusätzliche Gas-komponente anhand der Clathrate sicher nachgewiesen werden. In den Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzzementen ließ sich weder Methan sicher in den Einschlüssen nachweisen, noch wurden z.B. koexistierende Methaneinschlüsse in Quarzzementen beobachtet. Daher wurde in diesen Einschlüssen eine Druckkorrektur durchgeführt.

Da in der vorliegenden Arbeit aber relativ steile Isochoren für die Druckkorrektur verwendet werden, ist die Diskrepanz zwischen Homogenisierungstemperatur und tatsächlicher Bildungstemperatur des Einschlußes ohnehin geringer.

b) Paläotemperaturbestimmung mittels reäquibrierter wässriger Einschlüsse

Einschlüsse können nach dem Einschließen Veränderungen erfahren, die einen Einfluß auf die Fluidzusammensetzung haben und als "leakage" bezeichnet werden (ROEDDER 1984). Andere Einschlüsse weisen deutliche Volumenveränderungen auf, die allgemein auf "Dekrepitations"- oder "Stretching"- Vorgänge zurückgeführt werden (BODNAR & BETHKE 1984). Hier soll kurz auf die Prozesse, die beim sog. "Stretching" (plastisches Verhalten) bzw. der "Dekrepitation" (bruchhaftes Verhalten) von Bedeutung sind, eingegangen werden. Die Bedeutung für die Temperaturbestimmung in Sedimentbecken wird kurz diskutiert.

Generell wird die nichtelastische Deformation der Einschlußwand als Reaktion auf erhöhte interne Drucke bei erhöhten Temperaturen als "Stretching" bezeichnet (BODNAR & BETHKE 1984). Dieser Vorgang verläuft ohne Verlust des Einschlußinhaltes und führt zu einer Volumenzunahme und damit zu einer beträchtlichen Zunahme der Homogenisierungstemperatur. Dekrepitation bezeichnet das bruchhafte Verhalten von Einschlüssen als Reaktion auf interne Überdrucke.

In Abb. 43 sind zur Veranschaulichung der Vorgänge die verschiedenen hypothetischen Entwicklungspfade für einen Einschluß dargestellt, der bei 100°C und ca. 250 bar (Punkt A) eingeschlossen und dessen Einschlußinhalt aus einer Salzlösung und etwas gelöstem Methan besteht.

1) Dekrepitation

Die Einschlußfüllung (Punkt A - Einschlußbildung) entwickelt sich bei Temperatur- und Druckzunahme entsprechend dem Versenkungspfad (30°C/100 bar) zum Punkt B entlang der Isochore I1. Dort wird ein interner Überdruck von ca. 400 bar erreicht. Der differentielle Stress führt zur Dekrepitation des Einschlußes und Reäquilibration im Punkt C (125°C) auf der Isochore I2. Die Homogenisierungstemperatur dieses Einschlußes wird bei ca. 120°C liegen (Punkt D) und somit nahezu die maximale Temperatur wiedergeben.

2) Stretching

Es ist auch denkbar, daß der Einschluß einem gewissen internen Überdruck standhält (B') und sich dann parallel zum Versenkungspfad bis zum Punkt C' (bis 120°C) auf der Isochore I1' entwickelt, indem er sich sukzessive dehnt (Abb. 54). In diesem Fall würde die Homogenisierungstemperatur bei ca. 110°C (D') liegen. Bei Dekrepitation im Punkt C' würde der Einschluß ebenfalls im Punkt C reäquilibrationieren und eine Homogenisierungstemperatur von 120°C erreichen (Punkt D).

Für Einschlüsse im reinen System H₂O-Salz ist die Diskrepanz zwischen Homogenisierungstemperatur und "Äquilibrationstemperatur" entsprechend größer. In jedem Fall indizieren die erhöhten Homogenisierungstemperaturen auch in diesem System nicht die Bildungstemperaturen von Flüssigkeitsinschlüssen und somit der Wirtminerale, sondern sie entsprechen eher der maximal erreichten Temperatur.

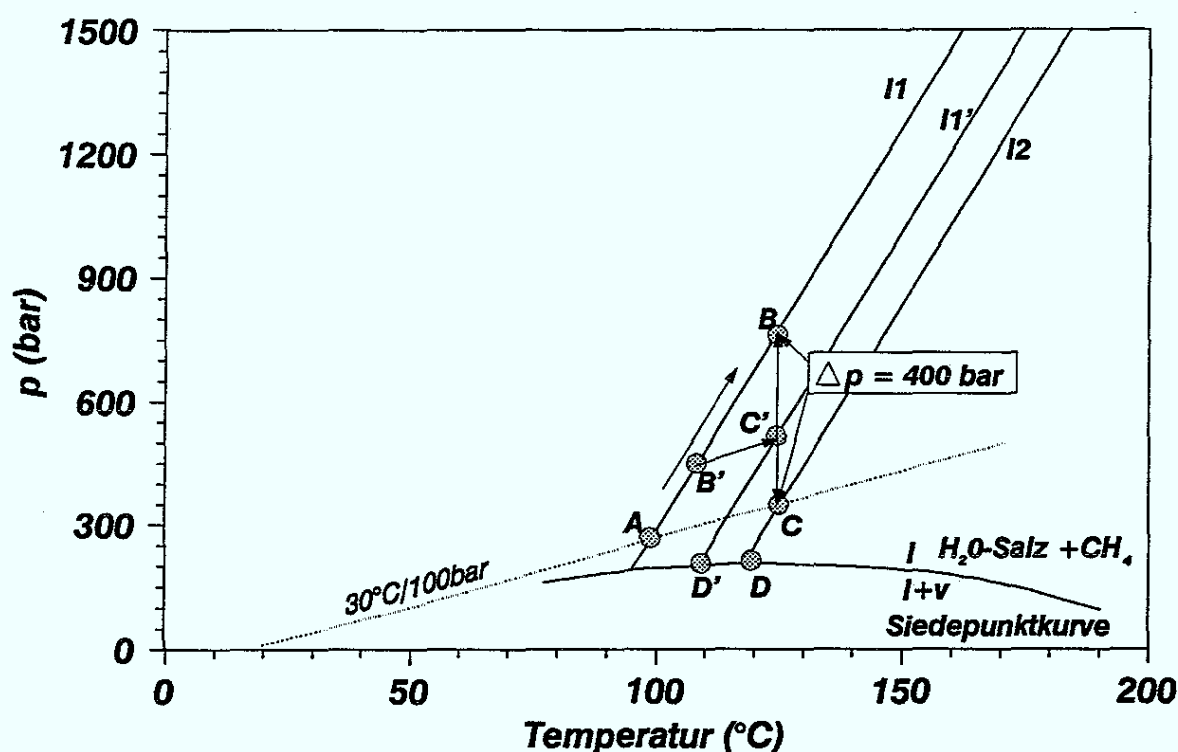


Abb.43: Schematische Darstellung der Auswirkungen von "Stretching-" oder Dekrepitationsvorgängen auf die Homogenisierungstemperatur eines Flüssigkeitseinschlusses im System Wasser-Salz-Methan, der im Punkt A eingeschlossen wurde und sich entlang eines Gradienten von 30°C/100 bar entwickelt. Diskussion siehe Text.

Es wird deutlich, daß Einschlüsse, die in relativ frühgebildeten Zementen eingeschlossen sind, bei Temperaturzunahme, zu den neuen P/T-Bedingungen reäquilbrieren und daher für Diagenesestudien (Bestimmung von Zementabfolgen) nicht mehr geeignet sind. Diese Einschlüsse können aber als Maximalthermometer Anwendung finden, wie es von BODNAR & BETHKE (1984), BURRUSS (1987,1989) und PREZBINDOWSKI & TAPP (1991) vorgeschlagen wird.

BODNAR & BETHKE (1984) und ULRICH & BODNAR (1989) konnten zeigen, daß der interne Überdruck, der erforderlich ist, um einen Kristall zu dehnen, stark von den rheologischen Eigenschaften des Wirtskristalls, von der Einschlußform und im besonderem Maße von der Einschlußgröße abhängt. Das Verhalten der einzelnen Minerale wird besonders von deren Reißfestigkeit ("tensile strength"), von der Anzahl der Gleitsysteme im Kristall und dem "critical resolved shear stress" bestimmt, der überschritten werden muß, um die entsprechende Gleitsysteme zu aktivieren.

Generell gilt, daß Quarz das mit Abstand stabilste Mineral ist, während in der Reihenfolge Karbonate (Kalzit und Dolomit), Sulfate (Anhydrit und Baryt) sowie Salze und z.B Fluorit die Empfindlichkeit gegenüber interner Überdrücke drastisch zunimmt (ROEDDER 1984).

Ebenso spielen die PVT-Eigenschaften der eingeschlossenen fluiden Phasen eine große Rolle. In Salzlösungen entwickeln sich völlig andere Überdrücke als in Kohlenwasserstoff- oder Gaseinschlüssen.

Da große Einschlüsse grundsätzlich sensitiver auf interne Überdrucke reagieren als kleine Einschlüsse (MCLIMANS 1987, BURRUSS 1987) ist eine gute Korrelation zwischen zunehmender Größe und zunehmender Homogenisierungstemperatur immer als Indiz für eine erfolgte Reäquilibration zu werten. In Diagrammen, welche die Abhängigkeit der Homogenisierungstemperaturen von den Größen darstellen, läßt sich erkennen, ob eine Reäquilibration stattgefunden hat. Die größten Einschlüsse geben einen Hinweis auf die maximal erreichten Temperaturen. Zudem können unregelmäßige Einschlußformen als Indiz für eine erfolgte Reäquilibration gewertet werden. Kleine primäre Einschlüsse können aber möglicherweise immer noch die tatsächliche Bildungstemperatur des Wirtsminerals wiedergeben, wenn die Maximaltemperatur einen kritischen Wert nicht überschritten hat (BURRUSS 1987).

Dieses Konzept wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls verfolgt, weil Einschlüsse in Anhydritklüften besonders günstig für diesen Ansatz erschienen.

c) Kogenetische wässrige und Kohlenwasserstoffeinschlüsse

Die Ermittlung von Paläotemperaturen anhand von Kohlenwasserstoffeinschlüssen ist aufgrund der Komplexität der darin enthaltenen Gemische und der sehr unterschiedlichen PVT-Daten erheblich erschwert. Die größere Kompressibilität der Kohlenwasserstoffgemische ist zudem die Ursache für den deutlich flacheren Verlauf der Isochoren als in wässrigen Einschlüssen. Die Lage der Isochoren hängt dabei von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe ab (NARR & BURRUSS 1984, BODNAR 1990). Grundsätzlich gilt, daß unreife Kohlenwasserstoffgemische mit vielen langkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen bzw. hohen Dichten (niedrige API-Gravity) steilere Isochoren aufweisen als Kondensate mit niedrigeren Dichten (hohe API-Gravity).

Je gasreicher die Einschlußfüllung, um so flacher dürfte der Verlauf der Isochoren anzusetzen sein (BODNAR 1990). Bei genauer Kenntnis der Zusammensetzung können mittels einer modifizierten Zustandsgleichung, z.B. der PENG-ROBINSON-Zustandsgleichung, die PVT-Daten für Kohlenwasserstoffgemische berechnet werden (PENG & ROBINSON 1976).

Mittels dieser Fluideinschlüsse ist es unter der Annahme, daß die Kohlenwasserstoffe und die Salzlösungen als nichtmischbare Fluide nebeneinander vorlagen und separat eingeschlossen wurden (kogenetische Bildung) möglich, die Bildungstemperaturen und den Bildungsdruck herzuleiten (NARR & BURRUSS 1984, ROEDDER 1984, BODNAR 1990), da sie sich entlang definierter Isochoren für die Systeme entwickeln. Der Schnittpunkt der Isochoren ergibt dann, bei Kenntnis der Zusammensetzung der fluiden Phasen, die PT-Bedingungen bei der Einschlußbildung wieder. Nach MCLIMANS (1987) besteht zwischen Salzlösungen und Kohlenwasserstoffen im sedimentären Environment nur eine geringe Mischbarkeit zwischen den Systemen.

Neben diesen verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten können aber auch reine Methaneinschlüsse zur Paläodruckbestimmung herangezogen werden, da die PVT-Daten für dieses System gut bekannt sind (ZAGORUCHENKO & ZHURAVLEV 1969). Bei Kenntnis des Bildungstemperaturbereiches ist eine Eingrenzung der Bildungsdrucke gut möglich.

7.1.2 Vorkommen von Flüssigkeitseinschlüssen

Meßbare Flüssigkeitseinschlüsse finden sich in allen vier Bohrungen im Detritus der Sandsteine und in diagenetisch gebildeten Mineralen. Den letzteren gilt im Rahmen dieser Arbeit das Hauptaugenmerk. Die "ererbten", detritischen Einschlüsse finden in der weiteren Diskussion keine Berücksichtigung, da sie keine Aussagen zur diagenetischen Entwicklung des Gesteins erlauben. Sie können aber durchaus Hinweise zur Herkunft des Mineraldetritus geben (FRANK 1990).

Die während der Diagenese gebildeten Einschlüsse befinden sich überwiegend in authigenem Quarz, Kalzit und Anhydrit. Ferner wurden einzelne Einschlüsse in Fe-Dolomiten analysiert. Insbesondere Kluftmineralisationen und grobkörnige Sandsteine sind für mikrothermometrische Untersuchungen besonders geeignet, da die authigenen Mineralphasen dort relativ groß ausgebildet sind.

Insgesamt wurden ca. 40 Proben untersucht. Nur 20 Proben weisen genügende große Einschlüsse auf ($>5\mu\text{m}$). Etwa 350 Einschlüsse, deren Daten als zuverlässig angesehen werden, konnten mikrothermometrisch erfaßt werden.

-Bohrung A und B

In den relativ feinkörnigen Gesteinen, wie den Westfal B- Sandsteinen der Bohrung A und B ließen sich nur in einer Probe wenige meßbare Einschlüsse beobachten. Für diese beiden Bohrungen liegen zahlreiche Flüssigkeitseinschlußdaten nur für die Quarzanwachssäume sowie Fe-Dolomite der Rotliegendesandsteine vor. Da gerade die grobkörnigeren Sandsteine schlecht zementiert sind, ist das Auftreten geeigneter Zemente in diesen Proben ebenfalls beschränkt. Kluftmineralisationen wurden im Kernmaterial nicht vorgefunden.

- Bohrung F und N

Das Probenmaterial in den Bohrungen F und N ermöglichte Flüssigkeitseinschlußmessungen in einzelnen mittel- bis grobkörnigen Sandsteinen des Stefan, Westfal D und Westfal C. Besonders in den in der Kathodolumineszenz rotbraun erscheinenden Quarzanwachssäumen sind primäre Flüssigkeitseinschlüsse zu finden. Olivgrün bis blau lumineszierende Quarzzemente, die den weitaus größten Anteil ausmachen, weisen einzelne meßbare primäre Einschlüsse auf (vgl. SEDAT in Vorb.). Einschlüsse, die wiederverheilte Mikrofrakturen dekorieren, treten in detritischem und authigenem Quarz auf und durchziehen sowohl rotbraun als auch olivgrün und blau lumineszierenden Quarzement (TAF. 3B). Zusätzlich wurden eine Reihe von Anhydritklüften aus dem Zechstein und Westfal C/D und eine Kalzitkluft aus dem Westfal D beprobt, die stark mit Flüssigkeitseinschlüssen durchsetzt sind. Diese Einschlüsse eignen sich gut für die Paläothermometrie.

7.1.3 Form, Größe und Anordnung der Flüssigkeitseinschlüsse

- Form und Größe

Der überwiegende Teil der Einschlüsse in authigenem Quarz ist länglich-oval oder erscheint kreisrund. Zackige Einschlüsse treten nur untergeordnet auf. Die gleichmäßigen Oberflächen können

als Indiz für intakte, nicht dekrepitierte Einschlüsse angesehen werden. Der maximale Durchmesser der Einschlüsse liegt häufig zwischen 5 und 15 μm , in Ausnahmefällen erreicht er 30 μm .

In den Karbonaten und Anhydriten weisen die Einschlüsse meist rechteckige bis ovale Formen auf und zeichnen häufig die Kristallstruktur der Wirtsminerale nach. Viele größere Einschlüsse zeigen an den Ecken kleine Risse oder sind durch unregelmäßige Formen charakterisiert, was als Hinweis auf eine erfolgte Dekrepitation oder "Stretching" gewertet werden muß (TAF. 3A). Der maximale Durchmesser dieser Einschlüsse variiert zwischen 4 und 110 μm .

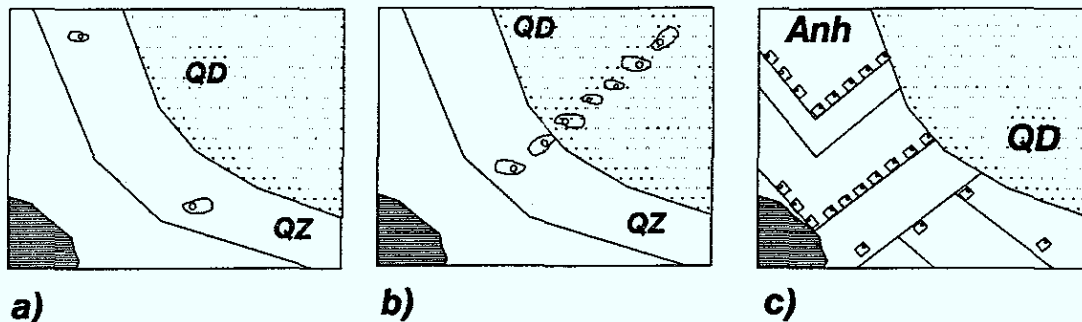


Abb. 44 a-c: Schematische Darstellung der Anordnung der beobachteten Flüssigkeitseinschlüsse.

a) primäre Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzement (QZ)

b) sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse auf verheilten intergranularen Frakturen (QD - Quarzdetritus, QZ - Quarzement)

c) primäre Flüssigkeitseinschlüsse in Anhydrit (Anh) oder FE-Dolomiten.



Überwiegende Form der Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz



Überwiegende Form der Flüssigkeitseinschlüsse in Anhydrit

- Anordnung

Zwei Grundtypen der Einschlüßanordnung werden entsprechend der Klassifikation von ROEDDER (1984) unterschieden. Primäre Einschlüsse werden während des Wachstums der Zemente oder Kluftfüllungen eingeschlossen. Der überwiegende Teil der Einschlüsse innerhalb der Quarzzemente (Abb. 44a) ist diesem Einschlüßtyp zuzuordnen. Zu dieser Einschlüßgruppe werden alle Einschlüsse in den Quarzzementen gerechnet, die einzeln oder in isolierten Gruppen innerhalb des Zementes vorliegen. Als primäre Einschlüsse werden hier auch Einschlüsse in Anhydritzementen von Klüften bezeichnet, die entlang von unterschiedlichen Wachstumszonen angeordnet sind (Abb. 44 c)

Sekundäre Einschlüsse liegen in planarer Konfiguration ("trails" nach SWANENBERG 1980) oft auf verheilten Mikrofrakturen. Charakteristisch für diese Einschlüsse ist, daß sie auf Bahnen angeordnet sind, die z.B. sowohl detritische Quarzkörner als auch Quarzzemente durchziehen (TAF. 3B). In Kluftanhydrit erstrecken sich die Mikrofrakturen häufig über mehrere Anhydritkristalle. Diese Anordnung ist besonders für sekundäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse zu beobachten (TAF. 3D). Einschlüsse dieser Anordnung ermöglichen keine Aussagen zu Bildungsbedingungen der authigenen Mineralphasen. Bei genauer Betrachtung der Gefügebeziehungen geben sie aber Hinweise zur Paläotemperaturentwicklung.

7.1.4 Zusammensetzung der Einschlußfüllungen

In diesem Abschnitt werden die Zusammensetzungen der einzelnen Einschlußgenerationen vorgestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Wirtsgesteine erscheint es sinnvoll, die Daten für die Bohrungen A und B und die Bohrungen N und F getrennt zu betrachten. Die Daten für die einzelnen Einschlußgenerationen sind in Tab. C8 im Anhang ausführlich dargestellt.

Die Zusammensetzung der Einschlußfüllungen wird aus der Eutekttemperatur und der Eisschmelztemperatur bestimmt.

Bei Raumtemperatur erscheint der größte Teil der Einschlüsse zweiphasig (L+V). Einzelne Einschlußgenerationen weisen dreiphasige Einschlußfüllungen auf (L+V+S). Wenige Gaseinschlüsse sind bei Raumtemperatur einphasig (V). Generell sind folgende Einschlußfüllungen zu beobachten:

System	Bohrung
a) H ₂ O-Salz (+Gas)	A,B,N,F
b) Kohlenwasserstoffe	F
c) CH ₄	F

Auf welche Wirtsminerale und stratigraphische Einheiten das Vorkommen der einzelnen Fluid-Systeme in den Bohrungen beschränkt ist, geht aus Tab. 5 hervor.

	Stratigraphie	Porenraumzemente		Kluftfüllungen	
		Quarz	Fe-Dolomit	Kalzit	Anhydrit/Baryt
A	Rotliegend	H ₂ O-Salz	H ₂ O-Salz+ (CH ₄)	-	-
B	Rotliegend	H ₂ O-Salz	-	-	-
	Westfal B	H ₂ O-Salz	-	-	-
F	Zechstein	-	-	-	H ₂ O-Salz+ (CH ₄)
	Zechstein	-	-	-	HC
	Stefan	H ₂ O-Salz	-	-	CH ₄
	Westfal D/C	H ₂ O-Salz	H ₂ O-Salz	H ₂ O-Salz	H ₂ O-Salz+ (CH ₄)
N	Stefan	H ₂ O-Salz	-	-	H ₂ O-Salz+ (CH ₄)

Tab.5: Qualitative Verteilung der einzelnen Fluidsysteme in verschiedenen Wirtsmineralen und stratigraphischen Einheiten der einzelnen Bohrungen.

Aus experimentell bestimmten eutektischen Temperaturen verschiedener Chloridlösungen - in MULLIS 1987 sind Eutekttemperaturen für eine Reihe von Systemen aufgelistet - ergeben sich z.B.

für H_2O - NaCl - CaCl_2 - MgCl_2 -Lösungen nach LUZHAYA & VERESHCHETINA (1946) Eutektemperaturen von ca. -57°C , während eine stärkere Beteiligung von Magnesium und anderen Kationen zu einer weiteren Erniedrigung des Eutektikums führt (MULLIS 1987). Reine Ca^{2+} -Lösungen weisen Eutektika bei $-49,8^\circ\text{C}$ auf (CRAWFORD 1981).

Die Lösungen dürften daher Ca^{2+} -dominiert sein. Andere Kationen wie Mg^{2+} und Fe^{2+} sind sicher untergeordnet vertreten. Inwieweit z.B. Sulfate, Hydrogenkarbonate und Karbonate an der Lösungszusammensetzung beteiligt sind, kann nicht angegeben werden. Die Anteile sollten jedoch aufgrund der geringeren Löslichkeit dieser Anionen gegenüber Chloriden vergleichsweise gering sein (s. SCHÄFER & LAX 1962).

Genauere Angaben zu den Kationen in den Einschlüßlösungen können anhand der mikrothermometrisch ermittelten Daten nicht gemacht werden. Hierzu wären andere destruktive Methoden, wie die ICP-AES notwendig, um den Einschlüßinhalt direkt zu analysieren (BANKS et al. 1991).

Die Eisschmelztemperaturen (T_m) der Einschlüßlösungen erreichen Werte zwischen -19° und -33°C . Grundsätzlich sind die Werte für die Quarzanwachssäume etwas höher, als Werte für die Einschlüsse in Karbonatzementen (Abb. 45). Innerhalb der Gruppe der primären Einschlüsse in Quarzzementen ist eine gewisse Variabilität zu beobachten. In Probe E 26414 sind z.B. primäre Einschlüsse mit niedrigeren mittleren Eisschmelztemperaturen von $-21,2^\circ\text{C}$ von Einschlüssen gleicher Anordnung mit einer mittleren Eisschmelztemperatur (T_m) von $-27,4^\circ\text{C}$ zu unterscheiden. Einschlüsse auf "trails" weisen eine stärkere Variation von T_m auf.

Flüssigkeitseinschlüsse in einzelnen Dolomitzementen dieser Proben zeichnen sich durch einen Bereich für T_m zwischen $-26,8^\circ$ und $-31,9^\circ\text{C}$ aus.

Da T_m in fast allen Einschlüssen teilweise deutlich niedriger liegt als das Eutektikum des reinen NaCl -Systems ($-20,8^\circ\text{C}$ nach POTTER & BROWN (1978), $-21,2^\circ\text{C}$ nach HALL et al. 1988), scheint eine Angabe der Salinitäten in NaCl -Äquivalenten nicht sinnvoll.

Ebenso ist eine Angabe von CaCl_2 - NaCl -äquiv. wie sie von CRAWFORD (1981) und MULLIS (1987) nach den Daten von YANATIEVA (1946) vorgenommen wird, nicht sinnvoll, da die hier vorliegenden Eutektemperaturen teilweise deutlich niedriger -52°C (Eutektemperatur für das System NaCl - CaCl_2 - H_2O) liegen.

Neben diesen Phasenübergängen wurde in 2 größeren Einschlüssen in Dolomitzementen, bei $+7,6^\circ\text{C}$ und $+9,8^\circ\text{C}$ die Dissoziation einer weiteren Phase im Grenzbereich zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase detektiert, die als Gashydrat oder Clathrat angesprochen werden kann. In den kleineren Einschlüssen wurde dieser Phasenübergang nicht festgestellt. Clathrate sind eisähnliche Strukturen bestehend aus Wasser und einer weiteren volatilen Komponente (BURRUSS 1981). Das Vorhandensein der Clathrate indiziert somit eindeutig die Anwesenheit einer weiteren nichtionaren Komponente in diesen Einschlüssen. Möglicherweise handelt es sich um Methan oder Kohlendioxid (BURRUSS 1981). Eine Spezifizierung der Gaskomponenten ist nur mittels RAMAN-Spektroskopie möglich.

In den oberkarbonischen Gesteinen der Bohrung B wurden nur für die Probe E 26396 Meßwerte ermittelt. Niedrige Eutektemperaturen bis -75°C und Schmelztemperaturen im Mittel bei $-27,3^\circ\text{C}$ (Tab. 8C) indizieren für primäre Einschlüsse in dieser Probe hochsalinare Lösungen mit einer komplexen Zusammensetzung.

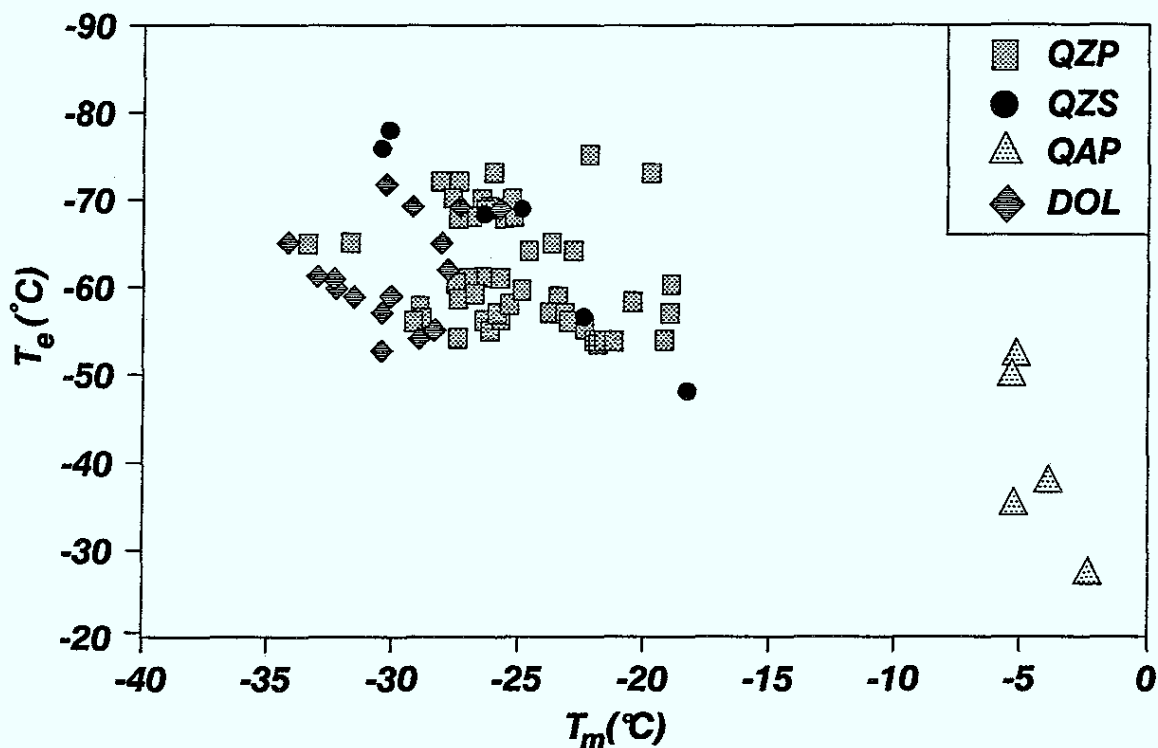


Abb. 45: T_e/T_m -Diagramm für primäre (QZP) und sekundäre (QZS) Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzzementen, in Fe-Dolomitcementen (DOL) und detritischen Quarzkörnern (QAP) in Rotliegend-Sandsteinen der Bohrungen A und B.

Um eine Unterscheidung zwischen detritisch ererbten und diagenetisch gebildeten Einschlüsse zu erreichen, wurden einige Daten für Einschlüsse im Mineraldetritus mikrothermometrisch analysiert (Abb. 45). Sie zeichnen sich durch erheblich geringere Salinitäten und möglicherweise Na-dominierte Lösungen aus (Eutekttemperaturen nahe dem Eutektikum im System $\text{NaCl-H}_2\text{O}$) und sind so leicht von den während der Sandsteindiagenese eingeschlossenen fluiden Phasen zu unterscheiden.

Die hohen Salinitäten der in den authigenen Quarzen und Dolomiten analysierten Einschlüsse der Rotliegendesandsteine deuten auf eine relativ späte diagenetische Bildung hin, wobei unterschiedliche Salinitäten Veränderungen der Lösungen während der Diagenese anzeigen. Einflüsse meteorischer Wässer sind mit Sicherheit auszuschließen. Möglicherweise verursacht die Mischung von Formationswässern aus dem Rotliegenden und dem Zechsteinsalinar die hohen Salinitäten der an der Diagenese beteiligten fluiden Phasen (RIEKEN 1988).

- Bohrung F und N

I) Authigene Porenraumzemente (Quarzzemente)

Die Eutekttemperaturen sind in Abhängigkeit von den Schmelztemperaturen für die primären und sekundären Einschlüssen in Quarzzementen der Oberkarbonsandsteine in Abb. 46 dargestellt.

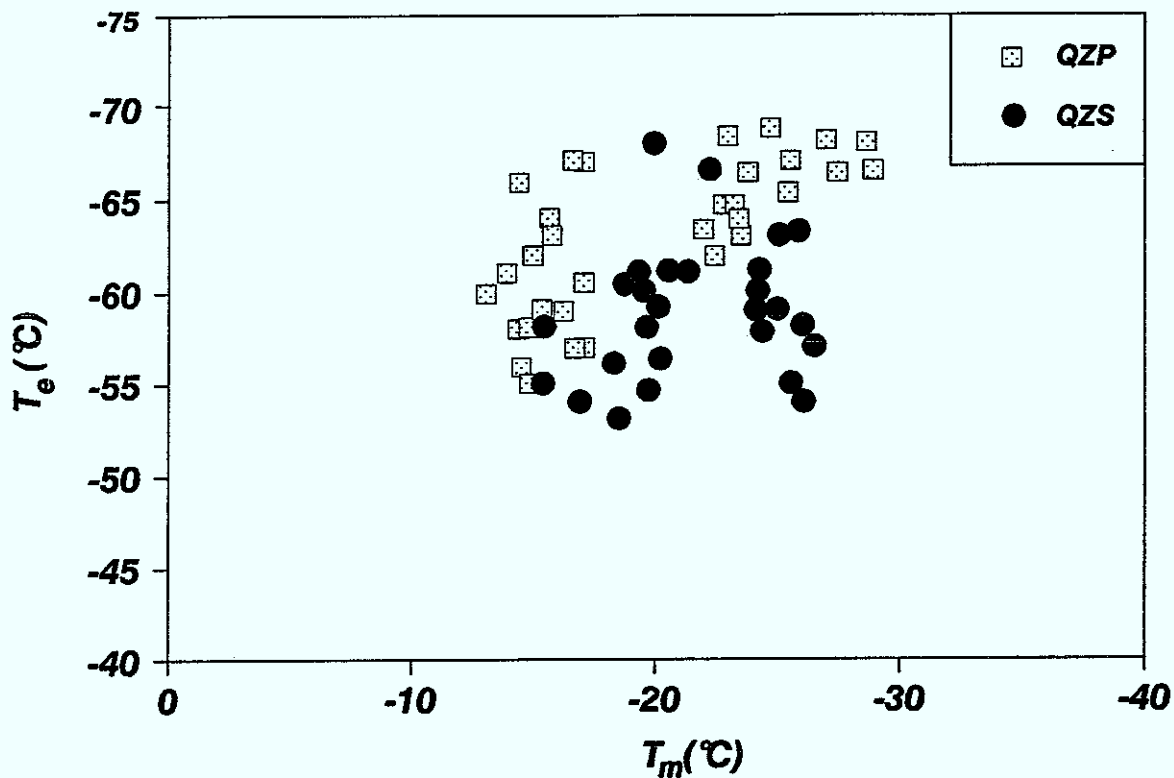


Abb.46: T_e/T_m -Diagramm fuer primäre (QZP) und sekundäre (QZS) Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzementen der oberkarbonischen Sandsteine der Bohrungen F und N.

Alle Einschlußlösungen sind durch niedrige Eutekttemperaturen zwischen -54° und -71°C charakterisiert und sind daher sicher durch zweiwertige Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} und Fe^{2+} dominiert.

Die Eutekttemperatur für einen Einschluß in einem Ankeritzement weicht nicht wesentlich von diesen Werten ab (Tab. C8).

Die Eisschmelztemperaturen in den primären Einschlüssen weisen etwas höhere Werte zwischen $-13,8^{\circ}$ und $-17,4^{\circ}\text{C}$ gegenüber $-18,8^{\circ}$ bis -24°C in sekundären Einschlüssen auf. In den größeren primären Einschlüssen kann das Hydrohalitschmelzen ($T_{m\text{HH}}$) zwischen $-29,3^{\circ}$ und $-37,5^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. In einzelnen sekundären Einschlußgenerationen wurden Festkörper beobachtet, die jedoch keine Veränderungen im gesamten Meßbereich zwischen -180° und $+400^{\circ}\text{C}$ erkennen lassen. Inwieweit es sich hier um aus der Lösung präzipitierte Tochterkristalle handelt, bleibt unklar. Möglicherweise ist ein Schmelzen der Festkörper aus kinetischen Gründen behindert. Gegen eingeschleppte Fremdkristalle spricht das einheitliche Auftreten der Festkörper.

Die Salinitäten der sekundären Einschlüsse sind nicht genau ermittelbar. Für Schmelztemperaturen über dem Eutektikum des Systems $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ergeben sich Salinitäten von 15 bis $> 23,3$ Gew% NaCl -äquiv.. In jedem Fall liegen auch hier ausgesprochen hochsalinare Einschlußlösungen vor.

II. Kluftmineralisationen

a) H_2O -Salz (+ CH_4)

Die Einschlüsse im System H_2O -Salz in den Kluftanhydriten und Kalziten können in zwei Gruppen unterteilt werden, wie aus dem T_e/T_m -Diagramm in Abb. 47 hervorgeht. Danach unterscheiden sich die Klüfte im Zechstein eindeutig von Klüften im Oberkarbon.

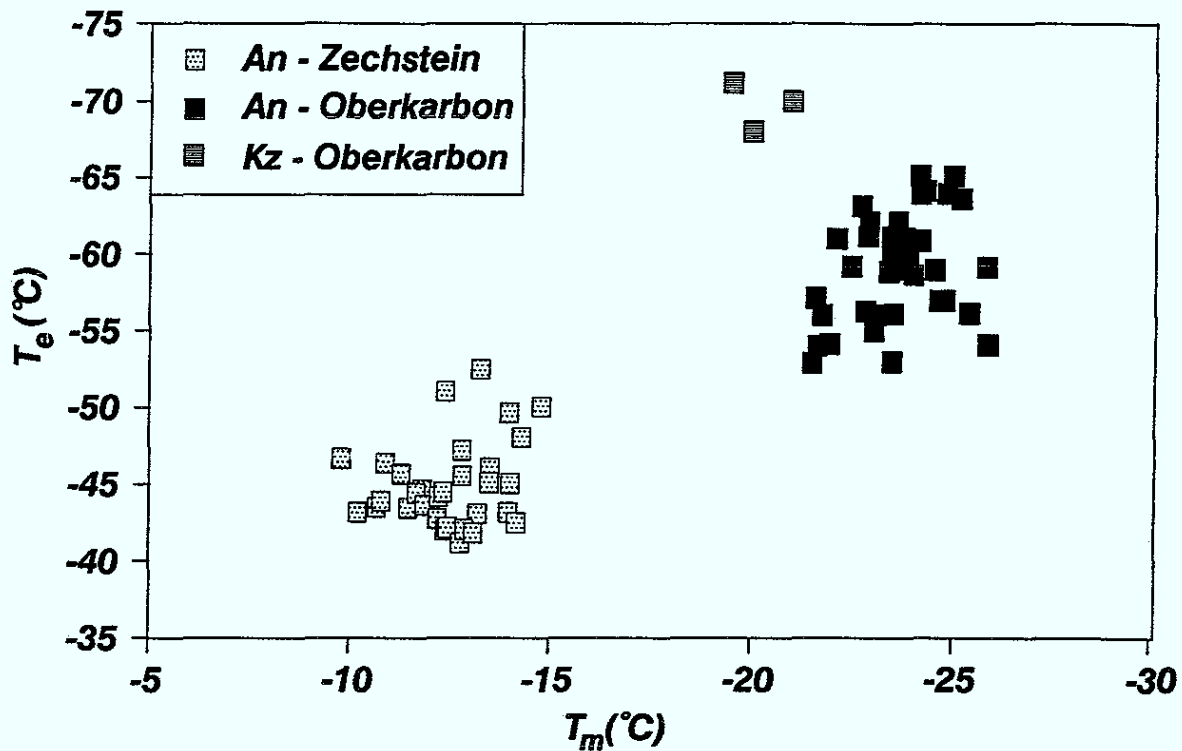


Abb.47: T_e/T_m -Diagramm für Einschlüsse in Kluftanhydriten oder Anhydritzementen (AN) und Kluftkarbonaten (Kz) aus dem Zechstein und Oberkarbon der Bohrungen F und N.

a1) Zechstein

Primäre Einschlüsse mit Werten zwischen $-41^{\circ}C$ und $-49^{\circ}C$ für T_e sind ausschließlich in den Kluftzementen des Zechsteins (E 28915 - E 28919) anzutreffen. Diese T_e -Werte liegen zwischen dem Eutektikum des reinen H_2O - $CaCl_2$ -Systems von $-49,8^{\circ}C$ (SCHÄFER & LAX 1962) und des reinen H_2O - $NaCl$ -Systems (s.o.). Die Zusammensetzung der Einschlußlösungen scheinen Ca^{2+} -dominiert, wobei der Anteil an Na^+ im Vergleich zu den Lösungen aus dem Rotliegenden (Bohrungen A und B) und dem Oberkarbon (Bohrung F und N) höher liegen dürfte. Zudem sind möglicherweise Anteile an Mg^{2+} im Fluid vorhanden. Das eutektische Schmelzen erfolgt im System H_2O - $MgCl_2$ bei $-33,6^{\circ}C$ (SCHÄFER & LAX 1962).

Diese Annahmen gelten wiederum nur für chloridische Lösungen. Da das Wirtsmineral in diesem Fall Anhydrit ist, ist eine Beteiligung von SO_4^{2-} sicher gegeben. Nach Daten von SCHÄFER & LAX (1962) liegt z.B. das Eutektikum von Na_2SO_4 bei $-1,2^{\circ}C$. Bei größeren Mengen an Sulfat in

den wässrigen Einschlüßlösungen, wäre daher eine Aussage bezüglich der Kationen nicht mehr möglich.

In vielen Einschlüssen sind Festkörper zu beobachten, die häufig eine rundliche Gestalt aufweisen. Da die Festkörper bis 400°C keine Veränderungen zeigen, kann es sich hier einerseits um eingeschleppte Fremdkristalle handeln, die nicht im Gleichgewicht mit der Lösung stehen (ROEDER 1984). Dagegen spricht das einheitliche Erscheinungsbild der Festkörper.

Elementarer Schwefel, wie er in einigen Einschlüssen im östlichen Niedersächsischen Becken beobachtet werden konnte (RIEKEN 1988), ist auszuschließen, da dieser bereits bei 119°C schmelzen müßte.

Die Schmelztemperaturen für Eis liegen in den Einschlüssen der Proben E 28915, E 28916 und E 28919 zwischen -9,8° und -14,8°C. Die daraus resultierenden Salinitäten nehmen Werte zwischen 14 bis 19 Gew% NaCl-äquiv. ein.

In der Probe E 28919, die nahe der Karbonoberfläche liegt, wird in allen primären Einschlüssen die Dissoziation des Clathrates ($T_{m\text{clath.}}$) bei +1 bis +8,4°C beobachtet. Demnach können Methan oder eventuell Kohlendioxid in den Einschlüßlösungen vorhanden sein. Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Dissoziationstemperatur der Clathrate und der Salinität ist nicht gegeben (CRAWFORD 1981).

a2) Oberkarbon

Jeweils eine Kluft wurde aus dem Oberkarbon der Bohrungen F und N beprobt. Beide Klüfte waren primär mit Anhydrit gefüllt, der anschließend teilweise durch Kalzit (Bohrung F) oder Ankerit (Bohrung N) verdrängt wurde (TAF 2D). Die Verdrängung fand sehr wahrscheinlich während der hydrothermalen Überprägung dieser Gesteine im Zuge des Aufstiegs des Bramscher Massifs statt (STADLER 1971). Bemerkenswert ist auch, daß diese Klüfte nur maximal 300 m unterhalb der Zechsteinbasis liegen.

Die Einschlüßfüllungen in den primären Einschlüssen der reliktschen Anhydrite beider Bohrungen zeichnen sich durch Eutekttemperaturen zwischen -54°C und -61°C aus. Die beobachteten Eutekttemperaturen entsprechen den Temperaturen aus den Quarzanwachssäumen im Nebengestein. Sie indizieren Lösungen mit einem hohen Anteil an zweiwertigen Kationen. Ebenso sind die Eisschmelztemperaturen der Einschlüsse für beide Klüfte nahezu identisch und schwanken zwischen -21,6 und -25,8°C. Aus diesen Temperaturen können keine Salinitäten bestimmt werden, da das Eutektikum von NaCl-Lösungen unterschritten ist und das Hydrohalitschmelzen nicht beobachtet werden kann. Aus der Ähnlichkeit der Zusammensetzungen der Flüssigkeitseinschlüsse in den reliktschen Anhydriten der Klüfte und der Quarzanwachssäume der begleitenden Sandsteine ist ein gemeinsames Fluidreservoir für diese Lösungen anzunehmen. Sollte das SO_4^{2-} im Anhydrit aus dem Zechstein stammen, was aufgrund von $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in einer Kluft aus dem Stefan angenommen werden kann, dann müßte zumindest eine teilweise Anpassung des Zechsteinfluids an die oberkarbonischen Lösungen erfolgt sein. Die Zechsteinlösungen selbst sind durch niedrigerer Eutekttemperaturen gekennzeichnet, wie weiter oben bereits gezeigt werden konnte. Die hohen Salinitäten in den oberkarbonischen Sandsteinen sind somit wahrscheinlich nur im geringem Maße auf den deszendenden Fluidtransport von Reliktlösungen aus dem Zechsteinsalinar zurückzuführen. Diagenetische Reaktionen dürften zu

einer Anreicherung zweiwertiger Kationen in den oberkarbonischen Wässern geführt haben. Ähnliche Hinweise findet RIEKEN (1988) im östlichen Teil des Niedersächsischen Beckens. Nähere Aussagen zur Herkunft der Lösungen könnten nur chemische Analysen der Einschlusshalte sowie Isotopenanalysen liefern.

In der Probe E 28925 (Kluft - Bohrung F) zeigen einige primäre Einschlüsse im verdrängenden Kluftkalzit (TAF. 2D) deutlich erniedrigte Eutekttemperaturen bei -70°C (Abb.47). Die Zusammensetzung der Einschluslösungen in den Kalziten ist daher wahrscheinlich noch komplexer als in den Anhydriten. Die Schmelztemperaturen weichen nur unwesentlich von denen der Anhydrite ab und indizieren ebenfalls sehr hohe Salinitäten.

b) Kohlenwasserstoffeinschlüsse

Kohlenwasserstoffeinschlüsse werden ausschließlich in der Kluftprobe E 28916 beobachtet. Die Einschlüsse wurden mittels Fluoreszenzmikroskopie und FTIR analysiert, um die Einschlusshalte näher zu charakterisieren.

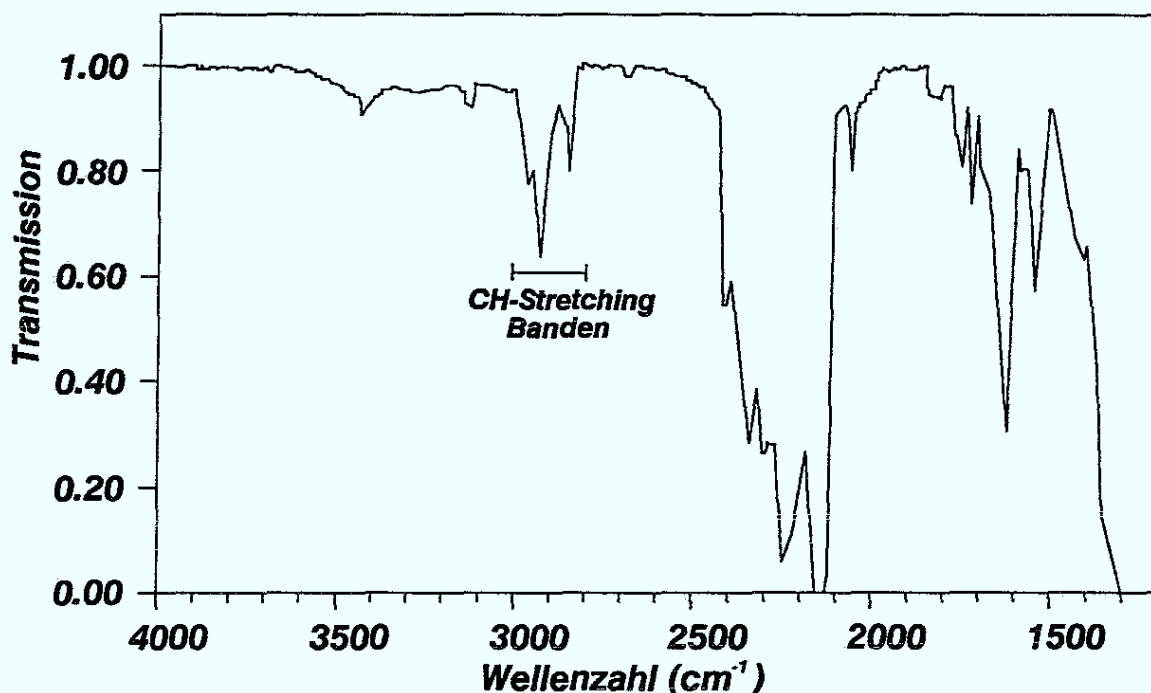


Abb.48: Infrarotspektrum (Transmissionsspektrum) von Kluftanhydrit mit Kohlenwasserstoffeinschlüssen in der Probe E 28916 aus dem Zechstein der Bohrung F. Deutlich ausgeprägt sind die CH-"Stretching"-Banden, während die "Bending"-Banden im Bereich zwischen den Wellenzahlen 1500 und 1300 cm^{-1} von den SO_4^{2-} -Banden des Anhydrits überdeckt werden.

Anhand der FTIR-Spektren kann zwar sicher auf höhere Kohlenwasserstoffe beinhaltende Einschluslösungen geschlossen werden, was durch die deutlich ausgeprägten CH-Stretching Banden im Bereich zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} in Abb. 48 belegt werden kann. Eine genauere Bestimmung der Kettenlängen der Kohlenwasserstoffe nach der Methode von PIRONON &

BARRES (1990), die anhand synthetischer Flüssigkeitseinschlüsse in Sylvit entwickelt wurde, war nicht möglich, da es zur Überlagerung einzelner Banden des Anhydrits und der "CH-Bending Banden" der Kohlenwasserstoffe im Bereich der Wellenzahlen zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} kommt. Signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Einschlußgenerationen konnten mit dieser Methode ebenfalls nicht ermittelt werden.

Daher wurden zusätzlich Fluoreszenzspektren aufgenommen, wie sie normalerweise zur Reifeabschätzung an partikulärem OM, wie z.B. Alginite und Sporinite verwendet werden (TEICHMÜLLER & OTTENJANN 1977).

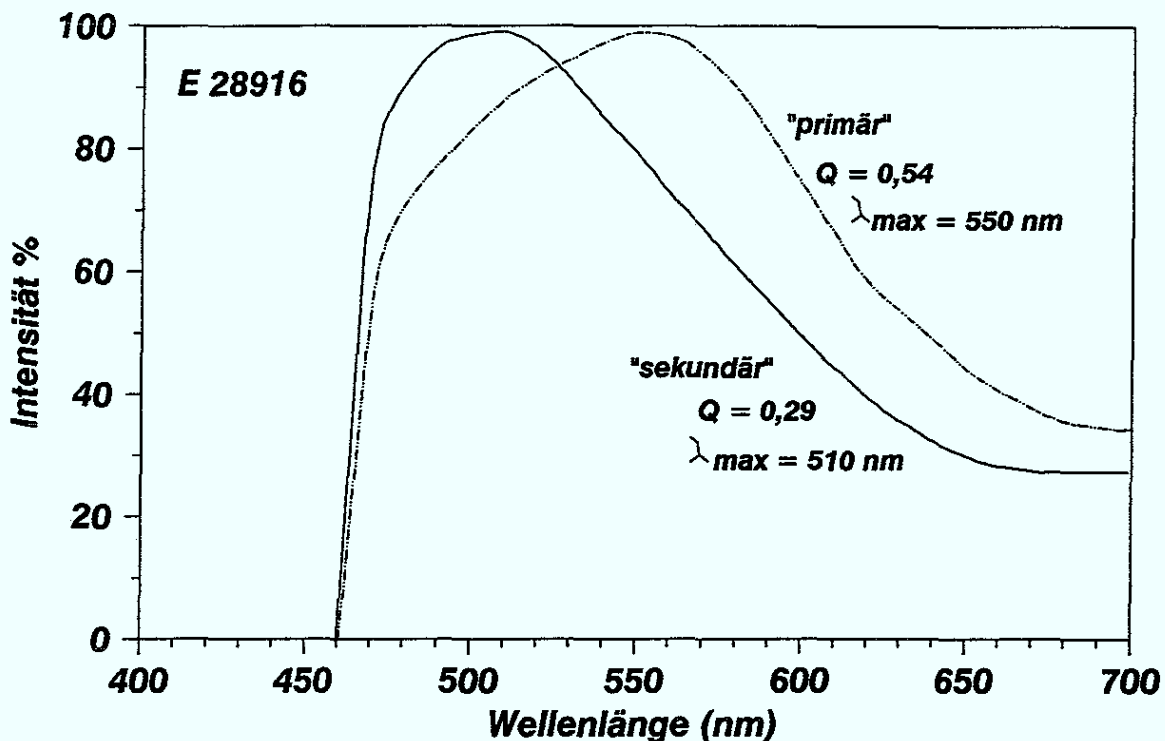


Abb.49: Fluoreszenzspektren primärer und sekundärer Kohlenwasserstoffeinschlüsse im Kluftanhydrit der Probe E 28916 aus dem Zechstein der Bohrung F. Dargestellt sind die spektralen Quotienten (Q) und die Intensität der maximalen Wellenlänge (λ_{max}) der beiden Einschlußgenerationen.

Einschlüsse mit einer Kohlenwasserstofffüllung, die sicher als primär identifiziert werden konnten (TAF. 3C), zeigen gelblichgrüne Fluoreszenzfarben. λ_{max} liegt bei 550 nm; Q bei 0,54 (Abb. 49). Einschlußlösungen, die eindeutig auf verheilten Mikrofrakturen liegen (TAF. 3D), fluoreszieren schwach weißlich-bläulich und weisen λ_{max} -Werte von ca. 510 nm und einen Q-Wert von 0,21 auf (Abb. 49). Nach HAGEMAN & HOLLERBACH (1986) und VLIEX (1987) ist es möglich anhand der Q- und λ_{max} -Werte qualitative Aussagen zur Kohlenwasserstoffzusammensetzung zu treffen. Grundsätzlich konnten diese Autoren zeigen, daß bei niedrigeren Q- und λ_{max} -Werten, die Anteile an n-Alkanen höher liegen. Demnach ist der Anteil der n-Alkane in den sekundären Einschlüssen höher als in den primären Einschlüssen. Weitere qualitative Aussagen bezüglich der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe geben die Fluoreszenzfarben. Blau-weiße Fluoreszenzfarben zeigen niedrigere Dichten an, während die gelblich-grünen Farben auf höhere Dichten der Einschlüsse hinweisen (BODNAR 1990). Nach MCLIMANS (1987) indizieren weiße bis bläuliche

Farben eine höhere Reife der Kohlenwasserstoffgemische, was in Einklang mit den niedrigeren Dichten steht. Ferner spricht nach MCLIMANS (1987) die weiß-bläuliche Farbe zudem eher für eine Gas-Kondensatzusammensetzung der sekundären Kohlenwasserstoffeinschlüsse (höheres GOR - gas oil ratio), während die gelblich-grünen Einschlüsse höhermolekulare Kohlenwasserstoffe beinhalten. Insgesamt deutet sich an, daß die sekundären Kohlenwasserstoffeinschlüsse möglicherweise eine reifere, später migrierte, aus überwiegend kurzkettigen Kohlenwasserstoffen bestehende fluide Phase, enthalten. Die Inhalte der primären Kohlenwasserstoffeinschlüsse sind dagegen durch länger-kettige Kohlenwasserstoffgemische charakterisiert.

Aus diesen Überlegungen lassen sich relative Aussagen zur Lage der Isochoren im PT-Diagramm machen, da für durch kurzkettige Kohlenwasserstoffe gekennzeichnete Lösungen, generell ein flacherer Verlauf der Isochoren vorliegt. Für Lösungen mit höheren Anteilen an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen (niedrige API-Gravity), liegen die Isochoren ähnlich steil, wie im reinen System Wasser (BODNAR 1990). Insofern wurde für die bläulich-fluoreszierenden Einschlüsse ein flacherer Verlauf der Isochoren angenommen, der denen für reines Methan näherkommt. Die gelblich fluoreszierenden Lösungen sind demnach durch steilere Isochoren gekennzeichnet. Aufgrund der Fluoreszenzeigenschaften, wurden für die gelblich-grünlich fluoreszierenden Kohlenwasserstoffe die gleichen PVT-Daten verwendet, wie sie NARR & BURRUSS (1984) für Einschlüsse gleicher Fluoreszenz publiziert haben.

Eine exaktere Bestimmung der Lage der Isochoren im PT-Diagramm kann nicht vorgenommen werden. Daher müssen die anhand dieser Einschlüsse bestimmten Paläodrücke und -Temperaturen als Größenordnungen betrachtet werden.

c) Methan

Insgesamt 8 Methaneinschlüsse wurden in Anhydritzementen und einer Mikrokluft der Probe E 28921 der Bohrung F mikrothermometrisch analysiert. Sie sind aufgrund ihrer Formen, welche die Kristallstruktur des Anhydrits nachzeichnen und aufgrund ihrer Anordnung wahrscheinlich als primär bezüglich der Anhydritgenese zu bezeichnen. Die Zusammensetzung dieser Einschlüsse kann nur aus der Homogenisierungstemperatur hergeleitet werden.

Alle Einschlüsse zeigen sehr einheitliche Homogenisierungstemperaturen bei ca. $-83,5^{\circ}$ bis -84°C . Bei der Homogenisierung wird zunächst die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas sehr undeutlich und anschließend verschwindet die flüssige Phase sehr rasch in der Gasphase ($l+v \rightarrow v$). Dieses Verhalten indiziert, daß die Einschlüßfüllungen nahezu am kritischen Punkt des Methan-Systems liegen sollten, der für reines Methan bei $-82,6^{\circ}\text{C}$ und 45,9 bar liegt. An den Einschlüßwänden kondensierte, höhermolekulare Kohlenwasserstoffe können nicht ausgeschlossen werden. Die Sublimation von Festkörpern, wie sie u.a. GUILHAMOU et al. (1981), STÖCKHERT (1982) oder MULLIS (1987) beschreiben, wurden nicht beobachtet. CO_2 scheint somit im Fluid nicht vorhanden zu sein. N_2 als beteiligte Komponente kann nicht ausgeschlossen werden, dürfte aber ebenfalls nur untergeordnet auftreten. Gasanalysen aus dem benachbarten Reservoir ergeben ca. 92% Methan, 1,2% C_2H_6 bis C_4H_{10} und 5,7% Stickstoff sowie untergeordnet CO_2 (1%). In Anlehnung an die Reservoiranalysen ist die Zusammensetzung der Einschlüßfüllungen sicher als

relativ reines Methan zu betrachten. Diese Einschlüsse können somit zur Paläobarometrie verwendet werden (Kap. 7.1.6).

7.1.5 Homogenisierungstemperaturen

- Bohrungen A und B

Die Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse sind in einem Histogramm in Abb. 50 dargestellt. In den authigenen Quarzzementen schwanken die Temperaturen zwischen 95° und 125°C (s. Tab. C8). Dabei sind zwei Maxima im Bereich zwischen 95 und 100°C und zwischen 110° und 120°C ausgeprägt. Die niedrigeren Homogenisierungstemperaturen sind nur in primären Einschlüssen der weniger tief versenkten Proben E 26414 (Bohrung A) und E 26379 (Bohrung B) zu beobachten. Prinzipiell nehmen einzelne genetische Einheiten einen sehr engen Wertebereich ein, so daß z.B. "necking down"-Effekte (ROEDDER 1984) auszuschließen sind. Die Formen der Einschlüsse deuten ebenfalls nicht auf Dekrepitationsvorgänge hin, so daß diese Temperaturen die minimalen Bildungstemperaturen der Quarzanwachssäume reflektieren. Die Verteilung der Homogenisierungstemperaturen deutet auf verschiedene Quarzzementgenerationen hin, wie es anhand der Eutekt- und Eisschmelztemperaturen bereits vermutet werden konnte.

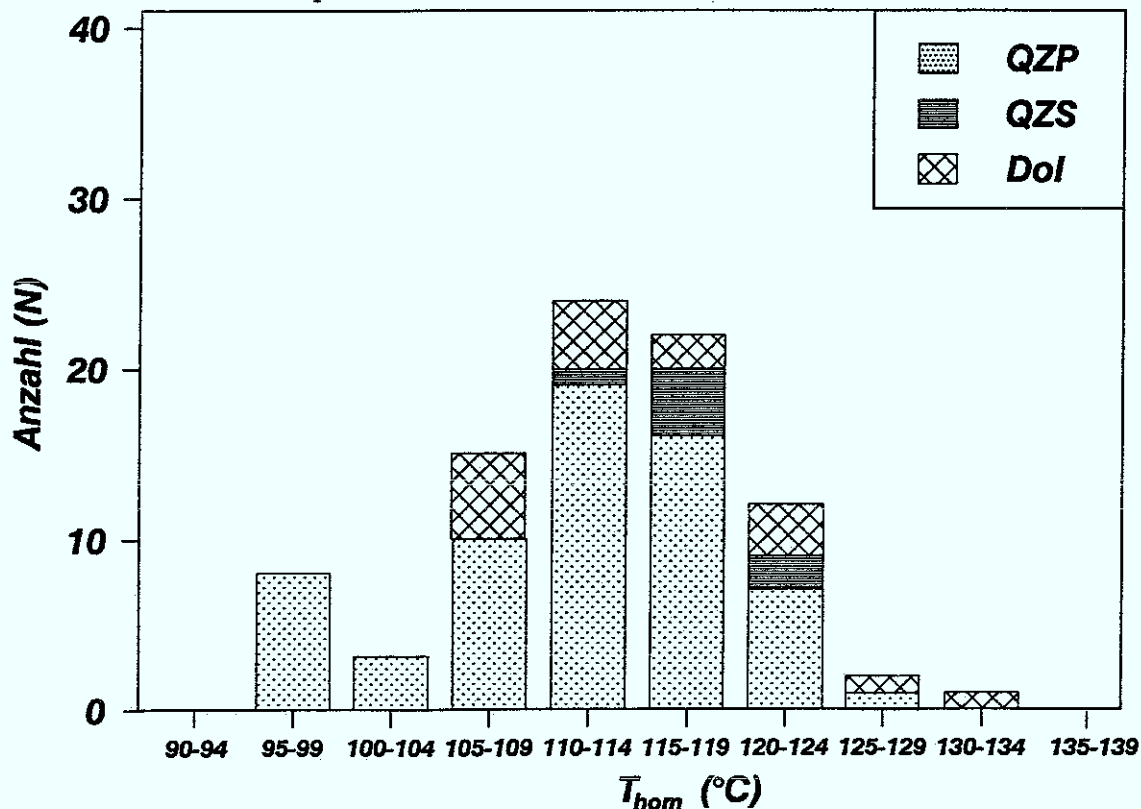


Abb.50: Verteilung der Homogenisierungstemperaturen (T_{hom}) von primären (QZP) und sekundären (QZS) Flüssigkeitseinschlüssen in Quarzzement sowie FE-Dolomit (Dol) des Rotliegenden der Bohrungen A und B.

In Abb. 50 sind zudem Werte für sekundäre Einschlüsse dargestellt. Diese zeigen Homogenisierungstemperaturen zwischen 114° bis 122°C für die Probe E 26414 (Bohrung A). Diese Temperaturen erscheinen geringfügig höher als die der primären Einschlüsse.

Einschlüsse im Quarzdetritus können anhand der Homogenisierungstemperaturen, die meist zwischen 140°C und 200°C liegen, von denen in Quarzzementen gut unterschieden werden.

Die Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse in den Dolomitzementen weisen eine breitere Streuung auf, ohne daß ein Maximum ausgeprägt ist. Die Einzelwerte schwanken zwischen 106° und 133°C (Abb. 50). Obwohl geringe Variationen in den Salinitäten zu beobachten sind, kann nicht von unterschiedlichen Zementgenerationen ausgegangen werden. In der Kathodenlumineszenz zeigen alle Dolomitzemente mit Flüssigkeitseinschlüssen sehr einheitliche Lumineszenzfarben (TAF. 1A).

- Bohrung F und N

I) Porenraumzemente

Die Homogenisierungstemperaturen von primären Einschlüssen in Quarzanwachssäumen der Bohrungen F und N sind in einem Histogramm in Abb. 51 dargestellt. Die primären Einschlüsse weisen Homogenisierungstemperaturen zwischen 98° und 140°C auf. Das Maximum liegt bei 120° bis 130°C. Die höheren Homogenisierungstemperaturen werden in den tiefer versenkten Sandsteinen der Proben E 28949 und E 28959 angetroffen.

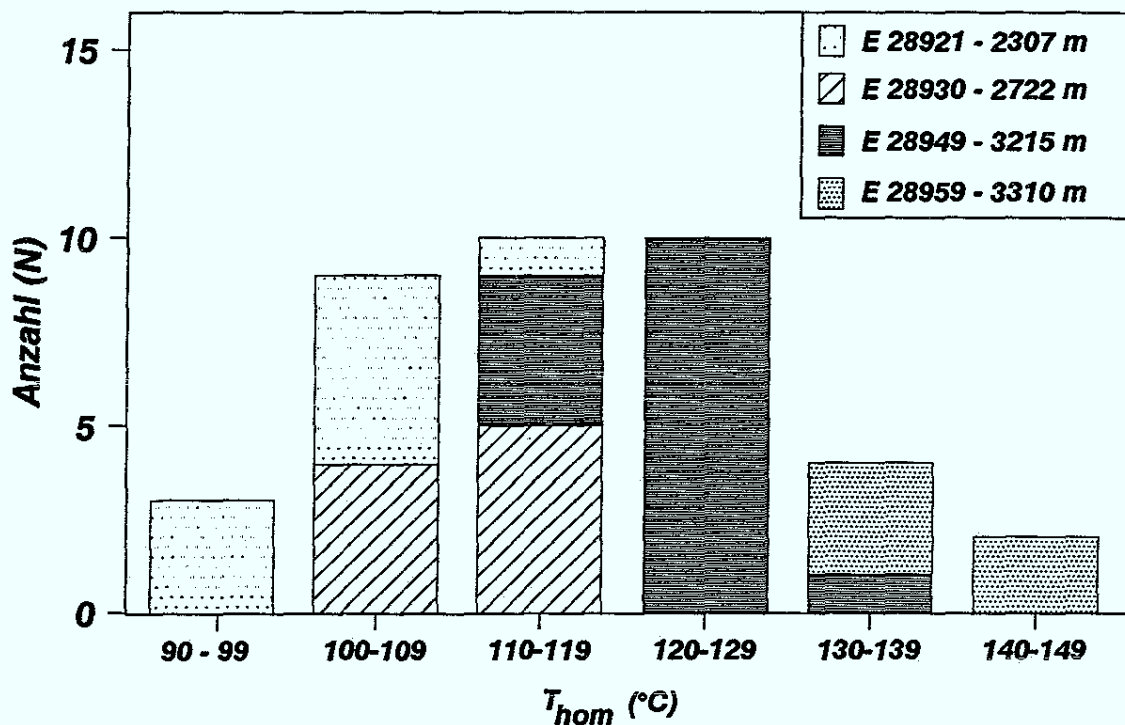


Abb.51: Verteilung der Homogenisierungstemperaturen (T_{hom}) von primären (QZP)

Flüssigkeitseinschlüssen in oberkarbonischen Sandsteinen der Bohrungen F und N

In der Abb. 52 sind die Homogenisierungstemperaturen von sekundären Einschlüssen auf verheilten Mikrofrakturen in den Bohrungen F und N in einem Histogramm abgebildet. Die Werte reichen von 120° bis 182°C. In Abhängigkeit von der Tiefe nehmen die Homogenisierungstemperaturen im

Mittel zu und erreichen ihr Maximum in der Bohrung F bei maximal 168°C in der Probe E 28949 bei 3215 m. Die sekundären Einschlüsse der Probe E 27600 aus der Bohrung N zeigen im Mittel bereits Homogenisierungstemperaturen von 172°C in einer heutigen Teufe von ca. 2100 m.

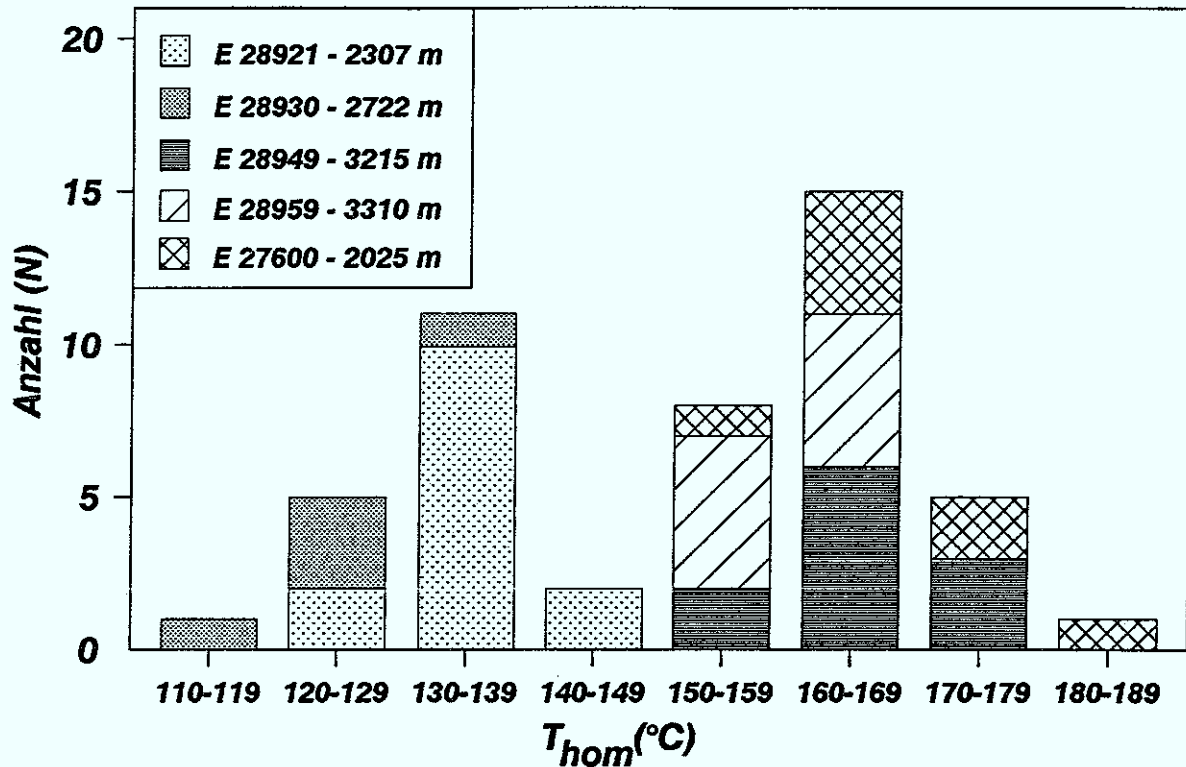


Abb.52: Verteilung der Homogenisierungstemperaturen von sekundären (QZS) Flüssigkeits-einschlüssen aus oberkarbonischen Sandsteinen der Bohrungen F und N.

II) Kluftmineralisationen

a) Wässrige Einschlüsse

In den Kluftmineralisationen ist der Streubereich der Homogenisierungstemperaturen der wässrigen Einschlüsse erheblich (Abb. 53). Die Verteilungsmuster weisen kein ausgeprägtes Maximum auf. Auffällig ist, daß der Streubereich für die Proben in der Bohrung F von 90°C bis 140°C in der Probe E 28916 auf 110 bis 173°C in der Probe E 28925 zunimmt. Eine sehr ungewöhnliche Verteilung ist in der Probe E 27601 zu beobachten. Für diese Probe liegen die Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse über ein Intervall von 90°C verteilt. Da die Salinitäten innerhalb jeder Probe für die einzelnen Einschlößgruppen sehr einheitlich sind, kann die breite Verteilung der Homogenisierungstemperaturen nicht auf unterschiedliche Einschlöß generationen zurückgeführt werden. Mögliche "Stretching" oder "Leakage"-Effekte (ROEDDER 1984) im Labor werden ausgeschlossen, wenn nach dreimaligem Messen die Homogenisierungstemperatur keine Erhöhung von mehr als 1°C zeigte.

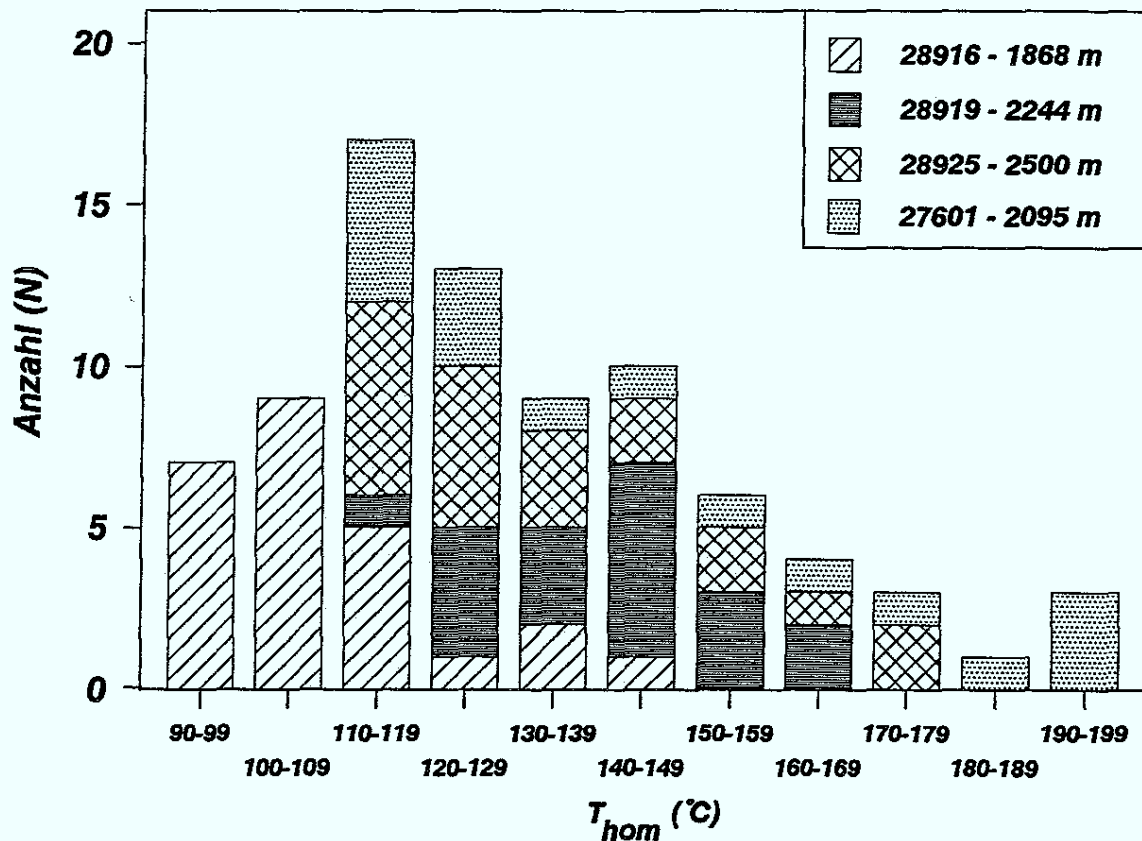


Abb.53: Verteilung der Homogenisierungstemperaturen (T_{hom}) von primären Flüssigkeits-einschlüssen in Kluftanhydriten aus dem Zechstein und Oberkarbon der Bohrungen F und N.

b) Kohlenwasserstoffeinschlüsse

Die Homogenisierungstemperaturen der primären und sekundären Kohlenwasserstoffeinschlüsse liegen zwischen 60 bis 85°C. Zwei zu differenzierende Maxima deuten sich in den Mittelwerten von 68°C und 77°C an. Die sekundären Kohlenwasserstoffeinschlüsse zeichnen sich dagegen durch einen Mittelwert von ca. 87°C aus, wobei die maximalen Werte bei 95°C gemessen werden. (Abb.54). Bemerkenswert sind Einschlüsse, die Homogenisierungstemperaturen unterhalb von 50°C aufwiesen. Die Ursache für diese niedrigen Temperaturen kann nicht geklärt werden. Unterschiede in der Fluoreszenz dieser Einschlüsse wurden nicht beobachtet, so daß eine unterschiedliche Zusammensetzung dieser Einschlüsse sicher nicht in Betracht gezogen werden kann.

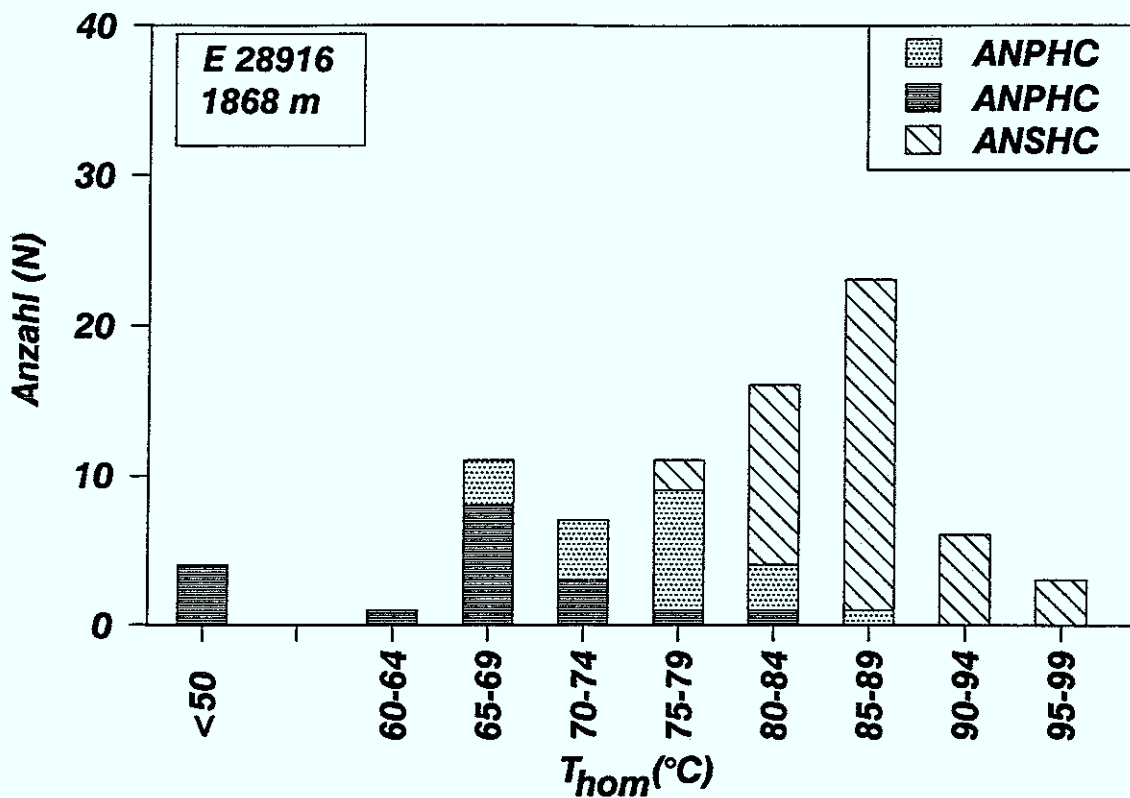


Abb.54: Verteilung der Homogenisierungstemperaturen von primären (ANPHC) und sekundären (ANSHC) Kohlenwasserstoffeinschlüssen im Kluftanhydrit der Zechsteinprobe E 28916 der Bohrung F.

7.1.6 Anwendung der Flüssigkeitseinschlüsse als Paläogeothermometer und Barometer.

Nachfolgend werden die Paläotemperaturen, die anhand der Homogenisierungstemperaturen ermittelt wurden (s.a. Ausführungen in Kap. 7.1.1), für die einzelnen Flüssigkeitseinschlußgenerationen der Bohrungen diskutiert. Ebenso wird für einige Einschlüsse versuchsweise eine Paläodruckbestimmung durchgeführt.

- Bohrung A

a) Quarzzemente

Als Beispiele für die Bestimmung der Bildungstemperaturen ist in Abb. 55 die Druckkorrektur für primäre Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzanwachssäumen im Rotliegend-Sandstein der Probe E 26428 dargestellt. Für die Druckkorrektur wurden Mittelwerte der Homogenisierungstemperaturen für die einzelnen genetischen Einheiten berechnet (Tab.C8), der für die Probe E 26428 etwa 118°C beträgt. Zur Korrektur wurden hydrostatische Druckverhältnisse angenommen, da in den teilweise hochporösen und gute Permeabilitäten aufweisenden Rotliegend-Sandsteinen selten mit Überdruckverhältnissen zu rechnen ist und auch die Versenkung in den letzten 20 Millionen Jahren relativ

langsam erfolgt ist. Die numerische Simulation der Druckverhältnisse bestätigt diese Annahme. Zudem wurde kein Methan berücksichtigt.

Desweiteren wurde vorausgesetzt, daß die Bildung der Quarzzemente erst mit dem Jura einsetzte, da erst zu diesem Zeitpunkt die Versenkungstiefe der Rotliegend-Sandsteine zur Quarzementbildung ausreicht und, wie in Kapitel 6 kurz diskutiert, wahrscheinlich ein Teil des Quarzzementes bereits zu dieser Zeit gebildet wurde. Die Versenkung der Rotliegendsandsteine der ausgewählten Sandsteinprobe lag im Jura zwischen 2000 und 2500 m, was hydrostatischen Drucken von ca. 200 (Pmin) bis 250 bar (Pmax) entspricht (Abb. 55). Unter Annahme dieser Druckverhältnisse ergeben sich Bildungstemperaturen von ca. 130 bis 135°C. Eine Verteilung eines hypothetischen geothermischen Gradienten auf maximal 45°C/km würde daraus resultieren.

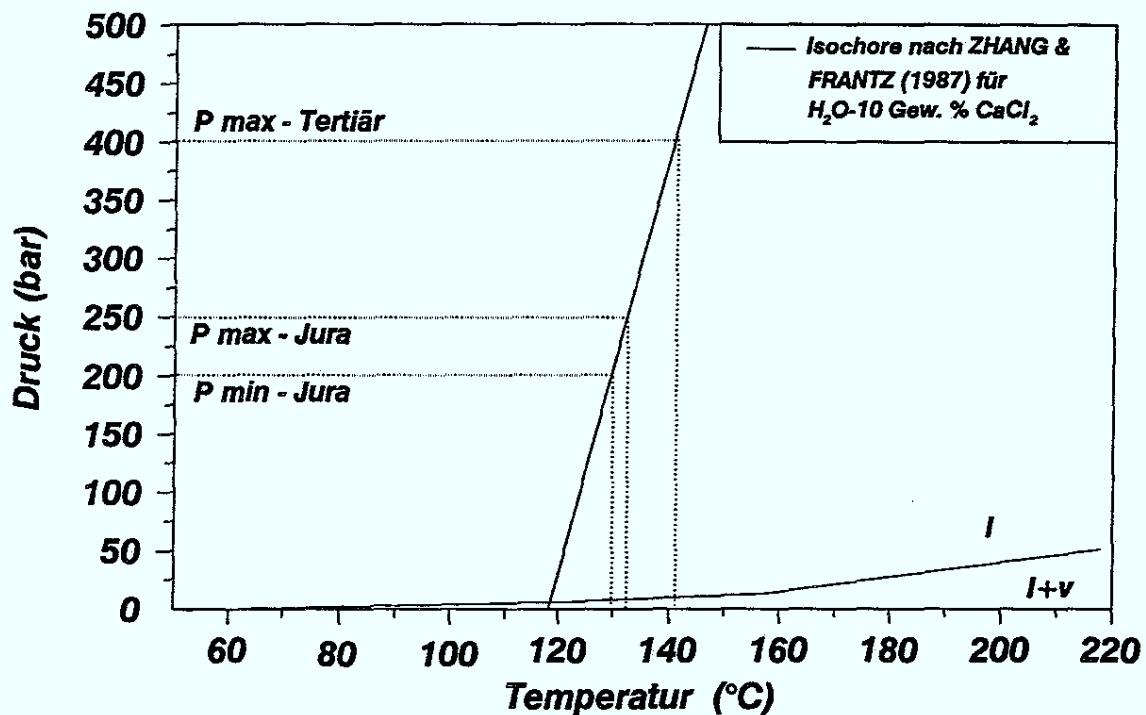


Abb.55: Druckkorrektur für primäre Einschlüsse in Quarzzementen von Rotliegend-Sandsteinen mit einer mittleren Homogenisierungstemperatur von 118°C (E 26428). Pmax (Jura) und Pmin (Jura) bezeichnen die angenommenen Bildungsdrucke im Falle der Einschlüßbildung im Jura, Pmax (Tertiär) für das Tertiär.

Im Falle der Bildung der Einschlüsse im Tertiär und Quartär wären maximale Drucke bis 400 bar zu erwarten, die der maximalen heutigen Versenkungstiefe von 4000 m für die Rotliegend-Sandsteine entsprechen. Die Quarzauthigenese wäre dann bis maximal ca. 140°C zu erwarten (Abb.55). Betrachtet man die Streuung der Einzelwerte, so ist mit einem Mindestfehler von $\pm 5^\circ\text{C}$ für diese Temperaturangaben zu rechnen.

b) Fe-Dolomit

Die Fe-Dolomite sind nach petrographischem Befund zumindest vor der Bildung eines Teils der authigenen Quarze entstanden. Dies kann auch aus den im Mittel geringfügig niedrigeren Homogenisierungstemperaturen der kleinen Einschlüsse hergeleitet werden.

Wie bereits oben bemerkt wurde, konnten in einigen Einschlüssen Clathrate beobachtet werden. Die Beteiligung von einer nichtionaren Komponente an der Einschlufüllung muß deshalb angenommen werden. Da bei der Anwesenheit z. B. von Methan die Siedepunktskurve im zu betrachtenden System H_2O -Salz + CH_4 zu höheren Drucken verschoben ist (HANOR 1980, BURLEY et al. 1989), sind die Homogenisierungstemperaturen in Annäherung als Bildungstemperaturen zu betrachten. Demnach wären die Homogenisierungstemperaturen von 108° - 133°C auch als die Bildungstemperaturen für die Fe-Dolomite anzusehen.

Für die Proben E 26427 und E 26428 scheint die breite Verteilung der Homogenisierungstemperaturen der Einschlüsse in den Dolomiten ungewöhnlich, zumal alle Einschlüsse sehr ähnliche Salinitäten aufweisen und somit einer Generation zugeordnet werden können.

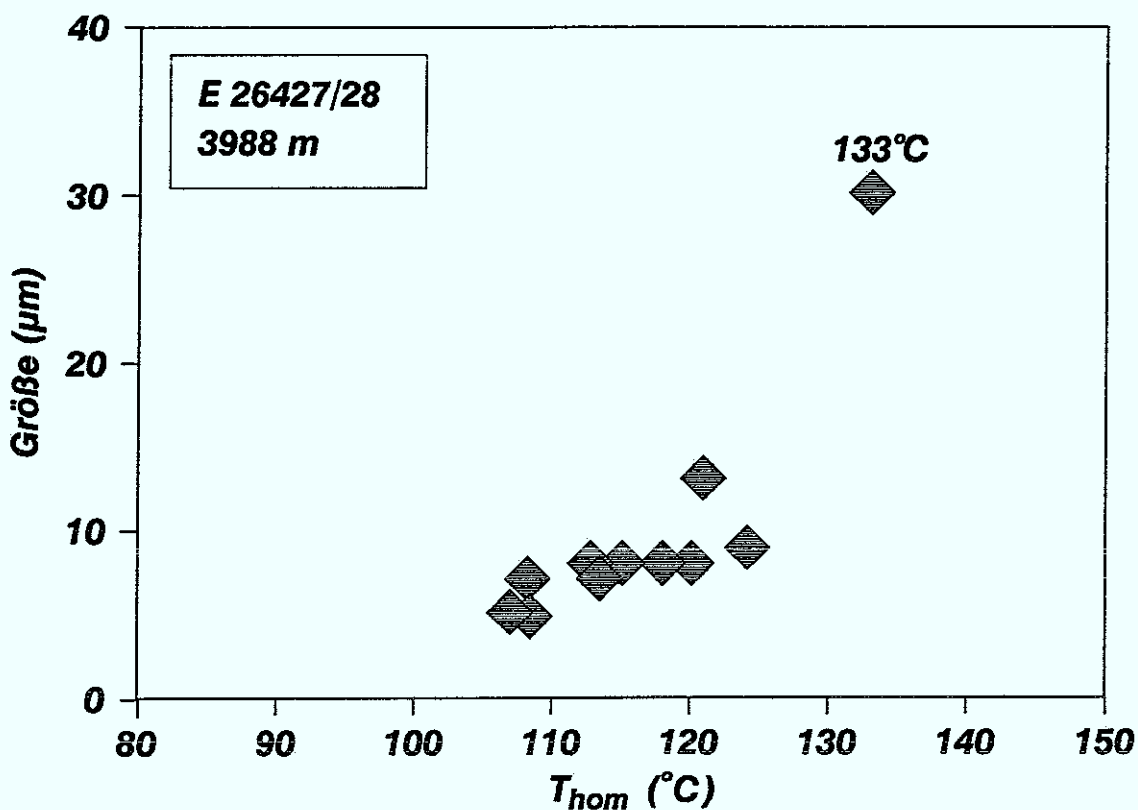


Abb. 56: Abhängigkeit der Homogenisierungstemperatur von der Größe (µm) für Flüssigkeitseinschlüsse in Fe-Dolomit-Zementen der Rotliegend-Sandsteinproben E 26427 und E 26428 der Bohrung A. Der größte Einschluf mit einer Homogenisierungstemperatur von 133°C dürfte in etwa die maximal erreichte Temperatur für diese Gesteine kennzeichnen.

Die offensichtlich teilweise nach den Fe-Dolomiten authigen gebildeten Quarze zeigen zudem höhere Bildungstemperaturen von maximal 140°C . Vergleicht man diese Temperaturen mit den Homogenisierungstemperaturen in den kleinen Einschlüssen in den Fe-Dolomiten von 106 bis 108°C ,

ergibt sich, daß die Temperatur während der Versenkung nach der Karbonatbildung nochmals um maximal 30°C angestiegen ist. Dabei haben die kleinen Einschlüsse sicher internen Überdrücken von ca. 800 bar standgehalten.

In Abb. 56 sind die Homogenisierungstemperaturen für Einschlüsse in den Fe-Dolomiten der Proben E 26427 und E 26428 in Abhängigkeit von der Größe dargestellt. Es deutet sich eine Zunahme der Homogenisierungstemperaturen mit der Größe der Einschlüsse an. Obwohl die Datendichte nicht sehr hoch ist, kann daraus geschlossen werden, daß die Fe-Dolomite bei niedrigeren Temperaturen als die Quarzemente gebildet wurden und anschließend durch Temperaturerhöhung die größeren Einschlüsse zumindest teilweise reäquilibriert sind. Der größte Einschluß zeigt eine Homogenisierungstemperatur von 133°C. Nimmt man an, daß die Temperaturen noch ein wenig nach der Reäquilibrierung angestiegen sind, ohne ein erneutes "Stretchen" im Einschluß zu bewirken, dann kann eine maximale Temperatur von ca. 140°C für diesen Teufenbereich der Bohrung A während der Versenkungsgeschichte angenommen werden.

- Bohrung B

Die geringe Datendichte in der Bohrung B erschwert eine eindeutige Temperaturbestimmung. Zudem ist die geologische Geschichte aufgrund des vorhandenen Salzstockes wesentlich komplexer. Aus den Simulationsläufen konnten bei Annahme verschiedenster Randbedingungen nie signifikante Überdrücke berechnet werden, so daß von überwiegend hydrostatischen Druckbedingungen auszugehen ist.

Setzt man auch für diese Bohrung voraus, daß die Einschluß- bzw. Zementbildung für die oberkarbonischen Gesteine frühestens im Jura eingesetzt hat, dann muß ein Mindestdruck von 150 bar angenommen werden. Für die heutige Maximalteufe liegt der Druck bei ca. 330 bar. Daraus ergeben sich für die mittlere Homogenisierungstemperatur der primären Flüssigkeitseinschlüsse maximale Bildungstemperaturen von ca. 108 bis 116°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), bzw. 115 bis 125°C. Diese Temperaturen liegen etwa in dem Bereich der flacheren Rotliegendeproben der Bohrung A. Für die Einschlüsse in den oberkarbonischen Gesteinen errechnen sich aus einer mittleren Homogenisierungstemperatur von ca. 120°C bei maximalem Drucken von 360 bar, Bildungstemperaturen von maximal 130 bis 140°C. Es kann keine Kontrolle bezüglich der Maximaltemperaturen in dieser Bohrung anhand von reäquilibrierten Einschlüssen in z.B. Dolomitementen vorgenommen werden. Analog zur Bohrung A werden die anhand der Quarzemente ermittelten Temperaturen als Maximaltemperaturen angenommen.

- Bohrung F

In der Bohrung F ergeben sich mehrere Möglichkeiten Paläotemperaturen zu bestimmen. Neben den primären und sekundären wässrigen Einschlüssen in Quarzementen aus den Sandsteinen des Oberkarbons, ermöglichen auch die primären wässrigen Einschlüsse in den Kluftfüllungen des Zechsteins und des Oberkarbons die Abschätzung maximaler Paläotemperaturen. Zusätzlich erlauben die Kohlenwasserstoffeinschlüsse grobe Temperaturabschätzungen, während die Methaneinschlüsse Hinweise zu den Druckverhältnissen liefern.

a) Quarzzemente

Die Bestimmung der Bildungstemperatur der primären Einschlüsse in den Quarzanwachssäumen ermöglicht die Abschätzung einer Mindesttemperatur. Problematisch ist die Annahme eines Druckes, da der Zeitpunkt der Bildung der Zemente nicht ganz klar ist. Aus petrographischen Befunden deutet sich eine Bildung dieser Zemente bereits im Jura an.

Am Beispiel der Probe E 28949 sollen die möglichen Bildungstemperaturen abgeschätzt werden.

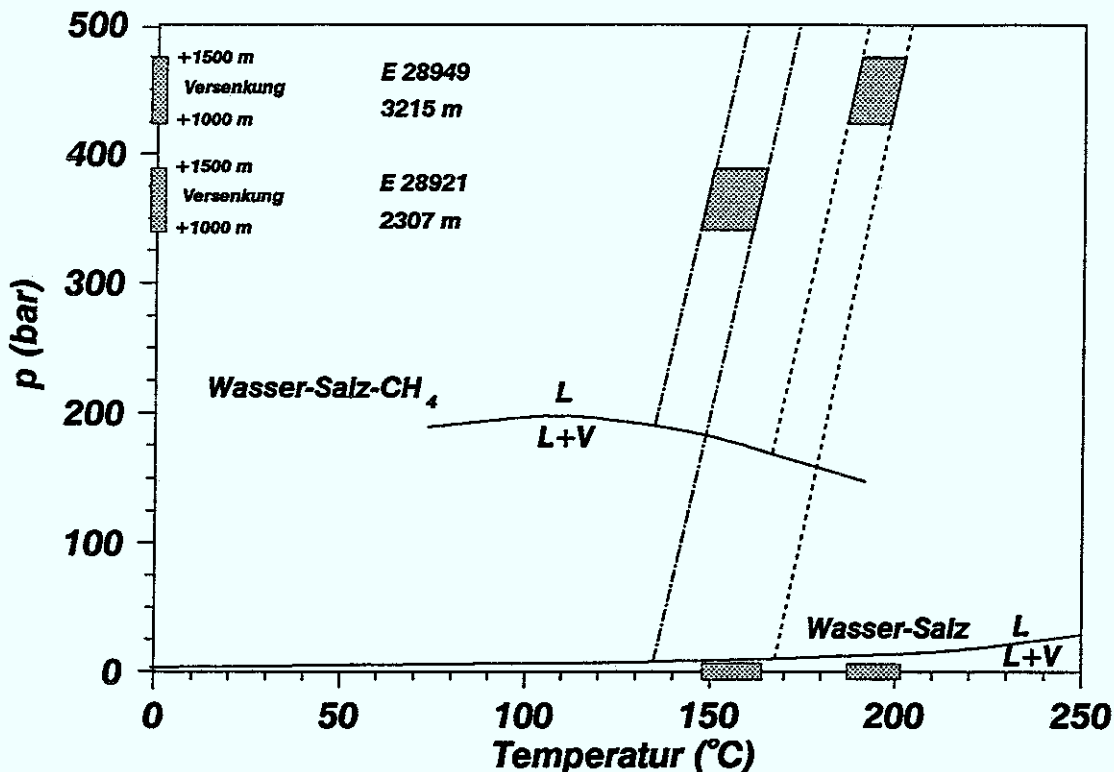


Abb.57: Druckkorrektur für sekundäre Flüssigkeitseinschlußgenerationen in zwei Proben der Bohrung F mit mittleren Homogenisierungstemperaturen von 135 $^{\circ}\text{C}$ (E 28921) und 168 $^{\circ}\text{C}$ (E28949). Die möglichen Bildungstemperaturen (gepunktete Flächen - Temperaturachse) bei einer zusätzlichen Versenkung von 1000 und 1500 m und den entsprechenden angenommenen hydrostatischen Drucken (gepunktete Kästen - Druckachse) sowie bei Anwesenheit von Methan (Siedepunktkurve des Systems Wasser-Salz- CH_4) sind eingezeichnet.

Unter Annahme einer Bildung der primären Einschlüsse in einer Teufe von 3000 bis maximal 4500 m ergibt sich ein Druckintervall von ca. 200 bis 450 bar. Bei einem berechneten Mittelwert von 123 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5,2^{\circ}\text{C}$, σ_1) für die Homogenisierungstemperaturen der primären Einschlüsse und unter der Annahme, daß die Einschlüßinhalte dem reinen System H_2O -Salz zugeordnet werden können, kann ein Bereich für die Bildungstemperaturen von 140 bis 150 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) abgeschätzt werden. Für die Proben E 28930 und E 28959 ergeben sich entsprechende Intervalle von ca. 124 bis 135 $^{\circ}\text{C}$ und ca. 150 bis 160 $^{\circ}\text{C}$ respektive. Bei Sättigung mit Methan entsprechen die Homogenisierungstemperaturen den Bildungstemperaturen. Berücksichtigt man alle Proben, so kann eine Temperaturzunahme von ca. 130 $^{\circ}\text{C}$ auf maximal etwa 155 $^{\circ}\text{C}$ für den Jura im Teufenintervall zwischen der Probe E

28921 und E 28959 ermittelt werden. Bei einer Teufendifferenz von ca. 1000 m zwischen diesen Proben entspricht dies in etwa normalen Temperaturverhältnissen.

Die sekundären Einschlüsse zeigen generell höhere Homogenisierungstemperaturen und sind auch aufgrund der Gefügebeziehungen in jedem Fall später als die primären wässerigen Einschlüssen gebildet worden. Die Einschlußbahnen durchziehen z.T. detritische Körner und in der Kathodenlumineszenz rotbraun und olivgrün bis blau lumineszierende Quarzzemente. In TAF. 3B sind Einschlüsse dieses Typs in einem Dünnschliffbild dargestellt. Deutlich wird in dieser Abbildung, wie die Einschlußbahnen die verschiedenen Zementgenerationen durchziehen. Zudem sind Brüche innerhalb der Altkörner ebenfalls häufiger mit olivgrün bis blau lumineszierenden Zementen verheilt, die mit Einschlüssen dekoriert sind.

Diese Zemente (TAF 2A und 3B) sind sehr wahrscheinlich hydrothermalen Ereignissen zuzuordnen (LEUCHS 1985, NEUSER, mdl. Mittl 1991). Daraus ist zu folgern, daß die Genese der sekundären Einschlüsse wahrscheinlich mit den hydrothermalen Ereignissen in Zusammenhang steht, die zeitlich der Intrusion der Massive von Bramsche und Vlotho zugeordnet werden können. Die Bruchbildung ist möglicherweise auf die beginnende Inversion zurückzuführen.

Die Intrusiva dürften ungefähr zum Zeitpunkt der maximalen Versenkung der Gesteine intrudiert sein (BINOT et al. 1991), so daß der zu dieser Zeit herrschende Maximaldruck für die Bildung der Einschlüsse angenommen werden kann.

Die maximale Teufe war ca. 1000 bis 1500 m höher als die heute angetroffene Teufenlage, was anhand der Druckabschätzungen aus den Methaneinschlüssen und Kohlenwasserstoffeinschlüssen größenordnungsmäßig abgeleitet werden kann (s.u.). Aufgrund der sehr raschen Absenkung zu Zeit der Unterkreide und der frühen Oberkreide traten in den oberkarbonischen Sedimenten vermutlich leicht überhydrostatische Drucke auf, wie sie aus wiederholten Simulationsläufen ermittelt werden konnten.

Die Druckkorrekturen für sekundäre Einschlüsse in den Proben E 28921 und E 28949 sind in Abb. 57 dargestellt. Entsprechend der unterschiedlichen Teufen können Bildungsdrucke von 330 bis 380 bar für die Probe E 28921 und 420 bis 470 bar in der Probe E 28949 angenommen werden. Die Druckbereiche sind mit punktierten Kästchen in Abb. 57 auf der Druckachse gekennzeichnet. Daraus können Bildungstemperaturen von ca. 160°C für die Probe E 28921 berechnet werden. Bei Anwesenheit von Methan und einer um 200 bar zu höheren Drucken verschobenen Siedepunktkurve (Abb. 57) erniedrigen sich die tatsächlichen Bildungstemperaturen auf ca. 150°C für diese Probe, ohne allerdings eine Veränderung der Steigung der Isochoren bei höheren Methangehalten zu berücksichtigen, wie in HANOR (1980) dargestellt. In der Probe E 28949 ergeben sich Bildungstemperaturen von 188°C bis maximal 200°C respektive.

Die hier ermittelten Temperaturen sind, bei oben gemachten Annahmen, als Maximaltemperaturen in den entsprechenden Teufenintervallen während der Versenkungsgeschichte anzusehen.

b) Kluftmineralisationen in Bohrung F

Primäre Einschlüsse in den Kluftmineralisationen der Bohrung F weisen, wie oben bereits beschrieben, eine sehr breite Verteilung der Homogenisierungstemperaturen auf, die für Verän-

derungen der Einschlußdichte nach der Einschlußbildung sprechen. Stretching oder Dekrepitation sind demnach für diese Einschlüsse anzunehmen.

Folgt man dem oben beschriebenen Konzept, dann müßten auch die Einschlüsse mit dem größten Durchmesser die höchsten Homogenisierungstemperaturen aufweisen. In Abb. 58 a bis 58 c sind daher für die einzelnen Klüfte die Homogenisierungstemperaturen in Abhängigkeit von der Größe in Anhydrit dargestellt. Betrachtet man die Daten für die Probe E 28919, dann ist generell eine Zunahme der Homogenisierungstemperatur mit der Größe erkennbar. Die gleiche Beobachtung ist auch für die anderen Proben zu machen. In Probe E 28919 wird aber auch deutlich, daß bereits Einschlüsse mit einem maximalen Durchmesser von 10 bis 20 µm die gleiche Homogenisierungstemperatur aufweisen, wie ein Einschluß mit einem Durchmesser von 46 µm. Daraus kann geschlossen werden, daß die Temperaturen nicht wesentlich über ca. 160°C gelegen haben können, da sonst der größte Einschluß, der am empfindlichsten auf interne Überdrucke reagieren sollte, eine höhere Homogenisierungstemperatur als die relativ kleineren Einschlüsse (um ca. 20 µm) aufweisen müßte. Das bedeutet auch, daß bereits Einschlüsse mit einer Größe von 20 µm zu den maximalen P/T-Bedingungen reäquibriert sind. Die gleiche Beobachtung ist auch in der Probe E 28916 zu machen. Davon ausgehend, kann für die Probe E 28925 angenommen werden, daß die Einschlüsse bis 20 µm die maximal erreichten Temperaturen reflektieren. In der breiten Streuung der Daten kommen sicher auch die unterschiedlichen Einschlußformen zum Ausdruck.

Da in den Einschlüssen der Probe E 28919 auch Methan vorhanden ist und in der Probe E 28916 zudem primäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse zu beobachten sind, muß von einer Verschiebung der Siedepunktskurve im System H₂O-Salz-CH₄ zu höheren Drucken ausgegangen werden. Inwieweit die Anwesenheit von Methan die internen Drucke beeinflusst, hängt von der Steigung der Isochoren ab. HANOR (1980) zeigt, daß die Isochoren bei zunehmenden Methangehalt auch flacher verlaufen. Sicher sind aber noch stärkere Überdrucke als im reinen System H₂O-Salz zu erwarten.

Basierend auf den Ausführungen zur Abb. 54 können die höchsten Homogenisierungstemperaturen in Annäherung als maximale, in dieser Teufe erreichte Temperaturen angenommen werden. Bei Betrachtung aller Proben ist eine Zunahme der Temperatur von ca. 140°C in Probe E 28916, über 160°C in Probe E 28919 auf ca. 175°C in Probe E 28925 festzustellen. Die Homogenisierungstemperaturen der kleinsten Einschlüsse stellen eventuell die Mindestbildungstemperaturen der Klüfte dar und liegen bei ca. 150°C. Die Temperaturen stimmen insgesamt recht gut mit den mittels der Isotopendaten ermittelten Bildungstemperaturen der Klüfte überein (s. Kap. 7.2).

Eine Bildung der Klüfte vor Erreichen der Maximaltemperaturen kann möglicherweise aus den Gefügebeziehungen in der Kluftprobe E 28925 hergeleitet werden. In dieser Kluft wird der Anhydrit, der zunächst die Kluft ausgefüllt hat, durch hydrothermal gebildeten Kalzit verdrängt (TAF. 2A)

Eine Fehlerabschätzung für die ermittelten Maximaltemperaturen ist problematisch. Die Meßgenauigkeit der Homogenisierungstemperaturen liegt bei ±1°C. In Anlehnung an die Schwankungsbreite der Homogenisierungstemperaturen in den Quarzzementen erscheint ein Fehler von ca. ±5°C realistisch.

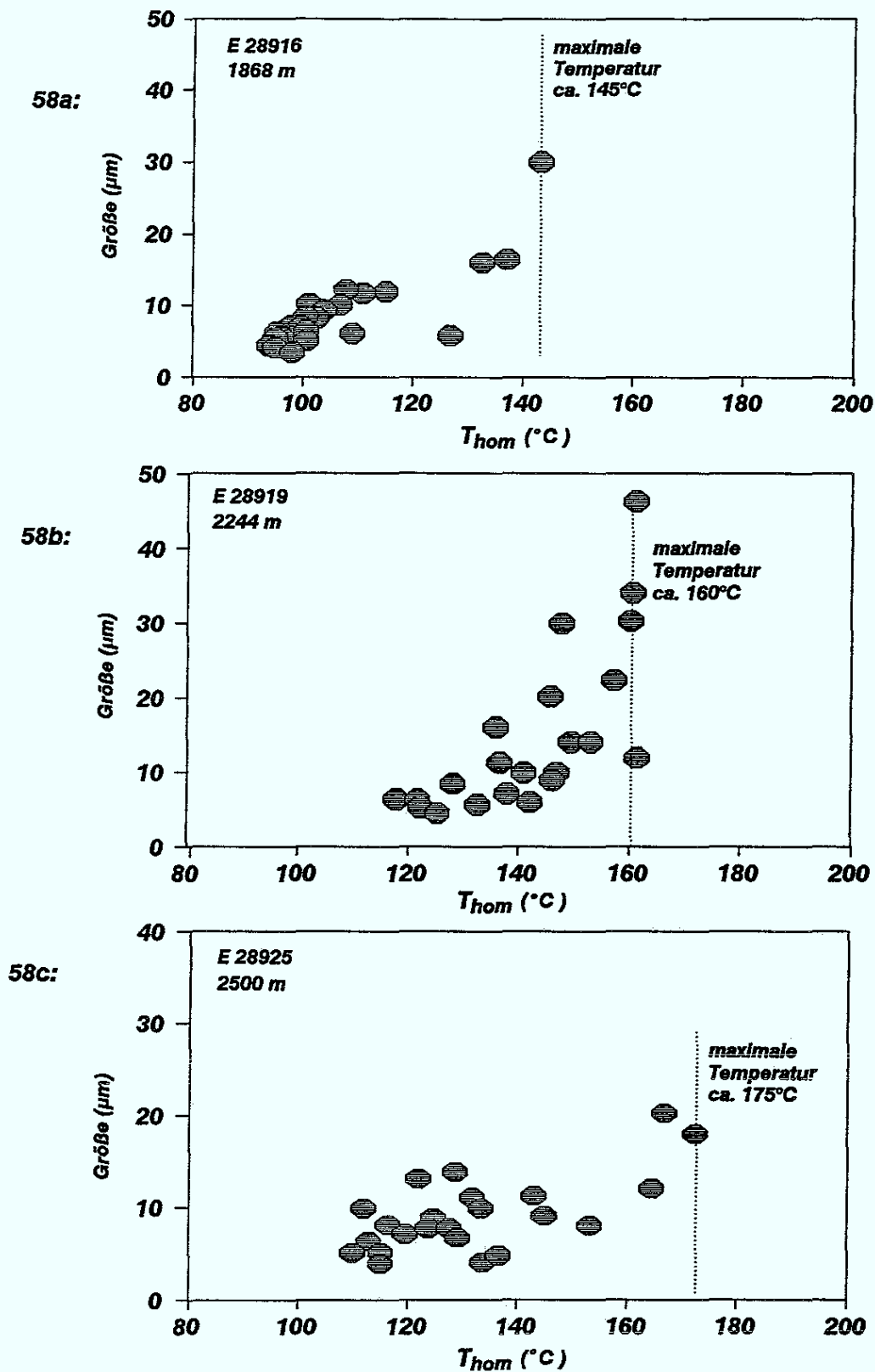


Abb. 58: Abhängigkeit der Homogenisierungstemperaturen von der Größe (μm) für Flüssigkeitseinschlüsse in Kluftanhydriten der Zechsteinproben E 28916 und E 28919 sowie der Probe E 28925 aus dem Westfal D der Bohrung F. Die Temperaturzunahme beträgt 30°C auf ca. 650 m. Diskussion siehe Text.

c) Druck- und Temperaturbestimmung mittels kogenetischer Einschlüsse in Bohrung F.

In der Kluft E 28916 sind primäre wässrige und primäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse zu finden. Ob es sich hier tatsächlich um kogenetische Einschlüsse handelt, ist nicht mit letzter Sicherheit zu sagen. Die rechteckigen Formen beider Einschlusstypen und die Anordnung einzeln oder in Gruppen (TAF. 3A und 3C) macht eine gleichzeitige Bildung während des Anhydritwachstums jedoch wahrscheinlich. Wässrige Einschlüsse und Kohlenwasserstoffeinschlüsse kommen jedoch nie in den gleichen Bereichen innerhalb der Kluft oder gemischt in Gruppen vor.

In Abb. 59 sind die Isochoren für das wässrige und das Kohlenwasserstoffsystem dargestellt. Wie oben bereits erwähnt, wurden die Isochoren für die Kohlenwasserstoff- und die Siedepunktskurve der Arbeit NARR & BURRUSS (1984) entnommen, die für Einschlüsse ähnlicher Fluoreszenz und damit ähnlicher Zusammensetzung wie die hier gefundenen Kohlenwasserstoffeinschlüsse (s.o.) gelten. Für die eventuell gleichzeitig eingeschlossenen wässrigen Fluide wurden die Isochoren von ZHANG & FRANTZ (1987) angenommen. Für den Bereich der Homogenisierungstemperaturen wurden nur die Werte der kleinen Einschlüsse zwischen 95 und 100°C verwendet, da diese sicher nicht "gestreicht" sind. Für die primären Kohlenwasserstoffeinschlüsse wird ein Bereich für die Homogenisierungstemperaturen von 65 bis 85°C verwendet.

Der gepunktete PT-Bereich kann unter den oben genannten Annahmen als Bildungsbereich für die Einschlüsse festgelegt werden. Der PT-Bereich liegt höher als die heutigen PT-Bedingungen (schraffiertes Quadrat). Die ermittelten Maximaldrucke erreichen ca. 340 bar während der Einschlusbildung, während die maximale Bildungstemperatur ca. 115°C betragen hat. Unter Berücksichtigung der Streuung der Einzelwerte können eine mittlere Temperatur von ca. 108°C und ein Druck von ca. 280 bar bestimmt werden. Diese Werte reflektieren daher größenordnungsmäßig die Bildungsbedingungen der Kluft. Bei angenommenen hydrostatischen Druckverhältnissen ist daher von einer zusätzlichen Versenkung gegenüber heute von ca. 900 m während der Kluftbildung auszugehen, bei überhydrostatischen Drucken entsprechend niedriger.

Unter Annahme eines normalen Gradienten und aus den paläogeographischen Betrachtungen werden ca. 110°C in diesem Teufenbereich frühestens im Alb erreicht. Das bedeutet gleichzeitig, daß zu diesem Zeitpunkt von einer zusätzlichen Absenkung von ca. 900 m gegenüber heute auszugehen ist. Bei zusätzlicher Absenkung im Cenoman und Turon von maximal 300 bis 500 m, die ebenfalls auf paläogeographischen Rekonstruktionen beruhen, ist von einer höheren Versenkung von ca. 1300 bis 1500 m gegenüber heute zum Zeitpunkt der maximalen Versenkung auszugehen.

Diese Werte müssen aber sicher als Größenordnung betrachtet werden, da die Lage der Isochoren und der Siedepunktskurve sehr spekulativ bleibt und ein gleichzeitiges Einschließen der kohlenwasserstoffhaltigen und wässrigen Flüssigkeitseinschlüssen nur schwer nachzuweisen ist.

Einen weiteren Hinweis auf die maximale Versenkung geben die sekundären Kohlenwasserstoffeinschlüsse. Diese Einschlüsse wurden nach den primären Kohlenwasserstoffeinschlüssen gebildet. Sie weisen im Durchschnitt mit 87°C höhere Homogenisierungstemperaturen auf als die primären Kohlenwasserstoffeinschlüsse. Wie in Kap. 7.1.3 bereits erwähnt wurde, zeigen diese

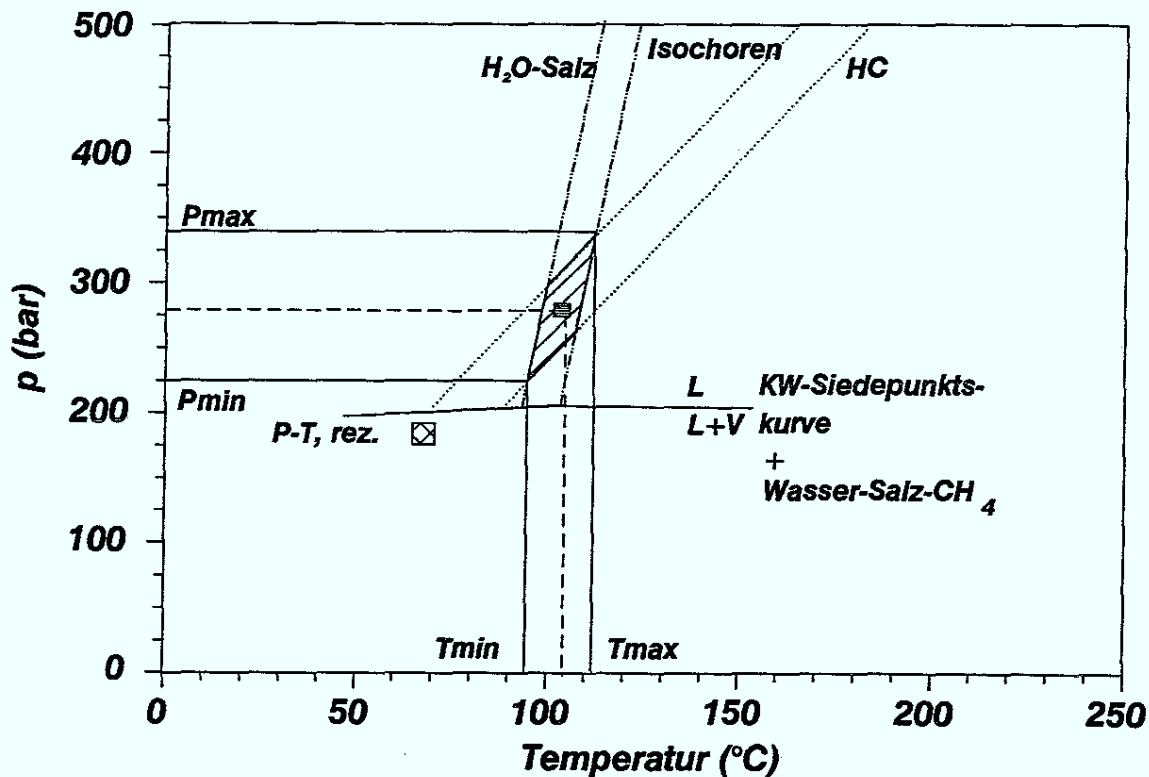


Abb.59: Bestimmung der Bildungsdruck- und Bildungstemperaturbereiche für kogenetische wässrige und kohlenwasserstoffhaltige Flüssigkeitseinschlüsse im Kluft-anhydrit der Zechsteinprobe E 28916. P,T-rez. bezeichnet die rezenten Druck- und Temperaturverhältnisse. Das gepunktete Feld gibt den möglichen Bildungsbe-reich dieser Einschlüsse an. Diskussion siehe Text.
Die PVT-Daten für die Kohlenwasserstoffeinschlüsse wurden in Anlehnung an NARR & BURRUSS (1984) festgelegt.

Einschlüsse eher eine Zusammensetzung die einem Kondensat entspricht. Ein etwas flacherer Verlauf der Isochoren ist nach BODNAR (1990) daher anzunehmen, als es für die gelblich-grün fluoreszierenden Kohlenwasserstoffe der Fall ist. Andererseits sind die Isochoren im jeden Fall steiler als bei reinem Methan. Mögliche Isochoren sind in Abb. 60 dargestellt.

Die Bildung der Kondensateinschlüsse erfolgte zwischen der Kluftbildung bei 100°C bis 115°C und der maximal erreichten Temperatur von ca. 145°C in dieser Kluft.

In Abb. 60 sind unter Berücksichtigung des angegebenen Temperaturbereichs, Bildungsdrucke abgeschätzt worden. Die Bildungsdrucke liegen zwischen minimal 245 und maximal 330 bar. Dies würde einer zusätzlichen Versenkungsteufe von ca. 550 bis 1400 m gegenüber der rezenten Teufenlage entsprechen, wenn hydrostatische Drucke angenommen werden und zunächst das geothermische Regime als unverändert angenommen wird. Wenn man aber bedenkt, daß bereits die primären Kohlenwasserstoffeinschlüsse mindestens ca. 900 m tiefer als heute gebildet wurden, ist für die sekundären Einschlüsse mit einer Bildung oberhalb von 120°C zu rechnen, was etwa 1000 m

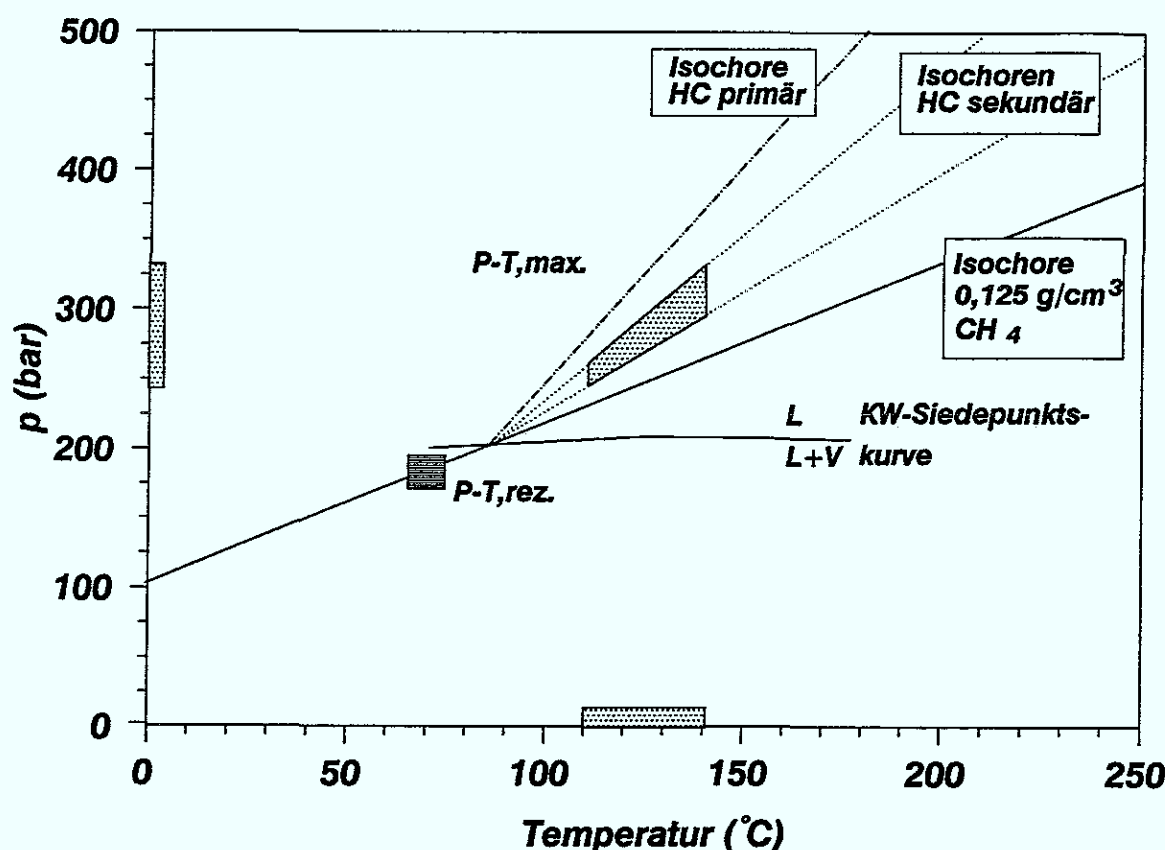


Abb.60: Abschätzung des Bildungsdruckbereiches für sekundäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse im Kluftanhydrit der Zechsteinprobe E 28916 der Bohrung F. (Diskussion siehe Text).

an zusätzlicher Versenkung entspricht. Diese Temperaturen werden größenordnungsmäßig wahrscheinlich ebenfalls erst im Cenoman erreicht. Wenn die Bildung dieser sekundären Einschlüsse aber in Verbindung mit der einsetzenden Heraushebung zu sehen ist, müssen maximale Temperaturen von ca. 145°C angenommen werden. In diesem Fall ergibt sich eine maximale höhere Versenkung gegenüber heute von ca. 1400 m. Dieser Wert ist aufgrund der großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Lage der Isochoren sicher mit Vorsicht zu betrachten. Größenordnungsmäßig stimmen diese Werte aber mit den anhand der primären wässrigen und kohlenwasserstoffhaltigen Einschlüsse ermittelten maximalen zusätzlichen Versenkung von etwa 1500 m überein.

Da zumindest die angrenzenden Bereiche des Nebengesteins von den Klüften aus stark beeinflusst sind (TAF. 2D), wird angenommen, daß die hier angegebenen Verhältnisse auch für die näheren Nebengesteinsbereiche akzeptiert werden können.

d) Druckbestimmung anhand von Methaneinschlüssen in Bohrung F

Eine weitere Möglichkeit der Paläodruckbestimmung soll anhand der Methaneinschlüsse in den Anhydritsegmenten der Probe E 28921 diskutiert werden. In Abb. 61 sind die Isochoren für reines Methan nach dem Diagramm von ZAGORUCHENKO & ZHURAVLEV (1969) dargestellt. Die beobachteten Einschlüsse homogenisieren bei ca. -83,5 bis -84°C in die Gasphase. Die resul-

tierenden Isochoren weisen eine Dichte von ca. 0,15 bis 0,125 g/cm³ auf. Es wird davon ausgegangen, daß die Einschlüsse nicht reäquiliбриert sind. Diese Annahme beruht auch darauf, daß Einschlüsse sehr unterschiedlicher Größe zwischen 5 und 45 µm einheitliche Homogenisierungstemperaturen aufweisen. Die minimale Bildungstemperatur dieser Einschlüsse wurde mit 120°C angenommen, da die Bildung der Anhydritzemente wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Anhydritkluftbildung (z.B. E 28919) zu sehen ist und somit die Homogenisierungstemperaturen der kleinsten Einschlüsse in dieser Kluft, einen Hinweis auf die Bildungstemperatur liefern. Die maximale Temperatur kann für diese Probe mit ca. 160°C angegeben werden (s.o.). Die Bildungsbedingungen der Einschlüsse sind dem schraffierten Feld in Abb. 61 zu entnehmen. Die maximalen Bildungsdrucke liegen bei 290 respektive 380 bar, wenn man die Isochore für die Dichte 0,15 g/cm³ verwendet. Die Isochore für die Dichte 0,125 g/cm³ liefert Drucke zwischen 250 und 310 bar für Temperaturen zwischen 120 und 160°C. Das ermittelte Druckintervall ist in Abb. 61 mittels der punktierten Fläche an der Druckachse kenntlich gemacht.

Bei ca. 120°C und hydrostatischen Druckbedingungen ergibt sich in etwa eine zusätzliche Versenkung von ca. 600 m. Bei der Annahme des Maximaldrucks und der Maximaltemperatur ergibt sich eine maximale Versenkung von ca. 1500 m bei hydrostatischen Druckbedingungen. Bei überhydrostatischen Drücken reduzieren sich die entsprechenden Teufendifferenzen.

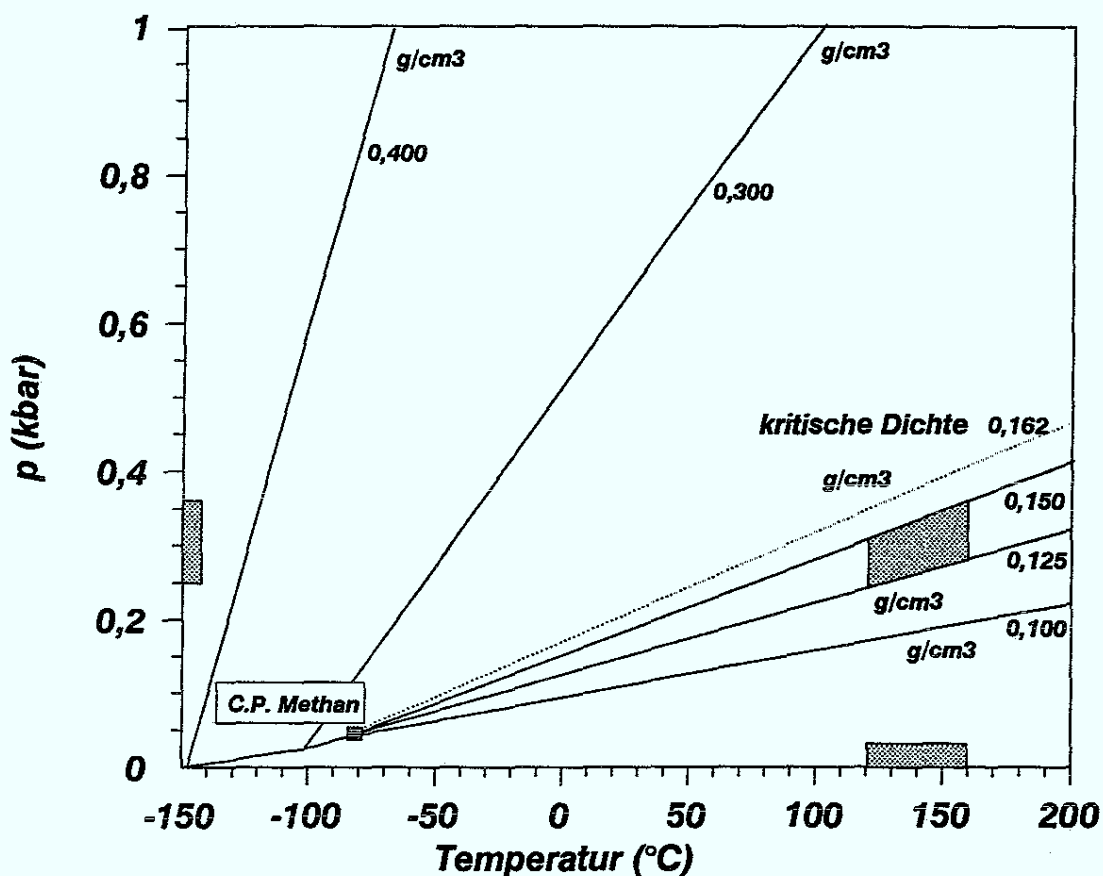


Abb. 61: P/T-Bestimmung mittels reiner Methaneinschlüsse in Anhydritzementen der Probe E 28921. Isochoren nach ZAGORUCHENKO & ZHURAVLEV (1969). Bei angenommenen Bildungstemperaturen von 120°C bis 160°C können Bildungsdrucke zwischen 250 und 360 bar bestimmt werden (punktierte Kästchen auf der Druckachse). Diskussion siehe Text.

Aus der Diskussion zur Druckabschätzung während der Einschlußbildung zur Bestimmung der Versenkungstiefe wird deutlich, daß insbesondere die Annahmen über die zur Zeit der Einschlußbildung herrschenden Temperaturen eine entscheidende Rolle spielen. Unter Berücksichtigung der Fehler und Unsicherheiten bei der Bestimmung der PVT-Daten ergeben sich aber bei allen drei Methoden in etwa maximale zusätzliche Versenkungen gegenüber heute von ca. 1300 bis 1500 m, die bei der Simulation der Versenkungs- und Temperaturgeschichten berücksichtigt werden.

- Bohrung N

In der Bohrung N liegen Einschlußdaten nur für eine Sandsteinprobe aus dem Stefan und eine Kluftprobe aus dem obersten Westfal D vor.

Die in der Sandsteinprobe E 27600 auf "trails" liegenden sekundären Flüssigkeitseinschlüsse weisen für die heutige Teufe von ca. 2025 m sehr hohe Homogenisierungstemperaturen von im Mittel 169°C auf. Die hohen Werte indizieren somit eine wesentlich höhere Temperaturen der Gesteine in der geologischen Vergangenheit. Einschlüsse, die eine Druckabschätzung ermöglichen würden, wurden nicht beobachtet. Aus paläogeographischen Rekonstruktionen kann von einer maximalen zusätzlichen Versenkung von ca. 2500 m, bei hydrostatischen Druckverhältnissen also von einem

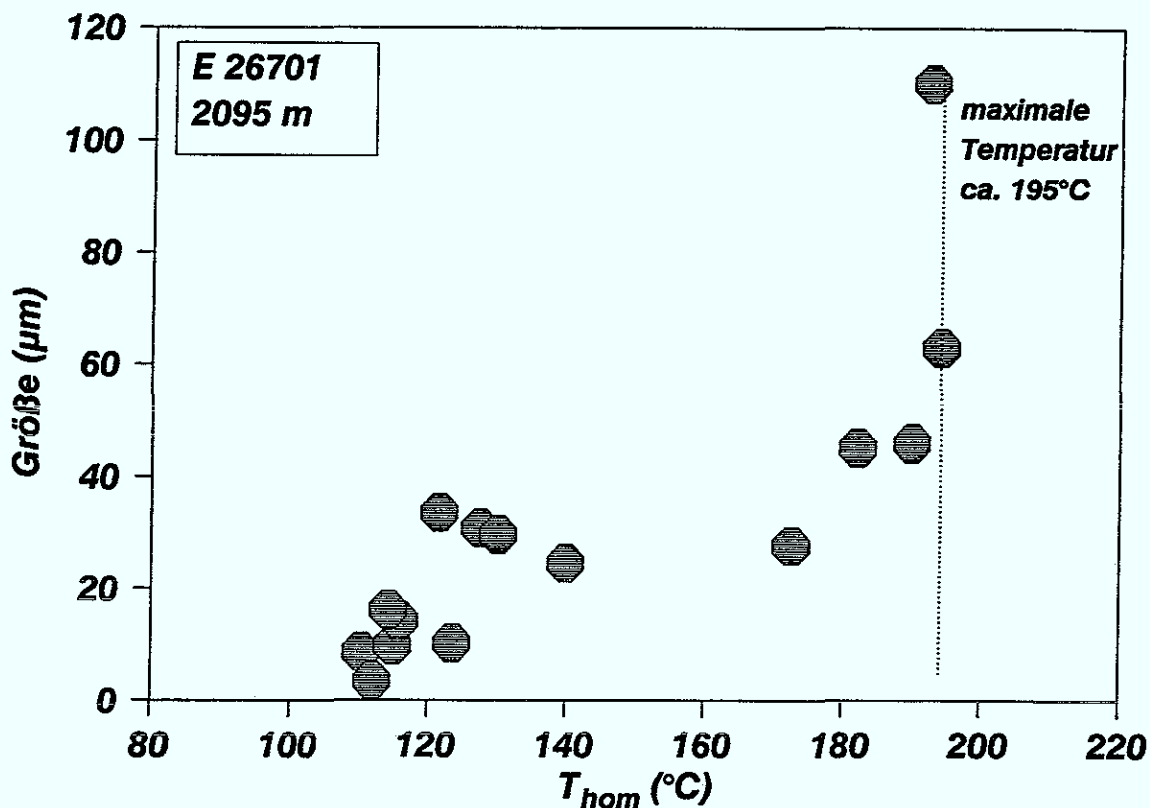


Abb. 62: Abhängigkeit der Homogenisierungstemperatur von der Größe (µm) für Flüssigkeitseinschlüsse im Kluft-Anhydrit der Stefan-Sandsteinprobe E 26701. Der größte Einschluß mit einer Homogenisierungstemperatur von ca. 195°C dürfte in etwa die maximal erreichte Temperatur für diese Gesteine indizieren.

minimalen zusätzlichen Druck von 250 bar ausgegangen werden. Der Bildungsdruck dürfte demzufolge ca. 450 bar betragen haben. Nach der Druckkorrektur ergeben sich Bildungstemperaturen von 185° bis 198°C. Bei der Anwesenheit von Methan dürften die Bildungstemperaturen zwischen den Homogenisierungstemperaturen und den hier ermittelten Maximaltemperaturen liegen.

Die Kluftprobe E 26701 in 2095 m zeigt nur noch reliktsch Anhydrit, der größtenteils von Fe-Dolomit verdrängt ist. Einschlüsse, die in den reliktschen Anhydriten gemessen wurden, weisen sehr unregelmäßige, teilweise schlauchartige Formen auf. Betrachtet man die Verteilung der Homogenisierungstemperaturen dieser Einschlüsse in Abhängigkeit von der Größe, dann wird eine Korrelation zwischen diesen beiden Parametern deutlich. Bemerkenswert erscheint die sehr breite Streuung der Homogenisierungstemperaturen zwischen 110 und 193°C (Abb.62).

In jedem Fall dürften auch diese Einschlüsse nach der Bildung reäquilibriert sein, so daß die höchsten Homogenisierungstemperaturen in Annäherung als Maximaltemperaturen anzusehen sind. Auffällig ist zudem, daß ein Maximalwert für die Homogenisierungstemperatur bereits für kleinere Einschlüsse erreicht wird. Der größte Einschluß zeigt keine weitere Temperaturerhöhung. Ein Wert von ca 195°C wird als maximal erreichte Temperatur angenommen.

Aus den Flüssigkeitseinschlußdaten ergeben sich, unter Berücksichtigung der hier gemachten Annahmen folgende Schlußfolgerungen:

- a) Generell sind die Fluidlösungen der oberkarbonischen und Rotliegend-Gesteine hochsalinar und weisen eine Dominanz zweiwertiger Kationen auf, unabhängig von der betrachteten Region. Die Zechsteinfluide in der Bohrung F zeichnen sich durch niedrigere Salinitäten aus und sind offensichtlich stärker Na-dominiert.
- b) Die anhand der Einschlußdaten ermittelten Maximaltemperaturen liegen in den Bohrungen A und B bei ca. 140°C für das hier betrachtete Oberkarbonintervall. Eine genauere zeitliche Einordnung dieser Temperaturen erscheint schwierig. Nach den hiergemachten Überlegungen, könnten diese Temperaturen bereits im Jura (Dogger), mit Sicherheit aber im Tertiär erreicht worden sein.
- c) In der Bohrung F liegen die Maximaltemperaturen bei ca. 200°C in einer rezenten Teufe von ca. 3250 m, in der Bohrung N bei ca. 195°C in einer rezenten Teufe von ca. 2100 m. Die Maximaltemperaturen können übereinstimmend aus Daten mittels der Druckkorrektur für Einschlüsse in Quarzzementen und für "gestretchte" Einschlüsse ermittelt werden.
- d) Für die Bohrung F kann eine zusätzliche Versenkung von ca. 1300 bis 1500 m gegenüber heute anhand von Druckabschätzungen mittels Methan-Einschlüssen abgeschätzt werden.

7.2 Isotopengeochemische Untersuchungen an Karbonatzementen

Im Zuge der Bildung von authigenen Karbonaten während der Diagenese kommt es zu Austauschreaktionen der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen zwischen der Porenlösung und der präzipitierenden Karbonatphase. Die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) wird in erster Linie durch die Temperatur und die isotopische Zusammensetzung des Porenwassers gesteuert (u.a. HOEFS 1987). Somit geben die Sauerstoffisotopenverhältnisse in den Karbonatphasen die Temperaturbedingungen während der Karbonatbildung wieder. Experimentell ermittelte Fraktionierungsgleichungen (FRIEDMAN & O'NEILL 1977, LONGSTAFFE 1990) für verschiedene Karbonatphasen erlauben unter bestimmten Voraussetzungen Abschätzungen zur Bildungstemperatur dieser Phasen. Anhand der Kohlenstoffisotopendaten kann die Kohlenstoffquelle in den Karbonatzementen näher eingegrenzt werden (IRWIN et al. 1977, HOEFS 1987). Ausführliche Abhandlungen über die Theorie der Isotopenfraktionierung und der Temperaturbestimmung mittels Isotopen sind in den Arbeiten von HOEFS (1987) und LONGSTAFFE (1990) enthalten.

Da die Ermittlung von Paläotemperaturen im Vordergrund dieser Arbeit steht, wurden Sauerstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{18}\text{O}$) in Karbonaten bestimmt. Zusätzlich wurden an drei Proben Schwefelisotopenverhältnisse ($\delta^{34}\text{S}$) gemessen. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden relativ zum PDB oder SMOW-Standard angegeben. $\delta^{34}\text{S}$ wird auf den CDT- (Canyon Diabolo Troilite) Standard bezogen.

Es soll in diesem Zusammenhang kurz erwähnt werden, daß eine weitere Methode zur Bildungstemperaturabschätzung von authigenen Phasen die Bestimmung der stabilen Sauerstoffisotopen an kogenetischen Mineralpaaren, wie sie z.B. Kaolinit/Quarz oder Illit/Quarz darstellen (LONGSTAFFE 1990). Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt.

Die Proben wurden anhand von Dünnschliff-, XRD- und Kathodoluminezenzuntersuchungen auf Inhomogenitäten der Karbonatzemente untersucht. In fast allen Sandsteinproben konnten verschiedene Karbonatzementgenerationen nachgewiesen werden. Da eine mechanische Separation sowie eine selektive Lösung der Karbonatzemente in den Sandsteinen nicht möglich war, sind alle Isotopenwerte, auch die an relativ homogen erscheinenden Karbonatzementen, mit größeren Fehlern behaftet. Insgesamt wurden 26 Proben isotopengeochemisch analysiert, die mindestens einen Anteil von mehr als 80% einer Karbonatphase aufwiesen. Die Einzelwerte der Proben sind in Tab. C9 im Anhang aufgelistet.

7.2.1 Kohlenstoff-, Sauerstoff und Schwefelisotopen

Die Variation der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopen ist in Abb.63 für alle bearbeiteten Proben dargestellt.

- Bohrung A

Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen erfolgte in ausgewählten Sandsteinproben aus dem Rotliegenden und Oberkarbon.

Nur drei Rotliegendproben - eine stärker dolomitisch (Dolomit/Fe-Dolomit) zementierte Probe (E 26428) und zwei Proben (E 26414, E26417) mit einem Kalzitcementanteil und en Karbonatzementen von mehr als 80% wurden ausgewählt (TAF 1B).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Karbonatzemente dieser Proben liegen einheitlich um -3‰ PDB. Diese Werte deuten möglicherweise auf die Herkunft des Kohlenstoffs aus verschiedenen Quellen hin. Kohlenstoffanteile aus marinen Karbonaten ($\delta^{13}\text{C}$ um 0‰) sind wahrscheinlich, wohingegen Anteile aus thermokatalytisch zersetztem OM ($\delta^{13}\text{C}$ bis -25‰) in den vorliegenden Proben nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften (IRWIN et al. 1977, CURTIS et al. 1986, LONGSTAFFE 1990). Meteorische Einflüsse können für diese Zemente nicht ausgeschlossen werden.

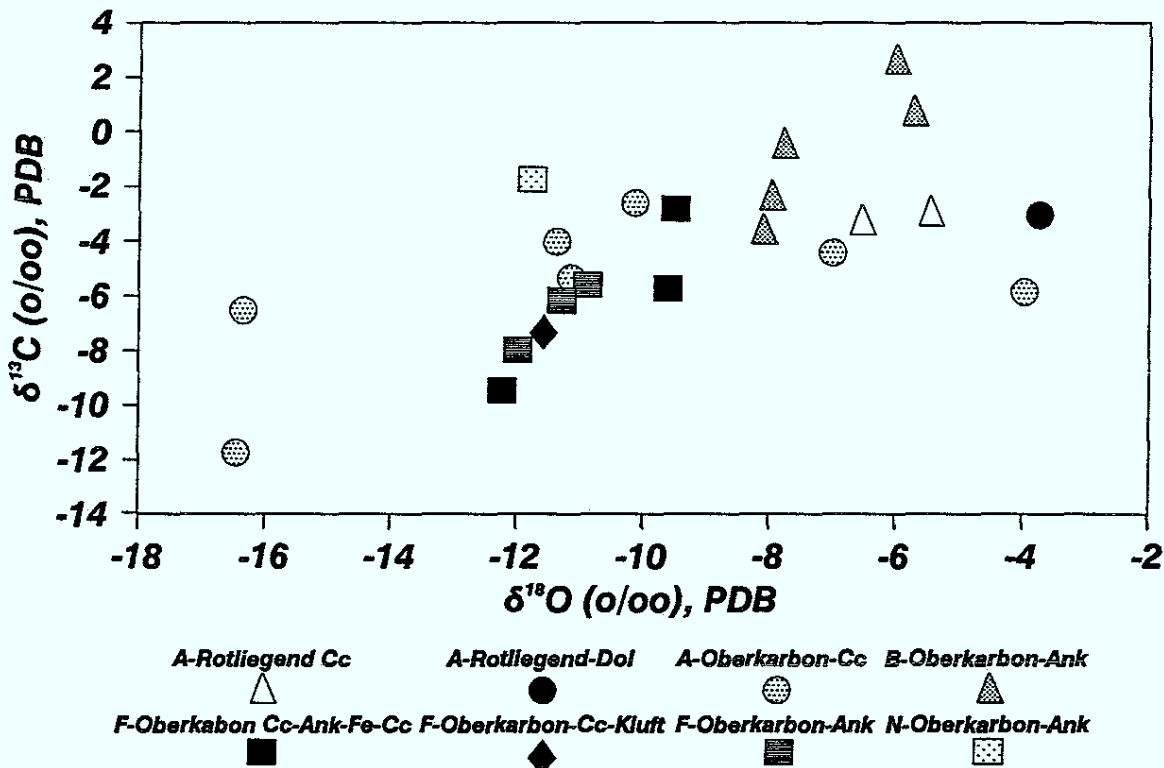


Abb.63: Variation der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen in Karbonaten der Sandstein- und Kluftproben der Bohrungen A,B,F und N.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der kalzitisch zementierten Proben liegen zwischen $-6,6$ und $-5,51\text{‰}$ PDB. Die Sandsteinprobe E 26428 zeichnet sich dagegen durch einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-3,76\text{‰}$ PDB aus. Da keine Flüssigkeitseinschlüsse in den Kalziten bestimmt werden konnten, sind Aussagen zu den Bildungsbedingungen nicht möglich. Teilweise hohe intergranulare Volumen könnten für eine relativ frühdiagenetische Bildung sprechen (Kap. 6).

In den oberkarbonischen Feinsandsteinen bestehen die Karbonatzemente überwiegend aus Fe-Kalzit, mit einem geringeren Anteil an Dolomit ($<10\%$).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Fe-Kalziten, die teilweise sehr fleckig erscheinen, sind starken Schwankungen unterworfen. Trotz des geringen Teufenintervalls liegen die Werte zwischen $-2,59$ und $-11,37\text{‰}$ PDB. Der sehr niedrige Wert der Probe E 26433 (Tab. C9) ist sicher auf die Beteiligung von organischem Kohlenstoff, der bei der thermokatalytischen Zersetzung des OM freigesetzt wird, zurückzuführen (IRWIN et al. 1977).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte unterliegen noch größeren Schwankungen und variieren zwischen $-4,01$ und $-16,44$ ‰ (PDB), wie auch aus der Abb. 63 zu entnehmen ist. Worauf die Schwankungen letztendlich beruhen, ist nicht ersichtlich. Untergeordnet ist zwar Dolomit zu beobachten, dessen Anteile aber kaum die große Diskrepanz der Einzelwerte hervorrufen dürfte. Eine andere Möglichkeit wäre, daß die Sauerstoffisotopenzusammensetzung nicht allein durch die Temperatur gesteuert wird, sondern Mischungen verschiedener Wässer, z.B. die unterschiedliche Beimischung von meteorischen Wässern, zu diesen Werten führen. Reliktische Salzlösungen aus dem Zechstein können ebenfalls zu einer Verschiebung zu positiveren Werten beitragen, was durch die Evaporation an der Oberfläche und die dadurch bedingte Anreicherung von ^{18}O während der Bildung erklärt werden kann (z.B. KNAUTH 1988). Nur $\delta^2\text{H}$ -Werte können zu einer Klärung der Herkunft der verschiedenen Wässer beitragen (HOEFS 1987).

Die Streuung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte macht eine Interpretation in Hinsicht auf die Bildungstemperatur aus den oben genannten Gründen nahezu unmöglich.

- Bohrung B

In den Westfal-B Sandsteinen der Bohrung B liegen Fe-Dolomite und Ankerite mit Anteilen zwischen 60 und 70% an den Karbonatzementen und Siderite (30 bis 40%) vor. Kalzite konnten auch mittels Kathodolumineszenz nicht beobachtet werden, so daß in diesem Fall tatsächlich nur die Fe-Dolomite/Ankerite bei der Messung der Isotopen erfaßt werden.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen zwischen $+2,62$ und $-3,58$ ‰ (PDB). Der Anteil von organischem Kohlenstoff erscheint in den Ankeriten relativ gering, obwohl dispers verteiltes OM und Kohlen häufig auftreten. Nach HOEFS (schriftl. Mitt. 1990) entspricht die Zusammensetzung der Probe E 26389 mit $2,62$ ‰ (PDB) einem reinen Dolomitgestein, was möglicherweise auf eine relativ frühdiagenetische Bildung der Fe-Dolomite/Ankerite hinweist. Hohe intergranulare Volumen bis zu 30% scheinen diese Annahmen zu stützen. Andererseits wäre es auch möglich, daß deszendente Zechsteinlösungen für die relativ positiven Kohlenstoffisotopenverhältnisse mitverantwortlich sind. Eine Bildung der Ankerite in sekundärem Porenraum ist daher ebenfalls nicht auszuschließen. Eine präzise Aussage zum Zeitpunkt der Bildung der Ankerite ist anhand der Kohlenstoffisotopendaten nicht zu treffen. In jedem Fall sind verschiedene Quellen für den Kohlenstoff der verschiedenen Proben anzunehmen.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieser Proben ($-5,69$ und $-8,10$ ‰ PDB) sind sehr einheitlich.

- Bohrung F

In der Bohrung F wurden neben der Bestimmung der Kohlen- und Sauerstoffisotopen an authigenen Mineralphasen der oberkarbonischen Sandsteine auch Schwefelisotopen an Zechsteinproben und authigenem Anhydrit in einem Stefansandstein analysiert.

In den Proben E 28936 bis E 28952 (Tab. C9) wurden ausschließlich Fe-Dolomite/Ankerite untersucht. Diese verdrängen verbreitet andere frühere Karbonatzemente, die teilweise aus Fe-Kalzit bestehen. Der Anteil dieser früheren Zemente liegt sicher unter 10%, so daß der Einfluß auf die ermittelten Isotopenzusammensetzungen gering ist. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dieser Zemente weisen einen

Bereich von - 9,52 bis - 5,6 ‰ (PDB) auf, wobei ein leichter Anstieg zu schwereren Werten in den tiefer versenkten Proben bis hin zur Probe E 28952 zu verzeichnen ist. Die Werte indizieren variable Beimischungen von leichtem Kohlenstoff aus OM. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nehmen, analog zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten mit zunehmender Teufe von -12,24 auf -11,01 ‰ (PDB) geringfügig ab. Möglicherweise ist diese Abnahme durch die Erhöhung der Salinitäten in den Formationswässern mit der Teufe zu begründen (EGGEBERG & AAGARD 1990), die in diesem Fall den Einfluß der Temperatur überprägt. Insgesamt erscheinen die Werte relativ leicht.

In den anderen Proben, ausgenommen der Kluftprobe E 28925 K und E 28919, liegen zwei verschiedene Kalzitmente und untergeordnet etwas Fe-Dolomit/Ankerit vor. Zusätzlich treten gut gerundete Partikel auf, die aus mikritischem Fe-Kalzit bestehen und sicher sedimentären Ursprungs sind. Die Verfälschung der Isotopenwerte durch die sedimentären Partikel wird besonders aus dem Vergleich der Nebengesteinsprobe E 28925 und der Kluftprobe E 28925 K deutlich. Obwohl die Nebengesteinsprobe mit dem gleichen Kalzit zement durchsetzt ist wie die Kluft, ergeben sowohl die $\delta^{13}\text{C}$ - als auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Nebengesteinsprobe erheblich positivere Werte von $\delta^{13}\text{C} = -4,87$ ‰ PDB und $\delta^{18}\text{O} = -3,64$ ‰ PDB. Die Kalzitkluft (E 28925 K) zeigt dagegen Werte für $\delta^{13}\text{C}$ von -6,94 ‰ PDB und $\delta^{18}\text{O}$ von -11,89 ‰ PDB, die den Werten der tiefer versenkten Fe-Dolomit/Ankerit-Zementen entsprechen. Der Einfluß des sedimentären Karbonats im Nebengestein tritt hier ganz besonders hervor und zeigt an, daß hier die Mischwerte keine Aussage weder zur Kohlenstoffherkunft noch zu den Bildungstemperaturen ermöglichen. Dieses Problem könnte eventuell umgangen werden, wenn man Proben mit unterschiedlichen Verteilungen der verschiedenen Zemente analysiert und dann rechnerisch versucht die Isotopenzusammensetzungen für die einzelnen Phasen zu ermitteln.

Ergänzend zu den Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenuntersuchungen, wurden Schwefelisotope untersucht, um die Herkunft des Anhydrits in den oberkarbonischen Klüften zu klären. Die relativ gute Übereinstimmung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte der Zechsteinproben E 28915 und E 28919 mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von 10,73 bzw 11,99 ‰ (CDT) mit dem Wert von 8,5 ‰ (CDT) in einer Probe aus dem Stefan (E 28921) zeigt zumindest die teilweise Herkunft des Sulfats in oberkarbonischen Klüften aus dem Zechstein an. Der etwas negativere Wert deutet auf eine geringe Zumischung von Schwefel aus einer anderen Quelle.

- Bohrung N

In der Bohrung N wurden zwei Proben mit relativ homogenen Fe-Dolomit/Ankeritzementen aus dem Oberkarbon (Westfal C/D) analysiert. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -5,55 bzw. -1,81 (PDB) und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -10,27 und -11,74 (PDB) sind den Werten für die Fe-Dolomit/Ankeritzementen des Westfal C der Bohrung F ähnlich.

7.2 Temperaturbestimmung an Sauerstoffisotopen

Um mittels der Sauerstoffisotopenverhältnisse eine Temperaturabschätzung vornehmen zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- a) Die isotopische Zusammensetzung der Porenlösungen (Lösungsisotopie) zur Zeit der Karbonatbildung muß bekannt sein.
- b) Präzipitat und Porenlösung müssen während der Karbonatbildung im Gleichgewicht gestanden haben.
- c) Nach der Bildung der Karbonate dürfen keine Austauschreaktionen mit dem Porenwasser mehr stattgefunden haben.
- d) Gleichgewichtsgleichungen für die Fraktionierung zwischen der betrachteten Mineralphase und dem Porenwasser müssen bekannt sein.

Gleichungen für die Fraktionierung sind mittlerweile für eine Reihe von Systemen experimentell bestimmt worden. In den Arbeiten von FRIEDMAN & O'NEIL (1977) und LONGSTAFFE (1990) sind zahlreiche Fraktionierungsgleichungen für häufig auftretende Systeme aufgelistet. Für einige Systeme existieren verschiedene Fraktionierungsgleichungen, die experimentell bestimmt wurden. Welche Gleichung im Einzelnen zur Anwendung kommt, hängt stark vom Bildungstemperaturbereich der Mineralphasen ab.

Die größten Schwierigkeiten bei der Bestimmung von Bildungstemperaturen ergeben sich aus der fehlenden Kenntnis über die Isotopie des Porenwassers zur Zeit der Karbonatbildung. Viele Autoren haben gezeigt, daß die Isotopie des Porenwassers in Abhängigkeit von der geologischen Situation stark schwanken kann. EGGERBERG & AARGARD (1990) konnten an Formationswässern in klastischen Juragesteinen der Nordsee nachweisen, daß die Sauerstoffisotopenwerte mit zunehmender Teufe von ca. -5 auf +3 ‰ (SMOW) ansteigen. Diese Autoren weisen auch auf die starke Abhängigkeit der Isotopenfraktionierung von der Salinität hin (s.o.). Andere Autoren (RIEKEN 1988, TILLEY & LONGSTAFFE 1987, BARKER & HALLEY 1986, RÜCKHEIM 1989, u.a.) geben einen Bereich von ca. +1 ‰ bis +14 ‰ (SMOW) für verschiedene Paläoporenwässer an, die teilweise mit Hilfe von Flüssigkeitseinschlußdaten gewonnen wurden. Zunehmend schwere Werte in den Porenwässern korrelieren dabei meist mit größerer Versenkungstiefe der Gesteine. Positive $\delta^{18}\text{O}$ -Werte indizieren eine Erhaltung von salinaren Reliktlösungen unter stagnierenden Wasseraustauschverhältnissen (MÜLLER et al. 1975, KNAUTH 1988) oder deuten möglicherweise auf den Ursprung salzreicher Formationswässer aus evaporitischen Sequenzen hin (LAND & PREZBINDOWSKI 1981). Aufgrund der überlagernden Zechsteinevaporite und der teilweisen Beimischung von Salzlösungen aus dem Zechstein, können für die Gesteinssequenzen des Rotliegenden und Oberkarbons ebenfalls positive $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältniswerte angenommen werden. Für frühe Zemente dürften aber Porenwasserisotopien zwischen -5 und 0 ‰ (PDB) realistisch sein, wie sie von LEE et al. (1989) auch für meteorisch beeinflusste Wässer der Rotliegend-Sandsteine ermittelt wurden.

Für die Temperaturbestimmung werden folgende Fraktionierungsgleichungen für Kalzit, Dolomit und Ankerit verwendet:

$$1000 \ln \alpha (\text{Kalzit} - \text{Wasser}) = 2,78 \times 10^6 T^{-2} - 2,89 \text{ nach FRIEDMAN \& O'NEIL (1977)}$$

$$1000 \ln \alpha (\text{Dolomit} - \text{Wasser}) = 3,14 \times 10^6 T^{-2} - 2,0 \text{ nach LAND (1983)}$$

$$1000 \ln \alpha (\text{Ankerit} - \text{Wasser}) = 2,78 \times 10^6 T^{-2} + 0,32 \text{ nach DUTTON \& LAND (1985)}$$

Nach Umstellung ergibt sich für die Temperaturberechnung folgende Gleichung für die oben aufgeführten Fraktionierungsgleichungen:

$$T = \sqrt{\{2,78/3,14 \times 10^6 / (\delta^{18}\text{O (SMOW) Kalzit/Dolomit/Ankerit} - \delta^{18}\text{O (SMOW) Wasser} + 2,89/+2,0/-0,32)\}}.$$

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte müssen für die Berechnung in SMOW (Standard Mean Ocean Water) umgerechnet werden (Tab. C9)

- Bohrung A

Eine Temperaturbestimmung ist aufgrund der fehlenden Kenntnis der Porenwasserisotopie nicht möglich.

Mit Hilfe der Flüssigkeitseinschlußdaten der kleinsten Einschlüsse in den Fe-Dolomiten kann zumindest in Annäherung die Isotopie des Porenwassers berechnet werden. Daraus ergibt sich eine isotopische Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Lösungen, bei angenommenen Bildungstemperaturen von 100 bis 110°C (s. Kap. 7.1.5) zwischen ca. +8 bis +10‰ (SMOW). Diese Werte erscheinen hoch, so daß möglicherweise selbst die kleinsten Flüssigkeitseinschlüsse zu hohen Temperaturen indizieren und so bei der Berechnung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers zu erhöhten Werten führen. Ebenso könnten eventuell doch Isotopenmischsignale (verschiedene Zementgenerationen) vorliegen, die zu diesen sehr hohen Werten führen.

Die isotopische Zusammensetzung der Porenlösung zum Zeitpunkt der Kalzitzementbildung läßt sich nur schwer bestimmen, da keine Flüssigkeitseinschlüsse vorliegen. Da die intergranularen Porenvolumen, z.B. in der Probe E 26414 (TAF 1a), noch relativ groß sind, ist eine mögliche frühe Bildung des Kalzits nicht auszuschließen. Die Auflösung von Feldspäten und anderen instabilen Lithoklasten können aber solche Abschätzungen erschweren. Geht man von einer frühen Bildung der Zemente aus, dann läßt sich z.B. für 470°C eine Porenwasserisotopie von -5‰ berechnen. Dies würde in jedem Fall eine meteorische Wasserkomponente bei der Bildung der Kalzite implizieren. Genauere Temperaturabschätzungen sind mittels dieser Daten nicht möglich.

Die Kalzitzemente der Oberkarbonsandsteine weisen, wie oben bereits erwähnt, sehr variable, aber überwiegend leichte $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf. Sehr hohe intergranulare Volumen lassen aber eine frühere Bildung der Zemente ebenfalls möglich erscheinen. Jedoch ist hier mit starker Anlösung bzw. Drucklösung oder Umkristallisation von früheren Zementen zu rechnen, so daß diese Beobachtung nicht in jedem Fall eindeutig zu interpretieren ist. Eine spätdiagenetische Bildung der Zemente kann daher nicht ausgeschlossen werden. Eine Temperaturbestimmung erscheint dennoch unmöglich, was an einem Beispiel kurz belegt werden soll:

Nimmt man für das Porenwasser, daß bei der Bildung der Kalzite vorhanden war, einen mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von +4‰ SMOW an, was bereits einer stark durch diagenetische Veränderungen beeinflussten Zusammensetzung entspricht, dann errechnet sich für die einzelnen Proben ein Intervall für die Bildungstemperaturen von 62 bis 212°C. In Abb. 64 ist die starke Variation der Sauerstoffisotopenwerte und der daraus resultierenden Paläotemperaturen dargestellt.

Selbst bei der Annahme, daß die isotopische Zusammensetzung der Wässer bei der Fe-Kalzitbildung stark variiert hat, was aufgrund des homogenen Erscheinungsbildes der Fe-Kalzite im

Kathodenlumineszenzbild nicht zu erwarten ist, kann kein sinnvoller Bereich für die Porenwasserisotopie oder aber der Bildungstemperaturen erarbeitet werden. Unter der Annahme meteorisch beeinflusster Wässer; mit negativeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, die z.B. über Störungsbahnen in größere Teufen gebracht wurden, ließen sich zwar deutlich niedrigere Bildungstemperaturen berechnen, das Intervall bliebe jedoch sehr groß. Unterschiedliche Zumischungen isotopisch unterschiedlicher Wässer ist in diesem Fall nicht auszuschließen.

In der Bohrung A ist daher die Abschätzung von Bildungstemperaturen der Karbonatzemente anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nicht möglich. Auch Aussagen zur isotopischen Zusammensetzung der Porenwässer zur Zeit der Karbonatpräzipitation erscheinen aufgrund der geringen Datenbasis insbesondere für die Rotliegendesandsteine spekulativ.

- Bohrung B

Die Fe-Dolomit/Ankeritzemente zeigen einheitliche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, für die sich ein Mittelwert von 23,48‰ (SMOW) ergibt. Die Abschätzung der Porenwasserzusammensetzung erweist sich hier besonders schwierig. Einerseits werden Ankerite häufig im Zusammenhang mit der Kohlenwasserstoffgenese gesehen (KANTOROWICZ 1985), was auf eine relativ späte Bildung schließen läßt. Die Vergesellschaftung mit spätdiagenetischem Siderit und das Umschließen von früheren Dolomitementen in einigen Fällen würde für eine späte Bildung auch in diesem Fall sprechen. Andererseits weisen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht auf die Beteiligung von CO_2 aus einer verstärkten thermokatalytischen Umwandlung von OM hin, was für eine Bildung sprechen würde, die vor der Hauptumwandlung von OM stattgefunden hat.

Berücksichtigt man jedoch eine Beeinflussung der Porenwässer durch Wässer aus dem Zechstein-salinar, dann kann eine spätere Bildung durchaus angenommen werden. Unter der Annahme einer Porenwasserisotopie von 3-5‰ SMOW kann ein Temperaturintervall von 82 bis 112°C für die Bildung der Fe-Dolomite/Ankerite errechnet werden. Größenordnungsmäßig ist dieses Temperaturintervall für die Bildung der Fe-Dolomite/Ankerite realistisch. Unter der Annahme einer frühen Bildung oder dem Einfluß meteorischer Wässer müssen wesentlich niedrigere Temperaturen angesetzt werden.

- Bohrungen F und N

Zur Temperaturbestimmung eignen sich nur die Probe E 28925 K und - unter Vorbehalt - die relativ homogenen Fe-Dolomit/Ankeritproben.

Die Fe-Dolomite/Ankerite sind als relativ späte Zemente anzusehen, deren Genese erst nach der ersten intensiven Quarzauthigenese stattgefunden hat (Kap. 6.2.). Zu diesem Zeitpunkt war das Porenwasser bereits hochsalinar (Kap. 7.1.3), so daß die Porenwässer sicher $\delta^{18}\text{O}$ -Werte über 0 aufweisen. Die genaue Isotopie des Porenwassers kann nicht abgeschätzt werden und hängt sicher stark von den diagenetischen Umwandlungen ab, insbesondere von der Tonmineraldiagenese (z.B. TILLEY & LONGSTAFFE 1989, LONGSTAFFE 1990). Wie oben bereits gezeigt wurde, sind $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 0 bis +5‰ SMOW realistische Werte für stark veränderte diagenetische Wässer. Unter Annahme eines Porenwassers dieser isotopischen Zusammensetzungen ergeben sich bei einem Mittelwert von 19,08‰ SMOW für die Zemente, Bildungstemperaturen von 79 bis 138°C.

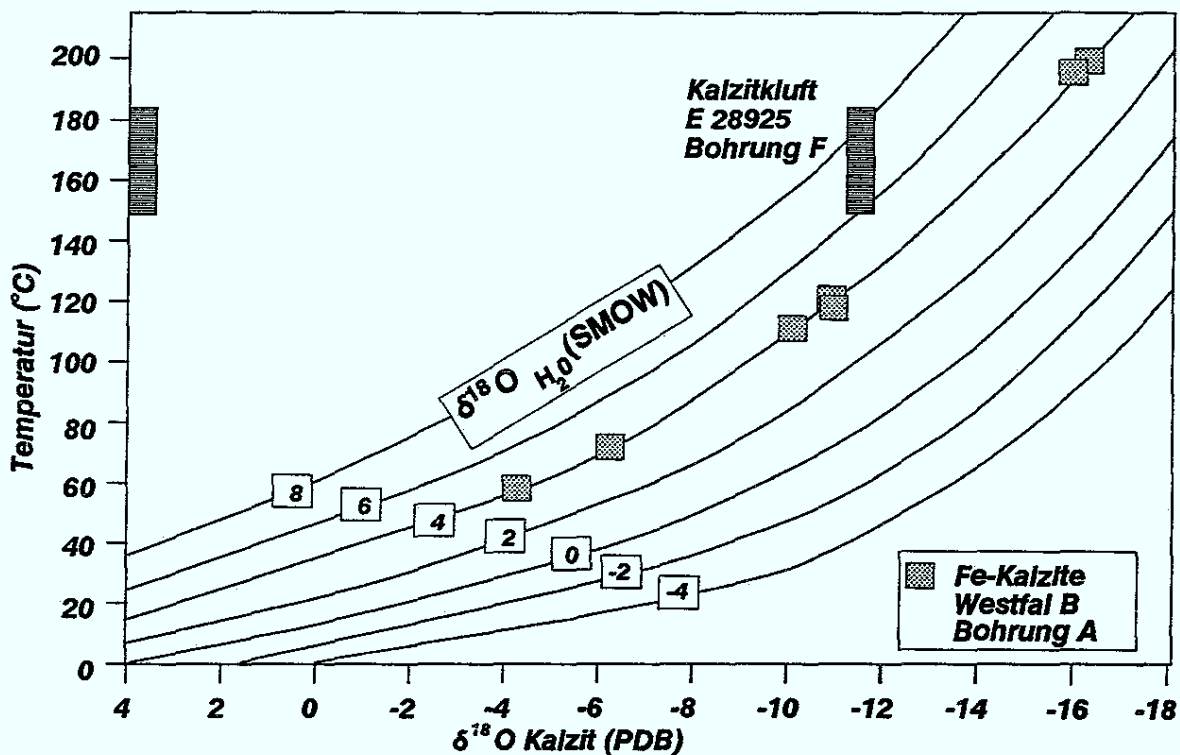


Abb.64: Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Sauerstoffisotopenverhältnissen von Wasser und Kalzit in Abhängigkeit von der Temperatur nach FRIEDMAN & O'NEILL (1977). Diskussion siehe Text.

Bedenkt man, daß für den früher gebildeten Quarzzement Bildungstemperaturen von maximal 150°C anhand der Flüssigkeitseinschlußdaten bestimmt werden konnten, dann ist dieses Temperaturintervall für die Fe-Dolomit/Ankeritbildung als wahrscheinlich anzusehen. Für die Fe-Dolomit/Ankeritproben der Bohrung N sind ähnliche Temperaturbedingungen anzunehmen.

In der Kluftprobe E 28925 liegt reiner Kalzit vor. Aus den petrographischen Untersuchungen kann gefolgert werden, daß der Kalzit wahrscheinlich hydrothermalen Ursprungs ist (Kap. 6.). Daher wird in Annäherung ein $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für das Wasser von +6 bis +8‰ (SMOW) angenommen. Dieser Wert entspricht Wässern magmatischen Ursprungs, unabhängig davon, ob es sich um juvenile Wässer aus der unteren Erdkruste oder dem oberen Erdmantel handelt, oder um durch magmatische Prozesse chemisch und isotopisch veränderte meteorische Wässer bzw. Wässer aus sedimentären Gesteinen (HOEFS 1987).

Für die Bildung des Kluftkalzites ergibt sich, unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Fraktionierungsgleichung nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977), ein Temperaturintervall von 150 bis ca. 180°C. Das Bildungstemperaturintervall ist in Abb. 64 für diese Probe dargestellt. In Kap. 7.1.5 konnte gezeigt werden, daß mittels Flüssigkeitseinschlüsse eine Maximaltemperatur von ca. 175°C bestimmt werden kann. Die relativ gute Übereinstimmung der Werte, die unabhängig voneinander ermittelt wurden, kann als Indiz für die Zuverlässigkeit dieser Temperaturen gewertet werden.

Das Auftreten des Kalzitementes ist nicht nur auf die Kluft und das angrenzende Nebengestein beschränkt, sondern kann in einer Reihe von Proben im Westfal D beobachtet werden. Diese Beobachtung läßt vermuten, daß die Temperaturen nicht nur im Bereich der Klüfte selbst erreicht

wurden, sondern das Gestein in seiner Gesamtheit von den heißen hydrothermalen Lösungen durchdrungen wurde. Inwieweit sich teufenabhängige Veränderungen der Temperatur während der Kluftbildung ergeben, kann anhand einer Kluftprobe leider nicht überprüft werden.

7.3. Spaltspurenuntersuchungen an detritischen Apatiten

Die Bestimmung von Apatitspaltspurendaten (AFTA - Apatite Fission Track Analysis) hat in den letzten 10 Jahren zunehmend an Bedeutung bei der Bewertung von Temperaturgeschichten in Sedimentbecken gewonnen. AFTA bietet unter günstigen Umständen gegenüber anderen temperatur-sensitiven Parametern den Vorteil der zeitlichen Einordnung einzelner geologischer Ereignisse sowie der Abschätzung von Maximaltemperaturen. Die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung und Interpretation von AFTA-Daten sind einer Reihe von Veröffentlichungen (FLEISCHER et al. 1965c, WAGNER 1969, NAESER 1979, GREEN et al. 1986, LASLETT et al. 1987, GREEN 1988, DUDDY et al. 1988, GREEN et al. 1989b, NAESER et al. 1989, GREEN et al. 1989a) entnommen. Die Problematik der Kalibration wird in HURFORD & GREEN (1982) und HURFORD (1990) im Detail abgehandelt.

- Grundlegendes zur Bestimmung und Interpretation von Apatitspaltspurenaltern.

Spaltspuren (fission tracks) stellen Zonen intensiver Strukturschäden dar, die Kernfragmente bei der Kernspaltung entlang ihres Weges in Mineralien hinterlassen (FLEISCHER et al. 1965c). Diese können durch Ätzverfahren sichtbar gemacht werden. Die Altersbestimmung beruht auf der Auszählung und Vermessung der durch den spontanen Zerfall des ^{238}U verursachten Spaltspuren. Dazu wird zunächst vorausgesetzt, daß keine Spaltspuren seit der Bildung des Minerals verlorengegangen sind. ^{238}U ist das einzige natürlich auftretende radiogene Isotop, dessen Halbwertszeit kurz genug ist, um eine genügend große Anzahl von Spaltspuren über geologische Zeiträume zu bilden. Da es in vielen Mineralen in Spuren vorkommt, sind Spaltspuren in vielen Mineralen, wie z.B. Granat, Vesuvianit (HAACK 1977), Hellglimmer, Zirkon und Apatit zu beobachten.

Die Spaltspuren werden auf der polierten und danach angeätzten Mineraloberfläche der Apatite pro Einheitsfläche ausgezählt und so die Spaltspurendichte bestimmt (WAGNER 1969, NAESER 1979, NAESER et al. 1989). Es werden nur Körner gezählt, die mit ihrer Basis parallel zur kristallographischen c-Achse orientiert sind. Die Anzahl der spontanen Spaltspuren pro Flächeneinheit wird von drei Faktoren maßgeblich bestimmt:

- 1) von dem Zeitraum über den Spaltspuren akkumuliert wurden,
- 2) von dem Urangehalt des Apatits, und
- 3) von der Spaltspurenlänge (GREEN et al. 1989).

Zur Bestimmung des Gesamturangehaltes im Apatit werden die Proben in einem Reaktor bestrahlt, um das ^{235}U anzuregen. Bei dessen Zerfall werden neue Spaltspuren induziert. Aus dem konstanten

Verhältnis des ^{238}U zu ^{235}U , das normalerweise in der Natur beobachtet wird (FAURE 1977), kann dann der Urananteil des Minerals bestimmt werden. Ganz entscheidend ist in diesem Zusammenhang auch die Bestimmung des Neutronenflusses (Neutronen/cm²) während der Bestrahlung der Proben, da dieser Parameter in die Gleichung zur Altersbestimmung eingeht (NAESER 1979).

Zur Bestimmung der induzierten Spaltspuren wird die sogenannte "External Detector Method" verwendet (GLEADOW 1981), bei der ein externer Detektor (U-freier Muskowit) auf die Probe aufgesetzt wird. Nach Bestrahlung der Probe können die durch den Zerfall des U^{235} entstandenen Spaltspuren im Detektor ausgezählt werden. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung der Spaltspurendichten in einzelnen Körnern, während bei der früher häufig verwendeten Populationsmethode alle Spaltspuren über die Gesamtanzahl der Körner aufsummiert wurden und anschließend die Gesamtsumme der Spaltspuren durch die Gesamtfläche dividiert eine Gesamtspaltspurendichte ergab. Die Populationsmethode basiert demzufolge auf der Annahme, daß alle Körner das gleiche Ausheilverhalten zeigen, was nicht zutrifft (GREEN 1988).

Unter Berücksichtigung der spontanen Spaltspurendichte (RHOs), der induzierten Spaltspurendichte (RHOi), des Neutronenflusses (Φ), der Zerfallskonstanten und Isotopenverhältnisse von ^{238}U und ^{235}U kann das Apatitspaltspurenalter berechnet werden.

- Ausheilverhalten

Aufgrund der unterschiedlichen Kristallstruktur der einzelnen Minerale werden die Spaltspuren in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich erhalten. Bei erhöhten Temperaturen heilen die Kristalldefekte wieder aus (sog. "annealing"), und die ermittelten Alter geben nicht mehr das Bildungsalter eines Minerals an.

Die Erhaltung oder das Ausheilen der Spaltspuren wird maßgeblich von der Temperatur bestimmt. Andere Mechanismen wie Druck, Deformation und der Einfluß von Fluiden spielen nur eine unbedeutende Rolle (NAESER 1979). Nach NAESER et al. (1989) ist, in Abhängigkeit von der Aufheizrate, die Temperatur für die völlige Auslöschung ("total annealing") der Spaltspuren bei ca. 105 (niedrige Aufheizrate) bis 150°C (hohe Aufheizrate) anzusetzen. GREEN et al. (1989) geben eine maximale Temperatur für die Erhaltung der Spaltspuren von 125°C an, wobei eine Reduzierung dieser Temperatur bei langsamen Heizraten um bis zu 15°C zu erwarten ist. Ferner hat GREEN (1988) anhand experimenteller Untersuchungen gezeigt, daß es unter geologischen Bedingungen keine Zone der völligen Erhaltung gibt. Das Ausheilen beginnt demnach bereits bei niedrigen Temperaturen und setzt sich bei steigenden Temperaturen in beschleunigtem Maße (DUDDY et al. 1988) bis zum völligen Ausheilen fort. Die natürlichen (spontanen) Spaltspuren erscheinen aus diesem Grund auch immer kürzer (ca. 14,5 µm) als die induzierten Spaltspuren, die eine initiale Länge von ca. 16 µm aufweisen. Der Ausheilvorgang führt zudem zu einer Reduzierung der Anzahl der Spaltspuren (Spaltspurendichte), was wiederum zu jüngeren Apatitspaltspurenaltern führt. Aus diesem Grund muß ein Apatitspaltspurenalter immer als Maß für den Zeitraum, über den Spaltspuren akkumuliert und durch Ausheilprozesse in der Zeit wieder verkürzt werden, verstanden werden.

Da die Längenverteilung eine Funktion der thermischen Geschichte ist, muß auch das Apatitspaltspurenalter als integrierendes Maß für diese thermische Geschichte interpretiert werden. Im

T (°C)	Spalt- Spuren- alter	Variation der Spalt- Spurenalter- mit der Teufe	Einzelkorn- alters- verteilung	mittlere Spaltspuren- länge	Spaltspuren- längen- verteilung
30	kleine oder keine Differenz zum Ablage- rungs- alter	gering	schmal, unimodal, Maximum um Ablagerungs- alter	14,5 µm	schmal, symmetrisch, unimodal, Mittelwert abnehmend mit zunehmender Temperatur S.A. zwischen 0,8 - 1,5 µm
40					
50					
60					
70	jünger als Ablage- rungs- alter rasch ab- nehmend mit zu- nehmender Temperatur	rasch	wie oben, Maximum um reduziertes Alter	13 - 11,5 µm	wie oben, aber zunehmend breit
80			von 0 bis Ablagerungs- alter		S.A. zwischen 1 - 3 µm
90		abnehmend	um 0 wenige Körner intermediäre Alter	11,5 - 8 µm	
100					wenige Spaltspuren
110					
120		keine Spaltspuren			
130	0		0	alle 0	keine Spaltspuren

Tab.6: Temperatursensitive Apatitsspaltspurenparameter für Proben aus dem Otway Basin (Australien), die rezent ihre maximalen Temperaturen erreicht haben. Die Spaltspurenlängenangaben beziehen sich auf die "Confined tracks".

"korrigierten Apatispaltpurealter" wird der Verlust von Spaltspuren und damit die Reduzierung des Alters berücksichtigt (GREEN 1988).

Das Ausheilverhalten im Apatit wird zudem maßgeblich vom Chlor/Fluor-Verhältnis bestimmt (GLEADOW & DUDDY 1981, GREEN et al. 1986, GREEN et al. 1989b). Dabei heilen fluorreiche Apatite schneller aus als chlorreiche. Dieses Verhalten kann, bei Vorkommen von verschiedenen Apatitpopulationen in ein und derselben Probe, Probleme bei der Interpretation der Daten hinsichtlich der Temperaturbestimmung verursachen. Aus den oben genannten Gründen ist daher die Bestimmung der Spaltspurenlänge der sogenannten "confined tracks" von außerordentlicher Bedeutung für die Bewertung der Temperaturentwicklung.

Als "confined tracks" werden Spaltspuren bezeichnet, die nicht an der polierten Oberfläche des Korns austreten, deren gesamte Länge aber durch kleine Risse oder über andere Spaltspuren angeätzt wurde. Nur horizontale "confined tracks" werden auf Prismenflächen der Körner gemessen.

Generell kann die Verteilung der Spaltspurenängen als guter Temperaturindikator im Intervall zwischen 70 und 125°C verwendet werden, da die Spaltspuren in diesem Intervall besonders sensitiv auf Temperaturzunahme reagieren. Zunehmende Temperaturen können an der Reduzierung der mittleren Spaltspurenängen erkannt werden. Zudem kann das Verhältnis aus den initialen Längen (l_0) und den reduzierten Spaltspurenängen (l), als Maß für die Verkürzung und damit als Maß für erhöhte Temperaturen gewertet werden. Hieraus ergeben sich wertvolle Hinweise für die Temperaturgeschichte. In Tab. 6 sind die Veränderungen die sich bei steigenden Temperaturen in den AFTA-Daten erkennen lassen, dargestellt (GREEN et al. 1989). Diese Beobachtungen gelten allerdings nur für Proben, die rasch abgekühlt sind und heute ihre maximalen Temperaturen erreichen.

7.3.1 Probenauswahl für AFTA - Vorkommen von Apatiten

- Probenauswahl

Eine entscheidende Voraussetzung für die Bohrungs- bzw. Probenauswahl ist die heutige Bohrlochtemperatur, die 120°C nicht überschreiten sollte. Für eine eingehende Bewertung der Temperaturgeschichte der Sedimente in einer Bohrung sollten zudem möglichst mindestens 6 Proben über das gesamte Teufenprofil einer Bohrung ausgewählt werden (BRAY, pers. Mitt 1990).

In den Bohrungen A,B und N lag kein geeignetes Probenmaterial vor, da nur sehr tief versenkte Proben, die rezent Temperaturen über 100°C ausgesetzt sind, entnommen werden konnten oder aber aufgrund der Lithologie (Karbonate) keine Apatite zu erwarten waren.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher nur das Probenmaterial der Bohrung F auf den Gehalt an Apatiten untersucht. Zu diesem Zweck wurden Dünnschliff- und Kathodenlumineszenz-Untersuchungen in Sandsteinen aus dem Oberkarbon der Bohrung F durchgeführt. Da im Prinzip schon wenige Apatitkörner für AFTA ausreichen, sind grundsätzlich in allen betrachteten Kernproben genügend Apatite vorhanden.

Aus dem oberkarbonischen Intervall wurden vier Kernproben bei 2300, 2500, 2760 und 3230 m für AFTA ausgewählt. Aus dem Buntsandstein (Bereich Detfurth-Sandstein) wurden Cuttingproben aus

Teufen von 1290 bis 1315 m zu einer Probe zusammengefaßt, um genügend Probenmaterial für AFTA zur Verfügung zu haben. Zusätzlich wurde noch eine Kernprobe aus dem Bentheimer Sandstein (Mittelvalendis) einer direkt benachbarten Bohrung analysiert.

- Menge an separierten Apatiten

Nach der Schwermineralabtrennung waren genügend Apatite in allen Oberkarbon- und der Buntsandsteinprobe vorhanden. Die Form der Körner ist in den Oberkarbonproben überwiegend idiomorph. Die Apatite sind durch einen grünlich-gelb lumineszierenden, gerundeten Kern und einen hellrosa lumineszierenden Anwachssaum charakterisiert. Da dieser Saum durch Anätzverfahren sichtbar gemacht werden kann, ist keine Beeinflussung der Spaltspurenlängenverteilungen zu erwarten, falls sich Anwachssaum und Detritus im Chlor/Fluor-Verhältnis unterscheiden. Die Buntsandsteinprobe weist gerundete Apatitkörner auf. Aus der Probe aus dem Bentheimer Sandstein konnten nur zwei Apatitkörner separiert werden, die ebenfalls idiomorph sind.

7.3.2 Temperaturbestimmung anhand der AFTA-Daten der Bohrung F

Die Apatitspaltspurenalter und Längenverteilungen sind in Abb. 65 und Abb. 67 dargestellt. Zusätzlich sind dort die mittleren Spaltspurenlängen und die zentralen Alter mit der Standardabweichung (σ) angegeben. Aus den Daten können sowohl erhöhte Temperaturen in der geologischen Geschichte als auch gegenüber den korrigierten Bohrlochtemperaturen niedrigere rezente Temperaturen abgeleitet werden.

- Hinweis auf niedrigere heutige Temperaturen

Die heutigen Bohrlochtemperaturen der Bohrung F nehmen von ca. 15°C im Bereich der Probe GC331-1 auf ca. 120°C in der Probe GC331-6 zu (Tab. 7). Demzufolge wäre zu erwarten, daß in der am tiefsten versenkten Probe keine Spaltspuren mehr zu beobachten sind. Aus der Spaltspurenlängenverteilung für diese Probe (Abb. 65) geht aber hervor, daß noch eine Reihe von Spaltspuren von mehr als 10 µm Länge vorhanden sind, was auf rezente Temperaturen unter 120°C schließen läßt. Unter der Annahme, daß die Zusammensetzung der Apatite der des Durango Apatits (GREEN et al. 1986) entspricht, können mit angenommenen Temperaturgeschichten die Längenverteilungen modelliert werden (GREEN et al. 1989 b). Diese Methode wurde prinzipiell an Apatiten mit ähnlicher Zusammensetzung aus dem Otway Becken (Australien) geeicht (Tab. 6). Wird entsprechend dieser Methode verfahren, dann ergibt sich für die tiefste Probe eine heutige Temperatur von 104 ± 5 °C, die 10 bis 15°C niedriger als die gemessenen Bohrlochtemperatur liegt. Für die Proben GC331-2 bis GC331-5 liegen die so ermittelten Temperaturen zwischen ≤ 50 bis 90 ± 5 °C (Tab. 7). Diese Angaben gelten natürlich nur dann, wenn das Ausheizverhalten der in dieser Arbeit beobachteten Apatite ähnlich dem der zur Kalibration des Modells verwendeten Apatite ist (GREEN et al. 1989b). Die Gleichungen für die Modellierung sind bisher nicht publiziert (DUDDY & COYLE 1991).

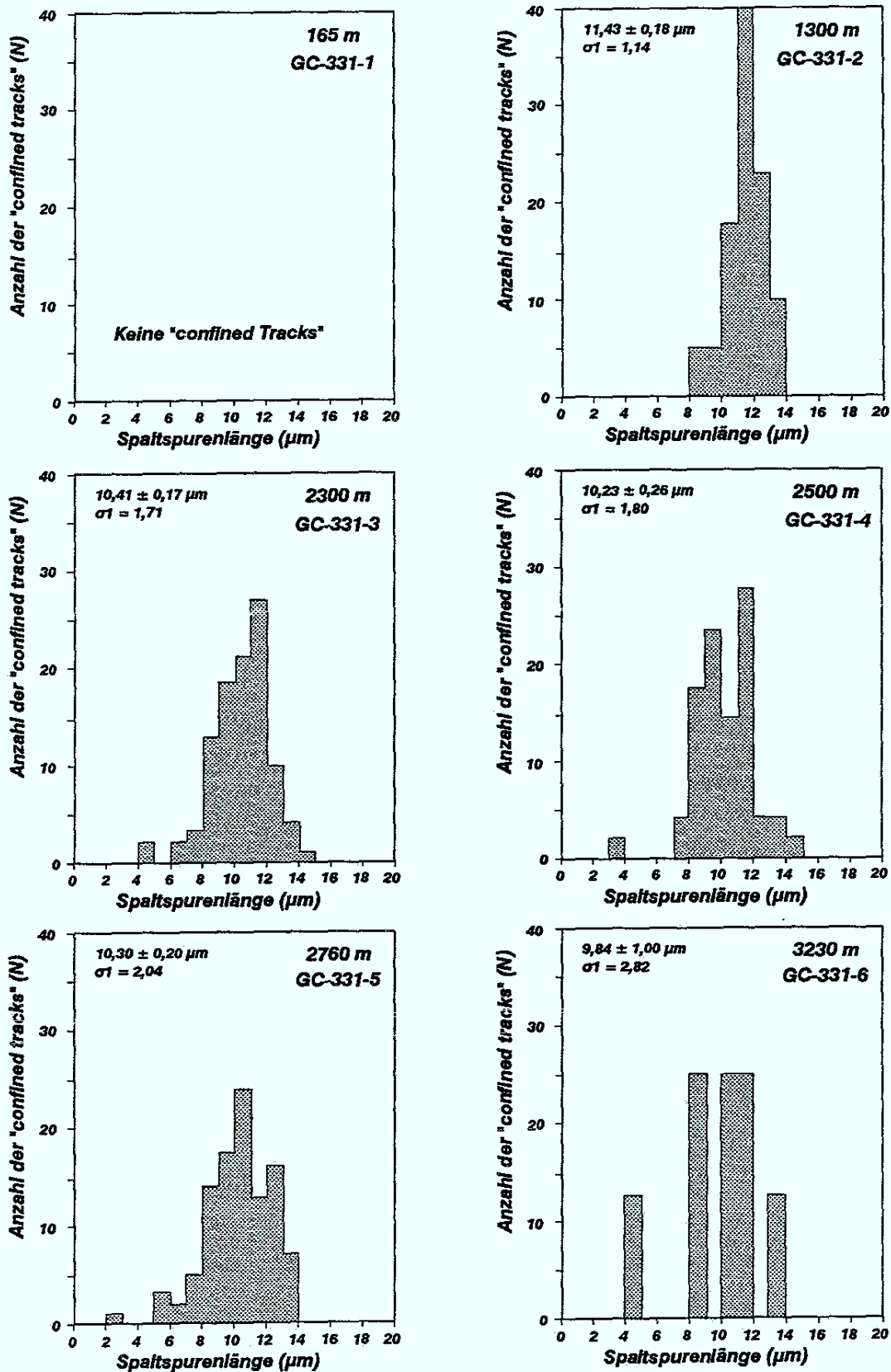


Abb.65: Spaltspurenlängenverteilungen in Apatitkörnern der ausgewählten Sandsteinproben der Bohrung F. Angegeben sind die mittleren Spaltspurenlängen und die Standardabweichung σ_1 . Die Anzahl der "Confined tracks" ist auf 100 normiert.

Andererseits könnten thermische Ereignisse, die nicht älter als ca. 500000 Jahre sind, zur Erhöhung der rezenten Temperaturen beigetragen haben, die aber aufgrund der Kinetik in den Spaltspurenlängenverteilungen nicht erkannt werden (DUDDY, mündl. Mitt. 1992).

Probennr.	Teufe (m)	BHTcorr	PT-AFTA
GC331-1	165	15	15
GC331-2	1300	60	50
GC331-3	2300	87	75
GC331-4	2500	98	85
GC331-5	2760	110	90
GC331-6	3230	120	105

Tab.7: Vergleich der BHT-Daten und der anhand der AFTA-Daten ermittelten rezenten Bohrlochtemperaturen (PT-AFTA) in °C.

Zur Veranschaulichung der Unterschiede wird ein linearer thermischer Gradient berechnet, der für die korrigierten BHT-Daten (BHTcorr.) ca. 34°C/km beträgt, während die PT-AFTA (present temperatures AFTA) einen Gradienten von ca. 29°C/km indizieren. Interessanterweise entsprechen die AFTA-Temperaturen in etwa den *unkorrigierten* Bohrlochtemperaturen.

Die Problematik der exakten Bestimmung der Bohrlochtemperaturen wird eingehend von HERMANRUD et al. (1990) diskutiert.

- Hinweise auf erhöhte Paläotemperaturen.

Aus den Apatitspaltspurenaltern und Längenverteilungen sowie aus den Altersverteilungen der Einzelkörner können erhöhte Temperaturen zu irgendeinem Zeitpunkt der geologischen Geschichte abgeleitet werden. Die Apatitspaltspurenalter sind in Abb. 66 in Abhängigkeit von der Teufe dargestellt. In Abb.67 sind die Verteilungen der Einzelkornalter dargestellt. Das Einzelkorn in der Probe GC331-1 zeigt ein Alter von ca. $161,4 \pm 42,4$ Ma. Die Daten beruhen nur auf der Auszählung eines Kornes, das älter als das stratigraphische Alter ist (ca. 140 Ma). Dennoch indiziert dieses Alter, daß diese Probe möglicherweise nie höhere Temperaturen als 70 bis 80°C erfahren hat.

Die anderen Proben zeigen mit der Teufe abnehmende Alter von $89,3 \pm 8,5$ Ma auf $11,8 \pm 5,3$ Ma (Abb.67). Die Alter beziehen sich auf sogenannte Zentralalter ("central ages"), die in Proben angegeben werden, in denen eine breite Verteilung der Apatitspaltspurenalter vorliegt (GALBRAITH 1981).

In den Proben sind demzufolge alle Apatitspaltspurenalter beträchtlich jünger als die stratigraphischen Alter (Abb 67). Die Alter sind zudem beträchtlich jünger, als es für die heutigen Bohrlochtemperaturen (PT-AFTA) zu erwarten gewesen wäre. Direkte Hinweise auf die Maximaltemperatur

liefert jedoch nur die Probe GC331-2, die aus einer Teufe von 1300 m stammt, in der die heutige Bohrlochtemperatur bei ca. 50°C liegt. Würde diese Temperatur der maximal erreichten Temperatur entsprechen, wären kaum jüngere Spaltspurenalter als die stratigraphischen Alter zu erwarten. Aus der Verteilung der Einzelalter geht jedoch hervor, daß nur ein Korn älter als das stratigraphische Alter ist, während die anderen Körner deutlich jüngere Alter unter 200 Ma zeigen, wobei ein Maximum zwischen 100 bis 50 Ma auftritt (Abb. 67). Aus dieser Verteilung kann

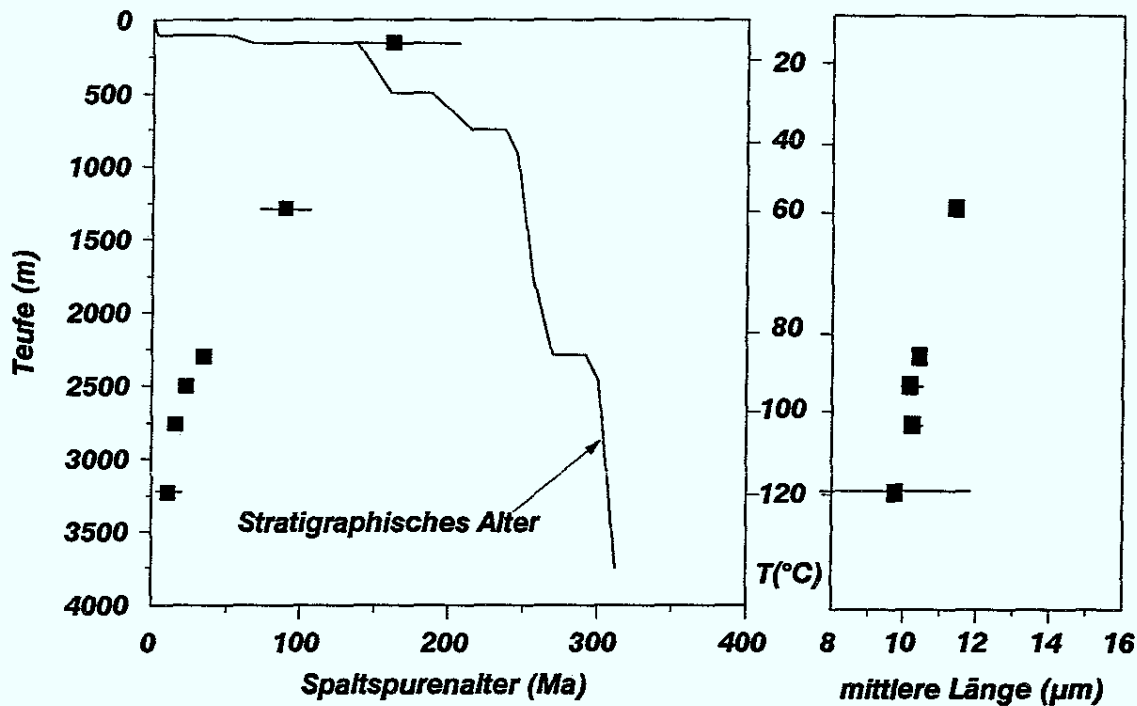


Abb. 66: Vergleich der stratigraphischen Alter mit den Apatitspaltspurenaltern und mittleren Spaltspurenlängen in Proben der Bohrung F. Die Temperaturen entsprechen den BHT-Daten.

geschlossen werden, daß nicht alle Spaltspuren völlig ausgeheilt sind und somit maximal ca. 120°C erreicht wurden. In den vier tiefer versenkten Proben sind keine Einzelalter unter ca. 70 Ma anzutreffen (Abb. 67). Diese Proben dürften demnach alle über 120°C hinaus aufgeheizt worden sein.

Ferner geht aus Abb. 66 hervor, daß die Spaltspurenalter zunächst bis zur Probe GC331-2 stärker abnehmen und in den vier tiefer versenkten Proben die Abnahme der Alter insgesamt langsamer mit zunehmender Teufe verläuft. Dieses Muster ist charakteristisch für eine Sequenz, die in der Vergangenheit höhere Temperaturen erfahren hat und anschließend abgekühlt wurde. Innerhalb des Intervalls zwischen den Proben GC331-2 (1300 m) und GC331-3 (2300 m) ist der Übergang von der Zone der teilweisen Auslöschung der vor der Abkühlung gebildeten Spaltspuren zur Zone der völligen Auslöschung der Spaltspuren zu erwarten. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Spaltspuren der vier tieferen Proben völlig ausgelöscht waren, bevor eine Abkühlphase begann. Zusätzlich kann aus der Längenverteilung der Spaltspuren ("confined tracks") auf höhere Temperaturen in der geologischen Vergangenheit geschlossen werden. In Abb. 65 sind die Längenverteilungen der einzelnen Proben dargestellt. Alle Proben zeigen variable und relativ breite

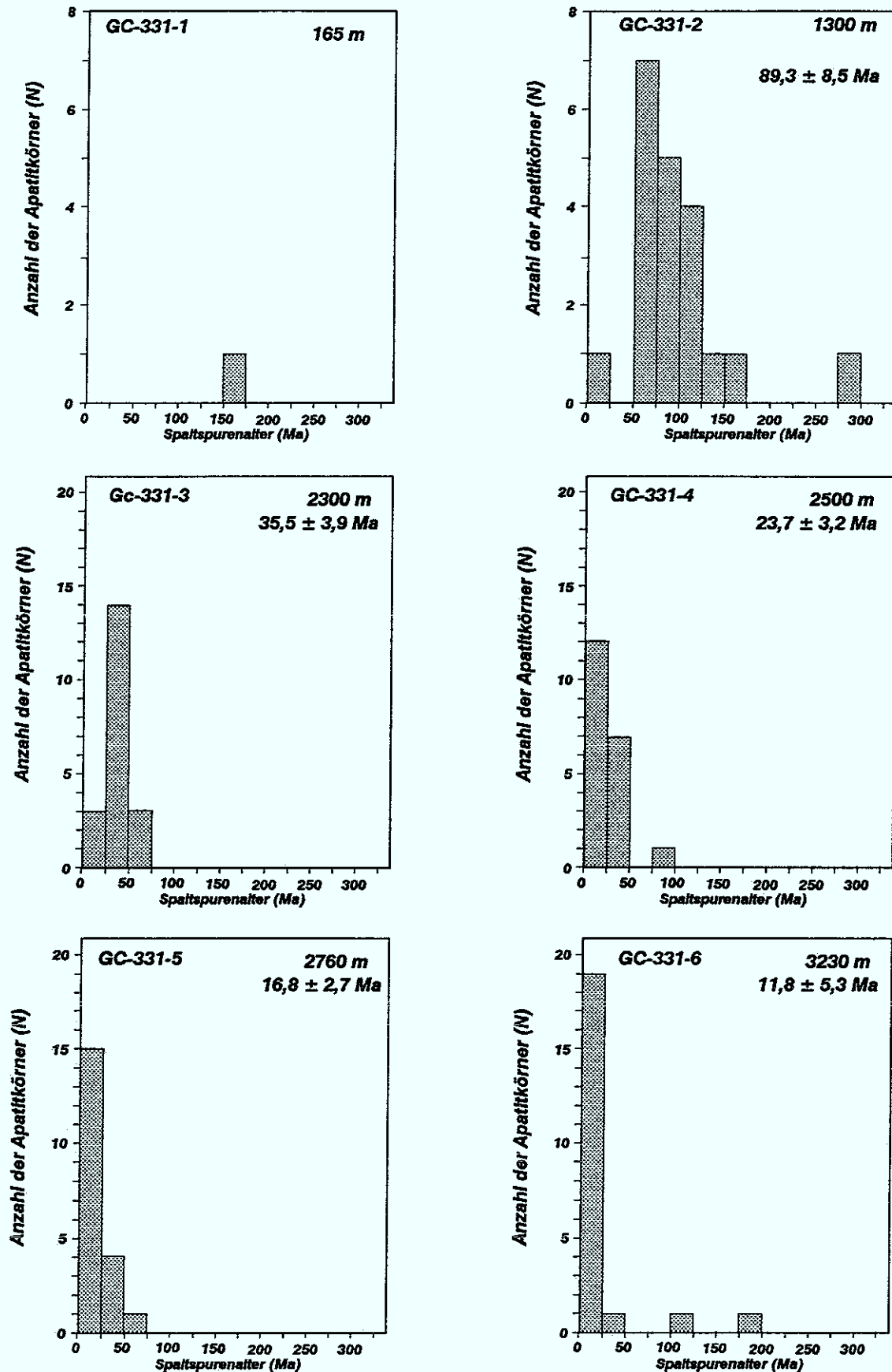


Abb.67: Verteilung der Einzelkornalter in den ausgewählten Proben der Bohrung F. Zusätzlich sind die zentralen Alter angegeben. Diskussion siehe Text.

Verteilungen. Signifikant ist jedoch, daß eine Reihe von Spaltspuren zu beobachten sind, deren Länge kürzer ist, als es nach den heutigen, revidierten Bohrlochtemperaturen zu erwarten wäre. Da ererbte Spaltspuren, aufgrund der Spaltspurenalter, die jünger als die stratigraphischen Alter sind, ausgeschlossen werden können, müssen die Längenverteilungen ebenfalls als Resultat erhöhter Paläotemperaturen gewertet werden.

Aus diesen Überlegungen kann geschlossen werden, daß die Maximaltemperaturen in der Probe GC331-2 ca. 110 bis 120°C betragen haben, während alle tiefer versenkten Proben höheren Temperaturen als 120°C in der Vergangenheit ausgesetzt waren. Bei erhöhten Aufheizraten könnten diese Temperaturen noch etwas höher gewesen sein (bis max. 130°C).

Aus dem Vergleich der heutigen Bohrlochtemperatur von ca. 50°C für die Probe GC331-2 und der Maximaltemperatur von ca. 110 bis 120°C (130°C), ergibt sich eine minimale Abkühlung von ca. 60 bis 70°C.

- Hinweis auf den zeitlichen Verlauf der Abkühlphase

Über die Dauer und den Zeitpunkt der Abkühlphase geben nur die Daten der Proben GC331-2 und GC331-3 Auskunft. Aber auch mit den Daten dieser Proben ist eine zeitliche Eingrenzung des Beginns der Abkühlphase ungenau.

Das Maximum der Einzelalter der Probe GC331-2 liegt im Bereich zwischen 50 bis 100 Ma (Abb. 67). In diesen Körnern waren alle Apatitspaltspuren ausgeheilt, wenn man annimmt, daß sie einen höheren Fluorgehalt aufweisen. Das älteste Korn muß als chlorreich angesehen werden, da es noch älter als das stratigraphische Alter ist und die Spaltspuren nicht ausgeheilt sind.

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, daß mindestens vor 100 bis 50 Ma vor heute bereits wieder Spaltspuren in dieser Probe akkumuliert wurden. Die Maximaltemperaturen wurden demnach in diesem Zeitintervall wieder überschritten.

Da die Temperaturen nochmals ca. 80°C (siehe unten) in dieser Probe erreicht haben, könnte dies auch zu einer leichten Reduzierung der Alter in der Probe GC331-2 geführt haben. Eine genauere zeitliche Einordnung der Abkühlphase erscheint hier nicht möglich. Das zentrale Alter dieser Probe beruht auf einer sehr breiten Verteilung der Einzelkornalter und datiert kein Ereignis, so daß eine Angabe eines Alters hier ohne geologische Bedeutung ist.

Eine weitere Eingrenzung der Abkühlphase ist anhand der Probe GC 331-3 möglich. Die Spaltspuren in der Probe GC331-3 waren vor Beginn der Abkühlphase völlig ausgeheilt (s.o). Das korrigierte Spaltspurenalter (GREEN 1988), bei dem der Verlust von Spaltspuren während des Ausheilens in Annäherung rechnerisch eliminiert werden kann, liegt für diese Probe bei 55 Ma. Einzelne Alter erreichen einen Maximalwert von 71 Ma (Abb. 67). Diese Körner sind möglicherweise chlorreich. Das bedeutet, daß diese Probe zumindest seit 55 Ma wieder Spaltspuren akkumuliert hat und damit unter 120°C abgekühlt wurde, wahrscheinlich aber schon früher aufgrund des Alters von 71 Ma in den chlorreichen Apatiten, deren Spaltspuren in jedem Fall in dieser Probe auch völlig ausgelöscht waren. Insofern läßt sich die Abkühlphase etwa auf einen Zeitraum zwischen 70 und 100 Ma einengen. Dieses Zeitintervall stimmt recht gut mit dem Zeitpunkt des Hebungseignisses im Niedersächsischen Becken zwischen ca. 90 und 80 Mybp überein (BINOT et al. 1990).

- Hinweise auf eine Aufheizung im Eozän.

Die korrigierten Alter der Proben GC 331-5 bis GC331-6 liegen bei 27 bzw. 33 Ma. Demzufolge sind erst seit dieser Zeit Spaltspuren in diesen Proben akkumuliert worden. Vorher müssen alle Spaltspuren ausgelöscht gewesen sein, was bedeutet, daß die Temperaturen über 120°C gelegen haben dürften. In der Verteilung der Spaltspuren in der Probe GC331-4 ist eine leicht Bimodalität zu erkennen (Abb. 65). Das bedeutet, daß die Spaltspurenpopulation, die nach der völligen Auslöschung vor mindestens 70 Ma gebildet wurde, erneut höheren Temperaturen ausgesetzt war. Die Spaltspurenlängen unterhalb von 10µm in dieser Probe und ein Verhältnis von I_0/I von ca. 0,65 deutet auf ein weit fortgeschrittenes Ausheilen dieser Probe hin, was auf Temperaturen von ca. 110°C schließen läßt. Das korrigierte Alter von 43 Ma für diese Probe zeigt demnach an, daß diese Temperaturen wahrscheinlich vor dieser Zeit erreicht wurden. Die Spaltspuren mit den größeren Längen repräsentieren die nach der zweiten Abkühlung gebildeten Spaltspuren. Die Verkürzung auch dieser Spaltspuren ist durch die heute erhöhten Temperaturen bedingt.

Die Längenverteilung der Probe GC331-2 deutet ebenfalls auf ein erneutes Aufheizen nach dem Erreichen der Maximaltemperaturen hin, da die mittlere Spaltspurenlänge auf 11,43 µm reduziert ist. Aufgrund der heute sehr niedrigen Temperaturen kann dieses Ausheilen nicht auf die rezent erreichten Temperaturen zurückgeführt werden. Die geringere Standardabweichung von $\pm 1,14$ und das I_0/I von ca. 0,8 deutet auf Temperaturen im Bereich zwischen 80 und 90°C hin. (s. Tab. 6). Diese erhöhten Temperaturen wurden möglicherweise irgendwann zwischen 55 Ma (Beginn der Eozänsedimentation) und 43 Ma (korrigiertes Alter GC331-4) erreicht und lagen damit ca. 30°C höher als die heutigen Bohrlochtemperaturen.

- Zusammenfassung der AFTA-Resultate

Aus den AFTA-Daten können zusammenfassend folgende Resultate abgeleitet werden:

- a) Die heutigen gemessenen und korrigierten Bohrlochtemperaturen erscheinen um durchschnittlich 10 bis 15°C höher als die anhand von AFTA ermittelten Daten.
- b) Die Abkühlung nach Erreichen der Maximaltemperaturen erfolgte im Zeitraum vor ca. 100 und 70 Ma.
- c) Die Maximaltemperaturen waren für die Probe GC331-2 (rezent 1300 m) mindestens 60 bis 70°C höher als heute.
- d) Im späten Eozän ist mit einem erneutem Anstieg der Temperaturen um ca. 30°C zu rechnen. Die Abkühlung setzte vor ca. 50 bis 30 Ma ein.

7.4 Bestimmung des Kristallinitätsgrades von Illiten.

Der Ausdruck Illit bezeichnet nicht ein Einzelmineral, sondern wird für die 10Å-Komponente der Tonfraktion verwendet, die eine glimmerähnliche, hydratisierte Struktur aufweist. (DUNOYER DE SEGONZAC 1970, BROWN & BRINDLEY 1980, MOORE & REYNOLDS 1989). Dabei ist die Entstehung des Illits aus der prograden Umwandlung von Smectiten mit geringeren Anteilen an Illit (mixed layer- Minerale) zu reinen Illiten unter der Abgabe von Wasser und dem Einbau von Kalium bei ansteigenden Temperaturen möglich (HOFFMANN & HOWER 1979, BRINDLEY & BROWN 1980, MOORE & REYNOLDS 1989). Unter bestimmten Bedingungen kann Illit in Gesteinen auch authigen während der Diagenese entstehen. Dazu ist eine verminderter Durchfluß von sauren Porenwässern und ein entsprechendes Kalium- und Aluminiumangebot erforderlich (HUANG et al. 1986).

Die zunehmende "Verdrängung" von Wasser, die Fixierung des Kaliumions und die Umordnung der Struktur (Substitution Al $\rightarrow$ Si) während der Diagenese ist im Röntgendiffraktogramm in der zunehmenden Schärfe des 001-Reflexes des Illits dokumentiert. Der daraus abgeleitete Index, die sog. Illitkristallinität, ist demzufolge ein Spiegel dieser temperaturabhängigen chemischen Veränderungen.

Die Illitkristallinität gilt, ähnlich wie die Vitritreflexion, als ein relatives Maß zur Abschätzung des Diagenesegrades in Sedimentgesteinen. Zur Bestimmung der Illitkristallinität wird die Halbwertbreite (Breite des Peaks auf halber Höhe - Hb) des d(001)-Peaks (10-Å) bestimmt und in mm angegeben (KÜBLER 1967a). Um Abhängigkeiten von Gerätekonstanten zu vermeiden, wird die Halbwertbreite des Illits ins Verhältnis zur Halbwertsbreite des 4,26 Å-Quarzreflexes eines gut auskristallisierten Quarzes gesetzt und dann mit dem Faktor 100 multipliziert (WEBER, 1972, TEICHMÜLLER et al 1979). Um vergleichbare Werte zu erhalten, müßte im Prinzip für alle Berechnungen der gleiche Standard verwendet werden.

$$\text{Illitkristallinität (IK)} = \frac{\text{Hb 10 Å-Illitpeak (mm)}}{\text{Hb 4,26 Å-Quarzpeak (mm)}} \cdot 100$$

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Messungen der Illitkristallinität an der Tonmineralfraktion <2µm durchgeführt, um korngößenabhängige Variationen der Einzelwerte auszuschließen (TEICHMÜLLER et al. 1979, BRAUCKMANN 1984). Zudem wurden "dünne" Präparate analog zu der von WEBER (1972) vorgeschlagenen Methode hergestellt. Die Werte können nicht mit den von TEICHMÜLLER et al. (1979) an sog. dicken Präparaten ermittelten Daten, verglichen werden.

Die Veränderung der Illitpolytypie als Maß der zunehmenden thermischen Belastung (1-MD $\rightarrow$ 2 Md) eines Sediments (DUNOYER DE SEGONZAC 1970) wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

Die Einzelwerte der Illitkristallinität für 25 Proben sind in Tab. C10 aufgelistet.

7.4.1 IK-Daten der Bohrungen

- Bohrung A

Für eine Sandstein- und drei Tonsteinproben wurden IK-Werte bestimmt. Die Werte schwanken zwischen 320 und 402. Ein signifikanter Unterschied zwischen der Sandsteinprobe und den Tonsteinproben ist nicht ersichtlich. Die Streuung der Werte von ± 42 um einen Mittelwert von 359 für den gleichen Teufenbereich (4099 bis 4122 m) entspricht den in der Literatur beschriebenen Variationen für IK-Werte in verschiedenen Untersuchungsgebieten. BRAUCKMANN (1984) gibt z.B. für IK-Werte unter 200 einen Fehler von ± 10 und oberhalb von 400 einen Fehler von ± 50 an.

- Bohrung B

In der Bohrung B wurden für zwei Sandsteinproben und drei Tonsteinproben die IK-Werte ermittelt. Die Einzelwerte schwanken zwischen 260 und 364. Auffällig ist, daß die Sandsteinprobe E 27544 eine deutlich verbesserte Illitkristallinität gegenüber den anderen Proben aufweist. Betrachtet man die Anteile der einzelnen Tonminerale, die nach der Methode von BISCAYE (1965) bestimmt wurden, dann wird deutlich, daß gerade diese Probe den niedrigsten Anteil an Illit zeigt, wie aus Tab. C 10 hervorgeht. Anhand petrographischer Untersuchungen können in den Sandsteinen große detritische Hellglimmer nachgewiesen werden. Aufgrund des geringen Illitgehaltes in dieser Probe könnte in diesem Fall ein relativ erhöhter Hellglimmeranteil eine verbesserte Kristallinität vortäuschen. Diese Probe wird nicht weiter berücksichtigt.

Für die restlichen Proben kann ein Mittelwert für die IK von $351 \pm 17,7$ im Teufenintervall zwischen 3511 bis 3580 m und ein Mittelwert von $335,5 \pm 14,8$ im Teufenintervall von 3786 bis 3794 m bestimmt werden. Über ein Intervall von 200 m ist kein signifikanter Anstieg festzustellen.

- Bohrung F

In der Bohrung F wurden insgesamt acht Sandstein- und 7 Tonsteinproben über ein Teufenintervall von ca. 1075 m analysiert.

Die IK-Werte schwanken zwischen 237 und 349. Eine eindeutige Abnahme der IK ist innerhalb des Teufenintervalls nicht zu beobachten, obwohl mit einer deutlichen Temperaturzunahme von mindestens 30°C zu rechnen ist. Systematische Variationen zwischen den einzelnen Lithologien sind vor allem im tieferen Teufenintervall offensichtlich. Zwischen 3215 und 3379 m zeigen die Sandsteine (237 bis 249) durchweg eine bessere Kristallinität als die Tonsteine (287 bis 320). Bedeutende Unterschiede in der Tonmineralzusammensetzung sind nicht erkennbar. Für diese Unterschiede könnten mehrere Faktoren verantwortlich gemacht werden. Zum einen liegen in den Sandsteinen die detritischen Hellglimmeranteile (gute Kristallinitäten), nach Modalanalysen bei bis zu 2%. Ein Eintrag dieser relativ großen Glimmer in die Tonmineralfraktion ist trotz äußerst schonender Aufbereitung der Proben nicht auszuschließen.

Möglich wäre aber auch, daß das Kaliumangebot in den Sandsteinen von Bedeutung ist, daß durch die diagenetische Alteration der Feldspäte erhöht sein könnte. In Beispielen von der amerikanischen

Golfküste konnte z.B. gezeigt werden, daß die Umwandlung von Smektit zu Illit aufgrund des Mangels von Kalium unterbunden werden kann (LYNCH & REYNOLDS 1984).

Der gleiche Trend ist für Sand- und Tonsteine im Intervall zwischen 2942 und 2083 m zu beobachten. Die Unterschiede sind in diesem Fall aber nicht sehr deutlich ausgeprägt.

In der Sandsteinprobe E 28920 liegen zudem die Pseudomatrixanteile, die ursprünglich überwiegend aus Tonklasten bestanden haben dürften, relativ hoch und erreichen 7%. Diese Tonklasten sind stark illitisiert, so daß ein Eintrag von primär gut kristallinem Material in die Tonmineralfraktion ebenfalls zu einer Vortäuschung besserer Kristallinitäten führt.

Betrachtet man nur die Tonsteinproben, dann ist ebenfalls keine Zunahme der Kristallinität mit der Teufe erkennbar. Die Einzelwerte schwanken mehr oder weniger stark, so daß andere Faktoren einen Einfluß haben, die nicht näher charakterisiert werden können. Der Anteil an Illit liegt in allen Tonsteinproben über 75%. Wahrscheinlich wurde primär bereits überwiegend Illit sedimentiert, so daß auch hier ein Eintrag an gut kristallisierten detritischen Illiten nicht ausgeschlossen kann. Die Resultate stimmen im Prinzip gut mit Ergebnissen von CONZE (1984) überein, der ebenfalls keine teufenabhängige Veränderung der IK für Proben aus dem Ruhrkarbon feststellen konnte.

7.4.2 Vergleich der Vitrinitreflexions- und Illitkristallinitätswerte

Korrelationen zwischen der Vitrinitreflexion und der IK wurden bereits häufig für verschiedene Gebiete aufgestellt (z.B. TEICHMÜLLER et al. 1979, FREY et al. 1980, BRAUCKMANN 1984, REINHARDT 1991). Alle Autoren weisen darauf hin, daß für jede Region in Abhängigkeit von den geologischen und tektonischen Randbedingungen unterschiedliche Korrelationen zwischen den beiden Parametern bestehen. Bei allen Korrelationen wird deutlich, daß ein sehr großer Variationsbereich auftritt, der mitunter eine zuverlässige Aussage zu zunehmender thermischen Überprägung unmöglich macht. Unterschiedliche Präparationsmethoden erschweren die Interpretation.

Die ausgeprägte "Unschärfe" der IK, besonders in Reifebereichen unterhalb von 1,0 bis 1,5 %R₀, läßt diesen Parameter für die Verwendung bei erdölgeologischen Fragestellungen ohnehin unbrauchbar erscheinen. Erst oberhalb dieser Werte ist eine Anwendung sinnvoll.

Für die vorliegenden Proben wurde *versuchsweise* eine Korrelation von BRAUCKMANN (1984) verwendet, die für den Bereich des Bramscher Massivs und für Proben aus Tiefbohrungen im nordwestdeutschen Raum aufgestellt wurde. Diese Korrelation wurde an Gesteinen des oberen Muschelkalks für dünne Präparate erstellt (Abb. 68). Die Werte für die eigenen Proben sind dort mitberücksichtigt.

Für die Proben der Bohrungen A und B korrelieren die gemessenen IK-Werte in etwa mit einem Vitrinitreflexionswert um 1 %R₀, entsprechend dem Trend für die Tiefbohrung in Nordwestdeutschland. Dieser Wert entspricht den gemessenen Werten von ca. 0,9 bis 1,04%R₀ für diese Bohrungen. In der Bohrung F spiegelt sich die deutliche Streuung der IK-Werte wider. Ein ein-

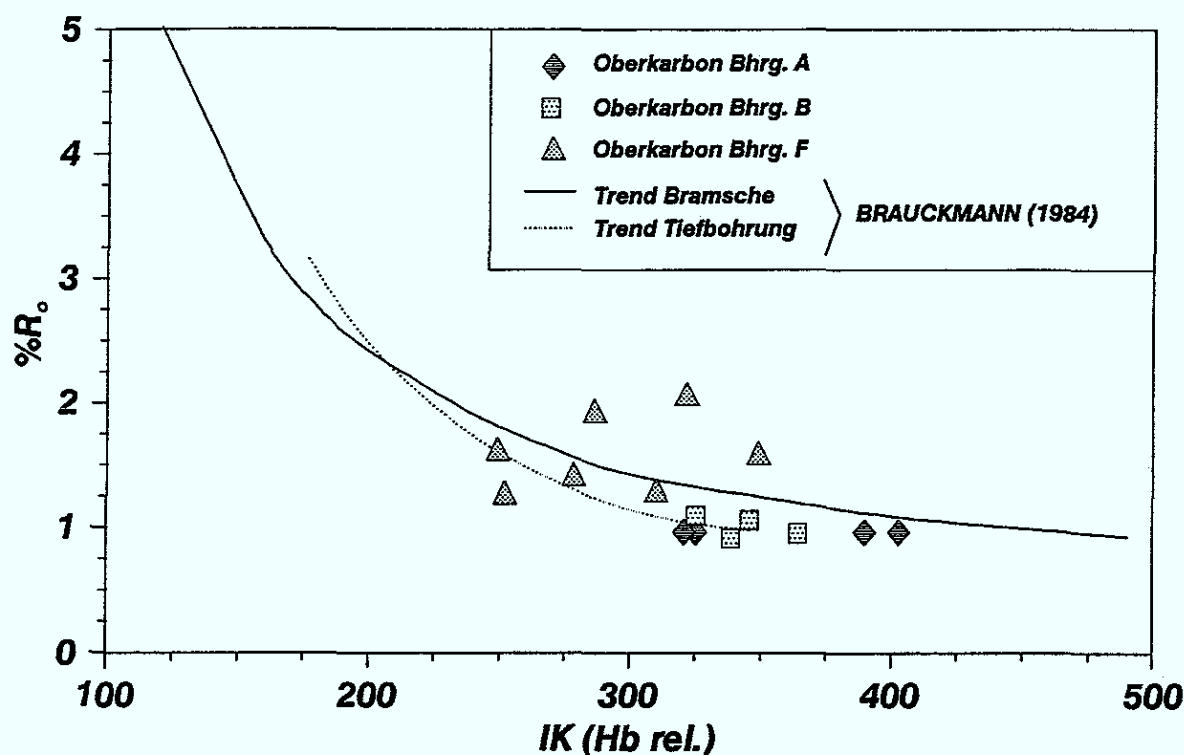


Abb.68: Illitkristallinitätswerte in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion (%Ro). Zum Vergleich wurden die von BRAUCKMANN (1984) ermittelten Trends für Bohrungen aus dem Nordwestdeutschen Becken sowie im Bereich des Bramscher Massivs eingezeichnet.

deutiger Zusammenhang zwischen der Vitrinitreflexion und der IK ist daraus nicht abzuleiten. Insgesamt liegen die Werte im Bereich der von BRAUCKMANN (1984) ermittelten Werte für den Bereich des Bramscher Massivs. Im Vergleich zu den unreiferen Proben aus den Bohrungen A und B ist ein leichter Anstieg der Werte zu erkennen.

Aus den Ergebnissen, die für diese drei Bohrungen ermittelt wurden, deutet sich an, daß die Illitkristallinität von sehr vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst werden kann. Der Temperatureinfluß spielt sicher eine dominierende Rolle. Aber andere Faktoren wie

- 1) Fragen der Präparation und Eichung,
- 2) Fazieseinflüsse,
- 3) das K-Ionenangebot,
- 4) die regionalgeologisch/tektonischen Randbedingungen

müssen bei der Bewertung der IK-Werte berücksichtigt werden. In gewisser Weise ergibt sich eine ähnliche Problematik (Probenaufbereitung, Kontaminationen etc.) wie bei einem großen Teil der organischen Reifeparameter. Die stärkere Streuung der Einzelwerte erschwert jedoch eine präzisere Aussage zur Temperaturgeschichte mittels dieser Methode in den vorliegenden Probensequenzen

ganz erheblich. Aufgrund der geringen Aussagekraft der Daten werden die IK-Werte nicht weiter berücksichtigt.

8.0 Zusammenfassung und Diskussion der Temperaturdaten

Die Ermittlung von Paläotemperaturen erfolgte mittels der Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen in authigenen Mineralphasen, von Apatitspaltspurenparametern und der Bestimmung von Sauerstoffisotopenverhältnissen in Karbonatzementen. Zusätzlich wurden Illitkristallinitätswerte ermittelt, die aber keine direkte Aussage zur Paläotemperaturentwicklung ermöglichen, so daß auf eine Diskussion dieses Parameters verzichtet wird.

8.1 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der einzelnen Bohrungen

8.1.1 Ergebnisse der einzelnen Bohrungen

- Bohrung A

Präzise Paläotemperaturaussagen sind in der Bohrung A nur mit den Daten aus den Flüssigkeitseinschlüssen aus den Rotliegend-Sandsteinen zu erzielen.

In Abb. 69 sind die aus den Flüssigkeitseinschlüssen ermittelten Paläotemperaturen und ein aus den BHT-Daten hergeleiteter hypothetischer geothermischer Gradient dargestellt. Vergleicht man die aus den Flüssigkeitseinschlüssen ermittelten Temperaturen mit den heutigen Bohrlochtemperaturen dann wird ersichtlich, daß die Bohrlochtemperaturen um ca. 20°C niedriger liegen als die maximalen Paläotemperaturen von ca. 140°C.

Zumindest die aus den Flüssigkeitseinschlüssen in authigenen Quarzzementen hergeleiteten Temperaturen von maximal 135°C sind vermutlich bereits im Jura erreicht worden. Diese Zemente sind teilweise mit authigenen Illiten vergesellschaftet, die entsprechend der K/Ar-Alter in diesem Gebiet (LEE et al. 1989) vor ca. 120 bis 150 Mybp gebildet wurden. Im Jura waren die Rotliegend-Sedimente maximal 2500 m versenkt. Insofern ist mit einer Zunahme eines möglichen geothermischen Gradienten auf nahezu 45°C/km (Abb. 69), gegenüber einem rezenten Wert von 27°C/km, zu rechnen. Jüngere Alter der Illite sind jedoch nicht ganz auszuschließen, wie aus einem regionalen Trend entnommen werden kann (LEE et al. 1989).

Zu welchem Zeitpunkt die maximalen Paläotemperaturen von ca. 140°C, die mittels der reäquilierten Flüssigkeitseinschlüsse in den Fe-Dolomiten ermittelt wurden, erreicht wurden, kann nicht ganz geklärt werden. Grundsätzlich können diese Temperaturen ebenfalls Ende Jura erreicht worden sein, da auch die Fe-Dolomite im Zusammenhang mit der Illitbildung gesehen werden können. Ein Erreichen dieser Temperaturen im Zuge der stärkeren Versenkung im Tertiär kann aber nicht ausgeschlossen werden. Unter der Annahme, daß die Maximaltemperaturen von ca. 140°C im jüngeren Tertiär erreicht wurden, ist ebenfalls mit einem etwas höheren geothermischen Gradienten als heute zu rechnen.

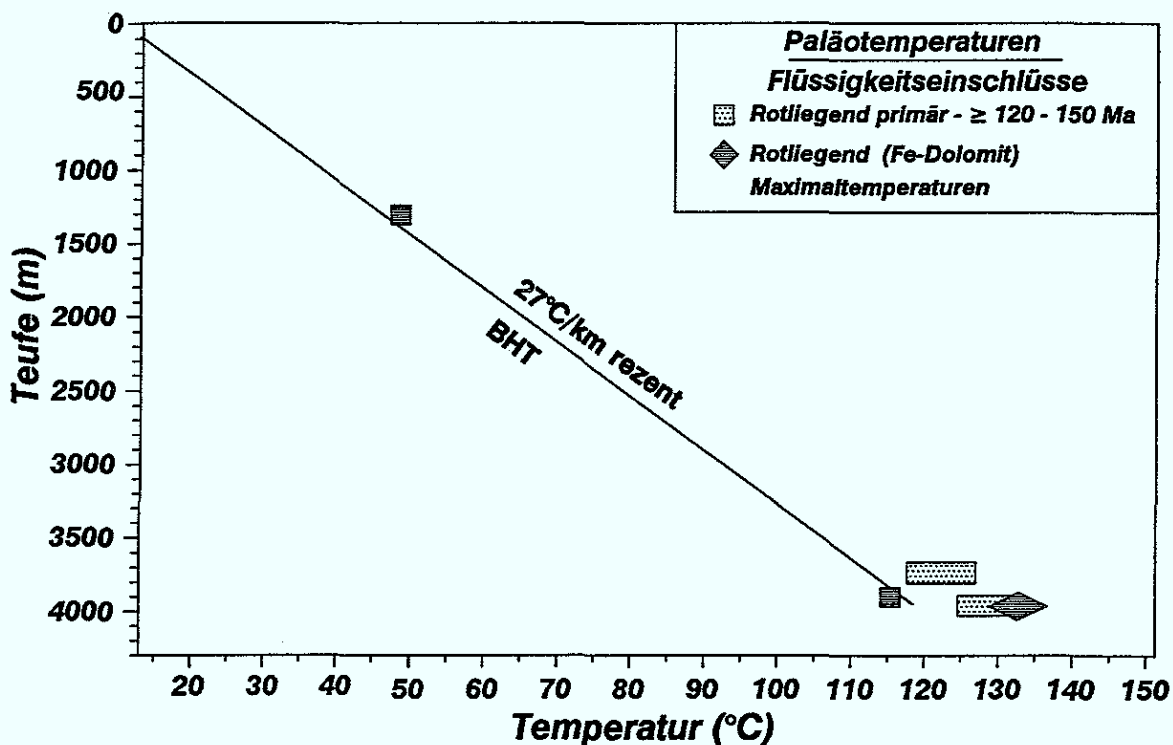


Abb.69: Paläotemperaturwerte und rezent Bohrlochtemperaturen in Abhängigkeit von der Teufe für die Gesteine der Bohrung A.

- Bohrung B

Paläotemperaturen konnten für diese Bohrung mit Hilfe der Analyse von Flüssigkeitseinschlüssen und unter Vorbehalt mittels der Untersuchung der stabilen Sauerstoffverhältnisse in relativ reinen Fe-Dolomiten/Ankeriten bestimmt werden. Aufgrund der geringen Datendichte sind die Paläotemperaturen aber sicher weniger zuverlässig als für die Bohrung A.

Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzzementen eines Rotliegendsandsteins (E 26379) liefern Paläotemperaturen von 108° bis 125°C für eine rezent Teufe von ca. 3250 m. Aus den wenigen Flüssigkeitseinschlußdaten der oberkarbonischen Proben können Paläotemperaturen von maximal 130° bis 140°C ermittelt werden.

Nimmt man an, daß die Quarzzementbildung in etwa zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Temperaturen in dieser Bohrung stattgefunden hat, dann kann gefolgert werden, daß die maximalen Paläotemperaturen etwa 20°C höher gelegen haben dürften als die heutigen Bohrlochtemperaturen (Abb. 70). Analog zur Bohrung A wird davon ausgegangen, daß diese Temperaturen bereits Ende Jura/Anfang Unterkreide erreicht wurden. Ein eindeutiger Beweis für diese Annahme kann nicht geführt werden.

Eine Kontrolle über die Maximaltemperaturen kann nicht vorgenommen werden, da keine Flüssigkeitseinschlüsse in Karbonaten oder anderen relativ druckempfindlichen Mineralen gemessen werden konnten. Die aus den Isotopendaten hergeleiteten Temperaturen von ca. 82 bis 112°C für die Ankeritbildung liegen niedriger als die Maximaltemperaturen (Abb. 70). Da kein eindeutiger genetischer Zusammenhang zwischen der Quarzzementbildung und der Ankeritzementbildung hergestellt werden konnte, bleibt eine Aussage zum Zeitpunkt des Erreichens dieser Temperaturen

spekulativ. Die Bildung dieser Zemente und somit das Erreichen der ermittelten Temperaturen kann sowohl Ende Jura/Anfang Unterkreide als auch im Tertiär erfolgt sein.

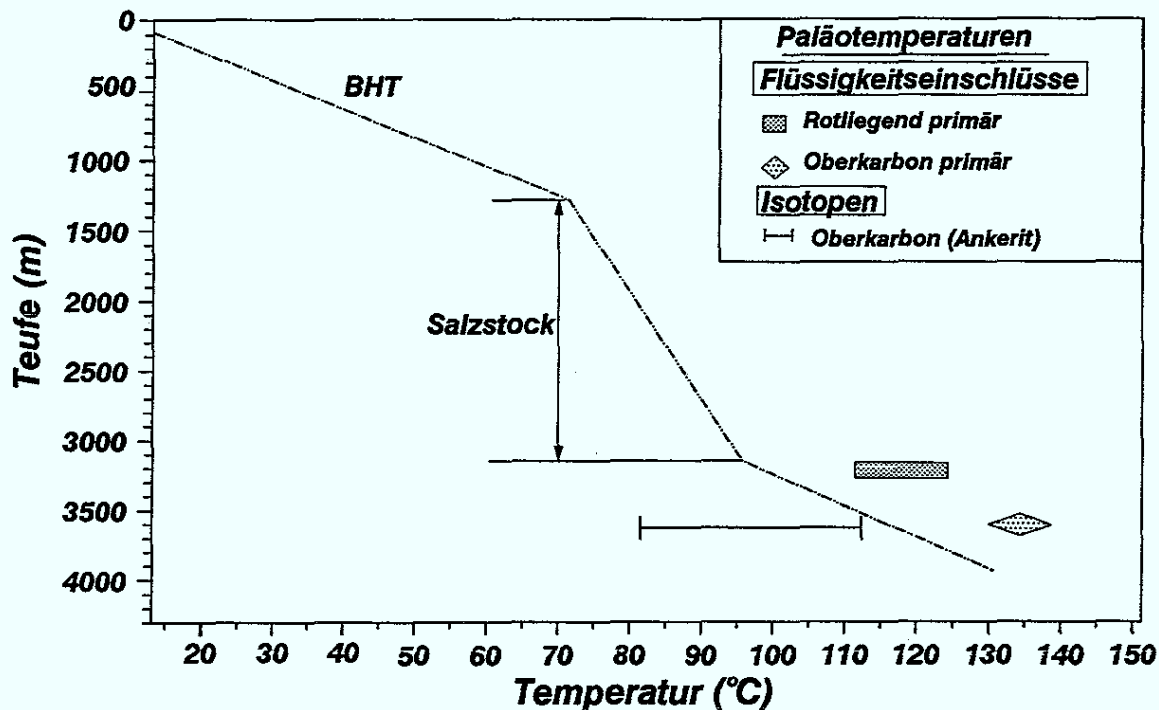


Abb.70: Paläotemperaturwerte und rezente Bohrlochtemperaturen in Abhängigkeit von der Teufe für die Gesteine der Bohrung B (Diskussion siehe Text).

- Bohrung F

Die gute Übereinstimmung der Temperaturwerte aus den hier verwendeten Methoden ermöglicht es, eine relativ präzise Bestimmung der Maximaltemperaturen und deren zeitliche Einordnung vorzunehmen.

In Abb. 71 sind die Paläotemperaturwerte, die mittels der einzelnen Methoden hergeleitet wurden, in den entsprechenden heutigen Teufenlagen der Proben dargestellt.

Aus den petrographischen Befunden und unter Verwendung der AFTA-Daten ist es möglich, die ermittelten Temperaturen zeitlich einzuordnen.

In Abb. 71 sind die heutigen Bohrlochtemperaturen, die aus den BHT-Daten (BHT) und die Temperaturen, die aus den AFTA-Daten hergeleiteten heutigen Bohrlochtemperaturen dargestellt. Die deutlichen Unterschiede zwischen diesen beiden Temperaturpaaren unterstreichen, daß selbst rezent bis subrezent von einer möglichen Veränderung des thermischen Regimes in diesem Raum ausgegangen werden kann. Grundsätzlich entsprechen die AFTA-Bohrlochtemperaturen in etwa den neuesten publizierten Wärmeflußwerten von ca. 1,6 bis 1,7 HFU nach HAENEL & STAROSTE (1988) für den Bereich dieser Bohrung. Für die Kalibration der rezenten Wärmeflußgeschichte werden in Kap. 9.1.2 die AFTA-Bohrlochtemperaturen verwendet.

Eine gute Übereinstimmung kann für die nach der verschiedenen Methoden ermittelten Maximaltemperaturen erzielt werden. Diese Temperaturen steigen von ca. 110 bis 120°C (AFTA-Daten) in ca. 1300 m auf nahezu 190 bis 200°C (Flüssigkeitseinschlußdaten) in ca. 3230 m an. Aus

den Sauerstoffisotopenwerten wurden für eine Kalzitkluft in 2500 m Teufe ein Bildungstemperaturintervall von ca. 150 bis ca. 180°C errechnet. Vergleicht man diese Temperaturen mit den aus den Flüssigkeitseinschlüssen ermittelten Maximaltemperaturen von ca. 175°C, so ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung dieser Werte (Abb. 72).

Beim Vergleich mit den rezenten Bohrlochtemperaturen wird klar, daß die Paläotemperaturen in ca. 1300 m Teufe um ca. 70°C und in 3230 m Teufe um ca. 90°C höher als heute gelegen haben. Die zunehmende Abweichung der Paläotemperaturen deutet ebenfalls auf einen höheren geothermischen Gradienten in der Vergangenheit hin.

Das Erreichen der Maximaltemperaturen muß nach AFTA-Daten mindestens vor ca. 80 Ma erfolgt sein. Nach BINOT et al. (1991) wird der Zeitraum der maximalen Temperaturen bei ca. 88 Ma angesetzt. Ein Zusammenhang mit der Intrusion des Magmenkörpers von Bramsche wird von diesen Autoren angenommen. In der Bohrung F sind zudem hydrothermale Ereignisse belegt, deren Auftreten gleichzeitig oder subsequent mit dem Intrusionsereignis zu sehen ist (TEICHMÜLLER & STADLER 1971).

Aus den AFTA-Daten ergibt sich zudem für das Eozän ein erneuter Temperaturanstieg um ca. 30°C.

Aus der Diagenesegegeschichte konnte abgeleitet werden, daß einzelne erste Quarzzemente in den oberkarbonischen Westfäl C-Sandsteinen vor oder während der Illitbildung entstanden sind. Die Alter der Illite für diesen Bereich liegen zwischen ca. 189 und 205 Ma. Anhand primärer Flüssigkeitseinschlüsse in diesen Quarzzementen konnte eine Temperatur von ca. 110°C in 2300 m und 150°C in 3230 m ermittelt werden. Nicht in jedem Fall konnte der genetische Zusammenhang zwischen der Illitbildung und der Quarzzementauthigenese, besonders in den für die Mikrothermometrie verwendeten Dickschliffen, nachgewiesen werden, so daß die zeitliche Einordnung sicher mit Vorsicht zu betrachten ist. Dennoch indizieren die vorliegenden Daten, daß diese Temperaturen möglicherweise bereits im Lias erreicht wurden.

Bildungstemperaturen von Ankeriten, die mittels der Sauerstoffisotopenverhältnisse bestimmt wurden, liegen zwischen 82° bis 136°C und sind nur als Näherungswerte für die Bildungstemperaturen der Ankerite zu betrachten. Die Bildung dieser Zemente erfolgte, wie in Kap. 6.3 diskutiert wurde, nach der Bildung der ersten Quarzzemente. Eine Bildung der Zemente dürfte demnach im Lias bis Dogger oder in der Oberkreide erfolgt sein. Eine präzise Aussage zur Temperaturentwicklung oder Aussagen zu Maximaltemperaturen sind mittels der Analyse der stabilen Isotopen hier nicht möglich.

Die Bestimmung der maximalen Versenkungsteufe der Gesteine in der Bohrung F wurde versuchsweise mit Hilfe von Methaneinschlüssen und kogenetischen wässrigen und Kohlenwasserstoffeinschlüssen bestimmt. Eine maximale zusätzliche Versenkung von ca. 1300 bis 1500 m konnte übereinstimmend aus den Daten abgeleitet werden. Dabei muß beachtet werden, daß immer hydrostatische Verhältnisse angenommen wurden, was aufgrund von Sensitivitätsläufen in der Simulation der Bohrung jedoch gerechtfertigt erscheint.

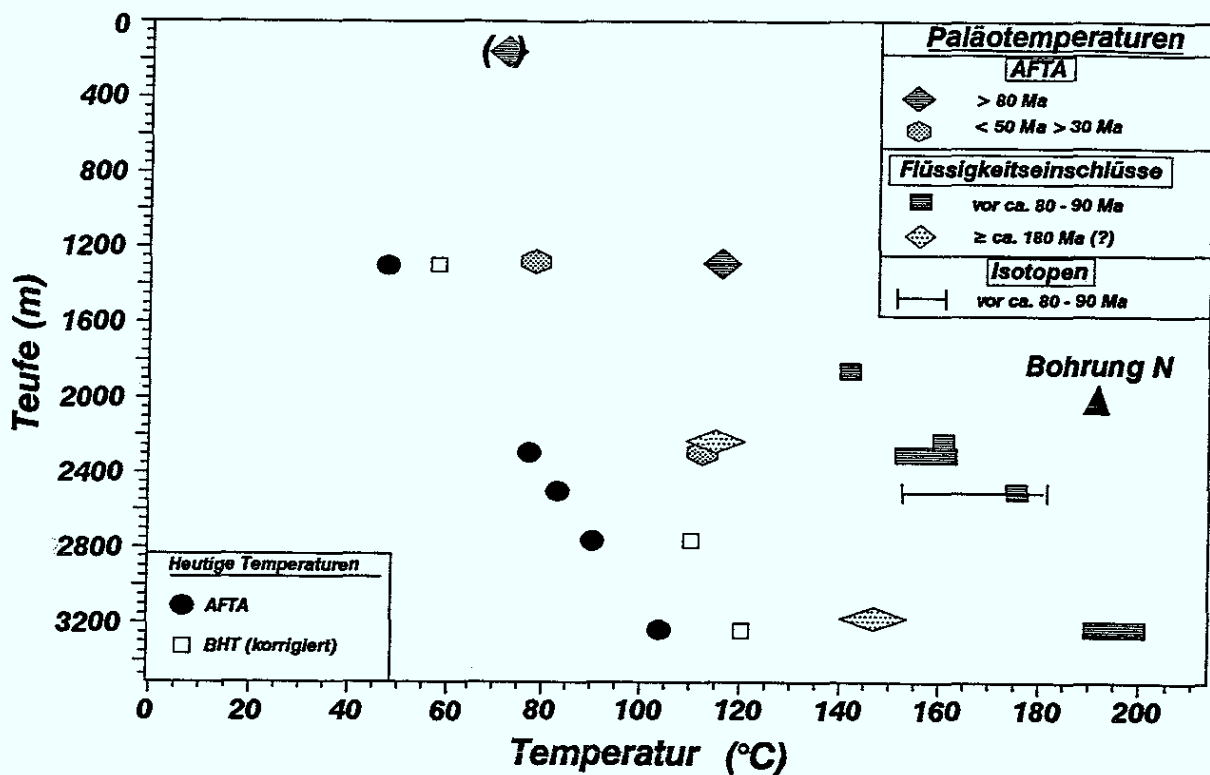


Abb.71: Paläotemperaturwerte und rezente Bohrlochtemperaturen sowie rezente Temperaturen die mittels AFTA-Daten ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Teufe in den Gesteinen der Bohrungen F und N (Diskussion siehe Text).

- Bohrung N

Die Paläotemperaturbestimmung in der Bohrung N beschränkt sich auf die wenigen Flüssigkeitseinschlußdaten. Daraus ergeben sich maximale Paläotemperaturen von ca. 190°C, die in Abb. 71 für die heutige Teufe von ca. 2000 m dargestellt sind. Da die Bohrlochtemperaturen in der Bohrung N denen der Bohrung F sehr ähnlich sind, ist ein Vergleich der Paläotemperaturen mit diesen Daten zulässig. Die Differenz zwischen diesen Temperaturwerten beträgt in der Teufe von ca. 2000 m ungefähr 120 bis 130°C. Diese hohen Temperaturen sind nur mit einer wesentlich höheren Versenkung und/oder einem stark veränderten Wärmeeintrag zu erklären. Die Temperaturen wurden analog zur Bohrung F während der Intrusion der Magmenkörper erreicht.

8.2. Allgemeine Bewertung der Paläotemperaturindikatoren

Aus den Ergebnissen zu den einzelnen Bohrungen können einige generelle Schlußfolgerungen bezüglich der verwendeten Parameter in Hinblick auf die Ermittlung von Paläotemperaturen gezogen werden, die aufgrund der in den Einzelfällen geringen Datendichte jedoch mit Vorsicht zu betrachten sind. In Tab. 8 sind die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Parameter zusammengefaßt dargestellt. Dabei wurden auch die K/Ar-Altersbestimmung an Illiten mitberücksichtigt, da aus der Literatur entnommene Daten in diese Arbeit Eingang gefunden haben.

Anwendung	Flüssigkeitseinschlüsse	AFTA	$\delta^{18}\text{O}$	K/Ar- Illit
Timing	--	++	--	++
Paläotemperatur	++	++	(+)	(+)
Maximale Paläotemperatur	++	++	--	--
Diageneseentwicklung	+	--	++	++
Paläoporenwasser	+	--	++	--
Paläobarometer	+	--	--	--

Tab. 8: Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen Parameter. Die Bewertung erfolgt nur aufgrund der in dieser Arbeit verwendeten Daten.

++ gute Anwendungsmöglichkeit

+ eingeschränkte Anwendungsmöglichkeit

(+) Anwendung nur unter definierten Voraussetzungen (s. Text)

-- nicht anwendbar

- Flüssigkeitseinschlüsse

Flüssigkeitseinschlüsse ermöglichen unter gewissen Einschränkungen die Bestimmung von Paläotemperaturen (ROEDDER 1984, LUNDEGAARD 1989). Besonders Flüssigkeitseinschlüsse die sich in Wirtsmineralen befinden, die besonders sensitiv in Hinblick auf interne Überdrücke reagieren, bieten die Möglichkeit der Bestimmung von maximalen Versenkungstemperaturen (BURRUSS 1987). Das bedeutet aber auch, daß diese Einschlüsse keine Aussagen mehr zum prograden Temperaturpfad in Sedimentgesteinen erlauben und eine Erfassung der "frühen" Diageneseentwicklung unmöglich erscheint. Flüssigkeitseinschlüsse sind eher als dynamische Systeme zu verstehen, die nach der Bildung erheblichen Veränderung unterzogen sein können (ULRICH & BODNAR 1988, PREZBINDOWSKI & TAPP 1991). Dies impliziert aber auch, daß solche Einschlüsse nur einen sehr kurzen Augenblick der gesamten Temperaturgeschichte repräsentieren. Inwieweit Einschlüsse in Quarz Veränderungen unterliegen, kann nicht geklärt werden. In den vorliegenden Beispielen dürften die Einschlüsse im Quarz aber stabil geblieben sein. Neuere Untersuchungen zu Einschlüssen in Quarzzementen von Nordseesedimenten weisen aber auch für Quarzemente auf eine höhere Sensitivität bezüglich Reäquilibrierungsprozessen hin.

Ein Problem bei der Bestimmung von Paläotemperaturen mittels der Flüssigkeitseinschlüsse liegt in der Unkenntnis über den Bildungsmechanismus. Die Frage stellt sich, ob z.B. Quarzzemente über mehrere 10er Millionen Jahre wachsen (MCBRIDE 1989) oder sie episodischen Ereignissen entstammen, die maximal nur wenigen Hunderttausenden oder Millionen von Jahren entsprechen (GLUYAS 1991, mdl Mitt.).

Die Eisschmelztemperaturen und die Eutekttemperaturen geben darüber hinaus die Möglichkeit, Aussagen zur Zusammensetzung von Paläofluiden zu treffen. Die Zusammensetzung kann wertvolle Hinweise auf die Entwicklung des Paläoporenwassers liefern (im Vergleich mit Formationswasseranalysen) und zur Aufklärung der Herkunft des Porenwassers beitragen. Analysen mit destruktiven Methoden ermöglichen zudem eine detaillierte Bestimmung der Einschlüßinhalte (z.B. BANKS et al. 1991)

Ein großer Vorteil von Flüssigkeitseinschlüssen liegt in der Anwendung als Paläogeobarometer. Anhand von Methaneinschlüssen oder koexistierender Fluiden mit unterschiedlichen PVT-Daten (KW-Einschlüsse und wässrige Einschlüsse) ist ein Druck- und Temperaturbestimmung möglich.

Der entscheidende Nachteil bei der Bestimmung von Paläotemperaturen oder Paläodrukken anhand von Flüssigkeitseinschlußdaten liegt darin, daß der absolute Zeitpunkt der Einschlußbildung nicht direkt ermittelt werden kann. Die Verwendung der Versenkungsgeschichte allein, um den Zeitpunkt der Einschlußbildung zu bestimmen, ist hier völlig unzureichend, da z.B. in den vorliegenden Gesteinen das Temperaturregime mehrfach gewechselt hat und auch bei geringeren Versenkungen der Gesteine deutlich erhöhte Temperaturen auftreten können. In den sehr komplexen Versenkungsgeschichten der bearbeiteten Gesteine ergeben sich daraus immer mindestens zwei Abschnitte auf der Temperatur-Zeit-Achse, zu denen die Zemente gebildet und somit die Paläotemperaturen erreicht werden können. Um dieses Problem zu umgehen, müssen andere Paläochronometer (z.B. K/Ar-Alter an authigenen Illiten) verwendet werden, die in einen genetischen Zusammenhang mit der Bildung der die Flüssigkeitseinschlüsse enthaltenden Mineralphasen gesetzt werden können. Detaillierte petrographische Untersuchungen sind in diesem Zusammenhang unerlässlich.

- stabile Sauerstoffisotopen ($\delta^{18}\text{O}$)

Die Bestimmung von Paläotemperaturen mittels der stabilen Sauerstoffisotopenverhältnisse hat in den vorliegenden Arbeit nicht zu zuverlässigen Ergebnissen geführt. Neben dem Problem der Trennung einzelner Karbonatzementgenerationen in den Sandsteinen ist die fehlende Kenntnis der Porenwasserisotopie als das Hauptproblem bei der Temperaturbestimmung anzusehen (HOEFS 1987, LONGSTAFFE 1989).

Selbst geringe Schwankungen in der Porenwasserisotopie führen zu erheblichen Schwankungen bei den ermittelten Paläotemperaturen. Ferner war es nicht möglich, den Zeitpunkt der Zementbildung zweifelsfrei zu klären, so daß auch eine Abschätzung der Porenwasserisotopie problematisch erscheint.

Die Schnittpunktmethode von Fraktionierungsgeraden koexistierender Minerale ist ebenfalls nicht sehr eindeutig, da sich hier flache Überschneidungen ergeben (z.B. TILLEY & LONGSTAFFE 1989). Diese Methode kam in der vorliegenden Arbeit nicht zur Anwendung.

Bei Kenntnis der Bildungstemperatur, die z.B. mittels der Flüssigkeitseinschlüsse bestimmt wurden, ist es aber möglich, die Lösungsisotopie des Porenwassers zu berechnen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß gerade Flüssigkeitseinschlüsse in Karbonatzementen leicht Reäquilibrationseffekten unterliegen und so die Homogenisierungstemperaturen nicht mehr die Bildungstemperaturen darstellen. Dies kann zu einer völligen Fehlinterpretation der Isotopendaten führen.

- Apatitspaltspurenanalyse (AFTA)

Die Methode der Apatitspaltspurenuntersuchungen stellt für die Zwecke der Bestimmung von Paläotemperaturen ein gutes Werkzeug dar. Der Hauptvorteil gegenüber anderen Methoden liegt in der Möglichkeit, eine Eingrenzung des Zeitpunktes vorzunehmen, zu dem eine bestimmte Temperatur (Maximaltemperatur) erreicht wurde. Komplizierte Versenkungsgeschichten können jedoch, wie im vorliegenden Fall, die Interpretation erheblich erschweren, da wiederholte Temperaturereignisse die Apatitspaltspurenalters- und die Längenverteilungen nachhaltig modifizieren. Dies führt dazu, daß z.B. das Apatitspaltspurenalter nicht ein Ereignis wiedergibt, sondern den Zeitraum darstellt, über den Spaltspuren sowohl akkumuliert als auch verkürzt oder ausgelöscht (Annealing) werden. Liegen, wie im vorliegenden Fall, Proben verteilt über ein größeres Teufenintervall vor, dann ist es dennoch möglich, aus der Kombination der Daten der Einzelproben eine kompliziertere Temperaturgeschichte aufzuklären. In jedem Fall müssen jedoch zahlreiche Voraussetzungen erfüllt sein, um die AFTA-Daten richtig zu interpretieren. Sehr wichtig erscheint dabei die Kenntnis des Chemismus der Apatite (Chlor/Fluor-verhältnis). Ebenso dürfen die Proben rezent nicht Temperaturen über 110 bis 120°C ausgesetzt sein.

Ein gewisser Nachteil dieser Methode liegt sicher darin, daß ältere Ereignisse nicht mehr rekonstruiert werden können, wenn die Temperaturen später etwa 120°C überschritten haben. Gerade solche Ereignisse können aber für die Kohlenwasserstoffgenese-geschichte von ganz entscheidender Bedeutung sein.

- K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten

Die K/Ar-Altersbestimmungen wurden im Rahmen der Arbeit nicht selbst durchgeführt. Daten aus der Literatur kamen jedoch zur Anwendung, so daß kurz auf die Verwendbarkeit dieser Methode eingegangen wird. Die theoretischen Konzepte und die Problematik bei der Interpretation der gewonnenen Daten sind im Detail z.B. bei HAMILTON et al (1985), LEE et al. (1985) und LEE et al. (1989) dargestellt und sollen hier nicht näher erläutert werden.

Der große Vorteil dieser Methode liegt in der Bestimmung eines (Bildungs-?) Alters einer häufig auftretenden authigenen Mineralphase. In Kombination mit petrographischen Beobachtungen sollte es diese Methode indirekt ermöglichen, die z.B. in anderen Zementphasen ermittelten Flüssigkeitseinschlußdaten zeitlich einzuordnen. Dies kann zu einer zeitlichen Aufschlüsselung der Diagenese-geschichte und zu einer absoluten zeitlichen Einordnung der aus den Flüssigkeitseinschlüssen gewonnenen Temperaturdaten beitragen.

Eine absolute Temperaturbestimmung mittels dieser Methode ist jedoch nicht möglich, da z.B. die Fluidzusammensetzung (HUANG et al. 1986) und kinetische Faktoren (PYTTE & REYNOLDS 1989) die Illitbildung maßgeblich beeinflussen. Dennoch scheint die Illitbildung mit tektonischen Phasen zu korrelieren (WALZEBUCK 1990) und möglicherweise auf hydrothermale Ereignisse hinzuweisen. Diese Beobachtungen haben für die Simulation von Temperaturgeschichten insofern eine Bedeutung, weil K/Ar-Alter an Illiten einen indirekten zeitlichen Hinweis auf erhöhte Paläowärme-flüsse liefern können (NEUGEBAUER & WALZEBUCK 1989), die sich jedoch nicht quantifizieren lassen.

9. Computergestützte numerische Simulation (1-D Simulation)

Die numerische Simulation der geologischen Entwicklung eines Sedimentbeckens dient letztendlich der zeitlichen und mengenmäßigen Beschreibung der Kohlenwasserstoffgenese (WELTE & YÜKLER 1981). Zu diesem Zweck müssen die Versenkungs- und Temperaturgeschichten der betrachteten Gesteine möglichst genau erfaßt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde nur die Entwicklung der Sedimente in einzelnen Bohrungen simuliert. Daher findet ausschließlich ein Simulationsprogramm (PDI-1-D Simulationsprogramm der Firma IES) Anwendung, das für die eindimensionale Simulation entwickelt wurde. Einige grundlegende Details und theoretischen Grundlagen des Programms wurden bereits in Kapitel 1.3 vorgestellt. Die mathematischen Grundlagen und Hinweise zur Verwendung des Programms finden sich in WELTE & YUEKLER (1981), WELTE & YALCIN (1988), WYGRALA (1989) und DÜPPENBECKER (1992). Dazu können weitere Details dem Handbuch zu diesem Programm entnommen werden (IES 1988a und IES 1988b).

9.1 Konzeptionelle Modelle

Im Folgenden werden zunächst die Versenkungsgeschichten der Sedimente diskutiert, die aus den heutigen Mächtigkeiten und, im Falle von Erosionsdiskordanzen, aus abgeschätzten erodierten Mächtigkeiten, rekonstruiert wurden. Da auch die Gasgenese aus den oberkarbonischen Gesteinen berechnet werden soll und die Paläotemperaturen sowie die Reifewerte gerade für diese Horizonte ermittelt werden konnten, wurde der Beginn des Westfal A vor ca. 315 Ma. als Basis für die Simulation der sedimentären Abfolge gewählt. Die chronostratigraphische Einteilung erfolgt nach HARLAND et al. (1989). Das Oberkarbon wurde nach LIPPOLT et. al (1984) zeitlich untergliedert.

Die Wärmeflußgeschichten werden aufgrund der in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden Fragestellung der Kalibration der Temperaturgeschichten getrennt in Kapitel 9.1.2 behandelt.

9.1.1 Versenkungsgeschichten

Aus der regional-geologischen Geschichte des Raumes, die in Kapitel 2.1 detailliert beschrieben wurde sowie aus den Schichtverzeichnissen, wurden die in den Abbildungen 72 bis 75 dargestellten Versenkungsgeschichten der einzelnen Bohrungen rekonstruiert. In Tab. 8 sind für alle Bohrungen die rezenten Mächtigkeiten (M) für die vorhandenen Schichten aufgelistet sowie die erodierten Mächtigkeiten (E) in Abhängigkeit von der zeitlichen Entwicklung dargestellt.

Bohrungen A und B (Abb. 72 und Abb. 73)

Die Sedimentation beginnt mit dem Westfal A. Die angenommenen sedimentierten und erodierten Mächtigkeiten wurden einer früheren hausinternen Studie entnommen.

Die Salzmächtigkeiten des Zechsteins in den Bohrungen A und B wurden nach JARRITZ (1973) angenommen. Die Versenkungsgeschichten dieser Bohrungen sind in Abb. 72 und Abb. 73 dargestellt. Grundsätzlich ergeben sich aus den Daten für die Versenkungsgeschichten der Bohrungen A und B folgende Unterschiede:

Die Bohrung B ist durch eine starke Salzakкумуляtion in der Trias gekennzeichnet. In der Bohrung A ist durch Salzabwanderung in dieser Zeit die Salzmächtigkeit stark reduziert, dafür findet sich dort eine erhebliche Akkumulation von triassischen Sedimenten.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich für die Tertiärentwicklung in beiden Bohrungen. In der Bohrung A werden hier ca. 950 m abgelagert, während in der Bohrung B nur 500 m abgelagert wurden. Daraus ergibt sich für die Bohrlokation B, unter Berücksichtigung einer ebenfalls um 200 m geringeren Subsidenz in der Oberkreide, eine insgesamt geringere Versenkung um 650 m.

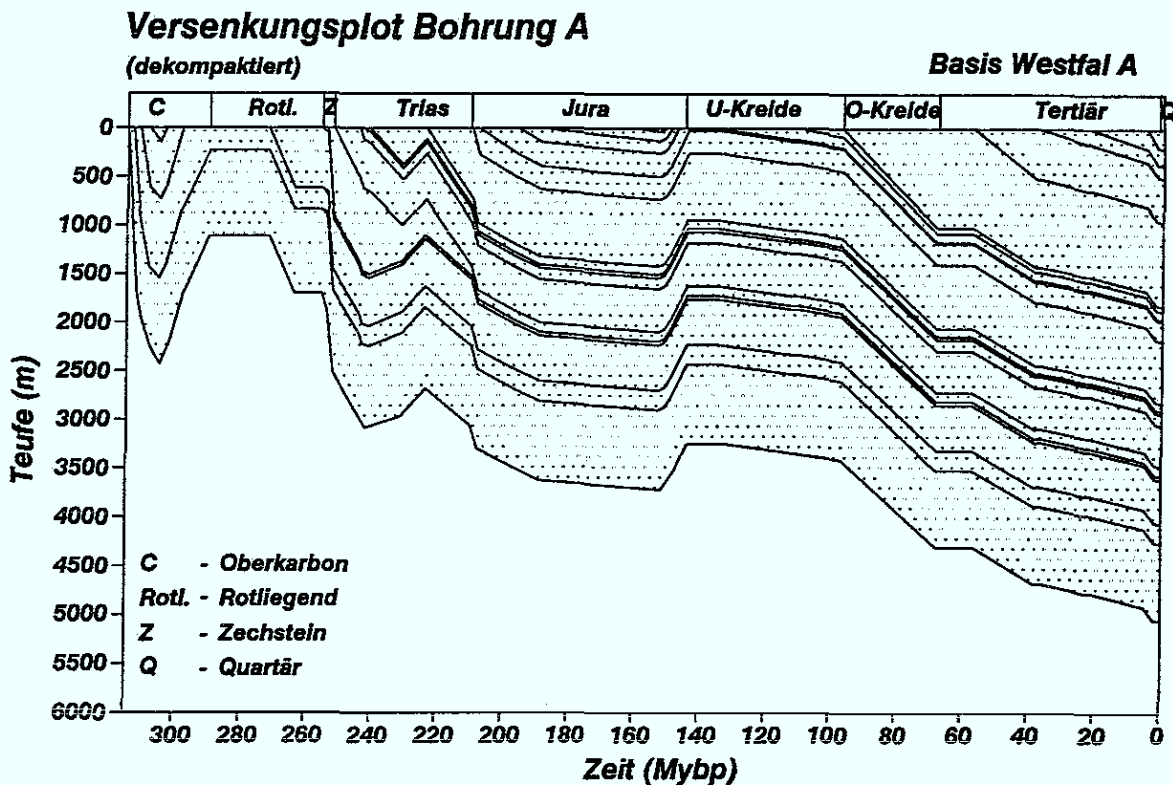


Abb. 72: Versenkungsgeschichte der Sedimentgesteine der Bohrung A.

Die rezent beobachtete Teufendifferenz beträgt für die Karbonoberfläche 520 m. Subtrahiert man die Kreide- und Tertiärsedimente, so resultiert daraus für das Ende des Doggers eine Differenz in der Versenkung von lediglich 130 m in beiden Bohrlokalationen bezogen auf die Karbonoberfläche, die der höheren Rotliegendmächtigkeit in der Bohrung A entspricht.

Diese Betrachtungen spielen für die Rekonstruktion der Temperaturgeschichte eine wichtige Rolle.

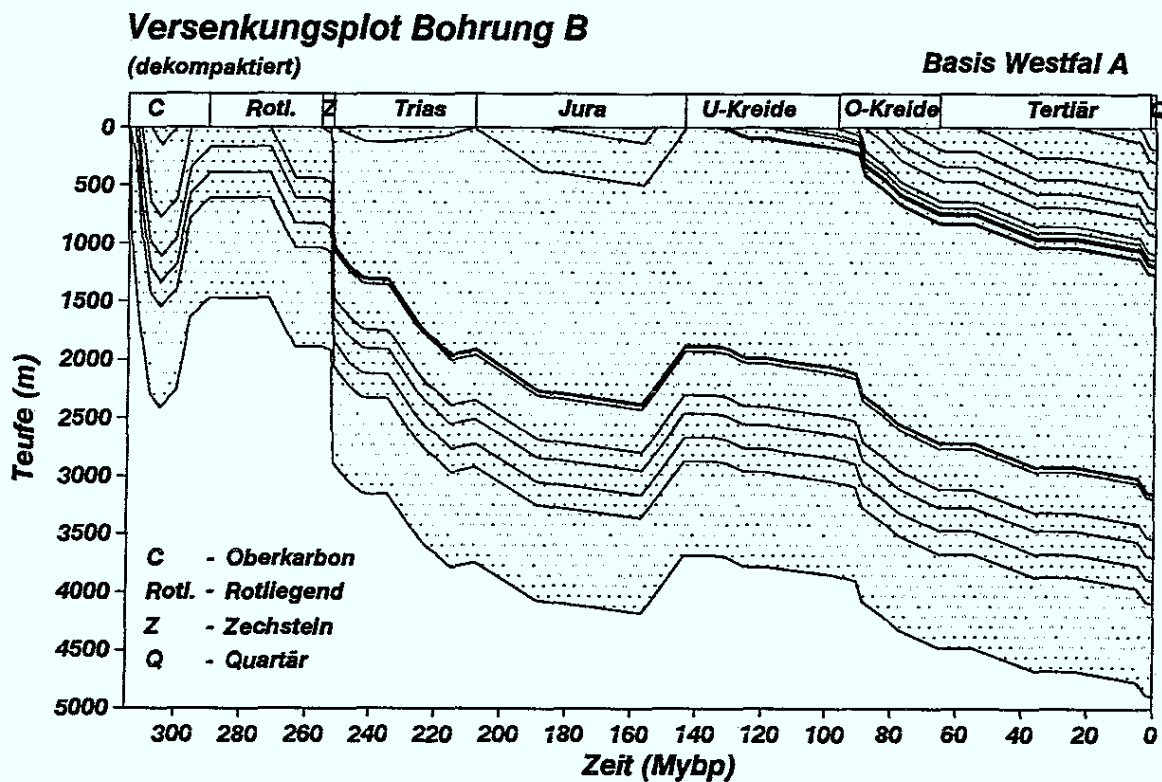


Abb.73: Versenkungsgeschichte der Sedimentgesteine der Bohrung B.

- Bohrungen F und N 8 (Abb. 74 und Abb. 75)

Die Rekonstruktion der Versenkungsgeschichten basiert auf den Arbeiten von HEDEMAN & TEICHMÜLLER (1971) und STRACK & FREUDENBERG (1984) für das Oberkarbon sowie für das Mesozoikum auf den Arbeiten von WOLBURG (1954), BOIGK et al. (1969), BOIGK (1968, 1969, 1981), SCHOTT et al. (1969), KEMPER (1976), BRINKMANN (1977), ZIEGLER (1982, 1989), BALDSCHUHN et al. (1991), BETZ et al. (1987) und BINOT et al. (1991). Die Anteile von dispers verteiltem OM wurde nach NIEWERT (1988) und SCHEIDT (1988) angenommen.

Die Versenkungsgeschichten der Bohrungen N und F sind bis zum Beginn des Dogger sehr ähnlich verlaufen. In der Unterkreide und bis ins Turon werden in der Bohrung N jedoch insgesamt 2800 m akkumuliert, die während der Inversionsphase (s. Kap. 2.1) bis auf einen Rest des Wealden wieder vollständig erodiert werden. In der Bohrung F werden in der gleichen Zeit ca. 1700 m sedimentiert und während der Inversionsphase bis zum Hauterive erodiert. Der Beginn der Inversionsphase wurde vor ca. 88 Ma angesetzt. Die Dauer wurde auf 5 Ma begrenzt (BINOT et al. 1991). Einem Ansatz von SCHMITZ & WENZLOW (1991), nach dem die Inversion vor 78 Ma einsetzt, wurde nicht verwendet, da nach STADLER & TEICHMÜLLER (1971) und BOIGK (1981) zur dieser Zeit (Obercampan) im Zentrum des Beckens bereits wieder sedimentiert wurde.

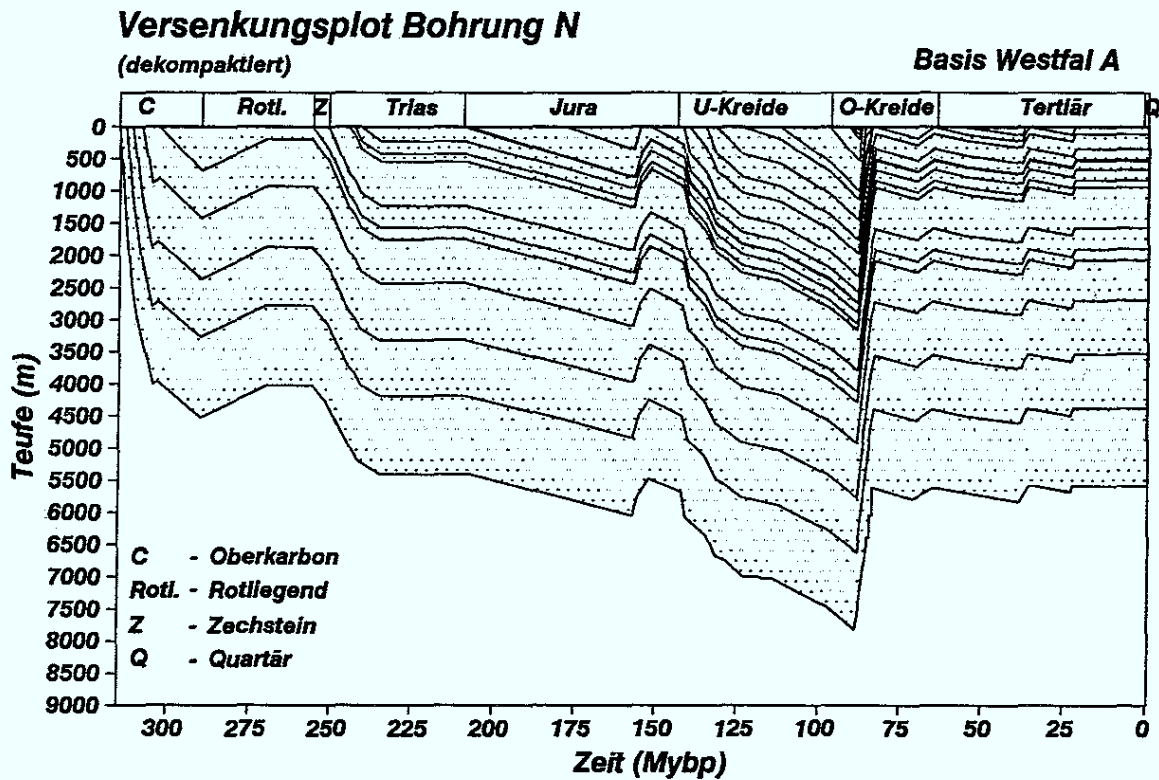


Abb.75: Versenkungsgeschichte der Sedimentgesteine der Bohrung N.

9.2 Simulation und Kalibration der Temperaturgeschichten

Die Simulation der Temperaturgeschichten erfordert neben einer genauen Rekonstruktion der Versenkungsgeschichten (Kap. 9.1) eine generelle Vorstellung zur Wärme flu ß entwicklung im betrachteten Sedimentbecken (TISSOT et al. 1987). Erst wenn dieses Konzept vorliegt, kann eine sinnvolle Simulation der Temperaturgeschichte durchgeführt werden, an die sich dann der Kalibrationsvorgang anschließt (Kap. 1.3). Im Folgenden werden zunächst einige generelle Überlegungen zu den Wärme flu ß Konzepten im Bereich der einzelnen Lokationen vorgestellt. Daran schließt sich die Diskussion der Kalibration der Temperaturgeschichten an, der eine kurze Darstellung der verschiedenen Methoden zur Berechnung der Vitrinitreflexion vorangestellt wird. Um die Unterschiede zwischen den verwendeten Berechnungsmethoden (EASY%R₀ und TTI) herauszustellen, wird für jede Bohrung erst ein Modell vorgestellt, das ausschließlich mit dem TTI kalibriert wurde.

9.2.1 Wärme flu ß Konzepte

Der Wärme flu ß an der für die Simulation festgelegten Basisschicht ist einer der wichtigsten Eingabeparameter. Neben der Berechnung der Temperaturgeschichte und der daraus resultierenden Kohlenwasserstoffgenese geschichte ist er für andere temperaturabhängige physikalische Prozesse von

Formations- name	Zeit (Mabp)	Bohrung A			Bohrung B			Bohrung F			Bohrung N		
		M	E	Lit.	M	E	Lit.	M	E	Lit.	M	E	Lit.
Westfal A	315	800	-	7	800	-	7	1200	-	7	1200	-	7
Westfal B	313	195	-505	8	300	-400	8	850	-	8	850	-	8
Westfal C	308	-	-500	9	-	-500	9	850	-	9	850	-	9
Westfal D	305	-	-100	6	-	-100	6	700	-129	6	700	-61	6
Stefan	303	-	-	-	-	-	-	600	-449	5	600	-429	5
Rotliegend	290	448	-	5	325	-	5	-	-	-	-	-	-
Zechstein	256	71 1)	-	16,17	1850 1)	-	16,17	506	-	16,17	331	-	16,17
Buntsandstein	245	552	-	4,19	-	-30	4,19	886	-	4,19	887	-	4,19
Muschelkalk	241	71	-179	12,14	-	-50	12,14	199	-	12,14	147	-	12,14
Keuper	235	855	-	4,20	-	-160	4,20	9	-	4	12	-	4
Lias	208	16	-334	4	-	-200	4	400	-167	4	400	-218	4
Dogger	178	-	-100	4	-	-200	4	-	-320	5	320	-320	5
Malm	157	-	-	-	-	-	-	91	-	13	236	-	16
Wealden	144	-	-	-	-	-	-	75	-	4	350	-245	4
Unterkreide	142	128	-	2,14	135	-	4,5	1056	-900	14,4	1600	-1600	14,4
Cenoman-Turon	97	850	-	13,14	550	-	13	500	-500	12,13	500	-500	12,13
Senon	88	-	-	13	-	-	13	200	-200	13,14	150	-150	13,14
Palaeozoen	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-100	5
Eozoen	57	461	-	10	241	-	4	200	-144	4	100	-100	5
Oligozoen	35	285	-	8	-	-	-	50	-50	5	100	-100	5
Miozoen	23	-	-	8	98	-	5	-	-	-	-	-	-
Pliozoen	5,2	185	-	5	165	-	5	-	-	-	-	-	-
Quartaer	1,64	25	-	2	25	-	4	100	-	5	-	-	-

Tab. 8: Rezente Mächtigkeiten (M), erodierte Mächtigkeiten (E) und Lithologien (Lit.) entsprechend der Tab. C13 im Anhang

1) Für den Zechstein sind die rezent in den Bohrungen angetroffenen Mächtigkeiten angegeben.

Die ursprünglichen Mächtigkeiten für den Zechstein der Bohrungen A und B wurden mit 800 bzw. 1000 m angesetzt.

Alle Angaben der erodierten Mächtigkeiten beruhen auf großregionalen Überlegungen oder teilweise auf Flüssigkeitseinschlußdaten.

Bedeutung. Besonders die Veränderungen der Dichte und Viskosität des Formationswassers, die das Kompaktionsverhalten mitbeeinflussen, sind hier zu erwähnen.

Die Erstellung der Wärme flu ß kon zepte basiert auf der Verteilung der rezenten Bohrlochtemperaturen, die den regionalen Wärme flu ß karten von HAENEL & STAROSTE (1988) zu Grunde liegen. Paläowärme flu ß werte wurden anhand der paläogeographischen und plattentektonischen Entwicklung des Arbeitsgebietes abgeschätzt. Ferner kann die Wärme flu ß entwicklung in Sedimentbecken auf kontinentaler Kruste anhand geodynamischer Modellvorstellungen überprüft werden.

Generell betrachten geodynamisch-thermische Modelle die Beckenentwicklung in einem wesentlich größeren Maßstab als die Beckensimulationsmodelle, indem sie Prozesse in der Kruste und dem oberen Mantel berücksichtigen (TISSOT et al. 1987). Sie ermöglichen zwar keine direkte Abschätzung von absoluten Wärme flüssen in das Sedimentbecken. Nach Ansicht des Autors sind solche Modelle aber notwendig, um die zeitlichen Variationen des Wärme flusses im beckenweiten Maßstab zu erkennen und in die numerische Simulation der Temperaturgeschichten von Sedimentbecken einfließen zu lassen. Unabhängige Parameter können dann zur Überprüfung und Quantifizierung bzw. Justierung der Paläowärme flu ß entwicklung herangezogen werden.

Das von NEUGEBAUER (1986, 1989) und NEUGEBAUER & REUTER (1987) entwickelte Diapir-Intrusions-Modell eröffnet zum Beispiel die Möglichkeit, mehrphasige thermische Ereignisse innerhalb eines Sedimentbeckens zu erklären. Vereinfacht ausgedrückt, wird in diesem Modell die Umlagerung von basaltischen Magmen aus der unteren Lithosphäre in die Unterkruste aufgrund von Dichteinversionen als entscheidender Mechanismus für einen erhöhten Wärmeeintrag in ein Sedimentbecken angenommen. In Abhängigkeit von der Krustendicke führt dieser Vorgang zu unterschiedlich starker Beckenabsenkung (NEUGEBAUER & WALZEBUCK 1987). Vulkanische Aktivitäten und Versenkungs- wie Inversionsbewegungen können nach diesen Autoren als Indiz für erhöhte Wärme flüsse und thermische Aktivitäten in der Unterkruste gewertet werden. Andere Modelle, wie das "Stretching"-Modell von MCKENZIE (1978), versuchen ebenfalls die thermisch induzierte Subsidenz von Becken auf geodynamisch thermischer Basis zu rekonstruieren, bieten aber kaum die Möglichkeit, komplexere Beckenentwicklungen zu erklären.

Unter Berücksichtigung des Diapir-Intrusions-Modells muß für den Arbeitsraum mit seinen mehrphasigen Subsidenz- und Inversionsphasen von einer polyphasen Wärme flu ß entwicklung ausgegangen werden. Im einzelnen scheinen die ermittelten Paläotemperaturwerte mit solchen Wärmeereignissen zu korrelieren.

Konvektive Wärme- und Stofftransporte, die z.B. thermisch induziert sind oder auf ausgeprägte topographische Reliefunterschiede zurückgeführt werden können (BETHKE 1985, 1989), finden im verwendeten 1-D Simulationssprogramm keine Berücksichtigung. Diese Problem kann im 1-D-Fall nur mit einer Erhöhung des Wärme flusses umgangen werden.

a) Wärme flu ß entwicklung in den Bohrungen A und B

Die Versenkungsgeschichten der Bohrungen A und B weisen im Oberkarbon, im Perm, untergeordnet im Keuper sowie mit Beginn der Oberkreide und des Tertiärs Subsidenzphasen auf. Inversionen erfolgen ausgangs des Oberkarbons sowie mit der jungkimmerischen Hebungsphase im

Malm. Unter Berücksichtigung des Diapir-Intrusionsmodells wären theoretisch für alle tektonischen Phasen erhöhte Wärmeflußwerte anzusetzen.

In den tektonischen Ruhephasen wird grundsätzlich ein Wärmeflußwert in Anlehnung an LEE & UYEDA (1965) und KAPPELMEYER (1985) für kontinentale Sedimentbecken von ca. 55 bis 65 mW/m² entsprechend ca. 1,30 bis 1,55 HFU angenommen (1 HFU = 41,8 mW/m²). Unter der Voraussetzung, daß rezent relativ ungestörte tektonische Verhältnisse vorliegen, können die Bohrlochtemperaturen zur Abschätzung dieses Wärmeflusses herangezogen werden.

- rezenter Wärmefluß

Im Bereich der Bohrung A ergibt sich nach der Karte von HAENEL & STAROSTE (1988) eine Wärmeflußdichte von ca. 55 bis 58 mW/m², was etwa 1,35 HFU entspricht. Die heutigen Bohrlochtemperaturen können mit diesem Wärmeflußwert mittels der numerischen Simulation exakt wiedergegeben werden (Abb.76a). Dieser Wert wurde als Basiswert für ungestörte Temperaturverhältnisse in dieser Bohrung angenommen.

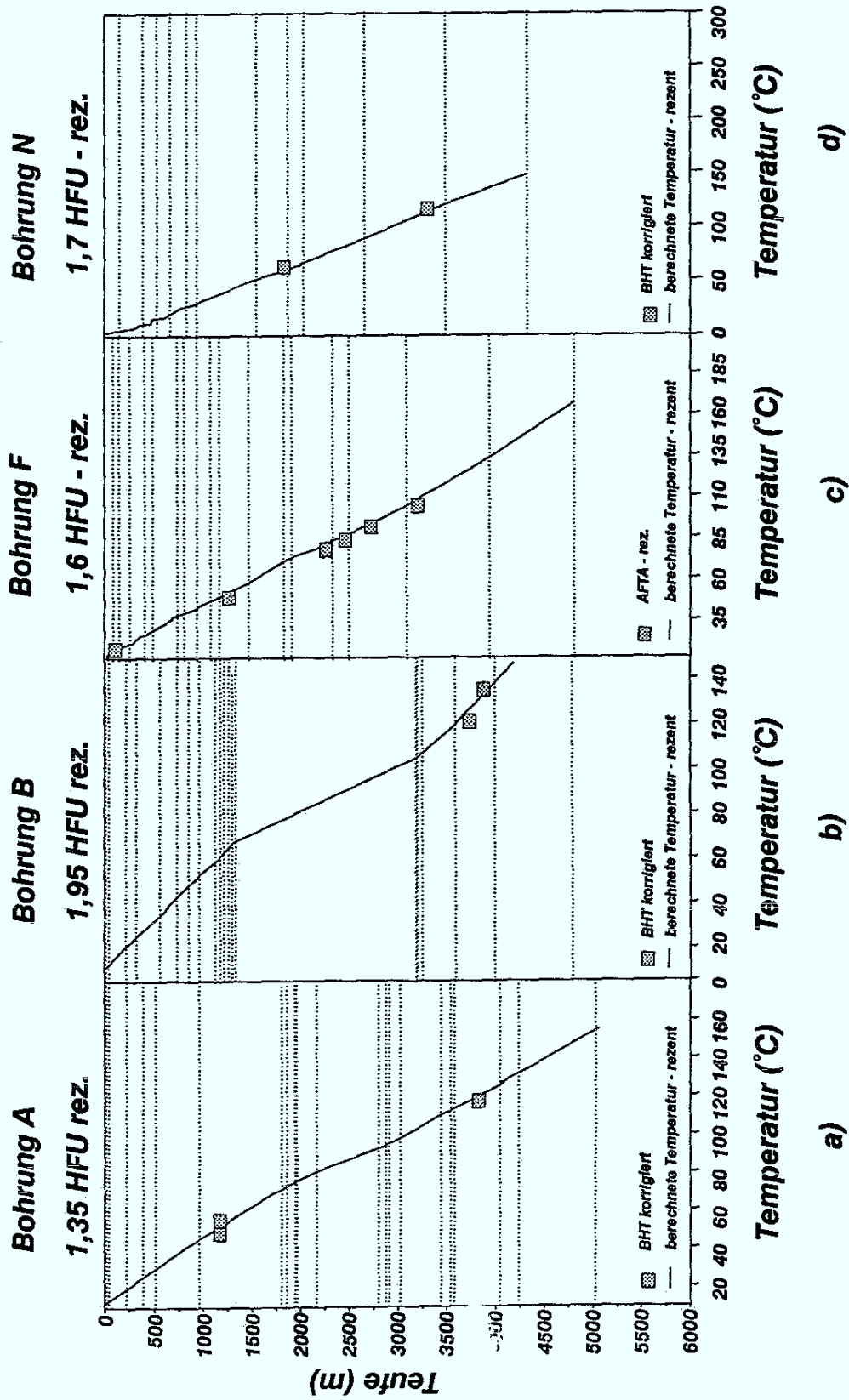
Im Bereich der Bohrung B ist der basale Wärmefluß aufgrund des Salzstockes erheblich gestört. Der Salzstock führt aufgrund der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des Salzes zu einem starken vertikalen Transport der Wärme (sog. "Kamineffekt"). Modellrechnungen von LEWIS & ROSE (1970) und GIESEL & HOLZ (1970) zeigen, daß der Wärmefluß unterhalb der Basis eines Salzstockes deutlich erhöht ist. Erst in einem genügend großen Abstand zur Basis eines solchen Körpers ist wieder mit normalen Wärmeflußwerten zu rechnen. Um die heutigen Temperaturverhältnisse in der Bohrung zu simulieren, mußte ein Wärmeflußwert von 1,95 HFU angesetzt werden (Abb.76b).

- Paläowärmefluß

Für das Oberkarbon wurden bereits häufiger erhöhte Wärmeflüsse postuliert (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER 1982, RITTER 1986), wobei eine generelle Abnahme vom Westfal A zum Westfal D zu erwarten ist. Ein eindeutiger Beweis für diese Überlegungen kann nicht geführt werden, zumal die Berechnungen von RITTER (1986) auf sehr niedrigen Wärmeflußwerten von unter 1 HFU im Mesozoikum beruhen. Sensitivitätsläufe haben gezeigt, daß selbst Wärmeflußwerte von 2,5 HFU im Westfal A keinen entscheidenden Einfluß auf die Kohlenwasserstoffgenesege-schichte in den Oberkarbonsedimenten dieses Raumes haben. Daher wurde vereinfacht der "normale" Wärmeflußwert von 1,35 HFU eingesetzt. Der Absenkung im Oberrotliegenden geht direkt die Riftingphase (s.Kap. 2.1) im Autun voraus (GAST 1988). Für diesen Zeitraum wurde daher ein deutlich erhöhter Wärmefluß angenommen, der aber nicht eindeutig quantifiziert werden kann. Da keine Vulkanite im bearbeiteten Raum auftreten, erschien ein Wärmeflußwert von ca. 1,7 HFU realistisch.

Die Absenkungsphase im Keuper und Jura ist weder durch Vulkanismus oder Riftingprozesse gekennzeichnet. Inwieweit die Riftingprozesse und die vulkanischen Aktivitäten im Bereich des Zentralgrabens in der Nordsee Auswirkungen auf das Temperaturregime im Bereich der Bohrungen A und B besitzen, kann nicht klar definiert werden. In weiten Bereichen der südlichen Nordsee und

Abb.76 a - d: Darstellung der gemessenen und berechneten Bohrlochtemperaturen und der entsprechenden Wärmeflußwerte.



auch im Bereich des Niedersächsischen Beckens werden an authigenen Illiten K/Ar-Alter beobachtet (s. Kap. 8.), die bei ca. 200 bis 150 Ma liegen.

NEUGEBAUER & WALZEBUCK (1987) setzen in einem Beispiel für die südliche Nordsee eine maximale Wärme flu ß erhöhung für den beginnenden Lias von 2,4 HFU an, der bis in den Dogger allmählich abnimmt. Da keine K/Ar-Alter von Illiten mit diesen Altern vorliegen, wurde bis in den Dogger ein normaler Wärme flu ß von 1,35 HFU angesetzt. In der Bohrung B wird ab dem Keuper mit einem Wärme flu ß wert von 1,95 HFU gerechnet, da seit dieser Zeit der Salzstock voll ausgebildet ist (s.o.).

Das nächste tektonische Ereignis in diesem Raum ist die jungkimmerische Hebungsphase. Für diesen Zeitpunkt ergeben sich möglicherweise mehrere Hinweise auf erhöhte Wärme flu ß werte. LEE et al. (1989) ermittelten im benachbarten Groningen-Gasfeld in der ca. 30 km weiter südwestlich der Bohrungen A und B gelegenen Bohrung G1, K/Ar-Alter an authigenen Illiten zwischen 120 und 150 Ma, die auch im überwiegenden Teil des Groningengasfeldes zu beobachten sind. Nur in einem Fall treten störungsbezogen Alter um 44 Ma auf. KETTEL (1983) postuliert für diesen Zeitraum, basierend auf struktur geologischen Überlegungen, die Intrusion des Ost-Groningen Massivs, daß durch Schwere- und Reifeanomalien belegt ist (Abb. 1). Diese Überlegungen werden gestützt durch Altersbestimmungen an Trachyten, Phonolithen und Basaniten in der Bohrung Zuidwall 1 im Onshore-Bereich von Nordholland, die ein K/Ar- Gesamtgesteinsalter von 145 Ma anzeigen (HARRISON et al. 1979). Dieses Alter stimmt gut mit den K/Ar-Illitaltern überein. Die Platznahme des Ost-Groningen Massivs zu dieser Zeit kann nicht ausgeschlossen werden, obwohl VAN WIJHE et al. (1980) von einem Unterrotliegendalter ausgehen. Eine spätere Platznahme in der Oberkreide ist nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen.

Eine Angabe eines Wärme flu ß wertes für diesen Zeitraum ist dennoch nicht möglich. Aus den Überlegungen zur Diagenese und anhand der Daten aus den Flüssigkeitseinschlüssen können maximal erreichte Temperaturen von ca. 135°C für die Basis des Rotliegenden in der Bohrung A und 115°C für den mittleren Teil des Rotliegenden der Bohrung B angenommen werden. Diese Temperaturen können günstigenfalls verwendet werden, um den Wärme flu ß zu quantifizieren.

Erneute ausgeprägte Subsidenzphasen treten mit Beginn der Oberkreide und des Tertiärs auf. Inwieweit thermische Anomalien in diesen Zeiträumen zu erwarten sind, kann nicht geklärt werden. Direkte Hinweise auf erhöhte Wärme flu ß werte anhand von K/Ar-Altern oder Vulkaniten sind nicht gegeben. Einzig Tufflagen, die zwischen dem Alb und dem Turon im Nordwestdeutschen Raum abgelagert wurden (VALETON 1960), sprechen für vulkanische Aktivitäten, die möglicherweise eine Erhöhung des Wärme flusses im Übergang zur Oberkreide bewirkt haben. Betrachtet man zudem die Lage der Intrusionskörper im Nordwestdeutschen Raum, die alle WNW-ESE gerichtet liegen und staffelförmig nach Norden versetzt auftreten (GIEBELER-DEGROO 1986, BACHMANN & GROSSE 1989), dann wäre es denkbar, daß auch das Ost-Groningen Massiv in die Reihe dieser Massive einzuordnen ist. Ein erhöhter Wärme flu ß für den Zeitraum zwischen 110 und 80 Ma kann daher nicht ganz ausgeschlossen werden. Wenn die K/Ar-Alter der Illite in diesem Bereich tatsächlich jünger sind als im Bereich Groningen, wie in Kap. 8 angedeutet wurde, dann könnte dies möglicherweise als Hinweis auf die Platznahme der Intrusion in der mittleren Kreide

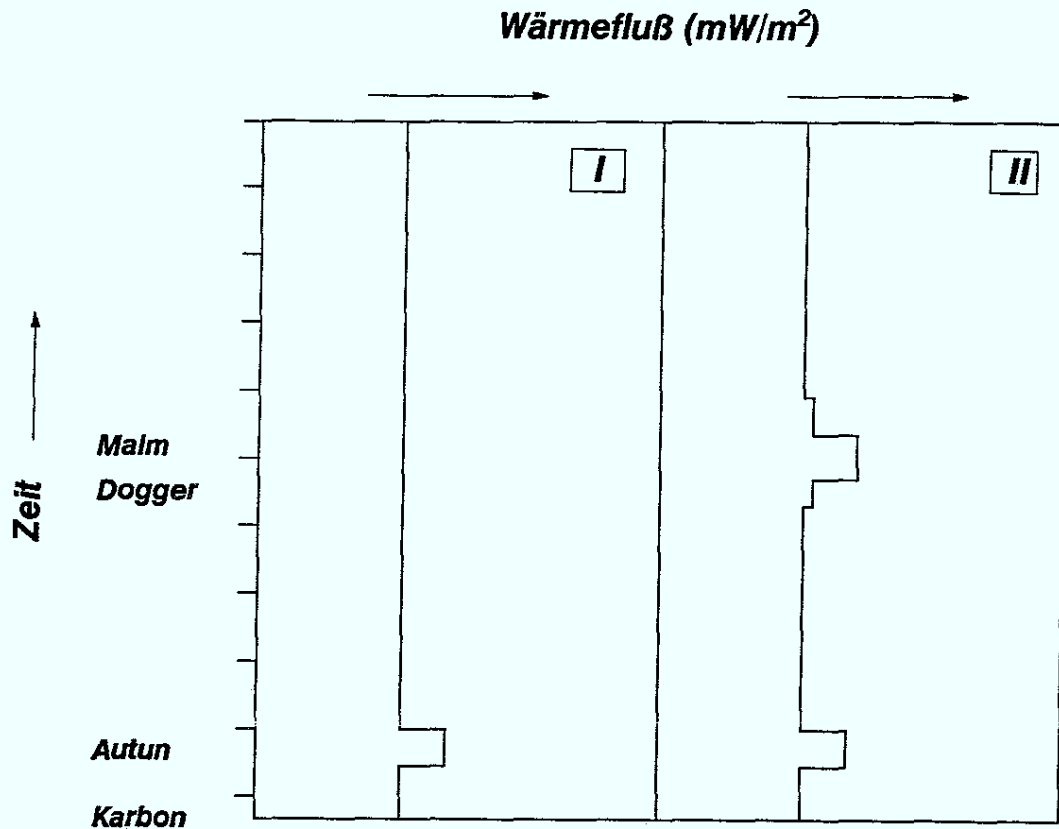


Abb.77: Schematische Wärmeflußentwicklung während der geologischen Entwicklung im Bereich der Bohrungen A und B.

gedeutet werden. Diese Überlegungen sind jedoch sehr spekulativ und können nicht durch Daten gestützt werden. Daher wird auf eine eingehende Darstellung dieser Hypothese verzichtet.

Für das Tertiär werden relativ normale Verhältnisse angenommen. In diesen Zeitraum fallen zwar die Riftingphasen und der Aufstieg des Mantelplumes im Oberrheingraben (ZIEGLER 1990). Ob ein Einfluß auf das Temperaturregime im Bereich der Bohrungen A und B angenommen werden muß, kann nicht überprüft werden. Da aber anhand der Flüssigkeiteinschlußdaten maximale Temperaturen von ca. 140°C für die Bohrung A ermittelt wurden, sollten diese Temperaturen auch bei der erhöhten Versenkung während des Tertiärs nicht überschritten worden sein.

Folgt man dem Modell von NEUGEBAUER (1986, 1989) konsequent, dann müßten für alle tektonischen Phasen erhöhte Wärmeflußwerte angenommen werden. Im Folgenden werden aber nur diejenigen tektonischen Phasen mit höheren Wärmeflüssen in den Modellen berücksichtigt, für die zusätzliche geologische Hinweise, wie z.B. K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten vorliegen.

Daher werden aus den Überlegungen zum Wärmefluß zwei Wärmeflußmodelle (I,II) vorgeschlagen. Beiden Modellen ist der erhöhte Wärmefluß im Autun gleich. Das schematische Wärmeflußmodell I geht für den Rest der geologischen Geschichte von einem konstanten Wärmefluß von 1,35 HFU im Bereich der Bohrung A (Abb. 77) aus. Aufgrund der Ausbildung des Salzstockes im Keuper wird im Bereich der Bohrung B der Wärmefluß ab dieser Zeit bei 1,95 HFU konstant gehalten.

Im Wärme flu ßmodell II werden zusätzlich erhöhte Wärme flu ßwerte ausgangs des Jura angenommen (Abb. 78). Es wird versucht, die Wärme flu ßwerte mit Hilfe der Flüssigkeitseinschlußtemperaturen zu quantifizieren.

b) Wärme flu ßentwicklung in den Bohrungen F und N

Die geologischen Geschichten der Bohrungen F und N sind ebenfalls durch mehrere Subsidenz- und Inversionsereignisse (Abb. 74 und Abb. 75) gekennzeichnet, die entsprechend der Überlegungen von NEUGEBAUER (1989) als Hinweis auf erhöhte Wärme flüsse gewertet werden können.

Der Absenkung im Oberkarbon folgt erneut eine erhöhte Subsidenz im Buntsandstein. Desweiteren erfolgt eine schwache Absenkung zur Zeit des Jura, an die sich eine Inversionsphase ausgangs des Doggers und zu Beginn des Malms anschließt. Mit der Bildung des Niedersächsischen Beckens beginnt die Hauptabsenkung. Die Inversion vor ca. 88 bis 83 Ma stellt für die Gesteine der Bohrungen F und N das wichtigste tektonische Ereignis dar.

- rezenter Wärme flu ß

Aus den AFTA-Daten der Bohrung F wurden neue Bohrlochtemperaturen bestimmt, die in etwa einem rezenten Wärme flu ßwert von ca. 1,6 HFU entsprechen. Diese Werte liegen etwas niedriger als die Werte in der Karte von HAENEL & STAROSTE (1988) von 1,7 HFU die auf den gemessenen Bohrlochtemperaturen basieren. Erhöhte Wärme flu ßwerte im Niedersächsischen Becken werden von SCHULZ (1989) auf subrezent bis rezent aufsteigende hei ße Wässer zurückgeführt. Unter diesem Aspekt betrachtet könnten die Temperaturen auch erst in den letzten wenigen hunderttausend Jahren erhöht sein, so daß die AFTA-Daten aufgrund thermodynamischer Aspekte mit diesen Temperaturen nicht im Gleichgewicht stehen müssen (DUDDY 1992, pers. Mitt.). Aufgrund einer möglichen rezenten thermischen Anomalie ist die Abschätzung normaler, ungestörter thermischer Verhältnisse im Niedersächsischen Becken daher nicht möglich.

- Paläowärme flu ß

Ein "normaler" Wärme flu ßwert von 1,4 HFU wird für das Oberkarbon angenommen. Eine Wärme flu ßerhöhung im Autun wurde nicht berücksichtigt, da keine ausgesprochene Subsidenzphase auftritt. Ob die Rifting-Phase im Norddeutschen Raum (GAST 1988) einen Einfluß auf das Temperaturregime ausübt, ist unklar, so daß auf eine Erhöhung des Wärme flu ßwertes verzichtet wurde.

Hinweise auf erhöhte Paläowärme flüsse im Bereich dieser Bohrungen sind anhand von geologischen Daten erst für den Zeitraum vor ca. 205 bis 190 Ma gegeben. Authigene Illite zeigen diese Alter und indizieren einen Anstieg des Wärme flusses. Entsprechend der Diskussion in Kap. 8 können Maximaltemperaturen von 140 bis 150°C im Westfal C ausgangs des Keuper und für den Lias angenommen werden.

Für die jungkimmerische Hebungsphase sind ebenfalls keine sicheren Indizien für eine erhöhten Wärme flu ß gegeben, sodaß für diese tektonische Phase der "normale" Wert von 1,4 HFU eingesetzt

wird. Die beginnende Subsidenz im Malm ist nicht von vulkanischen Aktivitäten begleitet. Dennoch hat DÜPPENBECKER (1992), gemäß dem Konzept von NEUGEBAUER (1986, 1989) einen erhöhten Wärmeﬂuß angenommen, der aber 1,7 HFU nicht überschreitet. Die Sedimente in den Bohrungen F und N liegen zu diesem Zeitpunkt relativ ﬂach, sodaß sich ein leicht erhöhter Wärmeﬂuß nur sehr untergeordnet auf die Reifung des OM und die Öl- und Gasbildung ausgewirkt haben sollte. Ein Wärmeﬂußwert von 1,4 HFU wurde daher auch hier angenommen.

Die Unterkreide sowie das Cenoman und Turon sind durch erhöhte Wärmeﬂußwerte gekennzeichnet, die in Zusammenhang mit der Intrusion der Magmenkörper im Niedersächsischen Becken zu sehen sind (STADLER & TEICHMÜLLER 1971, BUNTEBARTH 1985). Im Arbeitsgebiet ist nicht das Bramscher Massiv selbst für die thermischen Anomalien verantwortlich. Viel-mehr haben neuere geophysikalische Ergebnisse gezeigt, daß ein ausgedehnter Störkörper von Lingen nach Bad Bentheim reicht (BACHMANN & GROSSE 1989). Dieser Störkörper dürfte ebenfalls einer magmatischen Intrusion entsprechen. Hydrothermale Phasen (STADLER & TEICHMÜLLER 1971), die in Begleitung der Intrusionen auftreten, führen zusätzlich zu einem azendenten konvektiven Wärmetransport, der im 1-D-Fall nur mit einer Erhöhung des Basiswärmeﬂusses rekonstruiert werden kann. Die anhand der Flüssigkeitseinschlüsse, der AFTA-Daten und der Sauerstoffisotopendaten erarbeiteten Maximaltemperaturen werden zu diesem Zeitpunkt, kurz vor oder während der Inversion, erreicht. Diese Daten werden zur Quantifizierung des absoluten Wärmeﬂußwertes verwendet.

Gemäß den Berechnungen von MUNDRY (1968, 1971) und BUNTEBARTH (1985) nach der Wärmeleitungstheorie, welche die Geometrie und den Gesamtwärmeinhalt intrudierender Magmen-

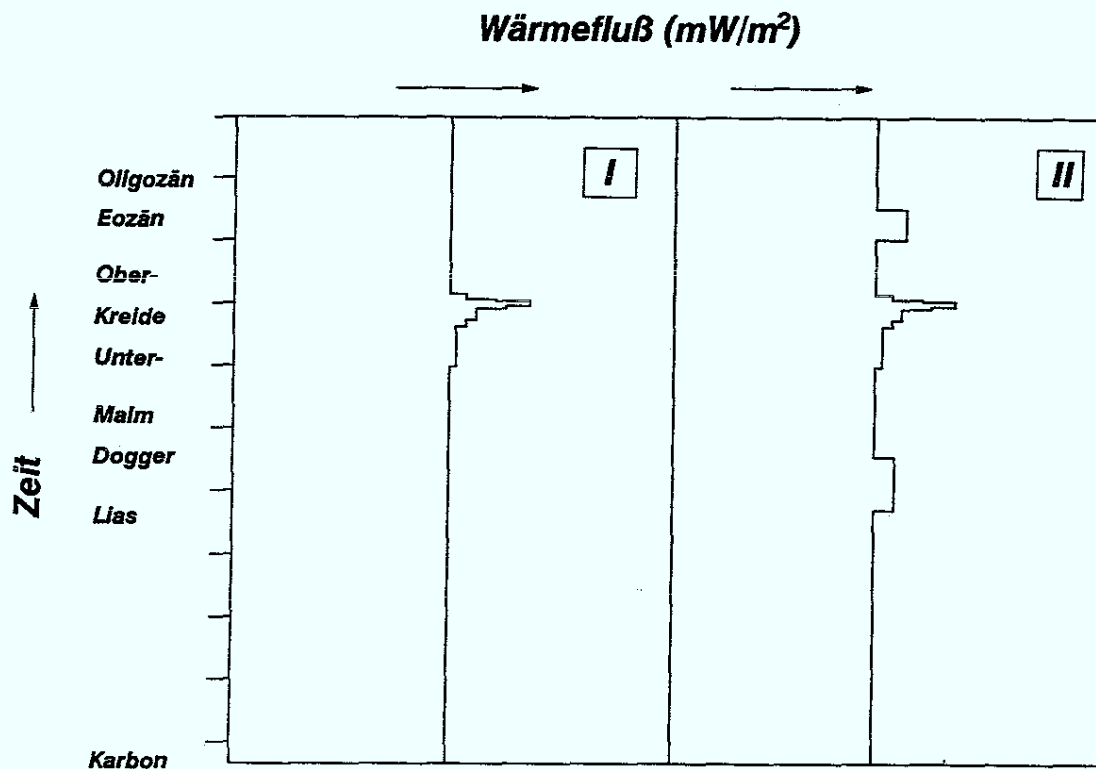


Abb.78: Schematische Wärmeﬂußentwicklung während der geologischen Entwicklung im Bereich der Bohrungen F und N.

körper berücksichtigen, dürften die Maximaltemperaturen nur für einen kurzen Zeitraum von maximal ca. 200000 bis 400000 Jahre erreicht worden sein. Diesen Überlegungen wurde Rechnung getragen, indem ein sehr rascher Anstieg und Abfall des Wärmeflusses angenommen wurde (Abb. 78). Eine weitere Erhöhung der Temperatur kann aus den AFTA-Daten für den Zeitraum zwischen 50 und 30 Ma angenommen werden. Die erreichten Temperaturen liegen ca. 300°C höher als heute. Da größere Subsidenz- und Inversionsphasen ausgangs des Eozäns und anfangs des Oligozäns nicht nachgewiesen werden können, muß von einer Wärmeflußerhöhung auch zu dieser Zeit ausgegangen werden. Welche Ereignisse für die erhöhten Wärmeflüsse verantwortlich sind, ist nicht klar. Nach ZIEGLER (1989) könnte der Raum aber marginal durch die Riftingprozesse im Oberrheingraben beeinflußt worden sein.

In Abb. 78 sind schematische Wärmeflußmodelle für den Bereich dieser Bohrungen dargestellt. Analog zur den Bohrungen A und B werden ausschließlich für jene tektonischen Phasen erhöhte Wärmeflüsse angenommen, für die unabhängige Parameter auf thermische Ereignisse hinweisen. Im ersten Modell wird eine Wärmeflußerhöhung nur für die Unter- und frühe Oberkreide angenommen. Das zweite Modell geht von erhöhten Wärmeflüssen im Lias, in der Unter- und beginnenden Oberkreide sowie im Eozän/Oligozän aus.

9.2.2 Kalibrationsmethoden

Die Kalibration der Temperaturgeschichten wird prinzipiell, wie bereits in Kap. 1.3 erwähnt, mit Hilfe der heutigen Bohrlochtemperaturen und der Vitrinitreflexion durchgeführt. Zusätzlich können die in Kap. 4.5 diskutierten "Biomarker"-Reifeparameter zur Kalibration herangezogen werden. Um eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Daten zu erreichen, müssen wiederholte Simulationsläufe durchgeführt werden (Sensitivitätsanalyse).

In der vorliegenden Arbeit werden die ermittelten Paläotemperaturwerte, die in Kap. 8 zusammengefaßt dargestellt wurden, in die Kalibration der Temperaturgeschichten miteinbezogen.

- rezente Bohrlochtemperaturen

Die rezenten Bohrlochtemperaturen werden nur zur Kalibration des Wärmeflusses der rezenten bis subrezent geologischen Geschichte verwendet. Es hat sich jedoch wiederholt gezeigt, daß die Bestimmung der Bohrlochtemperaturen und insbesondere die Korrektur der Daten für ungestörte Verhältnisse nach dem Bohren, große Probleme aufwerfen. Eine Reihe von Korrekturmethode(n) (z.B. Horner-Plotmethode nach HORNER 1951, Methode nach CAO et al. 1988) wurde entwickelt, die ausnahmslos zu sehr unterschiedlichen korrigierten Bohrlochtemperaturen führen (HERMANRUD et al. 1990). Anhand einiger Beispiele konnten HERMANRUD et al. (1990) zeigen, daß die korrigierten Temperaturwerte bis zu $\pm 80^\circ\text{C}$ schwanken. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten BHT-Daten sind unter diesen Aspekten zu betrachten.

- Vitritreflexion

a) Time-Temperature-Index (TTI)

Verschiedene Ansätze wurden in der Vergangenheit gewählt, um die Vitritreflexionsentwicklung, die sich als Funktion der zunehmenden Temperatur und der Zeit systematisch verändert, zu beschreiben. Dabei fanden in früheren Zeiten stark vereinfachte empirische Modelle Anwendung, die auf dem Ansatz von LOPATIN (1971) basieren. Grundlage ist die Annahme, daß die Reaktionsrate sich bei einem Temperaturanstieg von 10°C verdoppelt. Das bedeutet, daß eine Verdoppelung der Reaktionszeit bei einer konstanten Temperatur zur Verdoppelung der Reife führt. Aus diesen Überlegungen wurden der Time-Temperature Index (TTI) entwickelt (LOPATIN 1971, WAPLES 1980).

Der TTI läßt sich nach folgender einfacher Formel berechnen:

$$TTI = \sum (\delta T_n) * (r^n), \text{ wobei } r=2 \text{ ist.}$$

Um den TTI zu ermitteln, wird die Temperaturgeschichte in 10°C-Intervalle unterteilt, denen ganzzahlige Zahlenwerte (-n,0,n) zugeordnet werden. Das Intervall von 100 bis 110°C erhält den Wert n = 0. Intervalle mit höheren Temperaturen erhalten positive (+n), Intervalle mit niedrigeren Temperaturen werden durch negative (-n) ganzzahlige Werte beschrieben. Die Verweildauer in einem 10°C-Temperaturintervall wird bestimmt und in Millionen Jahre angegeben und mit dem Temperaturfaktor (2ⁿ) multipliziert. Die Addition aller Zeitintervalle führt zum TTI-Wert. Die errechneten Zahlenwerte werden dann gegen die Vitritreflexion kalibriert.

Auf die fehlende theoretische Basis des Ansatzes weisen bereits zahlreiche Arbeiten hin (TISSOT & WELTE 1984, TISSOT et al. 1987, QUIGLEY et al. 1987, SWEENEY & BURNHAM 1990) hin. So gilt die Verdoppelung der Reaktionsrate nur für niedrige Temperaturen, bei denen Reaktionen stattfinden, die niedrige Aktivierungsenergien von 10 bis 20 Kcal/mol aufweisen. Die Öl- und Gasbildung wird jedoch durch Reaktionen kontrolliert, die Aktivierungsenergien zwischen ca. 45 und 75 kcal/mol zeigen und die zudem abhängig vom Typ des OM sind (TISSOT & WELTE 1984).

Empirische Modelle wie der TTI sind demnach nicht in der Lage, den gesamten Bereich der Öl- und Gasbildung sinnvoll wiederzugeben. Obwohl der TTI-Ansatz die Reifung des OM nur unzureichend wiedergibt, existieren in der Literatur eine Reihe von becken-spezifischen Kalibrationsdatensätzen (WAPLES 1980, ROYDEN et al. 1983, GOFF 1983, ISSLER 1984, RITTER 1984, 1986, GUIDISH et al. 1985, IES 1988, BINOT et al. 1991, u.v.m.), und der TTI-Ansatz ist die meistverwendete Methode zur Berechnung der Reife des OM in einem Sedimentbecken.

b) kinetische Modelle

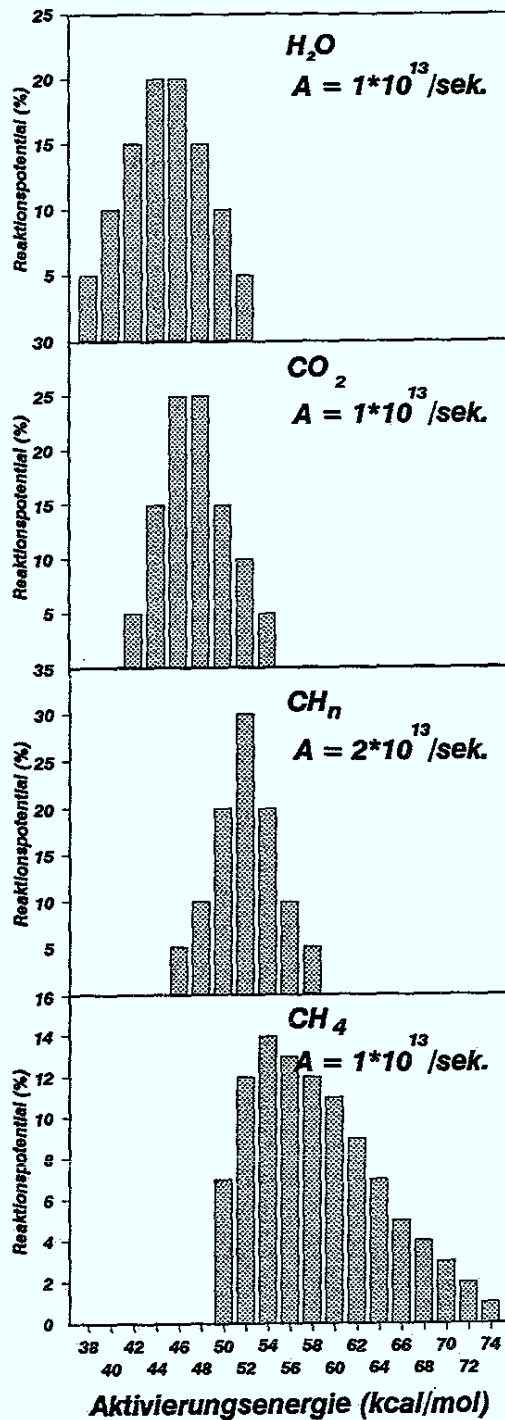
Zur Beschreibung der chemischen Veränderung an Vitriten, die letztendlich den Fortschritt der Vitritreflexion bedingen, wurden in den letzten drei Jahren reaktionskinetische Modelle vorgestellt, die auf der Arrhenius-Gleichung beruhen und eine Aktivierungsenergieverteilung und einem konstanten Frequenzfaktor verwenden (LARTER 1988, BURNHAM & SWEENEY 1989, SWEENEY

& BURNHAM 1990). Während das von LARTER (1988) vorgeschlagene Modell die Veränderung des Vitritins anhand der abnehmenden Konzentration der Phenole (Phenol-Kinetik Modell) im Pyrolysat berücksichtigt, ist der Ansatz von BURNHAM & SWEENEY (1989) wesentlich komplexer. Diese Autoren beschreiben die chemischen Veränderungen des Vitritins mit vier parallel verlaufenden Reaktionen, die sukzessive die Abgabe von Wasser, Kohlendioxid, höheren Kohlenwasserstoffen und Methan beschreiben. Die Abgabe der Komponenten führt zu einer Abnahme des H/C-Verhältnisses im Vitritin, daß eindeutig mit der Zunahme der Vitritinreflexion korreliert (z.B. MCCARTNEY & TEICHMÜLLER, 1972). Diese Korrelation wird dazu verwendet, die Vitritinreflexion aus den kalkulierten H/C-Werten zu berechnen. Die vier Reaktionen werden alle durch eine eigene Aktivierungsenergieverteilung, die ebenfalls eine Reihe parallel verlaufender Reaktionen charakterisieren, und einem konstanten Frequenzfaktor ($1 \cdot 10^{13}/\text{sek.}$) im Vitrimat-Modell beschrieben (Abb. 79). In dem vereinfachten EASY% R_0 -Modell wird nur eine Aktivierungsenergieverteilung für alle vier Reaktionen verwendet, die von 34 bis 72 kcal/mol reicht und den gleichen Frequenzfaktor berücksichtigt, wobei den Reaktionen unterschiedliche stöchiometrische Faktoren bzw. Reaktionspotentiale zugeordnet werden (Abb. 79). Zur Überprüfung des Vitrimat- und EASY% R_0 -Modells wurden von den Autoren verschiedene Bohrungen mit unterschiedlichen, gut bekannten Temperaturgeschichten ausgewählt. Die aktuellen Modelle zur Beschreibung der Genese von Öl und Gas sowie zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Reife des OM basieren ebenfalls auf reaktionskinetischen Überlegungen. Diese Modelle setzen eine lineare Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts von der Zeit und eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur voraus, wie sie in der Arrhenius-Gleichung dokumentiert ist. Bei der Berechnung der Öl- und Gas werden verschiedene Modelle betrachtet. Neben Modellen die parallel verlaufende Reaktionen berücksichtigen, finden Modelle Anwendung, die einem sequentiellen Reaktionsschema folgen. Diesen Modellen wird ebenfalls eine Verteilung von Aktivierungsenergien zu Grunde gelegt und häufig ein konstanter Frequenzfaktor angenommen. Theoretische Konzepte, die unter anderem auch auf Ergebnissen an natürlichen Probensequenzen beruhen, und die benötigten Gleichungen, finden sich in zahlreichen Arbeiten (TISSOT & ESPITALIE 1975, JÜNTGEN & KLEIN 1975, MACKENZIE & MCKENZIE 1983, UNGERER et al 1986, QUIGLEY et al. 1987). In dem hier verwendeten Beckenmodellierungsprogramm wurde u.a die Standardkinetik von TISSOT & ESPITALIE (1975) zur Quantifizierung der gebildeten Kohlenwasserstoffe benutzt.

Die zunehmende Umwandlung des OM mit steigender Temperatur läßt sich auch im sog. Transformationsverhältnis (TR) darstellen. Das TR wiederum kann, wie z.B. FORBES et al. (1991) und ESPITALIE et al. (1987) beschreiben, direkt mit der Vitritinreflexion korreliert werden. Diese Korrelationen gelten natürlich nur für typisches vitritinisches Material und sollten nicht auf sog. Vitritinreflexionen übertragen werden, die an TYP-II oder TYP-I OM bestimmt wurden. Die Berechnung des TR kann somit zur Kalibration der Temperaturgeschichte, mittels Berechnung der Vitritinreflexion verwendet werden. In dieser Arbeit fanden diese Kalibrationsansätze keine Berücksichtigung.

Das EASY% R_0 -Modell wurde in der vorliegenden Arbeit zur Berechnung der Vitritinreflexion bevorzugt verwendet, da es die Berechnung sehr hoher Reifewerte bis ca. 4,6 % R_0 ermöglicht. Das Phenol-Kinetik-Modell (LARTER 1988) ist auf den Reifebereich zwischen 0,45 und 1,5 % R_0 beschränkt, zeigt aber in diesem Reifebereich eine relativ gute Übereinstimmung mit dem EASY% R_0 -Modell.

Vitrimat



EASY%Ro

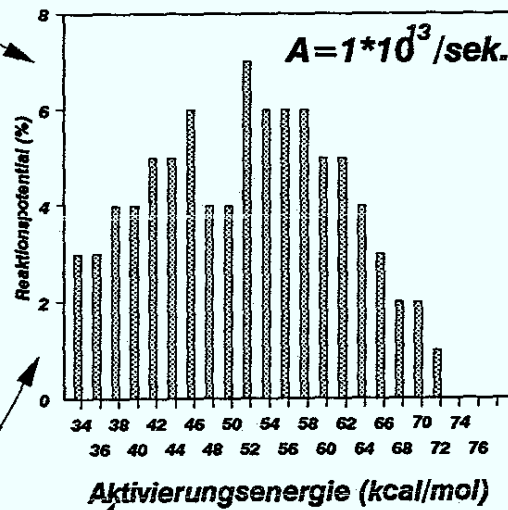


Abb.79: Aktivierungsenergieverteilung für die Abspaltung von Wasser, Kohlendioxid höherer Kohlenwasserstoffe und Methan im Vitrimat-Modell und die daraus hergeleitete Aktivierungsenergieverteilung für die vier Reaktionen im EASY%Ro-Modell (umgezeichnet nach SWEENEY & BURNHAM 1990)

c) Biomarkerreifeparameter

In einigen Beckenstudien wurden die Hopanisomerisierungs- $[22S/(22S+22R)]$, Steranisomerisierungs- $[20S/(20S+20R)]$ und Steroidaromatisierungsverhältniswerte $[TA/(TA+MA)]$ zur Kalibration der Temperaturgeschichten verwendet (MACKENZIE & MACKENZIE 1983, SAJGO & LEFLER 1986, MARZI 1989). Für diese "unimolekularen" Reaktionen wurde ein kinetisches Modell entwickelt (MACKENZIE & MCKENZIE 1983). Auf die theoretischen Grundlagen dieses Modells soll nicht weiter eingegangen werden. Gemäß dem Modell wurden jedoch in den letzten Jahren für alle drei Reaktionen reaktionskinetische Parameter von verschiedenen Autoren bestimmt, die einerseits auf experimenteller Basis gewonnen wurden, andererseits auf Daten beruhen, die an natürlichen Probensequenzen etabliert wurden. In Tab. 10 sind die reaktionskinetischen Parameter für diese Reaktionen nach verschiedenen Autoren dargestellt.

Referenz	[22S/(22S+22R)]		[20S/(20S+20R)]		[TA/(TA+MA)]	
	E_a	A	E_a	A	E_a	A
MACKENZIE & MCKENZIE (1983)	21,72	5,0E11	21,70	1,9E11	47,73	5,7E27
MARZI (1989)	40,10	2,5E22	40,60	1,5E22	43,30	1,5E24
SUZUKI (1984)	23,34	6,3E17	35,10	2,0E21	-	-
ALEXANDER (1986)	-	-	20,10	2,1E11	-	-
SAJGO & LEFFLER (1986)	20,88	1,1E12	21,95	7,5E10	28,87	3,5E16
ABBOTT et al. (1985)	-	-	-	-	34,60	2,1E26

Tab.10: Reaktionskinetische Parameter für die Hopanisomerisierung, Steranisomerisierung und Steroidaromatisierung nach verschiedenen Autoren. E_a - Aktivierungsenergie, A - Frequenzfaktor in Millionen Jahre.

Aus dieser Tabelle geht bereits hervor, daß zu den gleichen Reaktionen völlig verschiedene reaktionskinetische Daten vorliegen. Unterschiede ergeben sich besonders, wenn man den Datensatz von MACKENZIE & MACKENZIE (1983), der sowohl an natürlichen Sequenzen als auch im Experiment ermittelt wurde, und die Daten von MARZI (1989) betrachtet. Nach MACKENZIE & MCKENZIE (1983) dokumentiert sich die Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts der einzelnen Reaktionen von der Aufheizrate in den sehr unterschiedlichen kinetischen Daten für die Steranisomerisierung und Steroidaromatisierung. Die Basis dieser Daten muß jedoch angezweifelt werden, da die Annahmen über die zur Berechnung der kinetischen Daten verwendeten Temperaturgeschichten, relativ willkürlich erscheinen.

Diese Abhängigkeit ist nach den experimentell ermittelten Daten von MARZI (1989) nicht gegeben. Die Daten von SAJGO & LEFLER (1986) weisen dagegen für alle drei Reaktionen ähnliche Aktivierungsenergien auf, die ebenfalls nicht auf eine unterschiedliche Heizratenabhängigkeit hindeuten.

In einer neueren Arbeit von ALEXANDER et al. (1990) werden zusätzlich Biphenylverhältnisse zur Kalibration eingesetzt, für die jeweils experimentell kinetische Daten ermittelt werden.

Da es sich bei den Biomarker-Reaktionen wahrscheinlich nicht um unimolekulare Reaktionen handelt, ist die Beschreibung der Reaktionen mit einem einzelnen kinetischen Paar sicher nicht gerechtfertigt. Zudem resultiert die große Unklarheit über den Reaktionsmechanismus, auch in den sehr unterschiedlichen Datensätzen. Ferner erscheint die Abhängigkeit dieser Reaktionen vom Typ des OM nicht genügend berücksichtigt worden zu sein (RULLKÖTTER & MARZI 1988). Da zudem offensichtlich bei der Steranisomerisierung und Steroidaromatisierung ein Maximum des Verhältniswertes durchschritten wird (Kap. 5), kann die versehentliche Berücksichtigung von Werten auf dem retrograden Reaktionast zu falschen Interpretationen führen und letztlich die Bestimmung der kinetischen Parameter ganz entscheidend beeinflussen (MARZI 1989). In diesem Fall können nur sehr vollständige Datenprofile über größere Reifeintervalle zu einer sinnvollen Interpretation beitragen.

Aufgrund der Problematik, die sich bei der Anwendung der kinetischen Daten ergeben, wurde auf eine generelle Anwendung dieser Parameter zur Kalibration verzichtet. Für die Bohrung F sind in Kap. 9.2.3 versuchsweise die verschiedenen kinetischen Parameter eingesetzt worden, um deren Anwendbarkeit für die Kalibration zu überprüfen.

9.2.3 Kalibration der Temperaturgeschichten der Bohrungen

Vorangestellt wird zunächst jeweils ein Beispiel, in dem zur Kalibration ein modifizierter TTI-Ansatz (IES 1988 a,b) verwendet wurde. Nachfolgend werden dann die verschiedenen Temperaturparameter sukzessive in die Kalibration mitaufgenommen und ein kinetisches Modell (EASY%R₀) verwendet.

- Bohrung A

a) TTI -Kalibration

In Abb. 80 ist die Versenkungs- und Temperaturgeschichte dargestellt, die nur mit Hilfe des TTI zur Berechnung der Vitritreflexion kalibriert wurde. Es wird deutlich, daß die mittels des TTI berechneten Vitritdaten eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Vitritreflexionsdaten nach TEICHMÜLLER et al. (1984) im Oberkarbon und mit den in dieser Arbeit bestimmten Vitritreflexionsdaten im flacheren Teufelniveau erzielt. Die Maximaltemperaturen werden rezent erreicht und liegen an der Basis des Rotliegenden bei ca. 115°C. Interessant erscheint jedoch, daß die heutigen Bohrlochtemperaturen, die einem Wärme flußwert von 1,35 HFU entsprechen, erst durch die Erhöhung des Wärme flusses für die letzten zwei Millionen Jahre erreicht wurde, was einen Temperaturanstieg für diese Zeit verursacht.

Abb. 80: Temperatur- beziehungsweise Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung A bei Verwendung des TTI-Modells zur Kalibration.

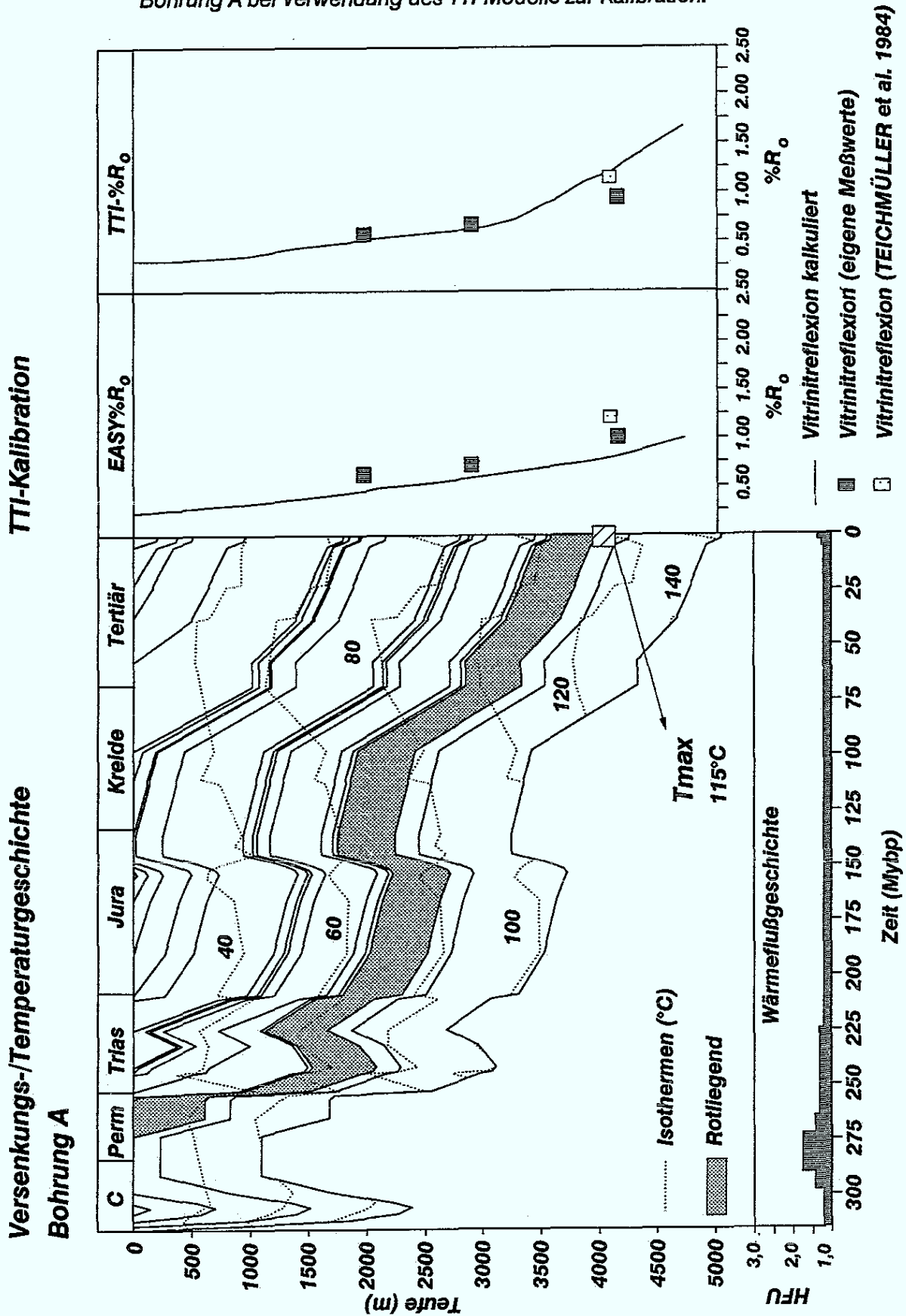
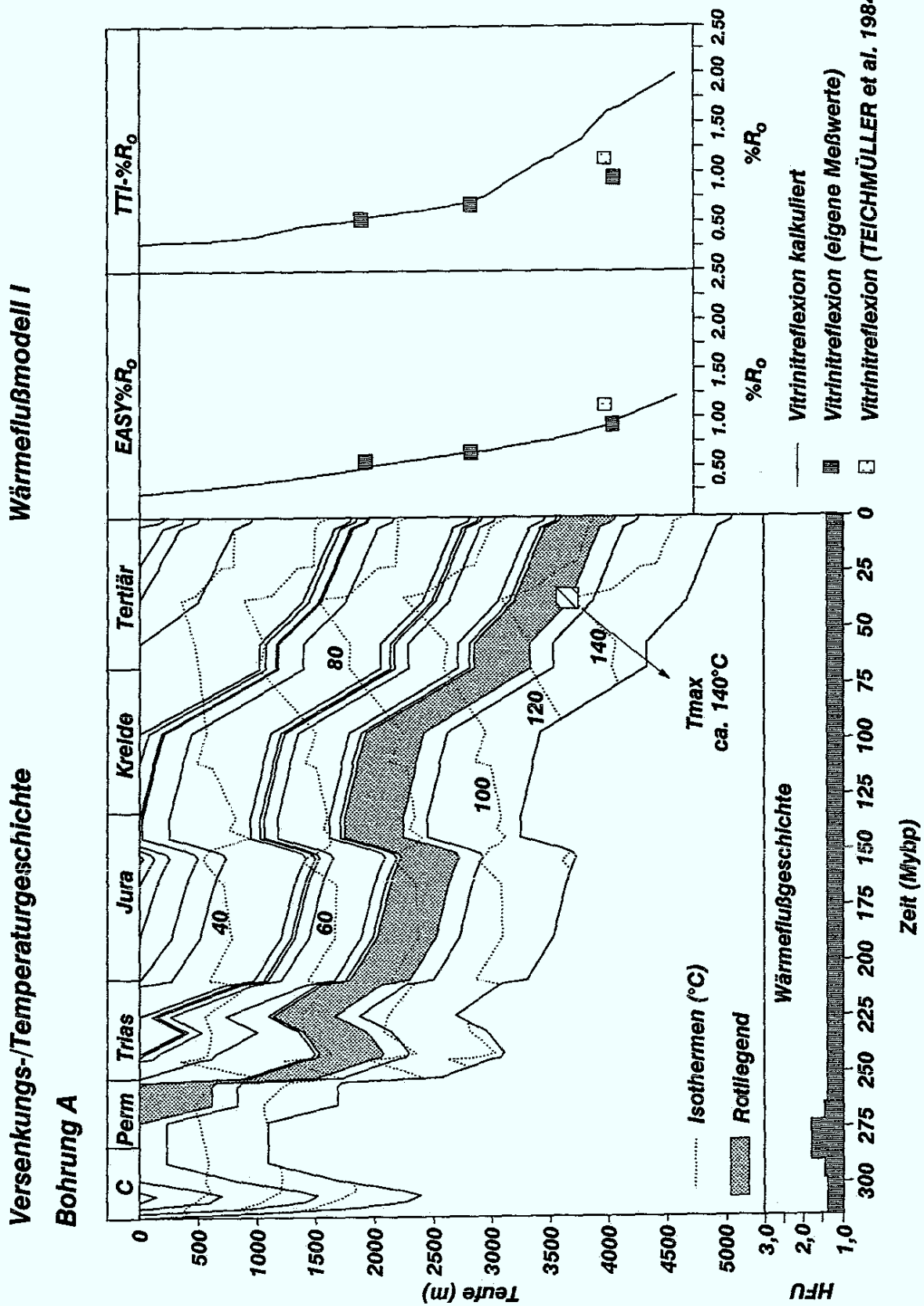


Abb.81: Temperatur- beziehungsweise Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung A bei Verwendung des EASY%Ro-Modells zur Kalibration (Wärmeflußmodell I).



Über die gesamte Geschichte wird der Wärmefluß ansonsten konstant niedrig bei 1,2 HFU angenommen, abgesehen vom Autun.

Es ist jedoch klar ersichtlich, daß die anhand des $\text{EASY}\%R_0$ berechneten Vitrinitreflexionswerte unter den gemessenen Werten liegen. Zudem entsprechen die Maximaltemperaturen von ca. 115°C an der Basis des Rotliegenden nicht den über die Flüssigkeitsinschlüsse ermittelten maximalen Temperaturen von ca. 140°C für diesen Horizont (Kap.8). Es wird deutlich, daß die Temperaturgeschichte, so wie sie hier simuliert wurde, unzureichend mit den vorhandenen Temperaturdaten übereinstimmt.

b) Wärmeflußmodell I

Die mittels des Wärmeflußmodells I berechnete Temperaturgeschichte (Abb. 81) erbrachte eine gute Übereinstimmung der in dieser Arbeit gemessenen Vitrinitreflexionswerte mit den über den $\text{EASY}\%R_0$ berechneten Werte. Die Reife wird durch die TTI-Berechnung erheblich überschätzt. Auffälligerweise werden mit diesem Modell sowohl die heutigen Bohrlochtemperaturen als auch die Maximaltemperaturen von ca. 140°C, die anhand der Flüssigkeitsinschlüsse in Fe-Dolomitzementen an der Basis des Rotliegenden ermittelt wurden, exakt wiedergegeben. Die maximalen Temperaturen werden bereits im Übergang zwischen Eozän und Oligozän erreicht. Die Abnahme der Temperaturen ab diesem Zeitpunkt, trotz zunehmender Versenkung, ist in der Abnahme der Oberflächentemperaturen von im Mittel 22°C im Eozän auf ca. 9°C im Quartär begründet. Eine Erhöhung des rezenten Wärmeflusses ist in diesem Fall nicht notwendig.

c) Wärmeflußmodell II

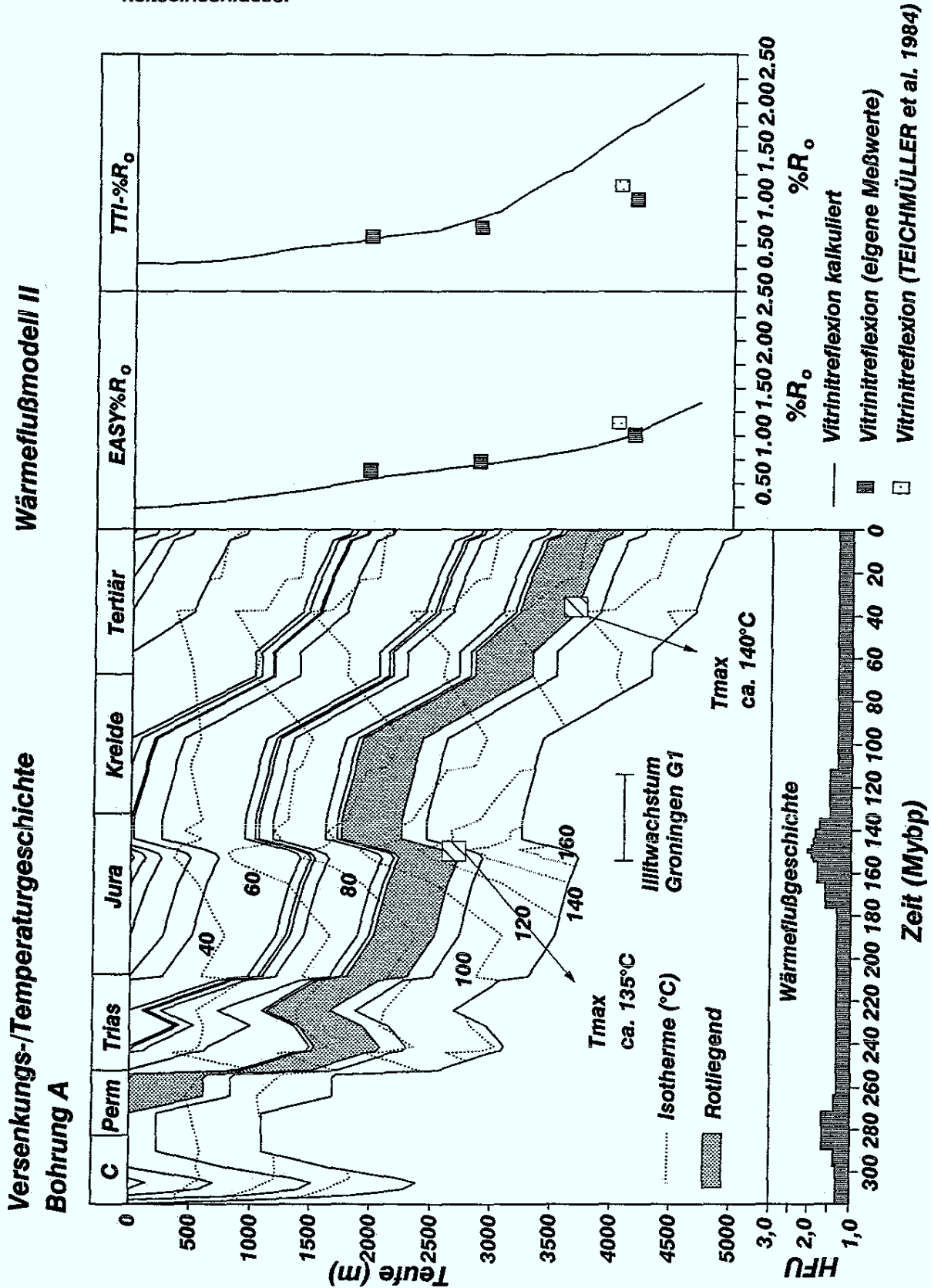
Obwohl die Vitrinitreflexionswerte und die maximalen Temperaturen mit dem Wärmeflußmodell I zufriedenstellend wiedergegeben werden, ergeben sich weitere Möglichkeiten der Temperaturentwicklung, die anhand des Wärmeflußmodells II kurz aufgezeigt werden sollen.

Die sich aus dem Wärmeflußmodell II ergebende Temperaturgeschichte ist in Abb. 82 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß sich keine Veränderung bei der Kalibration mittels des $\text{EASY}\%R_0$ ergibt. Die Maximaltemperaturen werden wiederum mit 140°C im Eozän/Oligozän erreicht, während im frühen Malm die Temperaturen mit maximal 135°C an der Rotliegendebasis höher als im Wärmeflußmodell I liegen. Die maximale Aufheizrate wird mit ca. 1 bis 2°C/Ma vor ca. 150 Ma erreicht.

Die neue Temperaturgeschichte beeinflusst den Vitrinitreflexionsendwert nicht maßgeblich, der letztendlich von der maximalen Temperatur in diesem Modell bestimmt wird. Der Verlauf der Vitrinitreflexionszunahme ist in beiden Wärmeflußmodellen jedoch völlig unterschiedlich.

Die Zunahme der Vitrinitreflexion in Abhängigkeit von der Zeit ist für das Westfal B in Abb. 83 für alle drei Modelle dargestellt. Im TTI-Modell und dem Wärmeflußmodell I ergibt sich für den Verlauf der Vitrinitreflexion bis vor ca. 100 Ma kaum ein Unterschied. Anschließend nimmt die Reife jedoch im TTI-Modell, im Zuge der zunehmenden Versenkung in der Oberkreide und dem Tertiär stärker zu als im Wärmeflußmodell I. Die erreichten Maximaltemperaturen unterscheiden sich jedoch ganz erheblich, wie in den Versenkungs-/Temperaturgeschichten in Abb. 80 und Abb. 81 gezeigt wurde. Interessant erscheint auch, daß im TTI-Modell die Vitrinitreflexion auch in den let-

Abb. 82: Temperatur-beziehungsweise Wärme flu ß entwicklung in den Gesteinen der Boh-
r und bei Verwendung des EASY%Ro-Modells zur Kalibration (Wärme flu ß modell II)
und zusätzlicher geologischer Informationen (K/Ar - Alter an Illiten, Flüssig-
keitseinschlüsse.



zten 30 Ma noch ansteigt, obwohl die Temperaturen kaum zunehmen.

Im Vergleich zum Wärme flu ß modell I steigt aufgrund des Wärmepulses im Malm, die Vitritreflexion im Wärme flu ß modell II zu dieser Zeit stärker an. Ferner ist in diesem Modell seit etwa 55 Ma vor heute erneut mit einem leichten Anstieg der Vitritreflexion zu rechnen, der sich ab dem Oligozän wieder verlangsamt. Die maximale Temperatur von ca. 140°C wurde zu diesem Zeitpunkt erreicht. Eine gute Übereinstimmung der mittels des EASY%R₀ berechneten und gemessenen Vitritreflexionsdaten, insbesondere aber des Vitritreflexionstrends in der Bohrung, ergibt sich zudem nur dann, wenn die maximalen Temperaturen nur relativ kurz angedauert haben.

Diese Gegenüberstellung belegt eindeutig, daß die Vitritreflexion im direkten Zusammenhang mit der maximalen Temperatur steht, wenn das EASY%R₀-Modell verwendet wird. Dennoch können zwei sehr verschiedene Temperaturgeschichten hier den gleichen Vitritreflexionsendwert ergeben. Nur die zusätzlichen geologischen Parameter ermöglichen eine detailliertere Beschreibung der Temperaturentwicklung.

Bei einer angenommenen Temperaturerhöhung in der Oberkreide würde sich ein ähnliches Problem ergeben. In keinem Fall dürften die Temperaturen jedoch auch hier 140°C überschritten haben, da dann die berechneten Vitritreflexionswerte zu stark ansteigen würden.

Da für die Bohrung A nur sichere Aussagen über die Maximaltemperaturen gemacht werden können, bleibt eine weitere Differenzierung der Temperaturgeschichte mittels der Flüssigkeitseinschlußdaten und K/Ar-Altern an Illiten spekulativ. Eine Entscheidung, welches Modell aus geologischer Sicht am sinnvollsten erscheint, kann anhand der Daten allein aus der Bohrung A nicht getroffen werden.

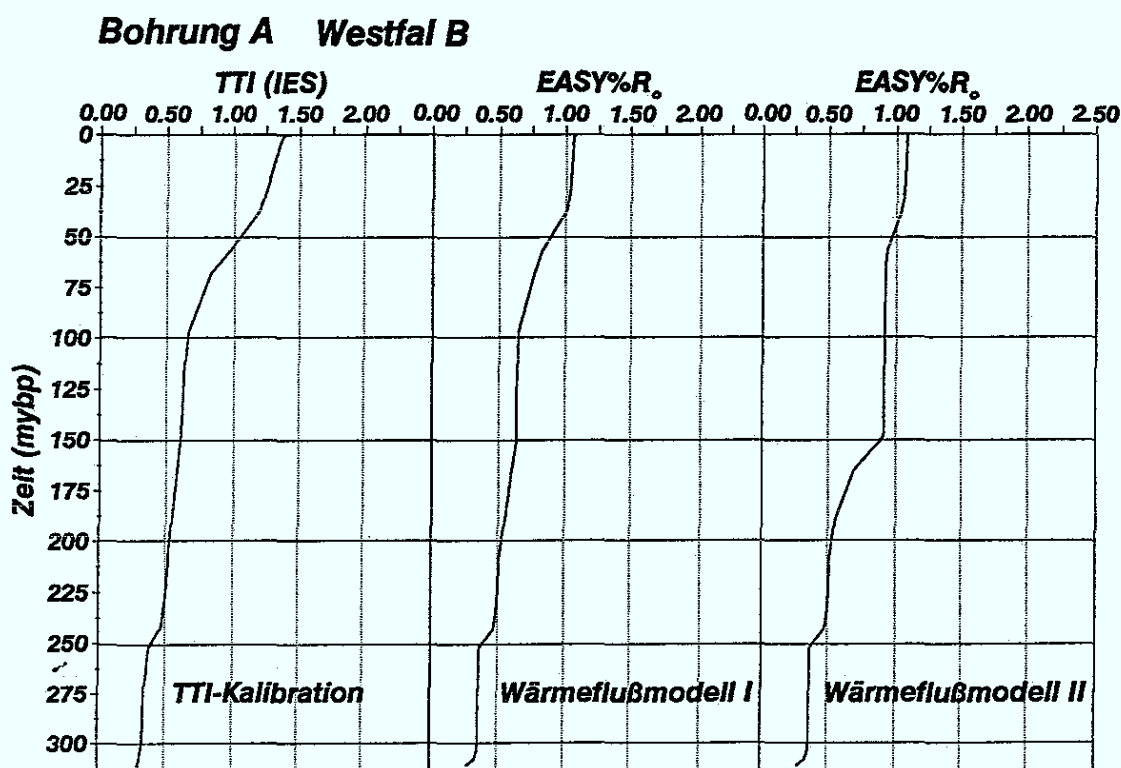


Abb.83: Zeitabhängige Darstellung der Vitritreflexionszunahme für das Westfal B der Bohrung A in den vorgestellten Wärme flu ß / Temperaturgeschichten.

- Bohrung B

In der Bohrung B stellen sich die Verhältnisse schwieriger dar, da der Salzdom das Temperaturfeld bereits seit dem Keuper stark beeinflusst. Dies führt zu einer Erhöhung des Basiswärmeflußwertes auf 1,95 HFU, wie er anhand der rezenten Bohrlochtemperaturen bestimmt wurde (Abb. 76b). Auf die Darstellung eines TTI-kalibrierten Modells wird verzichtet, da sich, abgesehen von den im Durchschnitt höheren Wärmeflußwerten, die gleichen Beobachtungen wie im TTI-Modell der Bohrung A machen lassen.

a) Wärmeflußmodell I

In Abb. 84 ist die Versenkungs-/Temperaturgeschichte für dieses Wärmeflußmodell dargestellt. Eine ausgezeichnete Übereinstimmung der mit dem $EASY\%R_0$ berechneten und der gemessenen Vitritindaten ist zu verzeichnen. Anhand des TTI werden besonders bei höherer Reife die Vitritreflexionswerte deutlich überschätzt. Jedoch werden die anhand der Flüssigkeiteinschlußdaten ermittelten Temperaturen von ca. 115°C für den mittleren Teil des Rotliegenden und ca. 130°C am Top des Oberkarbon nicht ganz erreicht. Die maximalen Temperaturen werden z.B. im Eozän/Oligozän für den mittleren Teil des Rotliegenden mit 110°C und 120°C für die Karbonoberfläche berechnet (Abb.84).

b) Wärmeflußmodell II

Die aus dem Wärmeflußmodell II resultierende Temperaturgeschichte ist in Abb. 85 dargestellt. Ein Wärmeflußwert zur Zeit der stärkeren Aufheizung im Malm von 2,75 HFU konnte bei Verwendung der Temperaturen, die anhand der Flüssigkeitseinschlüsse ermittelt wurden, bestimmt werden. Die anhand des $EASY\%R_0$ berechneten Vitritreflexionswerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die TTI berechneten Werte liegen zu hoch. Die gute Übereinstimmung konnte allerdings auch hier nur erzielt werden, wenn die maximalen Temperaturen nur kurz andauerten. Die maximale Heizrate im Malm beträgt 1 bis 2°C/Ma. Bei einer längeren Zeitdauer für die maximalen Temperaturen, würde sich mittels des $EASY\%R_0$ ebenfalls eine zu hohe Vitritreflexion errechnen. Insofern gibt die Kombination der Flüssigkeitseinschlußtemperaturen und der Vitritreflexionsdaten einen Hinweis auf die Zeitdauer der maximalen Temperaturen.

Der Verlauf der Reifeentwicklung ist in Abb. 86 in Abhängigkeit von der Zeit für das Westfal B der Bohrung B dargestellt. Analog zur Bohrung A ergeben sich ähnliche Verläufe. Das TTI-kalibrierte Modell und das Wärmeflußmodell I unterscheiden sich offensichtlich nur im Jura und der Kreide geringfügig. Die maximalen Temperaturen liegen nach dem TTI-Modell im Durchschnitt 10°C niedriger. Im Wärmeflußmodell II steigt die Reife im Malm stark an, um dann im Tertiär nur noch einen geringen Anstieg zu erfahren. Die Maximaltemperaturen unterscheiden sich im Wärmeflußmodell I und Wärmeflußmodell II nur unwesentlich. Da sich nur eine gute Übereinstimmung aller Daten erzielen läßt, wenn die maximalen Temperaturen im Malm nur sehr kurzzeitig wirksam

Abb. 84: Temperatur- beziehungsweise Wärme flu ß entwicklung in den Gesteinen der Bohrung B bei Verwendung des EASY%Ro-Modells zur Kalibration (Wärme flu ß modell I).

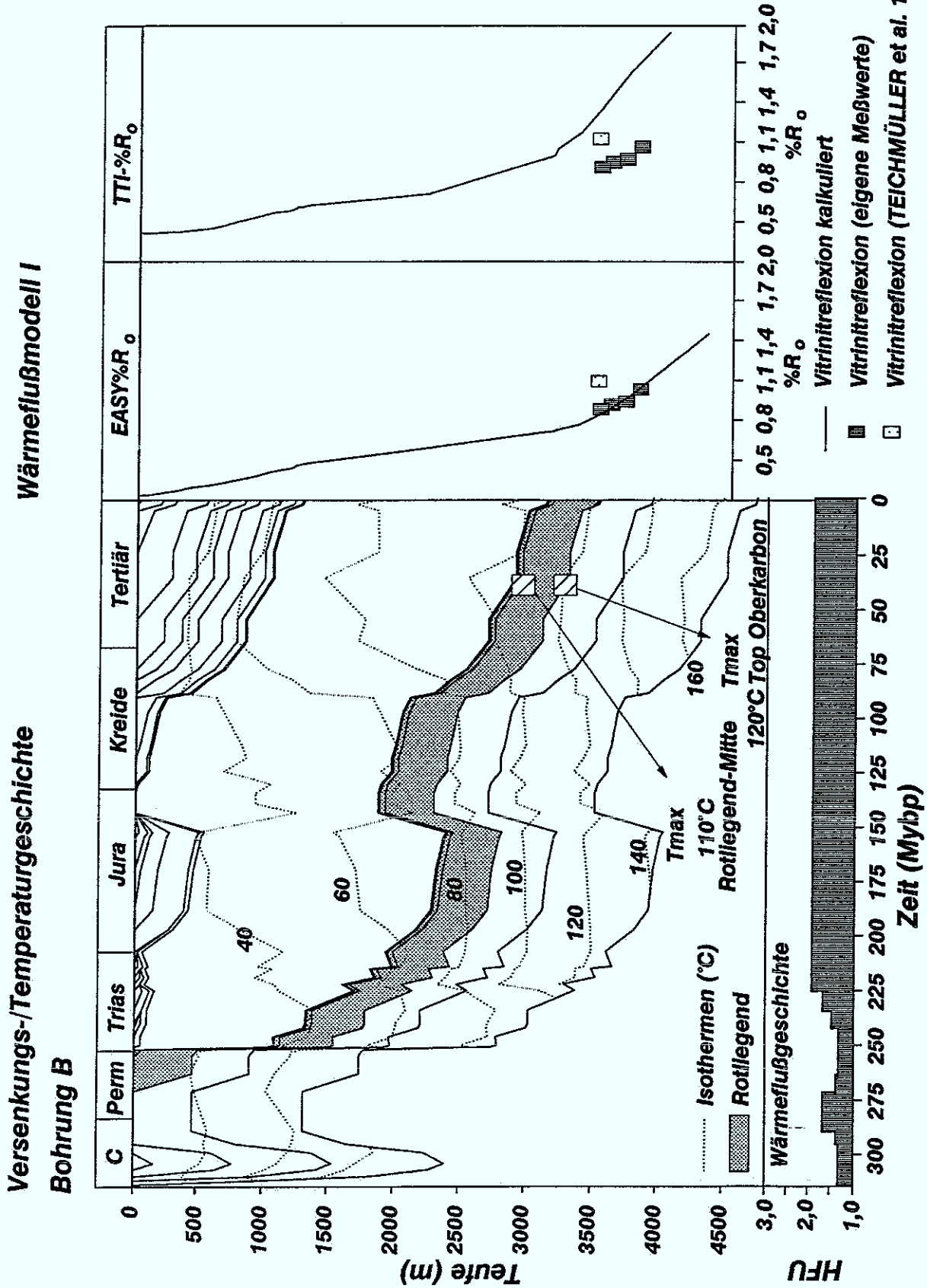
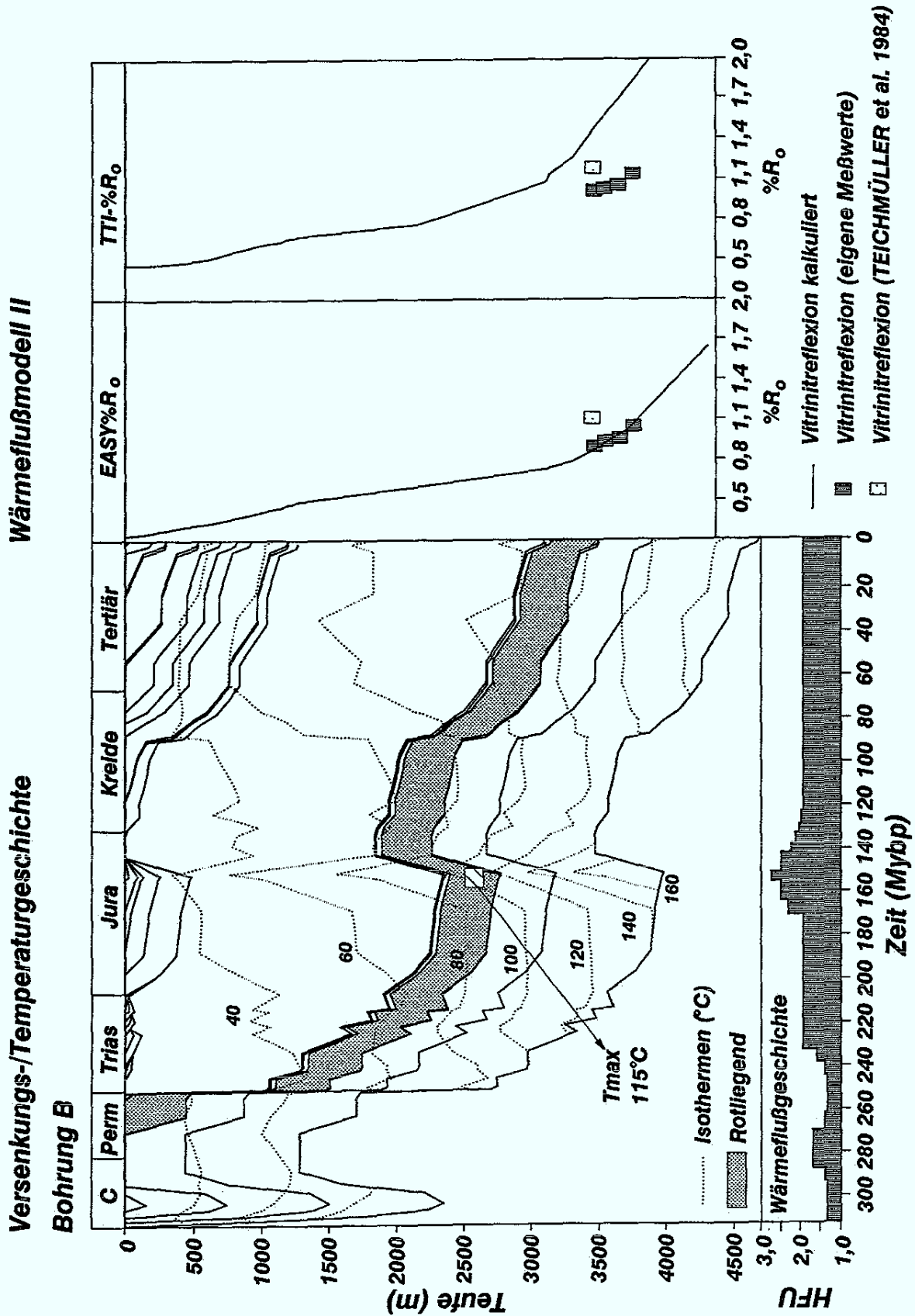


Abb. 85: Temperatur- beziehungsweise Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung B bei Verwendung des EASY%Ro-Modells zur Kalibration (Wärmeflußmodell II) und zusätzlicher geologischer Informationen (K/Ar-Alter, Flüssigkeitseinschlüsse).



waren, kann dies möglicherweise auf den Einfluß des Ost-Groningen-Massivs zurückgeführt werden (KETTEL 1983).

Inwieweit sich dieses mögliche Ereignis unterschiedlich stark auf die beiden Bohrungen (A und B) ausgewirkt hat, läßt sich anhand einer 1-D Studie nicht genauer festlegen. Besonders der Salzstock im Bereich der Bohrung B stört das Temperaturfeld nachhaltig. Die veränderten Verhältnisse können mit einem eindimensionalen Modell nicht einwandfrei nachvollzogen werden. Wenn man dennoch die Differenz zwischen dem Basiswärmefluss und dem erhöhten Wärmefluß zur Zeit des Malm betrachtet, ist mit einem leicht erhöhten Einfluss des Ost-Groningen-Massivs auf die Gesteine der Bohrung B zu rechnen. Die Differenz in der Bohrung B beträgt ca. 0,8 HFU, während sich in der Bohrung A eine Differenz von ca. 0,7 HFU für dieses Ereignis ergibt. Diese würde mit Überlegungen von KETTEL (1983) übereinstimmen, der für die Bohrung B einen stärkeren thermischen Einfluß berechnet hat.

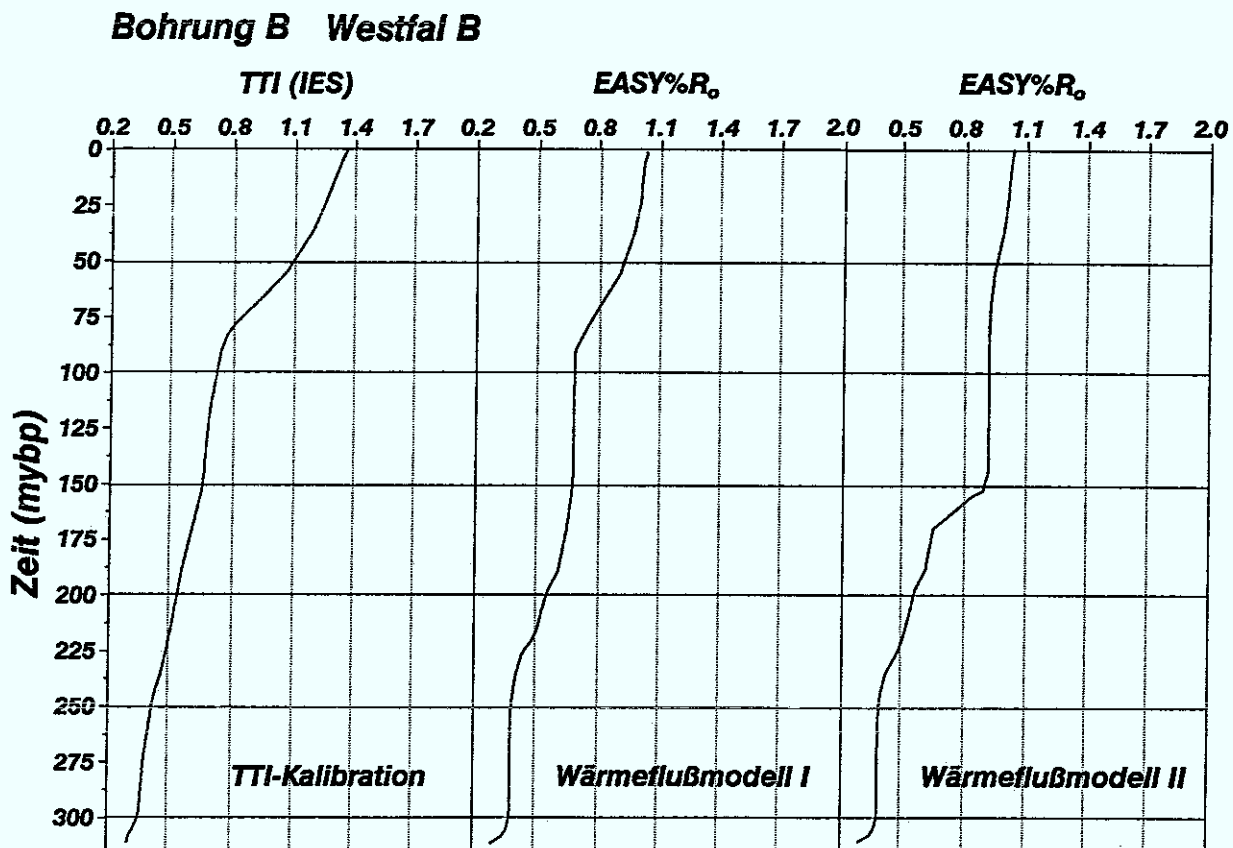


Abb.86: Zeitabhängige Darstellung der Vitrinitreflexionszunahme für das Westfal B der Bohrung B in den vorgestellten Wärmefluß/Temperaturgeschichten.

- Bohrung F

Die Kalibration der Temperaturgeschichte der Bohrung F wird analog zur Bohrung A anhand einer Sequenz von drei Modellen dargestellt. Zunächst wird ein Modell vorgestellt, das mit Hilfe des TTI kalibriert wurde. Nachfolgend werden die einzelnen petrologisch-mineralogischen Temperaturindikatoren und der EASY%R_o verwendet. Die Anwendung der verschiedenen Biomarker-Reifeparameter soll ebenfalls diskutiert werden.

a) TTI-Kalibration

Im TTI-kalibrierten Modell mußte bis auf das Quartär ein konstanter Wärme fluß von 1,4 HFU angenommen werden. Im Quartär kann nur mit einer Wärme flußerhöhung auf 1,6 HFU eine einwandfreie Wiedergabe der aus den AFTA-Daten ermittelten Bohrlochtemperaturen erzielt werden. Eine vergleichbare Wärme flußgeschichte wurde in einer früheren, hausinternen Studie für die Bohrung N in direkter Nähe zur Bohrung F gewählt.

Die entsprechende Versenkungs-/Temperaturgeschichte ist in Abb. 87 dargestellt. Die gute Übereinstimmung zwischen den anhand des TTI berechneten und den gemessenen Vitritindaten ist offensichtlich. Ohne weitere Informationen zu den tatsächlichen Temperaturen und zur Wärme flußentwicklung könnte man zu dem Schluß kommen, daß die Versenkung der Gesteine ausgereicht hat, um die gemessene Vitritreflexion zu erreichen, und daß die rezent höheren Temperaturen auf lokale Wärme flußerhöhungen zurückzuführen sind (SCHULZ 1989). Ergänzend sind in Abb. 87 die mittels der AFTA- und der Flüssigkeitseinschlußdaten ermittelten maximalen Paläotemperaturen für den Zeitpunkt kurz vor oder während der Inversion dargestellt. Beim Vergleich dieser Temperaturwerte mit den berechneten Temperaturen wird die große Diskrepanz in den Datensätzen deutlich. So wurde z.B. für eine Teufe von ca. 4500 m eine maximale Temperatur von etwa 200°C ermittelt, während mit der vorliegenden Temperaturgeschichte nur ca. 150°C errechnet wurden. Die Differenz nimmt von ca. 25°C in ca. 2400 m auf ca. 50°C bei ca. 4500 m zu.

b) Wärme flußmodell I

Im Wärme flußmodell I wurden die anhand der Flüssigkeitseinschlüsse und der AFTA-Parameter ermittelten Maximaltemperaturen zur Justierung des Wärme flusses verwendet. Da die maximalen Temperaturen nur sehr kurz geherrscht haben dürften (MUNDRY 1971, BUNTEBARTH 1985), wurde für den Zeitraum vor und nach der Inversion eine rasche Wärme flußerhöhung bzw. Abnahme angesetzt. Den vulkanischen Aktivitäten in der Unter- und Oberkreide wurde mit einer leichten Erhöhung des Wärme flusses Rechnung getragen. Mit einem maximalen Wärme flußwert von 2,0 HFU wurden alle gemessenen und berechneten Temperaturen in Einklang gebracht. In Abb. 88 ist die Versenkungs-/Temperaturgeschichte, die sich aus dem Wärme flußmodell I ergibt, dargestellt. Die mit dem EASY%R₀ errechneten Vitritreflexionswerte stimmen gut mit den gemessenen Daten überein. Ebenso wird der gekurvte Verlauf der Vitritreflexionszunahme mit der Teufe wiedergegeben, der auch anhand der MNR-, DNR- und MDR-Werte belegt werden konnte (Kap. 5). Die TTI-berechneten Werte überschätzen die Reife um bis zu 0,7%R₀.

Die maximale Heizrate beträgt in der Zeit zwischen 90 und 88 Ma ca. 100°C/Ma. Bemerkenswert ist auch, daß für das gesamte Tertiär mit einem Wärme fluß von 1,6 HFU gerechnet werden kann, ohne daß dies einen entscheidenden Einfluß auf die Vitritreflexionsentwicklung hätte. Das kretazische Temperaturereignis ist so dominant, daß die später erreichten Temperaturen keine Rolle mehr für die Reifung des OM spielen.

Um abschätzen zu können, ob nicht doch eine höhere Versenkung zu einer ähnlichen Anpassung der Daten führen kann, wurde versucht, mit verschiedenen anderen Versenkungsmodellen, bei einem

Abb.87: Temperatur- und Wärme flu ß Entwicklung in den Gesteinen der Bohrung F im Falle der Kalibration mit dem TTI (TTI-Modell).

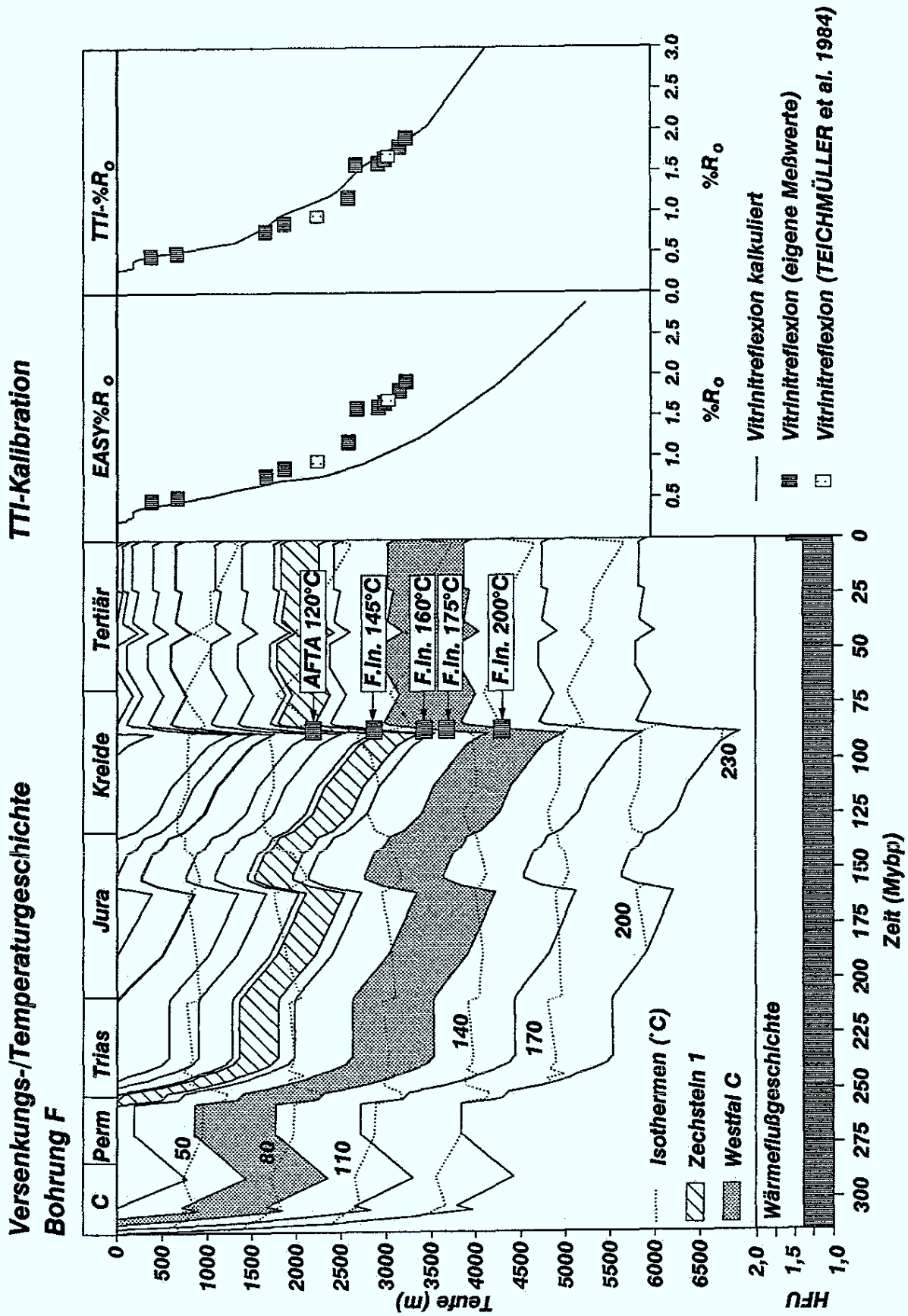
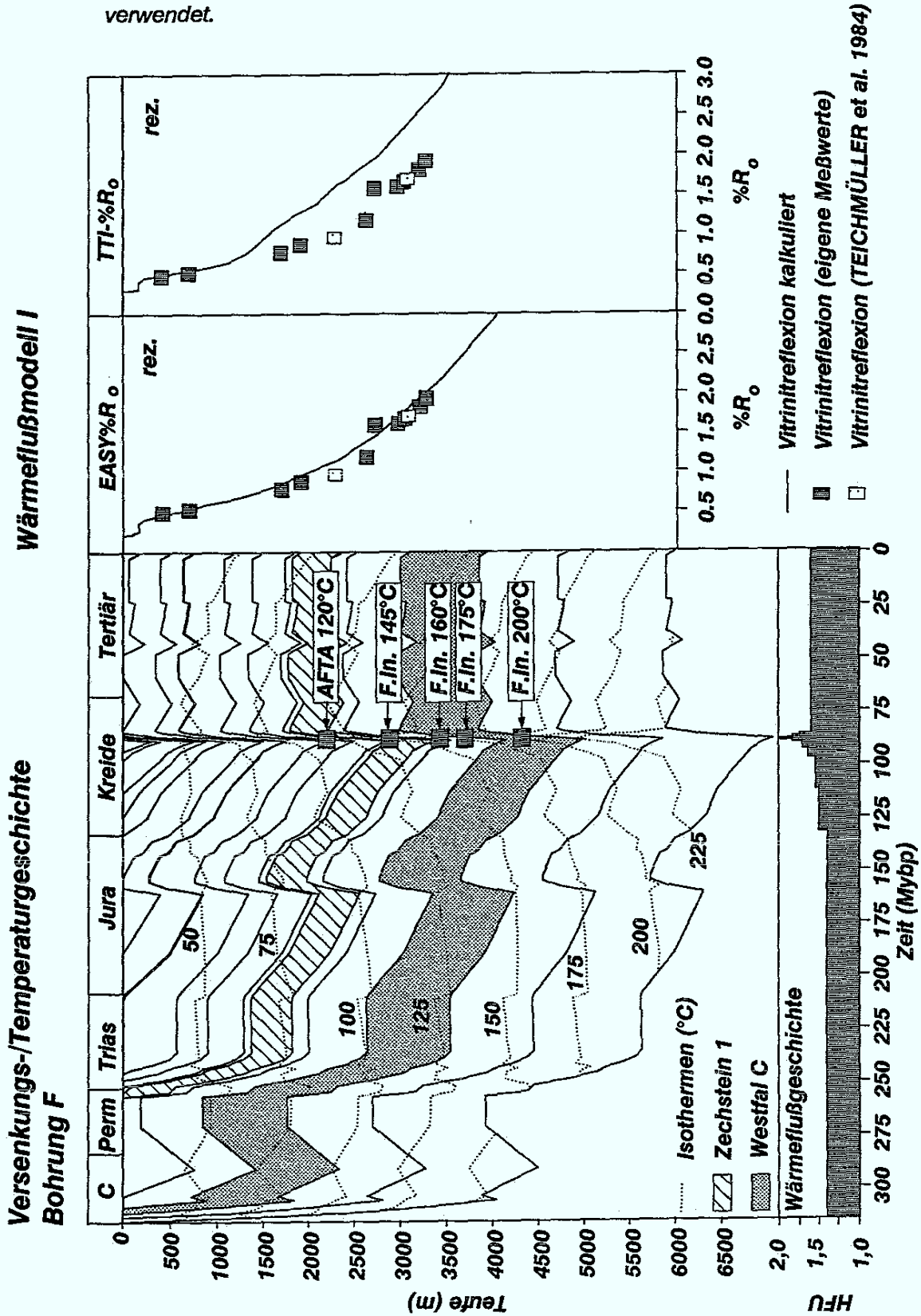


Abb.88: Temperatur- und Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung F im Falle der Kalibration mit dem EASY%Ro-Modell (Wärmeflußmodell I). Zusätzlich wurden die erarbeiteten Maximaltemperaturen zur Justierung des Wärmeflusses verwendet.



konstantem Wärmeﬂuß von 1,4 HFU, die Vitritreflexionswerte und die ermittelten Paläotemperaturen zu rekonstruieren. In Abb. 89 ist ein mögliches Modell abgebildet, in dem ca. 2100 m zusätzliche Sedimente in der Unter- und Oberkreide akkumuliert wurden und die Erosion bis etwa 60 Ma angenommen wurde. Eine mäßige Übereinstimmung der gemessenen und der mittels des EASY%R₀ berechneten Vitritreflexionswerte wird hiermit erreicht, wobei die Vitritreflexionswerte im flacheren Teufenintervall überschätzt werden. Ferner wird der gekurvte Verlauf des Vitritreflexionsprofils nicht wiedergegeben. Die ermittelten Paläotemperaturen können nicht erreicht werden, wie sich anhand des Vergleichs der gemessenen Temperaturen und der berechneten Temperaturen belegen läßt. Dieses Modell wird nur als Beispiel für viele andere Modelle ohne erhöhten kretazischen Wärmeﬂuß vorgestellt, die anhand von Sensitivitätsanalysen überprüft wurden. In keinem der durchgerechneten Beispiele wurde eine Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Daten erzielt.

Der gekurvte Verlauf der Vitritreflexionszunahme wird als Hinweis auf erhöhte Paläotemperaturgradienten gedeutet. Damit wird unterstrichen, daß nur die Anwendung von längeren Vitritreflexionsprofilen eine zuverlässige Aussage zur Reifeentwicklung ermöglicht. Einzelmessungen lassen mehrere Interpretationsmöglichkeiten zu.

Anhand des aufgeführten Beispiels wird ferner eindeutig belegt, daß die Kombination der Vitritdaten und der Maximaltemperaturen den Temperaturverlauf für das Wärmeereignis fixiert. Nur ein rascher Temperaturanstieg und Temperaturabfall ergeben eine gute Übereinstimmung der Daten.

c) Wärmeﬂußmodell II

In der Diskussion zu den einzelnen Wärmeﬂußmodellen wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Flüssigkeitseinschlußdaten in Kombination mit K/Ar-Altern für den Zeitraum vor ca. 200 bis 180 Ma maximale Temperaturen von ca. 140 bis 150°C für eine Probe aus einer rezenten Teufe von 3230 m wahrscheinlich machen. Die AFTA-Parameter geben zusätzliche Hinweise auf um ca. 30°C erhöhte Paläotemperaturen am Übergang vom Eozän zum Oligozän. Diese Temperaturwerte wurden im Modell II verwendet um den Wärmeﬂuß genauer zu quantifizieren.

Im Jura ist eine Wärmeﬂußerhöhung auf maximal 1,8 HFU ausreichend, um 150°C im betreffenden Teufenintervall zu erreichen, wie aus Abb. 90 hervorgeht. Um die Temperaturen im Eozän und Oligozän kurzfristig um ca. 30°C zu erhöhen ist ein Wärmeﬂußwert von 1,75 HFU notwendig, der um 0,15 HFU über dem angenommenen Hintergrundwert von 1,6 HFU liegt. Dies gilt bei einer zusätzlichen Versenkung von ca. 200 m in diesem Zeitraum. Es ergibt sich eine Wärmeﬂußentwicklung und Temperaturgeschichte, wie sie in Abb. 91 dargestellt ist. Die nach dem EASY%R₀ berechneten Vitritreflexionsdaten unterscheiden sich nicht von denen nach dem Wärmeﬂußmodell I berechneten. Die mittels des TTI berechneten Werte überschätzen die Vitritreflexion.

Es wird auch an diesem Beispiel deutlich, daß die zusätzlichen Wärmeereignisse keinen Einfluß auf die Kalibration anhand der Vitritreflexionsdaten haben, solange die Temperaturen unter den Maximaltemperaturen liegen.

Abb.89: Beispiel für die Sensitivität der Temperaturgeschichte und Reifeentwicklung in Abhängigkeit von der Versenkungsgeschichte der Sedimentgesteine der Bohrung F. Die maximale Versenkung wurde während der Oberkreide auf 2100 m erhöht. Die Dauer des Inversionseignisses beträgt 28 Ma (88 Mybp bis 60 Mybp).

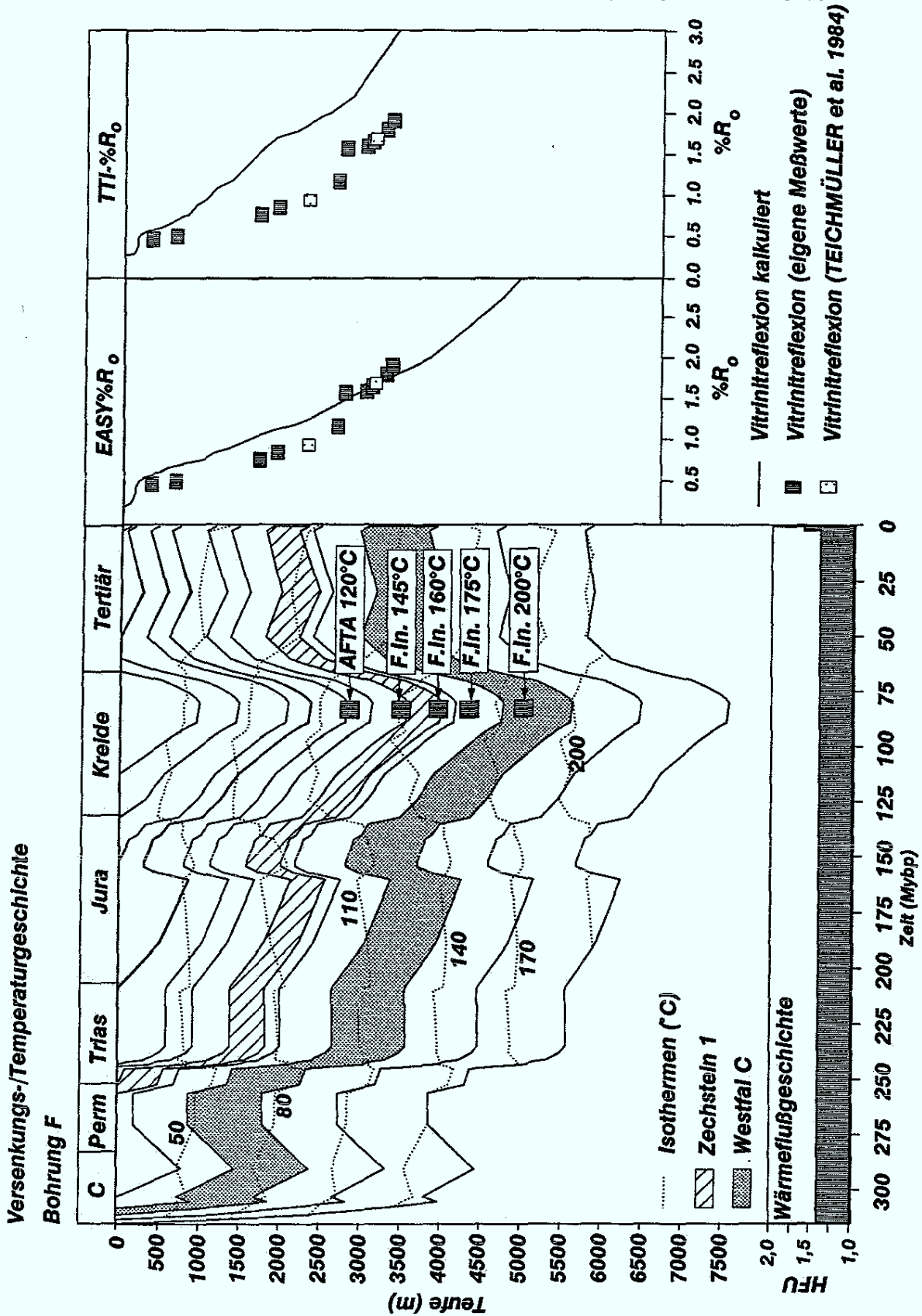
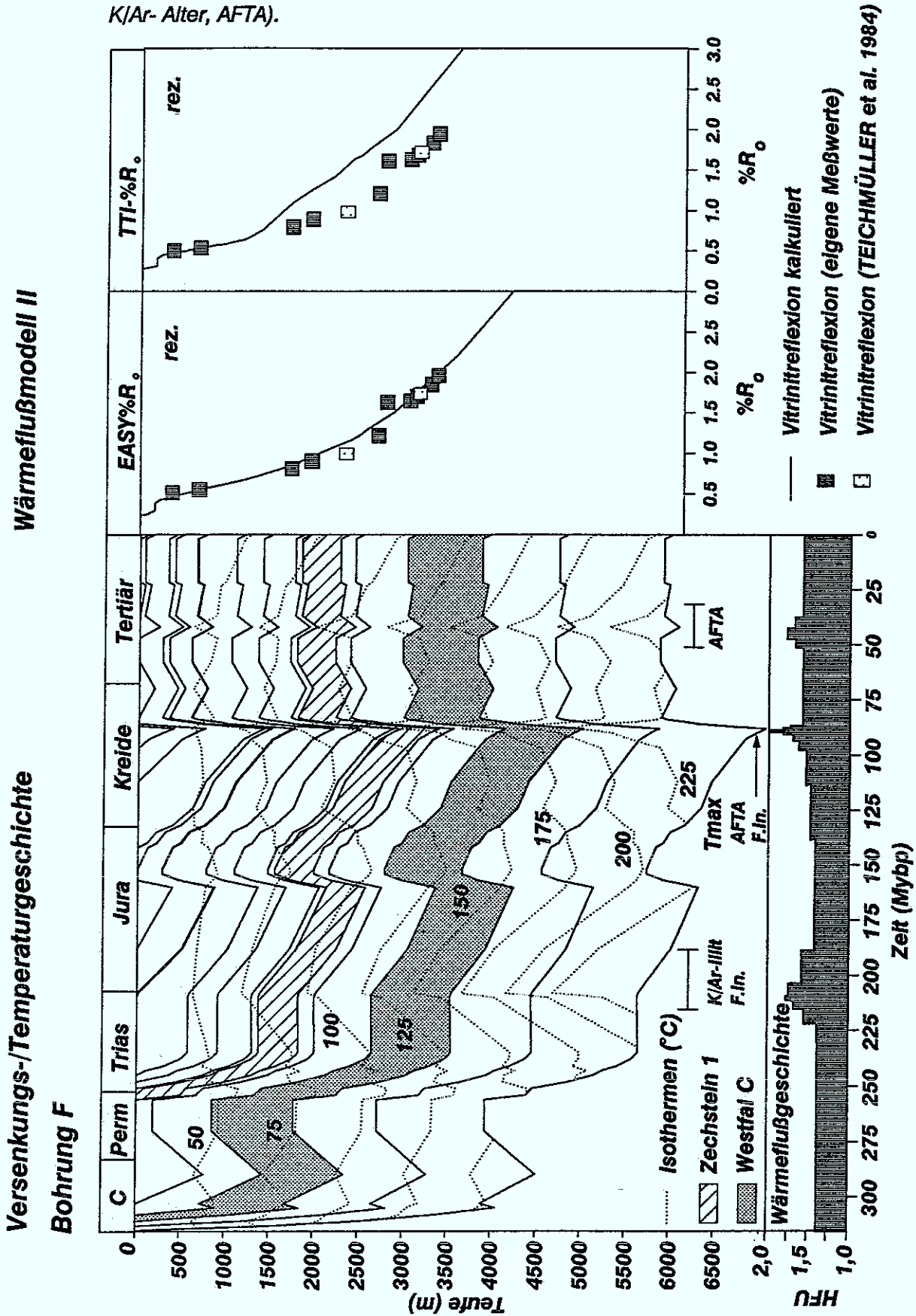


Abb.90: Temperatur- und Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung F im Falle der Kalibration mit dem EASY%Ro- Modell und unter Verwendung aller zusätzlichen geologischen Temperaturinformationen (Flüssigkeitseinschlußdaten, K/Ar- Alter, AFTA).



Die Unterschiede zwischen dem TTI-Modell und den anhand des EASY%R₀-Modells kalibrierten Temperaturgeschichten lassen sich sehr gut in einer zeitabhängigen Entwicklung der Vitrinitreflexion für das Westfal C darstellen, die in Abb. 91 vorgestellt wird. Signifikante Unterschiede ergeben sich besonders für das TTI-Modell und das Wärme flußmodell I. Im TTI-Modell steigt die Vitrinitreflexion relativ kontinuierlich mit zunehmender Versenkung an. Selbst der Anstieg der Vitrinitreflexion nach der Inversion ist ein geringfügiger Anstieg zu erkennen, obwohl die Temperaturen nach diesem Ereignis deutlich abgenommen haben. Insgesamt sind die berechneten Temperaturen wesentlich niedriger als in den anderen Modellen.

Bohrung F Westfal D

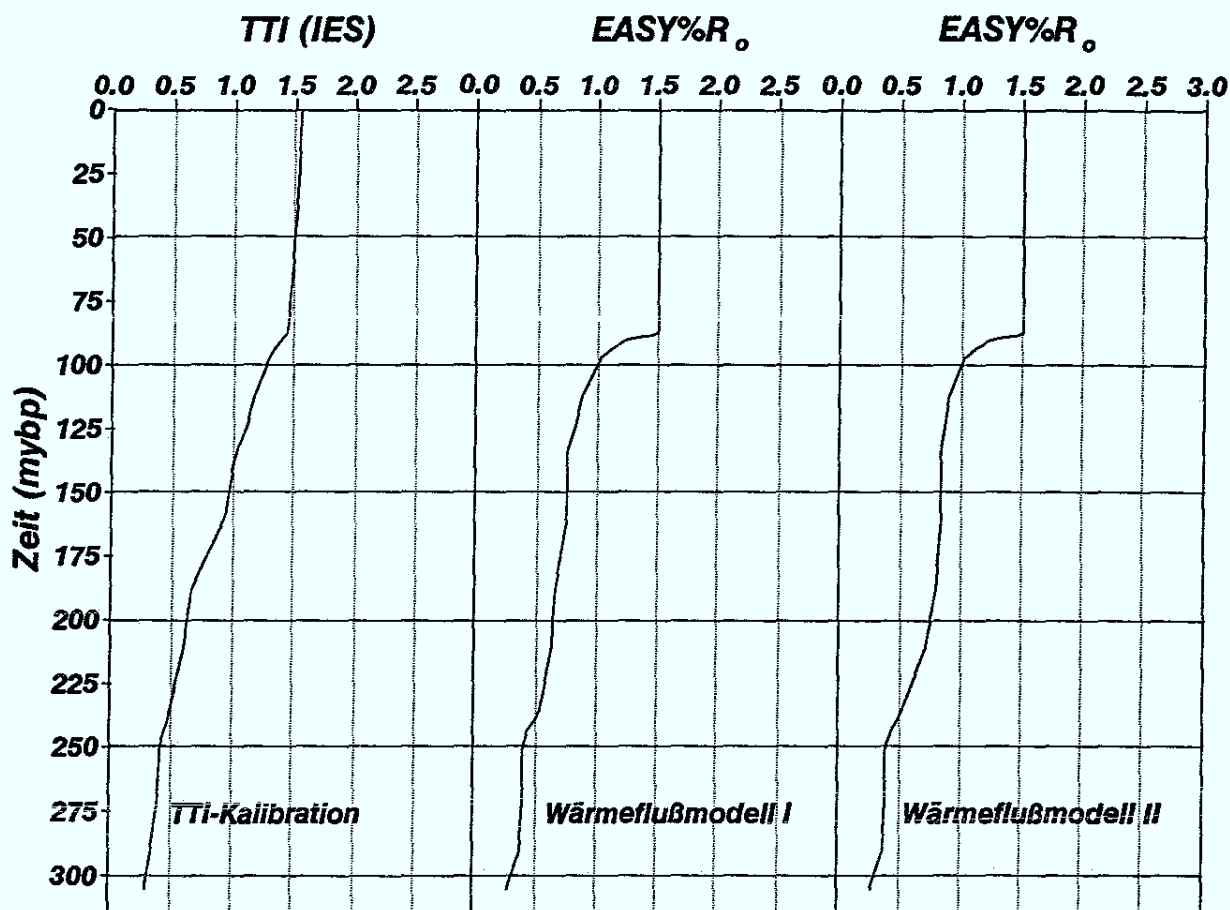


Abb.91: Zeitabhängige Darstellung der Vitrinitreflexionszunahme für das Westfal D der Bohrung F in den vorgestellten Wärme fluß-/Temperaturgeschichten.

Der Anstieg der Vitrinitreflexion im Wärme flußmodell I ist vor dem Wärmeereignis und der Inversion wesentlich geringer, und erst das Wärmeereignis vor 88 Ma führt zu einer starken Erhöhung der Vitrinitreflexion auf den Endwert. Nach der Abkühlung ist kein Vitrinitreflexionsanstieg zu erkennen.

Im Wärme flußmodell II machen sich die erhöhten Temperaturen im Jura durch einen stärkeren Anstieg der Vitrinitreflexion zu dieser Zeit bemerkbar. Interessant ist hier, daß das Wärmeereignis am Ende des Eozän keine weitere Erhöhung der Vitrinitreflexion bewirkt.

d) Kalibration mit Biomarker-Reifeparametern

In Abschnitt 9.2.2 wurden die in der Literatur publizierten reaktionskinetischen Daten für die Berechnung der Biomarker-Reifeparameter dargestellt. Unter Berücksichtigung aller reaktionskinetischer Daten wurden die Reaktionsfortschritte für die einzelnen Reaktionen berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen. In Abb. 92 bis 95 sind die Reaktionsverläufe und die gemessenen Daten für die Biomarker-Reifeparameter entsprechend der einzelnen Autoren aufgeführt. Für die Berechnung wurde immer das Wärmeflußmodell II verwendet. Das Juraereignis spielt dabei für die Berechnung der Verhältniswerte keine Rolle, da nur für Proben, die liassische und jüngere Alter aufweisen, Reifewerte auf dem prograden Reifepfad bestimmt werden konnten.

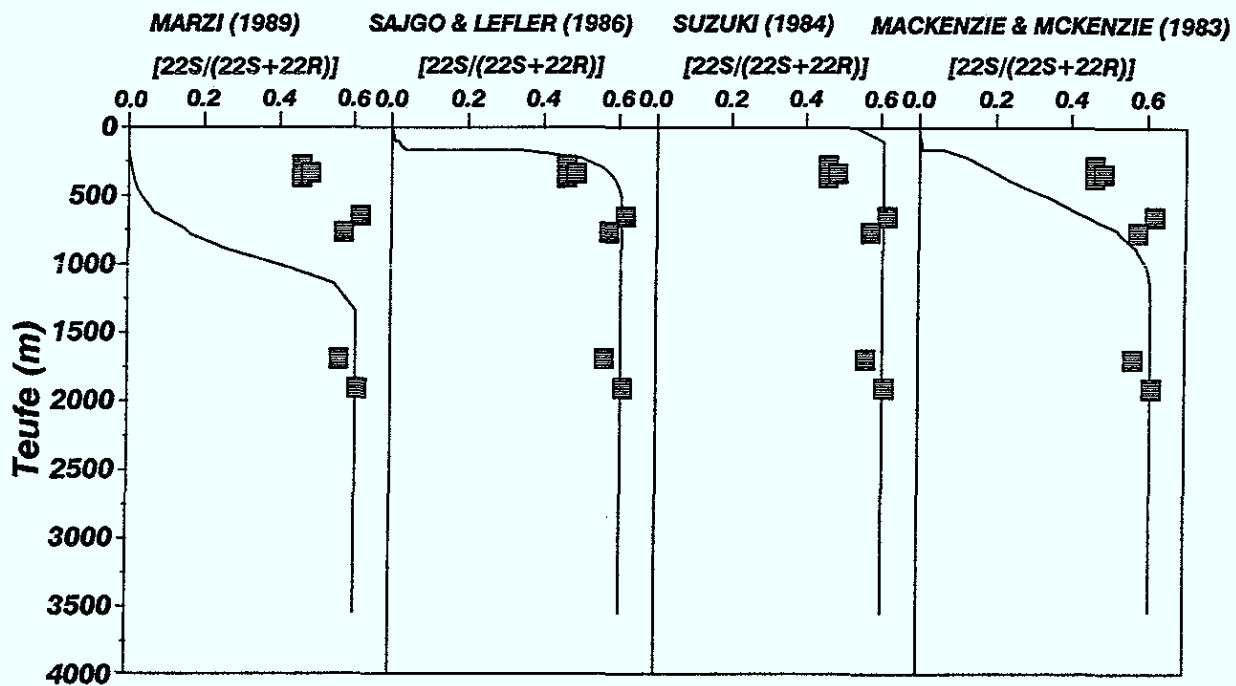


Abb.92: Vergleich der berechneten und gemessenen Hopanisomerisierungswerte nach verschiedenen Autoren.

Bei der Betrachtung der einzelnen Diagramme wird die große Variation der berechneten Reifeverläufe sichtbar. In einer Reihe von Datensätzen werden die Reifewerte unterschätzt, in einigen aber auch überschätzt. Besonders nach den reaktionskinetischen Daten von SUZUKI (1984) und ABBOTT et al. (1986) laufen die Reaktionen so schnell ab, daß diese Daten für geologische Fragestellungen sicher keine Relevanz haben. Die beste Übereinstimmung der gerechneten und gemessenen Werte ergab sich für die Hopanisomerisierung (Abb. 92) und Steroidaromatisierung (Abb. 94) nach SAJGO & LEFFLER (1986), während die Steranisomerisierungswerte (Abb. 93) nach den Daten von MACKENZIE & MCKENZIE (1983) relativ gut wiedergegeben werden, obwohl der Datensatz nach MACKENZIE & MCKENZIE (1983) auf fehlerhaften Annahmen beruht. Interessant erscheint, daß besonders die Daten von MARZI (1989) die Reifewerte erheblich unterschätzen. Besonders die Aktivierungsenergien liegen bei MARZI (1989), verglichen mit den anderen Autoren, sehr hoch, was bedeutet, daß relativ hohe Temperaturen notwendig sind, um die Reaktionen in Gang zu bringen. Um demnach die berechneten und gemessenen Werte anhand der Daten von MARZI

(1989) in Einklang zu bringen, müßten die Temperaturen noch höher gewesen, und/oder die Zeitdauer der erhöhten Temperaturen müßte wesentlich länger gewesen sein. Sensitivitätsläufe haben aber gezeigt, daß solche Temperaturgeschichten die anderen Parameter wie die Vitrinitreflexion und die ermittelten Paläotemperaturen unzureichend wiedergeben.

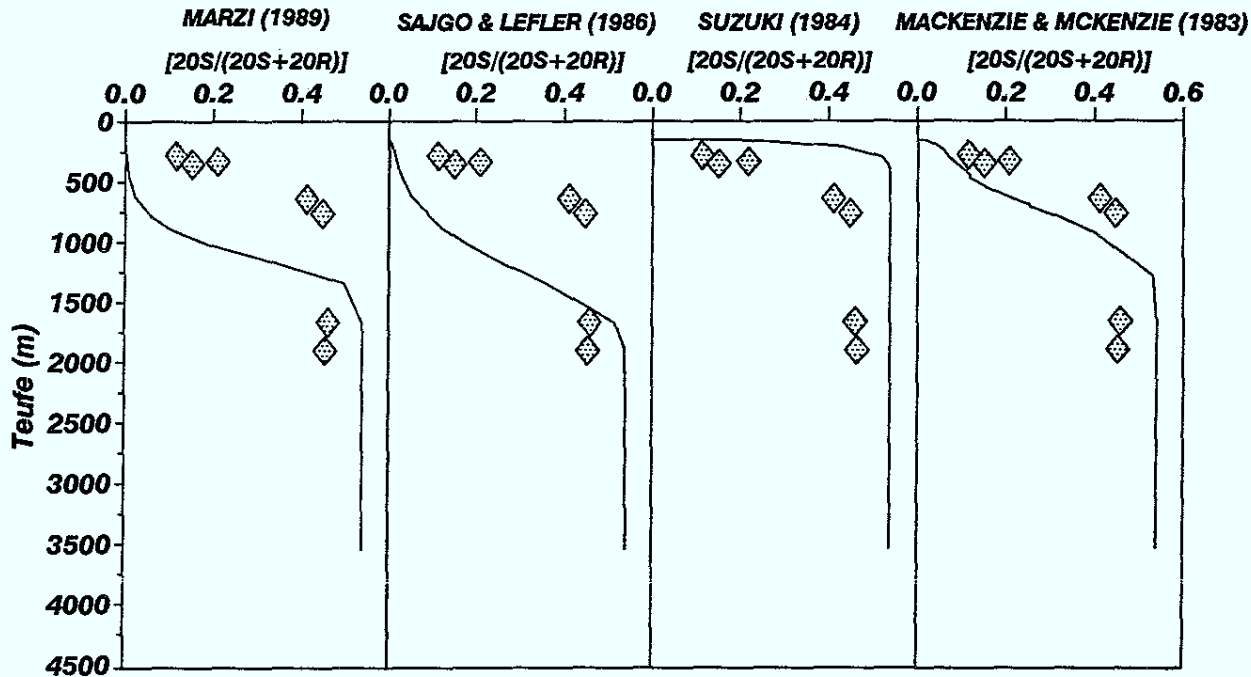


Abb.93: Vergleich der berechneten und gemessenen Steranisomerisierungswerte nach verschiedenen Autoren für die Bohrung F.

Interessant erscheint zudem, daß in der Bohrung A, obwohl nur ein einziges Wertepaar gemessen werden konnte, das nicht oberhalb des Maximums für die Steranisomerisierung und Steroidaromatisierung liegt, ebenfalls die Daten von SAJGO & LEFLER (1986) und MACKENZIE & MCKENZIE (1983) die besten Übereinstimmungen liefern.

Aus den sehr unterschiedlichen Daten wird klar, daß die Kalibration mittels der Biomarker-Parameter stark von den verwendeten kinetischen Daten abhängt. Insofern stellt sich die Frage, ob diese Parameter in dieser Form überhaupt als Kalibrationsparameter angewendet werden können. Neuere Ansätze gehen von Aktivierungsenergieverteilungen aus, die aber implizieren, daß es sich hier nicht um unimolekulare Reaktionen handelt (RITTER 1991).

- Bohrung N

Basierend auf einer früheren Studie, wird für die Bohrung N ein mittels des TTI kalibriertes Modell vorgestellt. Ferner wird das für diesen Raum entwickelte Wärmeflußmodell II verwendet und die resultierende Temperaturgeschichte mittels des EASY% R_o und der beobachteten Paläotemperaturen rekonstruiert.

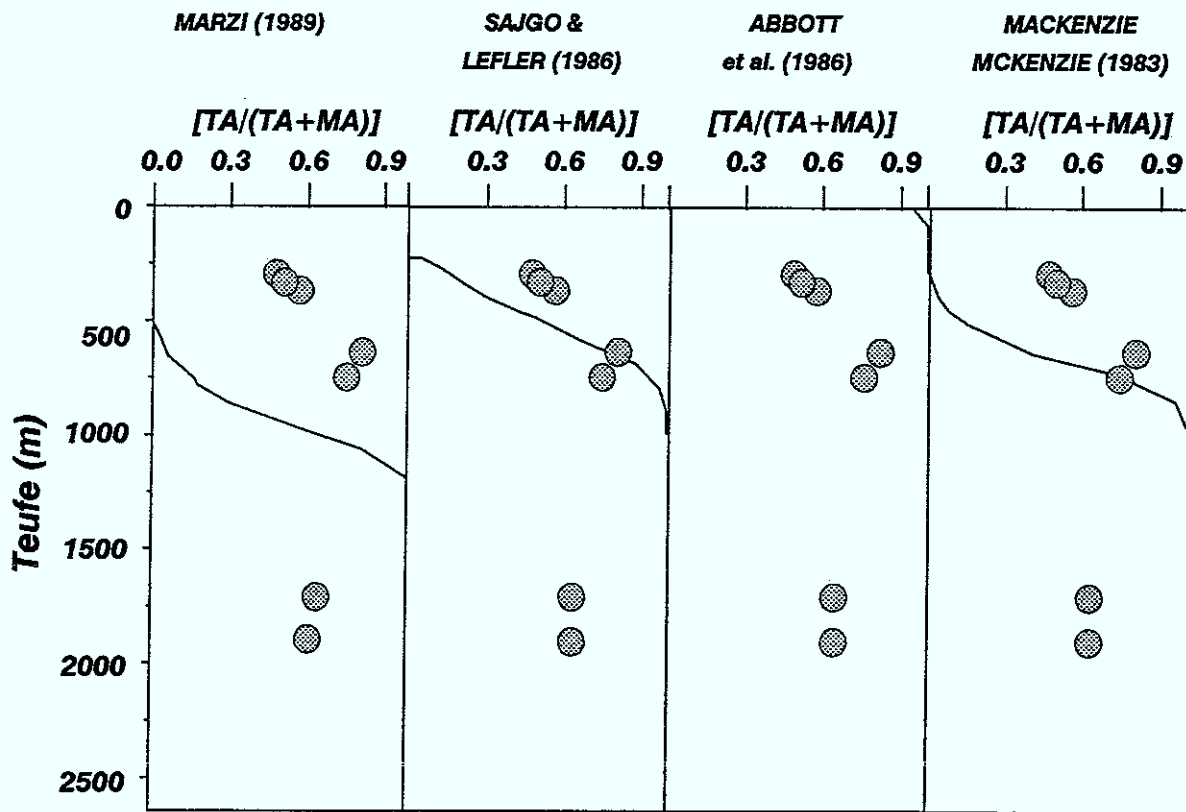


Abb.94: Vergleich der gemessenen und berechneten Steroidaromatisierungswerte nach verschiedenen Autoren in den Proben der Bohrung F.

a) Frühere TTI-Kalibration

Um mit dem TTI eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Vitritreflexionsdaten zu erlangen wurde analog zur Bohrung F ein konstanter Wärmefluß angenommen, der 1,5 HFU für die gesamte geologische Vergangenheit beträgt. Rezent muß der Wärmefluß auf 1,7 HFU erhöht werden, damit die Bohrlochtemperaturen einwandfrei wieder-gegeben werden können (Abb. 76d). Der Wärmefluß ist hier jedoch insgesamt höher, als in der früheren Studie angenommen wurde, da die Wärmeleitfähigkeiten der oberkarbonischen Gesteine in dem vorliegenden Modell höher angesetzt wurden. Die gute Übereinstimmung der rezenten Bohrlochtemperaturen mit den berechneten Werten unter Verwendung der Wärmeflußdaten nach HAENEL & STAROSTE (1988) läßt die hier verwendeten Wärmeleitfähigkeiten realistisch erscheinen.

In Abb. 95 ist die Versenkungs-/Temperaturgeschichte für dieses Modell abgebildet. Der Verlauf der Temperaturen über den größten Abschnitt der geologischen Entwicklung ist sehr konstant. Die 100°C-Isotherme liegt z.B. im Bereich um 2400 m. Erst nach der Inversion und im Zuge des Absinkens der Jahresmitteltemperaturen ab dem mittleren Tertiär erfolgt eine Verschiebung der 100°C-Isotherme auf ca. 3000 m. Mittels des EASY%R₀ können die Vitritreflexionswerte nicht rekonstruiert werden. Sie werden deutlich unterschätzt.

Zur Kontrolle der Temperaturgeschichte ist die anhand der Flüssigkeitseinschlüsse ermittelte Maximaltemperatur von ca. 195°C für das Stefan in Abb. 95 eingetragen. Die Differenz beträgt demnach ca. 35°C zu den berechneten Temperaturen für diesen Zeitraum.

Nach der vorliegenden TTI-kalibrierten Temperaturgeschichte wäre kein zusätzlicher Wärmeeintrag erforderlich, um die Reife zu erreichen. Nach dem Modell aus der früheren Studie werden die maximalen Temperaturen in der Oberkreide einzig auf die hohe Versenkung und die schlechten Wärmeleitfähigkeiten der oberkarbonischen Sedimente zurückgeführt. Dies ist zudem auch im TTI-Ansatz begründet (s.u.).

Die Bohrung N liegt aber räumlich näher zum Störkörper von Bad Bentheim/Lingen (BACHMANN & GROSSE 1988) als die Bohrung F. Insofern erscheint die hier simulierte Temperaturgeschichte nicht realistisch, zumal die Maximaltemperaturen nicht erreicht werden. Daher wurden auch hier die erarbeiteten maximalen Temperaturen zur Kalibration der Temperaturgeschichte verwendet.

b) Wärmeflußmodell II

Unter Berücksichtigung aller Paläotemperaturinformationen in den Gesteinen der Bohrung N kann die in Abb. 96 dargestellte Versenkungs-/Temperaturgeschichte berechnet werden. Die Maximaltemperaturen von 195°C in den Gesteinen aus dem Stefan werden mit einem maximalen Wärmefluß von ca. 2,2 HFU wiedergegeben. Die Erhöhung der Temperatur führt in diesem Modell zu einer guten Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Vitritindaten für die EASY%R₀-Methode, während nach dem TTI-Ansatz eine zu hohe Reife berechnet wird. Insofern ist das Resultat mit den Ergebnissen der Bohrung F identisch. Auch im vorliegenden Beispiel, haben analog zur Bohrung F, die Temperaturerhöhungen im Lias und im Übergang vom Eozän zum Oligozän keine Auswirkung auf den Vitritreflexionsendwert. Der zeitliche Verlauf der Reifenentwicklung gestaltet sich jedoch gegenüber der TTI-kalibrierten Temperaturgeschichte geringfügig anders, wie aus Abb. 97 für die Reifeentwicklung für das Westfal D hervorgeht. In beiden Fällen wird der Endwert mit Beginn der Inversion erreicht. Während die Zunahme der mittels des TTI berechneten Werte in den verschiedenen geologischen Entwicklungsabschnitten aber insgesamt relativ gleichmäßig verläuft, ist der Anstieg der nach dem EASY%R₀ errechneten Werte eher stufenförmig, wobei ein starker Anstieg besonders im Zuge der Intrusion der Magmenkörper vor ca. 95 bis 88 Ma zu beobachten ist. Zudem liegen auch hier die bei der TTI-Kalibration berechneten Temperaturen deutlich niedriger.

Abb.95: Temperatur- und Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung N in Falle der Kalibration mit dem TTI-Modell.

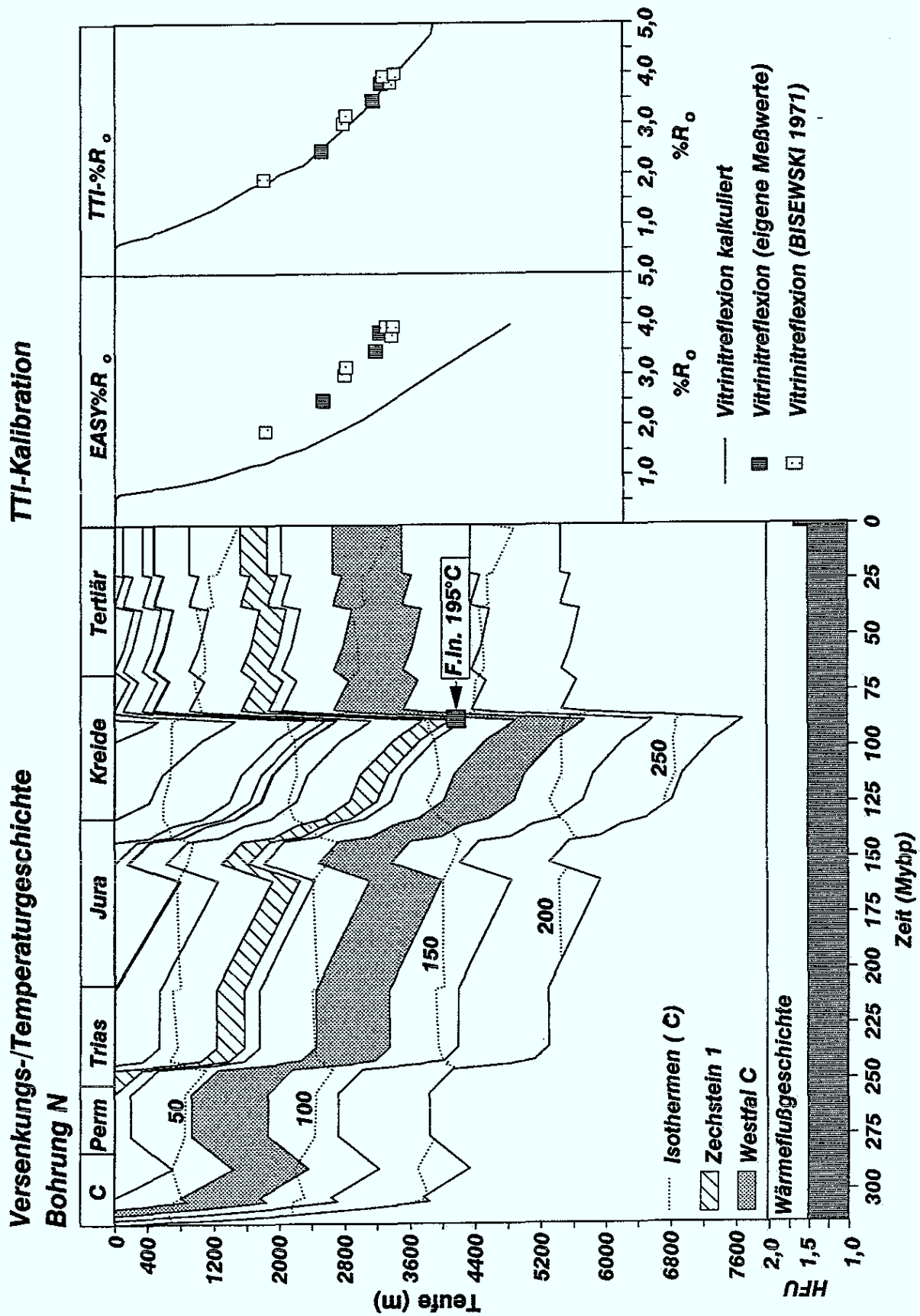
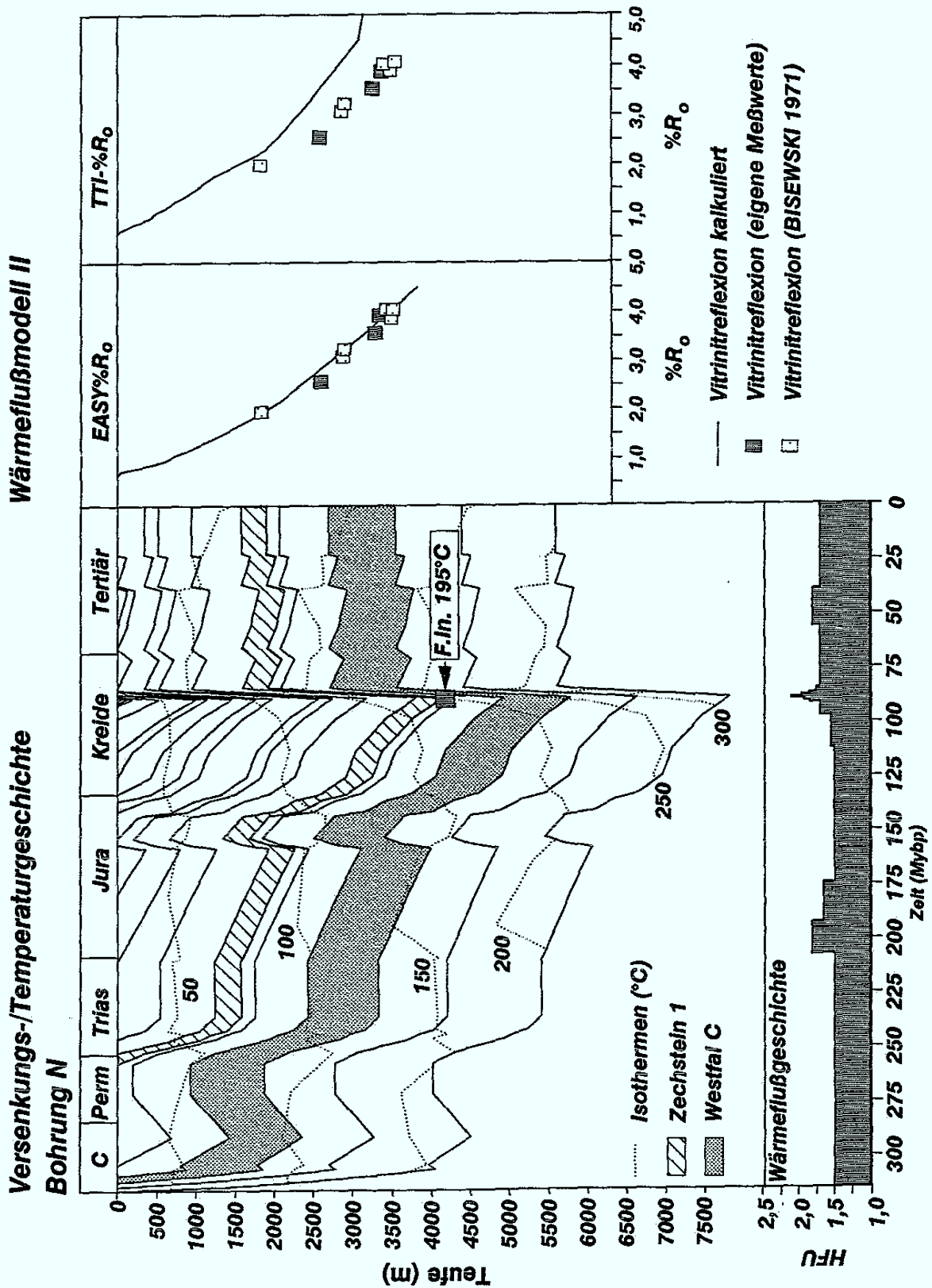


Abb.96: Temperatur- und Wärmeflußentwicklung in den Gesteinen der Bohrung N (Wärmeflußmodell II) im Falle der Kalibration mit dem EASY% Ro- Modell und unter Verwendung zusätzlicher geologischer Temperaturinformationen.



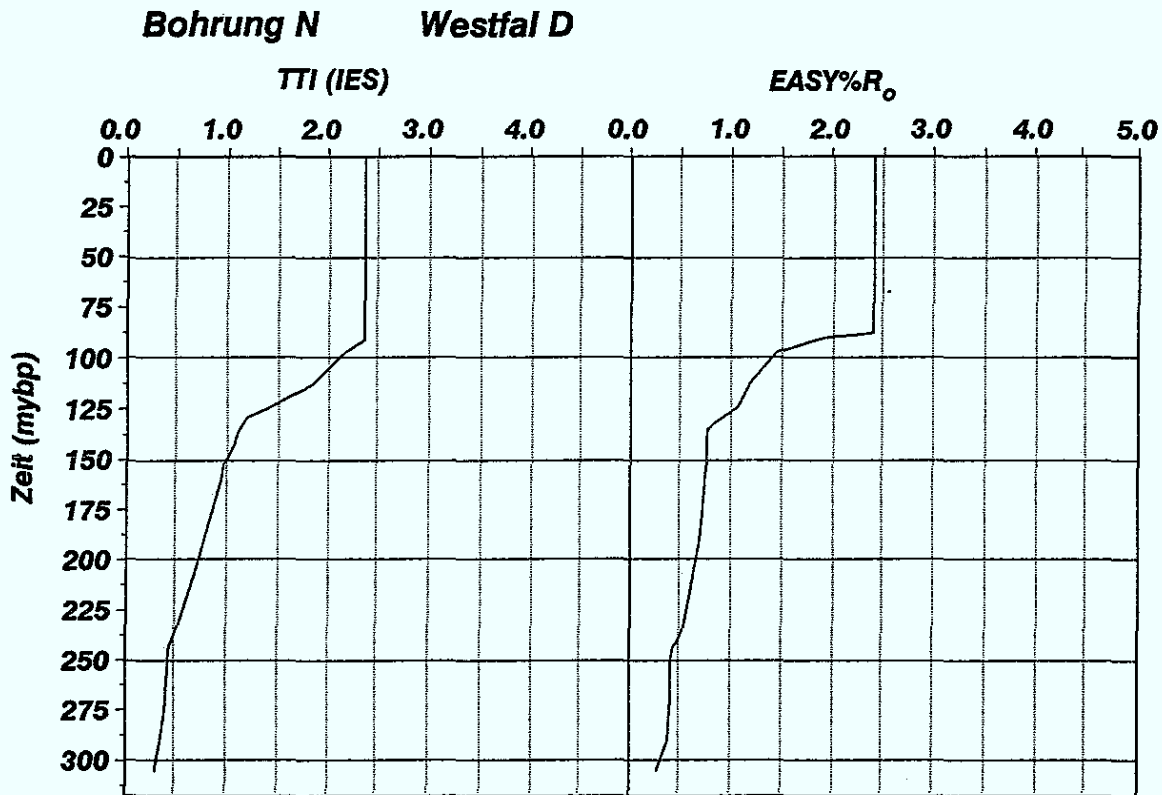


Abb.97: Zeitabhängige Darstellung der Vitrinitreflexionszunahme für das Westfal D der Bohrung N für die vorgestellten Wärmefluß-/Temperaturgeschichten.

10. Zusammenfassende Diskussion der Kalibrationsmethoden.

Anhand der vorliegenden Daten kann eine Reihe von Schlußfolgerungen bezüglich der verschiedenen Methoden zur Kalibration von numerisch simulierten Temperaturgeschichten gezogen werden. Besonders in Hinblick auf die Berechnungsmethoden der Vitrinitreflexion können wichtige Erkenntnisse bestätigt werden, die in der Literatur schon häufiger diskutiert wurden. Zunächst sollen kurz die Unterschiede zwischen den beiden Berechnungsmethoden dargestellt werden. Generell ergeben sich für die beiden Berechnungsmethoden folgende entscheidende Unterschiede:

TTI (WAPLES 1980)

- Die unabhängig ermittelten Maximaltemperaturen werden in keinem Beispiel erreicht.
- Eine Wärmeflußerhöhung ist notwendig, um die rezenten Bohrlochtemperaturen wiederzugeben.
- Aus niedrigen Wärmeflußwerten in der geologischen Vergangenheit resultieren insgesamt niedrigere Temperaturen während der gesamten geologischen Geschichte.

EASY% R_0

- Eine gute Korrelation mit den unabhängig ermittelten maximalen Paläotemperaturen.
- Keine rezente Wärme flu ß erhöhung ist notwendig, um die rezenten Bohrlochtemperaturen wiederzugeben.
- Mit höheren Wärme flu ß en als beim TTI, während der gesamten geologischen Geschichte, die den rezenten Wärme flu ß en entsprechen, werden generell höhere Temperaturen berechnet.

Diese Unterschiede zwischen dem TTI- und dem EASY% R_0 -Modell lassen sich sehr gut anhand eines Beispiels näher erläutern. In Abb. 98 ist die Vitrinitreflexionsentwicklung für das Wärme flu ß -modell II der Bohrung F für beide Ansätze dargestellt. Als Referenzhorizont wurde das Westfal D gewählt.

Die Zunahme der Vitrinitreflexion über die Zeit verdeutlicht, warum der mittels des TTI berechnete Wert um ca. 0,5 % R_0 über dem gemessenen Wert liegt, der mit einem Symbol (Quadrat) gekennzeichnet ist.

Bei niedriger Reife (bis vor ca. 210 Ma) ergeben beide Methoden in etwa den gleichen Reflexionsverlauf. Die Temperaturen lagen in diesem Zeitraum unterhalb von 100°C (s. Abb. 90). Der Vitrinitreflexionswert betrug vor ca. 210 Ma ca. 0,7 % R_0 .

Anschließend steigen die Temperaturen auf maximal 125°C an. Bei langsamer gleichmäßiger Absenkung für eine Zeitraum von fast 30 Ma sinken die Temperaturen zu Beginn des Dogger geringfügig ab. Während beim EASY% R_0 -Modell nur ein vernachlässigbarer Anstieg der Vitrinitreflexion bis vor ca. 160 Ma zu verzeichnen ist, wobei der Wert von ca. 0,8% R_0 zum Zeitpunkt der maximalen Temperatur vor ca. 190 Ma erreicht wird, steigt der mit dem TTI berechnete Wert trotz geringer Temperaturabnahme bis auf ca. 1,25% R_0 vor 160 Ma an. Die Differenz zwischen beiden Ansätzen beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 0,45 % R_0 . Im Zuge der stärkeren Versenkung in der Unter- und Oberkreide nehmen die Temperaturen erneut zu. Mit dem Überschreiten eines Temperaturwertes von ca. 115°C steigt die Vitrinitreflexion bei beiden Modellen wieder an, wobei der Reifeanstieg für den TTI wesentlich stärker ausfällt. Kurz vor dem Einsetzen des Wärmeereignisses beträgt die Differenz zwischen den aus beiden Methoden berechneten Werten ca. 0,7 % R_0 .

Umgekehrt wird aber deutlich, daß während des Wärmeereignisses vor ca. 88 Ma die Reife im EASY% R_0 -Modell stärker ansteigt. Im Gegensatz dazu ist für den TTI hier nur ein relativ geringer Einfluß dieses kurzen Ereignisses festzustellen. Aus diesem Grunde reduziert sich die Differenz der berechneten Vitrinitreflexionswerte auf ca. 0,5% R_0 .

Diese Unterschiede liegen im Unterschied zwischen den beiden Ansätzen begründet, da beim TTI-Ansatz der Einfluß der Zeit auf die Vitrinitreflexionszunahme wesentlich stärker gewichtet wird, als beim EASY% R_0 -Modell.

Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein kritischer Temperaturwert von ca. 110 bis 120°C für einen längeren Zeitraum überschritten wird. Den Temperaturintervallen, die über 110°C liegen, werden positive Exponenten (n) im Temperaturfaktor (2^n) zugeordnet, was, obwohl z.B. in der Bohrung F die Temperaturen relativ konstant bei ca. 120 bis 130°C im Jura und Dogger verbleiben,

zu einer unverhältnismäßig starken Zunahme der Vitritreflexion führt. Nicht die maximale erreichte Temperatur ist hier der entscheidende Faktor, sondern die Verweilzeit der Gesteine in einem bestimmten Temperaturintervall. Kurze Ereignisse mit relativ hohen Temperaturen werden daher bei der Berechnung mittels des TTI unterschätzt.

Auch die gute Übereinstimmung bei Reifewerten unterhalb von $0,7\%R_0$ zwischen den TTI-berechneten und mittels des EASY $\%R_0$ berechneten Werten ist darauf zurückzuführen. Bei niedrigeren Temperaturen werden im TTI den einzelnen Temperaturintervallen negative Exponenten zugeordnet, die selbst bei langen Verweilzeiten innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls nur zu einer geringen Reifezunahme führen. Die gleiche Beobachtung ist aus den Abb. 6 in SWEENEY & BURNHAM (1990) abzuleiten. Auch in den dort aufgeführten Beispielen ist bei Temperaturen unterhalb von 110°C und relativ niedrigen Heizraten eine gute Übereinstimmung mit dem TTI nach WAPLES (1980) zu finden.

Aus diesen Überlegungen wird aber auch klar, warum die rezenten Bohrlochtemperaturen bei Verwendung der TTI-Kalibration in den vorliegenden Beispielen nur mit einem höheren Wärme flußwert wiedergegeben werden können. Würde man nämlich während der gesamten geologischen Vergangenheit den Wärme fluß erhöhen, würden insgesamt höhere Temperaturen berechnet, die gerade im Temperaturbereich oberhalb von 110°C zu einer unverhältnismäßig starken Zunahme der Vitritreflexion führen. In diesem Fall werden die rezenten Vitritdaten überschätzt. Um diesem Problem aus dem Weg zu gehen, müssen die Wärme flußwerte bzw. Temperaturen in der geologischen Geschichte niedrig gehalten werden, um die Reifedaten in Einklang zu bringen. Dann ist aber eine rezente Erhöhung der Temperaturen unumgänglich, um den Bohrlochtemperaturen gerecht zu werden. Das kurze Ereignis wirkt sich aber nicht auf den Reifeendwert aus. Aus dieser Schwäche des TTI-Ansatzes resultieren auch die niedrigeren Temperaturen während der gesamten geologischen Entwicklung, die zu einer Unterschätzung der Kohlenwasserstoffgenese für die Gesteine in den hier betrachteten Bohrungen führen können.

Um mit den mittels des TTI berechneten Temperaturen und den maximalen Temperaturen eine Übereinstimmung zu erlangen, hätte nur eine Berechnung des TTI unter Berücksichtigung der Temperaturgeschichte und dann eine anschließende Korrelation mit den gemessenen Vitritreflexionswerten (Beckenspezifischer Korrelationsdatensatz) zum Ziel geführt.

Das bedeutet generell ausgedrückt, daß becken spezifische TTI- $\%R_0$ -Korrelationen nur die im jeweiligen Becken herrschenden Temperaturbedingungen bzw. Heizraten adäquat berücksichtigen. Daher können diese TTI- $\%R_0$ -Korrelationen nur im jeweiligen Becken zur Berechnung der Vitritreflexion verwendet werden. Für veränderte Heizraten müssen neue TTI- $\%R_0$ -Korrelationen aufgestellt werden. Eine generelle TTI- $\%R_0$ -Korrelation existiert demnach nicht.

Im Gegensatz zu den TTI kalibrierten Modellen weisen die mittels des EASY $\%R_0$ kalibrierten Modelle immer eine sehr gute Übereinstimmung mit den unabhängig ermittelten maximalen Paläotemperaturen auf. Diese Übereinstimmung beinhaltet aber auch, daß die Vitritreflexion stark von der maximalen Temperatur abhängt und der Zeiteinfluß eine untergeordnete Rolle spielt (SWEENEY & BURNHAM 1990). Dennoch läßt sich die Abhängigkeit der Vitritreflexion auch von der Heizrate, und die damit verbundene Verschiebung der notwendigen Maximaltemperatur zur Erreichung eines identischen Vitritreflexionswerts in den Beispielen der Bohrungen A und F gut dokumentieren.

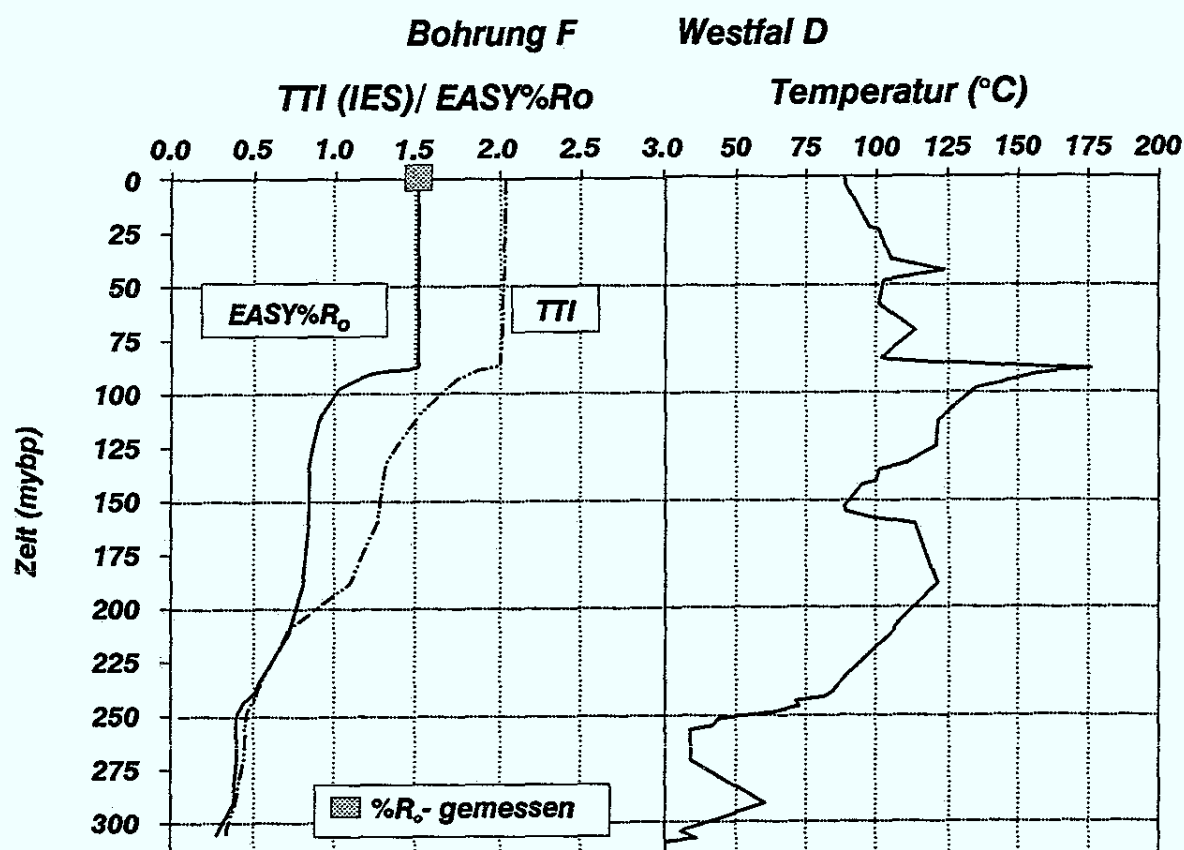


Abb.98: Vergleich der Vitritreflexionsentwicklung berechnet nach dem TTI und dem EASY%Ro-Modell für Gesteine des Westfal D der Bohrung F. Das Wärme flußmodell II liegt diesen Kurven zugrunde. Zudem ist die Temperaturgeschichte für das Westfal D (Mitte) dargestellt.

In Abb. 99 ist die Vitritreflexion in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur bei verschiedenen Aufheizraten in einem nach QUIGLEY et al. (1987) modifizierten Diagramm dargestellt.

Die in dieser Arbeit anhand der unabhängig ermittelten Maximaltemperaturen und die zu diesen Temperaturen korrespondierenden Vitritreflexionswerte sind für die einzelnen Bohrungen in diesem Diagramm eingetragen. Deutlich wird, daß die Gesteine der Bohrungen A und B niedrige Heizraten zwischen 1 und 20°C/Ma erfahren haben, während in den Bohrungen F und N die Heizraten sicher 100°C/Ma erreichen. Aus der Abb. 99 ist ferner zu entnehmen, daß in den Gesteinen der Bohrung A ein Vitritreflexionswert von 1 %R₀ mit einer maximalen Temperatur von ca. 145°C korrespondiert, während in der Bohrung F ca. 155 bis 160°C einer Vitritreflexion von 1%R₀ entsprechen. Die Daten von QUIGLEY et al. (1987) können hier mittels der in dieser Arbeit etablierten Temperatur/Vitritreflexionspaare bestätigt werden. Prinzipiell sind die Unterschiede im Bereich von Heizraten zwischen 1 und 100°C/Ma nicht sehr stark ausgeprägt. Bei extrem niedrigen und extrem hohen Heizraten treten erhebliche Verschiebungen der maximalen Temperaturen bezogen auf einen definierten Vitritreflexionswert auf. Daraus ist zu folgern, daß es nicht eine maxi-

male Temperatur gibt, die einem Vitrinitreflexionswert zugeordnet werden kann. Die Heizraten spielen demnach eine bedeutende Rolle bei der Reifeentwicklung.

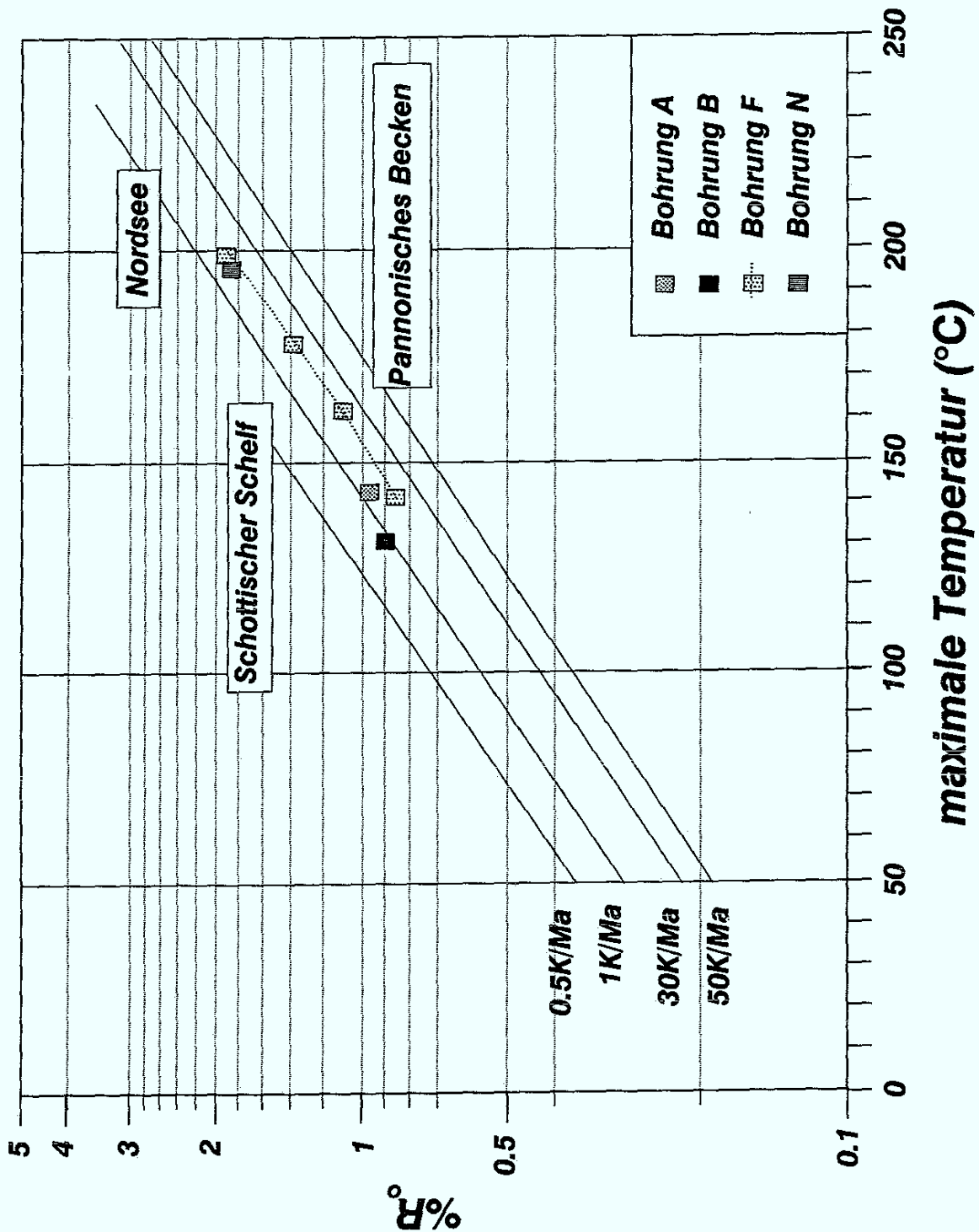
Annahmen, daß nur die Maximaltemperatur den Vitrinitreflexionsendwert bestimmt, wie sie anhand empirischer Korrelationen von PRICE (1983) und BARKER & PAWLEWICZ (1986) diskutiert wurden, erscheinen demnach auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse unrealistisch. Nach einer Regression von BARKER & PAWLEWICZ (1986), in der die Temperatur und die Vitrinitreflexion direkt korreliert werden, errechnet sich z.B. für einen Vitrinitreflexionswert von 1,5 %R₀ eine Maximaltemperatur von 205°C. Im vorliegenden Beispiel für die Bohrung F werden aber nur 175°C benötigt, um diesen Reflexionswert zu erreichen. In einer neueren Arbeit von BARKER (1991) weist der Autor nochmals auf die Abhängigkeit der Vitrinitreflexion von der maximalen Temperatur hin. BARKER (1991) rechnet selbst bei einer Dauer der maximalen Temperatur von nur wenigen 10er bis 10000 Jahren und Heizraten, die 100°C/Ma überschreiten mit einer Anpassung der Vitrinitreflexion an das Temperaturfeld. Nach diesem Autor sind alle Reaktionen in kürzester Zeit abgeschlossen. Die geologische Zeit reicht demnach immer aus, um die Reife dem Temperaturfeld anzupassen (Stabilization Model). Längere Verweildauern spielen nach diesen Modellen für die Reifung des OM keine wesentliche Rolle (BARKER 1989). Der Autor weist auch darauf hin, daß das EASY%R₀-Modell in dem diskutierten Beispiel aus dem "Cerro Pietro Geothermal Field" keine zufriedenstellende Rekonstruktion der Reife ergeben hat.

Aus der Diskussion der verschiedenen Theorien wird klar, daß in der Literatur keine einheitliche Auffassung zum Einfluß der Zeit und der Temperatur auf die Reifeentwicklung besteht.

Die hier gefundene Übereinstimmung der unabhängig ermittelten Maximaltemperaturen mit den aus den unterschiedlichen Temperaturgeschichten berechneten Vitrinitreflexionswerten bei Verwendung des kinetischen Modells EASY%R₀ sprechen jedoch für die Verwendbarkeit der hier verwendeten Berechnungsmethode. Extrem hohe Heizraten von über 100°C/Ma, wie sie von BARKER (1991) beschrieben wurden, konnten in der vorliegenden Arbeit nicht betrachtet werden, obwohl in der Bohrung F eindeutig hydrothermale Einflüsse nachzuweisen sind. Insofern kann der Einfluß dieser extremen Bedingungen nicht überprüft werden.

Kinetische Modelle, die angewendet werden, um Biomarker-Reifeparameter zu berechnen, haben in der vorliegenden Arbeit keine Verbesserung der Kalibration ergeben. Insbesondere aufgrund der in der Literatur vorhandenen unterschiedlichen reaktionskinetischen Parameter ist anzunehmen, daß die Reaktionsmechanismen nicht gut genug bekannt sind. Außerdem durchschreiten die Reaktionen einen Maximalwert, der die Interpretation der Werte (prograder oder retrograder Temperaturpfad) ganz erheblich erschwert. Zudem konnte gezeigt werden, daß, obwohl die unterschiedlichen Temperaturgeschichten der Bohrungen A auf der einen Seite sowie die der Bohrungen F auf der anderen Seite unterschiedliche maximale Heizraten zwischen 1-2°C/Ma bzw. maximal 10°C/Ma aufweisen, sehr ähnliche Biomarker-Reifewerte bezogen auf die Vitrinitreflexion erreicht wurden. Das gleiche ist im Prinzip für die anderen Reifeparameter wie das MNR, DNR oder MDR festzustellen.

Abb.99: Abhängigkeit der Vitrinitreflexion von der maximal erreichten Temperatur unter Berücksichtigung der Aufheizraten verschiedener geologischer Provinzen (umgezeichnet nach QUIGLEY et al. 1987). Eingezeichnet sind zudem Temperatur/Vitrinitreflexionspaare, die für die Gesteine der in dieser Arbeit untersuchten Bohrungen ermittelt wurden.



Verschiebungen bei den Maximaltemperaturen, und damit Heizratenabhängigkeiten, sind somit analog zur Vitritreflexion auch für die Biomarker-Reifeparameter zu beobachten. So findet die Hopanisomerisierung bei $87\pm 5^\circ\text{C}$ in der Bohrung A ihren Abschluß, während in der Bohrung F mit ca. $100\pm 5^\circ\text{C}$ zu rechnen ist. Für die Steranisomerisierung und Steroidaromatisierung ergeben sich ca. 95 ± 5 bzw. $110\pm 5^\circ\text{C}$ für den Abschluß der Reaktionen.

Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Daten bei Verwendung von an natürlichen Beispielen kalibrierten reaktionskinetischen Daten insbesondere von SAJGO & LEFLER (1986) impliziert, daß auf experimenteller Basis ermittelte kinetische Daten nicht die natürlichen Verhältnisse widerspiegeln. Hier stellt sich erneut die Frage, ob Labordaten auf geologische Verhältnisse übertragen werden können, da die Heizraten um mehrere 10er Potenzen verschoben sind. In einer neueren Arbeit von GALLAGHER & EVANS (1991) wurden reaktionskinetische Daten mit mathematisch-statistischen Methoden anhand natürlicher Probensequenzen für die Steranisomerisierung ermittelt. Diese Daten liegen größenordnungsmäßig im Bereich der Daten von SAJGO & LEFLER (1986) und MACKENZIE & MCKENZIE (1983), wobei diese Autoren keinen definierten Wert angeben, sondern einen Bereich von Aktivierungsenergien.

Allgemein kann gefolgert werden, daß die Maximaltemperaturen, bei einem gleichen Reifewert, sehr unterschiedlich erscheinen können, wie es analog zur Vitritreflexion gezeigt werden konnte. Die einzelnen Reifeparameter zueinander zeigen aber keine Verschiebungen. Dies dürfte darauf hindeuten, daß alle Parameter ähnlichen kinetischen Gesetzen unterliegen und auch die kinetischen Parameter gleiche Größenordnungen aufweisen. Diese Überlegung hat auch in Hinsicht auf die Lage des sog. "Ölfensters" eine gewisse Bedeutung. Es kann daraus geschlossen werden, daß bezogen auf die Vitritreflexionsskala keine Verschiebung des "Ölfensters" zu erwarten ist, wie es YÜKLER & KOKESH (1984) aufgrund unterschiedlicher kinetischer Parameter angenommen haben. Gleiche kinetische Parameter sowohl für die Entwicklung der Vitritreflexion, als auch für die Bildung von Kohlenwasserstoffen werden auch von SWEENEY & BURNHAM (1989) angenommen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß sich sehr wohl die Temperaturen, bei denen die Ölgenese einsetzt, entsprechend der Heizraten, verschieben, nicht aber das sog. "Ölfenster" bezogen auf eine Vitritreflexionsskala. Einzig der zeitliche Ablauf der Kohlenwasserstoffgenese und die Expulsionsraten werden hierdurch kontrolliert, wie es DÜPPENBECKER (1992) für zwei verschiedene Regionen, mit unterschiedlichen Aufheizraten im Niedersächsischen Becken gezeigt hat.

Bezogen auf den TTI-Ansatz ist auch zu folgern, daß nicht die Vitritreflexion, bezogen auf das sogenannte "Ölfenster", heizratenabhängig ist, sondern der TTI und die damit empirisch vorgenommenen Korrelationen (SWEENEY & BURNHAM 1990).

Ein kinetisches Modell gibt in jedem Fall die Vitritreflexionsentwicklung aus physiko-chemischen Gesichtspunkten realistischer wieder. Vor allem werden die tatsächlich erreichten Temperaturen in den vorliegenden Beispielen sehr genau berechnet, wie an der Gegenüberstellung der aus dem Modell errechneten Paläotemperaturen und der "gemessenen" Temperaturen ersichtlich wird.

Die Arbeit hat ferner gezeigt, daß die Kalibration gerade komplizierter Temperaturgeschichten nicht ausschließlich auf Vitritreflexionsdaten beruhen kann. Die Vitritreflexion ist als Integral aller thermischen Ereignisse zu verstehen. Die Auflösung einzelner thermischer Ereignisse, die einen signifikanten Einfluß auf die Kohlenwasserstoffgenese haben, ist damit nicht möglich. Um dieses Problem zu umgehen, scheinen detaillierte Paläotemperaturbestimmungen, die nicht nur die Maxi-

maltemperaturen berücksichtigen, von entscheidender Bedeutung zu sein. An den Beispielen der Bohrungen A und B konnte deutlich gezeigt werden, daß unter der Annahme einer sehr einfachen Temperaturgeschichte die gemessenen und berechneten Vitritindaten mit den ermittelten Maximaltemperaturen einwandfrei in Einklang zu bringen sind. Es wird an diesen Beispielen aber auch deutlich, daß Temperaturereignisse, die sich auf dem prograden Temperaturpfad ereignen, anhand der Vitritreflexion nicht erkannt werden können.

Im einzelnen betrachtet, erweisen sich gerade die Apatitspaltspurenuntersuchungen für die Erfassung der Maximaltemperaturen als geeignet. Zusätzlich erlaubt die AFTA-Methode das Erkennen jüngerer thermischer Ereignisse, die allerdings die Maximaltemperatur nicht mehr erreicht haben dürfen. Die Flüssigkeitseinschlüsse stellen ein gutes Werkzeug dar, um maximale Temperaturen zu bestimmen. Die anhand der Flüssigkeitseinschlußdaten ermittelten Maximaltemperaturen können zur Überprüfung der mittels des EASY%R₀-Modell berechneten Temperaturen verwendet werden.

Ein besonderes Problem ergibt sich jedoch daraus, daß, um die anhand der Flüssigkeitseinschlüsse erarbeiteten Maximaltemperaturen zu rekonstruieren (z.B. in der Bohrung F) kurze Temperaturereignisse angenommen werden müssen, wenn das EASY%R₀-Modell verwendet wird. Unter der Annahme, daß diese Temperaturen länger ange dauert haben, ist auch bei Verwendung dieses Modells mit einer Überschätzung der gemessenen Vitritreflexionsdaten zu rechnen. Insofern gibt die Kombination dieser Methoden einen eindeutigen Hinweis auf den Verlauf der Temperaturentwicklung.

Eine andere Frage, die sich stellt, betrifft vor allem Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzzementen, die in grobkörnigen bis konglomeratischen Sandsteinen zu beobachten sind. TILLEY et al. (1989) vermuten z.B., daß der Fluidstrom und damit der Temperaturtransport, möglicherweise nur in diesen Trägergesteinen stattfindet (konvektiver Wärmetransport). Die niedrigpermeablen Tonsteine und Kohlen, in denen sich das OM befindet, werden davon nicht betroffen. Eine ähnliche Beobachtung wird von BURLEY et al. (1989) für das Nordseebecken beschrieben, wo besonders im Bereich von Störungsbahnen und deren Einflußbereich erhöhte Temperaturen anhand von Flüssigkeitseinschlußdaten belegt werden können. Somit würden diese Temperaturen die Reifung nicht beeinflussen. Das würde bedeuten, daß diese Flüssigkeitseinschlußtemperaturen zur Berechnung der Reife nicht direkt geeignet erscheinen. Unter diesem Aspekt sind insbesondere die Daten für die Bohrungen A und B zu betrachten, da dort Einschlüsse überwiegend in hochporösen, hochpermeablen, grobkörnigen Rotliegend-Sandsteinen gemessen wurden.

Die Zeitdauer der anhand der reäquilibrierten Flüssigkeitseinschlüsse ermittelten maximalen Temperaturen kann nicht ermittelt werden. Nach STERNER (1985) reäquilibrieren die Einschlüsse ohne Verzögerung zu den neuen Temperaturwerten. Insofern spielen Zeitaspekte keine Rolle. Wenn davon ausgegangen werden kann, daß die Temperaturerhöhung durchdringend erfolgt ist (s.o.), dann müssen diese Temperaturen als maximale effektiv wirksame Temperaturen gedeutet werden.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß das kinetische Modell EASY%R₀ zur Vitritreflexionsberechnung die gemessenen Maximaltemperaturdaten sehr gut wiedergibt. Die im Modell errechneten Temperaturen stehen in Einklang mit den anhand unabhängiger Methoden erarbeiteten Paläotemperaturwerten. Es hat sich jedoch gezeigt, daß nur die Integration aller zur Verfügung stehenden Temperaturinformationen zur einer Aufschlüsselung komplizierterer Temperaturgeschichten führen.

Die Vitrinitreflexion allein reicht in den hier betrachteten Beispielen zur Kalibration der Temperaturgeschichte nicht aus, da sie eher als Kontrollparameter für die Maximaltemperatur anzusehen ist.

11. Gasgenese im nordwestlichen und südwestlichen Teil des Nordwestdeutschen Beckens.

In beiden Bereichen der betrachteten Bohrungen (Abb.1) können anhand der berechneten Modelle voneinander abweichende Gasgenesegegeschichten hergeleitet werden, die im folgenden kurz getrennt dargestellt werden sollen. Zur Veranschaulichung der Auswirkung verschiedener Temperaturgeschichten auf die Gasgenese wurde der Berechnung ein sehr einfaches Modell zugrunde gelegt. Dieses Modell geht von einer einfachen Aktivierungsenergie von 50 kcal/mol und einem Frequenzfaktor von $8,28 \cdot 10^{28}/\text{Ma}$ für die Gasgenese aus Typ-III Kerogenen aus (TISSOT & WELTE, 1984). Unter der Annahme höherer Aktivierungsenergien würden sich andere Gasgenesegegeschichten ergeben. Dieses Problem wird von WELTE et al. (1988) eingehend diskutiert und soll am Beispiel der Bohrung F skizziert werden. Zusätzlich wurde die maximal generierbare Menge Gas auf 200 mg/g TOC festgesetzt. Eine Unterscheidung nach feindispers verteiltem OM und Kohlen wurde nicht getroffen (siehe SCHEIDT & LITKE 1989). Die Gasgenese wird anhand kumulativer Kurven dargestellt.

- Bohrungen A und B

Die zeitliche und mengenmäßige Gasbildung der Gesteine aus dem Westfal A und Westfal B der Bohrung A und dem Westfal B der Bohrung B wurde mit den vorgeschlagenen Temperaturgeschichten berechnet. Grundsätzlich ergeben sich Abweichungen zwischen den drei Modellen. Für die mit dem TTI-kalibrierten Temperaturgeschichten sind prinzipiell aufgrund der wesentlich niedrigeren Temperaturen, geringe Gasmengen generiert worden. Die Gasgenese setzt für das Westfal A und B erst im Tertiär ein (Abb. 100 und Abb. 101), wobei besonders für das Westfal B mit einer Gasgenese im jüngeren Tertiär gerechnet werden muß (Abb. 101 und Abb. 102). Die Zeitlichkeit der Gasbildung ändert sich im mittels des EASY% R_o -kalibrierten Wärmeflußmodell I gegenüber dem TTI-kalibrierten Modell nicht.

Erhebliche Veränderungen ergeben sich unter der Annahme, daß die Gesteine schon im Jura nahezu die Maximaltemperaturen erfahren haben (Wärmeflußmodell II). In diesem Fall hat für das Westfal A die Gasgenese bereits vor ca. 145 Ma (Abb. 100) ihren Abschluß gefunden. Anschließend wird nur noch sehr wenig Gas nachgebildet. In diesem Modell wäre für das Westfal B mit einer leichten Gasgenese noch im Tertiär zu rechnen, die aber bezogen auf die Summe des gebildeten Gases aus den Westfal A und B sehr gering ist. Die Gasbildung würde demnach bereits im Dogger/Malm ihrem Höhepunkt erreichen. Ältere Arbeiten von PATIJN (1963) und VAN WIJHE et al. (1980) gehen für das westlich angrenzende Groningen-Gasfeld von einer Hauptgasgenese erst im Tertiär aus und begründen dies ausschließlich mit der maximalen Versenkung in dieser Zeit. Diese Autoren berücksichtigen erhöhte Wärme Flüsse im Jura oder in anderen Abschnitten (z.B. Oberkreide) der geologischen Geschichte nicht.

Dieser Fall verdeutlicht, daß der Zeitraum der Gasbildung ganz entscheidend von der Temperaturgeschichte abhängt. Zudem zeigt sich auch, daß die Berechnung der Vitrinitreflexion und die Bestimmung der maximalen Temperaturen allein nicht ausreicht, um die Menge und insbesondere den Verlauf der Gasgenese zu quantifizieren.

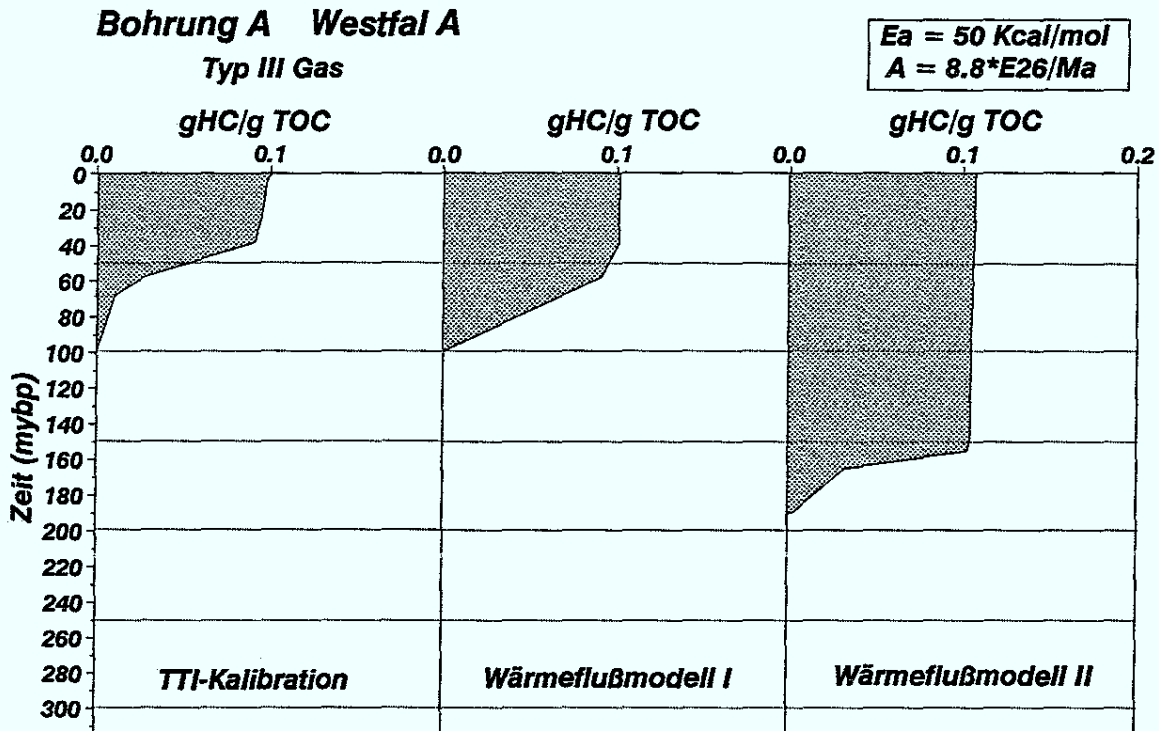


Abb. 100: Gasgenesegeschichte der Westfal A-Sedimente der Bohrung A unter Berücksichtigung der verschiedenen Wärmeflußmodelle.

Aufgrund der geringen Datenbasis aus nur zwei Bohrungen erscheint es nicht gerechtfertigt, das Wärmeflußmodell II als das realistischste Modell anzusehen. Daher bleibt die Frage offen, zu welcher Zeit die Hauptgasgenese in diesem Raum stattgefunden hat. Erhöhte Wärme-flüsse im Lias (NEUGEBAUER & WALZEBUCK 1987) oder in der Oberkreide könnten zu einer völlig anderen Gasgenesegeschichte führen.

Unter der Annahme der Richtigkeit des Wärmeflussmodells II ist ein großer Teil des Gases, das heute in den Rotliegendlagerstätten in diesem Raum angetroffen wird, wesentlich früher gebildet worden, als gemeinhin angenommen. Möglicherweise handelt es sich bei den Gaslagerstätten um ältere Lagerstätten, die im Tertiär und rezent durch die erneute Genese von geringeren Mengen Gas nachgefüllt wurden. Ob aber die Mengen, die heute gebildet werden, ausreichen, um eine Lagerstätte gefüllt zu halten, ist fraglich. Sehr gute Abdeckschichten sind mit den verschiedenen paläozoischen Salinarfolgen und mesozoischen Tonsteinhorizonten in jedem Fall gegeben. Hier stellt sich auch die Frage nach dem möglichen Alter von Gaslagerstätten im allgemeinen, und ob Gas überhaupt über einen Zeitraum von 150 Ma in einer Lagerstätte gehalten werden kann. In diesem Fall ist das besonders fraglich, da die Rotliegend-Lagerstätten im Kimmeridge stärkeren tektonischen Vorgängen unterworfen waren. Jüngere Untersuchungen von KROOß (1991, im Druck) haben gezeigt, daß die Verluste, die durch diffusive Prozesse entstehen, geringer sind und einen wesentlich längeren

Zeitraum einnehmen, als in einer früheren Berechnung angenommen wurde (LEYTHAEUSER et al. 1982).

Inwieweit die laterale Migration von Gas, das heute in wesentlich tiefer versenkten Bereichen des Oberkarbons weiter im Osten gebildet wird, zur Füllung der Lagerstätten beiträgt, kann anhand einer 1-D Studie nicht geklärt werden.

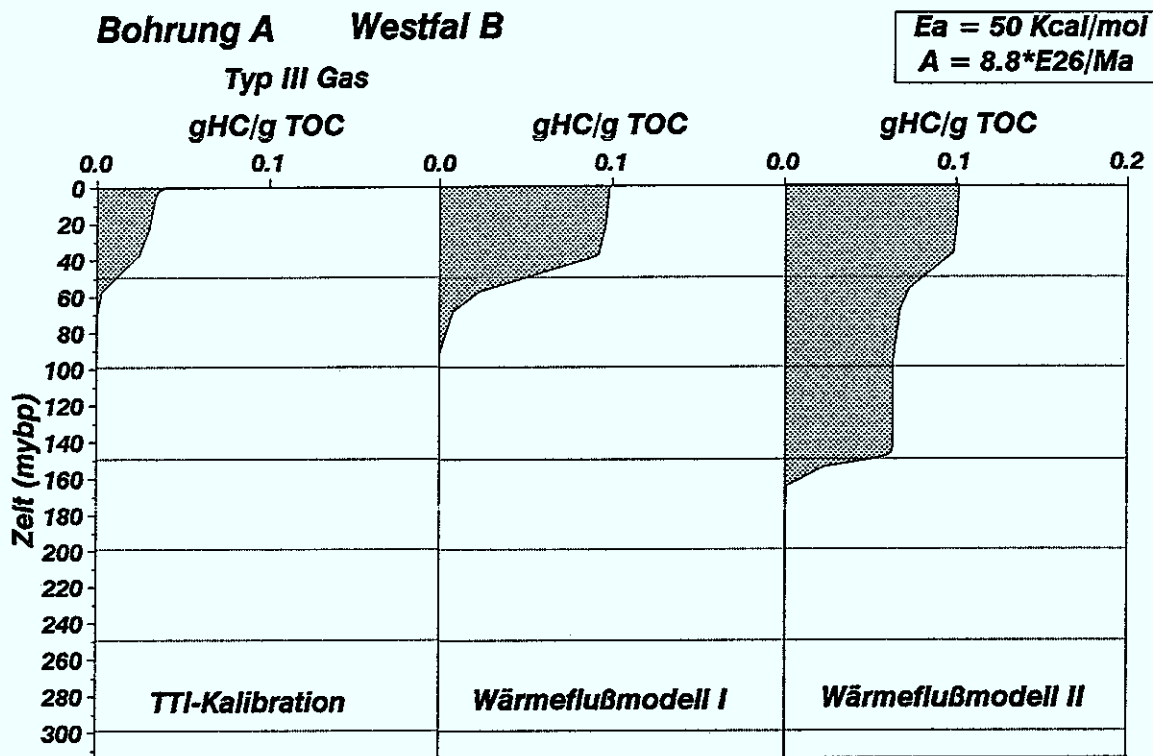


Abb.101: Gasgenesegeschichte der Westfal B-Sedimente der Bohrung A unter Berücksichtigung der verschiedenen Wärmeflußmodelle.

- Bohrungen F und N

a) Gasgenese aus dem OM der oberkarbonischen Gesteine

Die Kohlenwasserstoffgenesegeschichte für den Bereich des südwestlichen Teils des Niedersächsischen Beckens wird anhand der Daten der Bohrungen F und N diskutiert.

In Abb. 103 ist die Gasgenese für das Westfal C für die verschiedenen Kalibrationsmethoden der Bohrung F abgebildet. Im rechten Kasten dieser Abbildung wurden die Gasgenesegeschichten der drei Modelle übereinander gelegt, um die Unterschiede zu veranschaulichen. Es wird deutlich, daß im Wärmeflußmodell I und im TTI-kalibrierten Modell sehr ähnliche Verläufe der Gasgenese bis zum Wärmeereignis im Turon zu beobachten sind. Die absolut gebildeten Gasmengen sind aufgrund etwas höherer Temperaturen im mittels des EASY%₀-kalibrierten Modell I etwas höher. Der Einfluß des Wärmepulses im Turon ist hier deutlich durch einen erneuten Gasgeneseschub gekennzeichnet.

zeichnet. In beiden Modellen ist ersichtlich, daß keine Gasgenese mehr nach dem Wärmehoch vor 88 Ma erfolgt ist.

Vergleicht man die Gasgenese im Wärmeflußmodell I mit dem Wärmeflußmodell II, das zusätzlich die Wärmeflußerhöhungen im Jura und im Eozän/Oligozän berücksichtigt, dann werden prägnante Unterschiede, besonders in der Zeitlichkeit der Gasgenese, sichtbar. So findet im Modell II ein großer Teil der Gasgenese schon am Ende des Keuper und im Lias statt. Die gebildeten Gasmengen sind vor etwa 125 Ma in beiden Modellen gleich. Der Wärmepuls vor ca. 88 Ma verursacht einen neuen Gasgeneseschub.

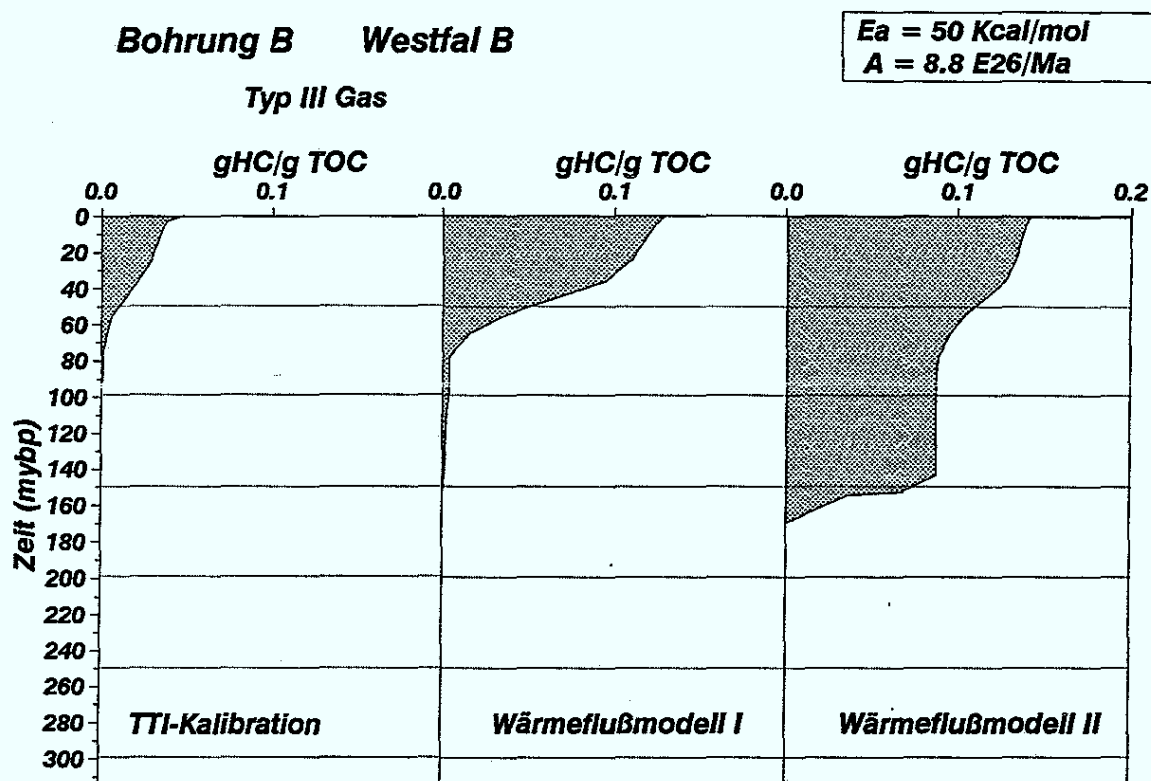


Abb.102: Gasgenese-geschichte der Westfal B-Sedimente der Bohrung B unter Berücksichtigung der verschiedenen Wärme flu ß modelle.

Generell gilt, daß die Menge des gebildeten Gases, das auf den Wärmeimpuls zurückzuführen ist, für das Westfal C eher gering ist.

Interessant ist, daß das Wärmeereignis im Tertiär, das mittels der AFTA-Daten belegt ist, keine Auswirkung mehr auf die Gasgenese hat. Da andere Wärmeereignisse im Tertiär aufgrund der vorliegenden Daten ausgeschlossen werden können, ist die Gasgenese im Bereich der Bohrung F in jedem Fall mit Beginn der Inversion abgeschlossen. Das gleiche Ergebnis kann aus den Gasgenese-kurven für das Westfal C der Bohrung N abgeleitet werden, die in Abb. 104 dargestellt sind. Hier wird zudem sichtbar, daß das Wärmeereignis im Turon nur einen sehr geringen Einfluß auf die Gas-bildung aus dem Westfal C ausübt. Fast das gesamte Gas ist auf die hohe Versenkung und die daraus resultierenden Temperaturen zurückzuführen. Insofern ergibt sich letztlich eine Übereinstimmung mit den TTI-kalibrierten Modellen.

Der Verlauf der Gasgenese in den einzelnen Westfal-Stufen ist bei Betrachtung des gleichen Modells sehr unterschiedlich. In Abb. 105 sind für das Wärmeflußmodell I die Gasgenesegezeiten für die Gesteine des Westfal A bis D der Bohrung F, bei einer angenommenen Aktivierungsenergie von 50 kcal/mol, dargestellt.

Das Westfal A erlebte danach bereits im Oberkarbon eine sehr intensive Gasbildung, so daß der größte Anteil des Gasbildungspotentials zu dieser Zeit schon nahezu erschöpft war. Die späteren Wärmeereignisse aktivieren das Restpotential, so daß für das Westfal A rezent kein Gasbildungspotential mehr anzunehmen ist. Das OM in den Westfal B-Sedimenten generierte hauptsächlich am Ende des Keuper und im Lias Gas. Das Wärmeereignis vor 88 Ma wirkt sich auf diese Schichten nur wenig aus. Dieser Effekt ist auf den angenommenen hohen Anteil an Tonsteinen und Kohlen zurückzuführen, die aufgrund ihrer schlechten Wärmeleitfähigkeiten zu relativ hohen Temperaturen bereits im Jura führen, sodaß die Gasbildung mit dem Wärmepuls nur geringfügig reaktiviert wird. Auch aus den Gesteinen des Westfal C wird die Hauptgasmenge im Jura gebildet, während der kretazische Wärmepuls nur untergeordnet von Bedeutung ist. Die Temperaturen in den Westfal D Sedimenten waren dagegen im Jura noch nicht so hoch, daß nur ein kleiner Teil des

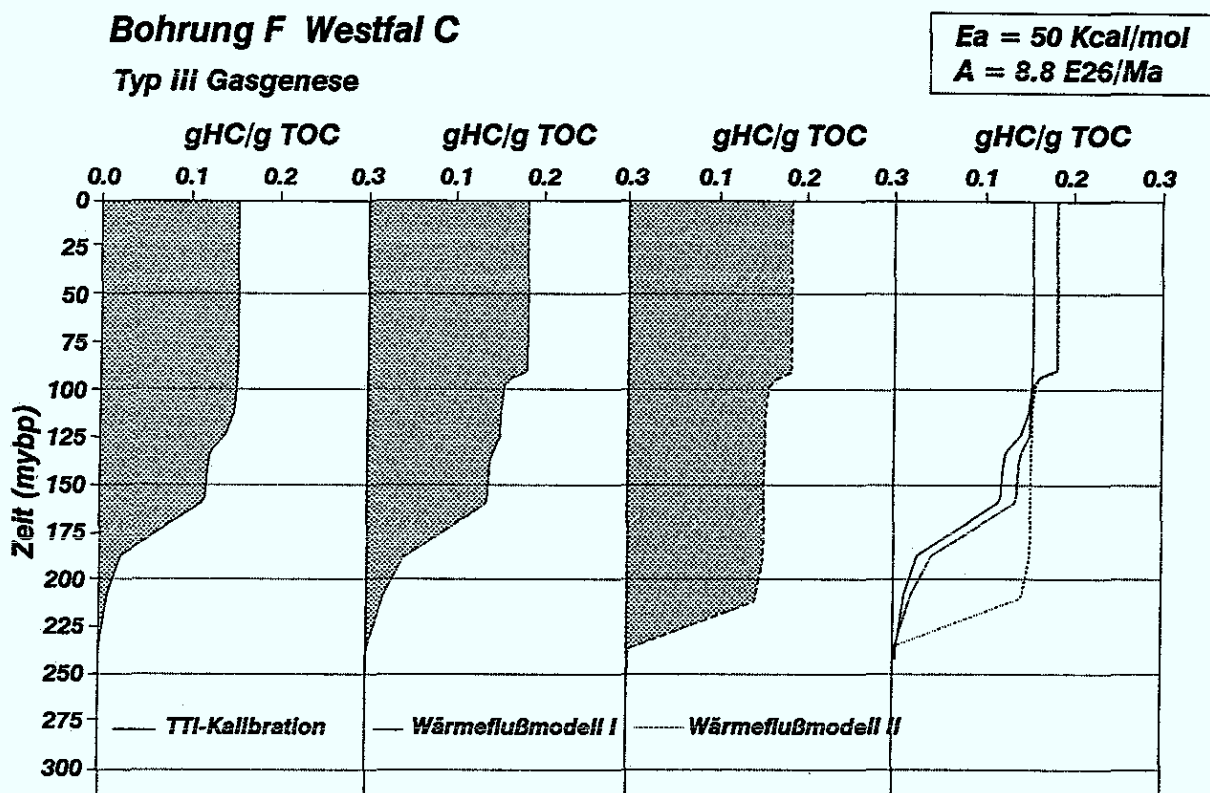


Abb.103: Gasgenese aus den Westfal C-Sedimenten der Bohrung F unter Berücksichtigung der verschiedenen Wärmeflußmodelle. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden im rechten Kasten die Gasgenesekurven übereinander gelegt.

Gasbildungspotentials im OM dieser Sedimente erschöpft wurde. Hier spielt der Wärmepuls im Turon eine wesentlich größere Rolle. Für alle Horizonte gilt, daß kein Gas mehr nach der Inversion gebildet wurde. Generell kann aus diesem Beispiel abgeleitet werden, daß seit dem Oberkarbon zu verschiedenen Zeitpunkten in der geologischen Geschichte dieses Raumes Gas generiert wurde.

Dabei dürfte die Intrusion der magmatischen Massive nur einen kleinen Teil zur Gasgenese aus den oberkarbonischen Sedimenten beigetragen haben.

Um die Abhängigkeit der berechneten Gasmengen von der im Modell verwendeten Aktivierungsenergie darzustellen, sind in Abb. 105 ebenfalls die Gasgenesegegeschichten für die Oberkarbonstufen unter Berücksichtigung einer Aktivierungsenergie von 54 kcal/mol zum Vergleich dargestellt worden. Es ergeben sich erhebliche Abweichungen von den vorher diskutierten Geschichten. Die Gasgenese in den Westfal A-Sedimenten setzt intensiv erst im Jura ein, während sich sonst keine Abweichungen ergeben. Für das Westfal B deuten sich kaum Unterschiede an. Das OM in den Westfal C-Sedimenten generiert in diesem Fall den größten Teil des Gases erst mit der Versenkung in der Unter- und frühen Oberkreide sowie dem Wärmeereignis im Turon. Die Gasgenese aus den Westfal D-Sedimenten ist auf den kurzen Zeitraum während der Temperaturerhöhung im Turon beschränkt. Allen Geschichten ist aber wiederum gemeinsam, daß kein Gas mehr später als vor 88 Ma gebildet wurden.

Aus der Diskussion der verschiedenen Gasgenesegegeschichten kann gefolgert werden, daß hier nicht ausschließlich die Rekonstruktion der Temperaturgeschichte von Bedeutung für die Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese ist. Gut abgesicherte reaktionskinetische Daten und kinetische Modelle zur Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese spielen ebenfalls eine große Rolle.

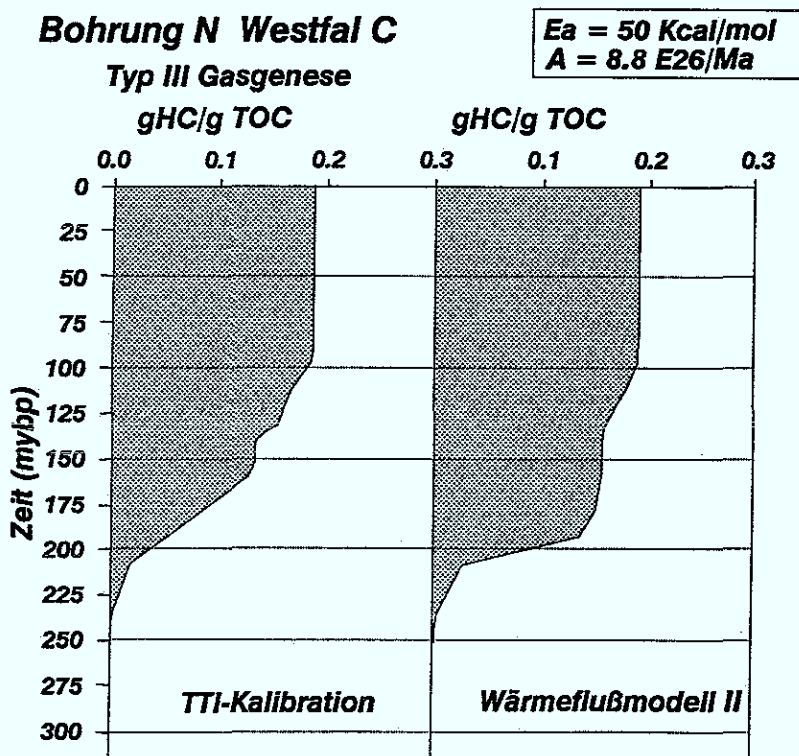


Abb.104: Gasgenese aus den Westfal C-Sedimenten der Bohrung N für die mit dem TTI kalibrierte Temperaturgeschichte und dem Wärmeflußmodell II.

b) Ölgenese aus dem Wealden und Lias e

Zwei potentielle Ölmuttergesteine sind im Niedersächsischen Becken bekannt. Zum einen ist dies der Posidonienschiefer des Lias e, der überwiegend OM des Kerogentyps II beinhaltet. Das andere potentielle Erdölmuttergestein sind die Wealdentonsteine (BOIGK 1981, BINOT et al. 1991), die im westlichen Teil des Niedersächsischen Beckens Typ-I Kerogene beinhalten (s. auch Kap. 3). Die Ölgenesekurven sind für den Lias und den Wealden in Abb. 106 abgebildet. Diesen Kurven liegt

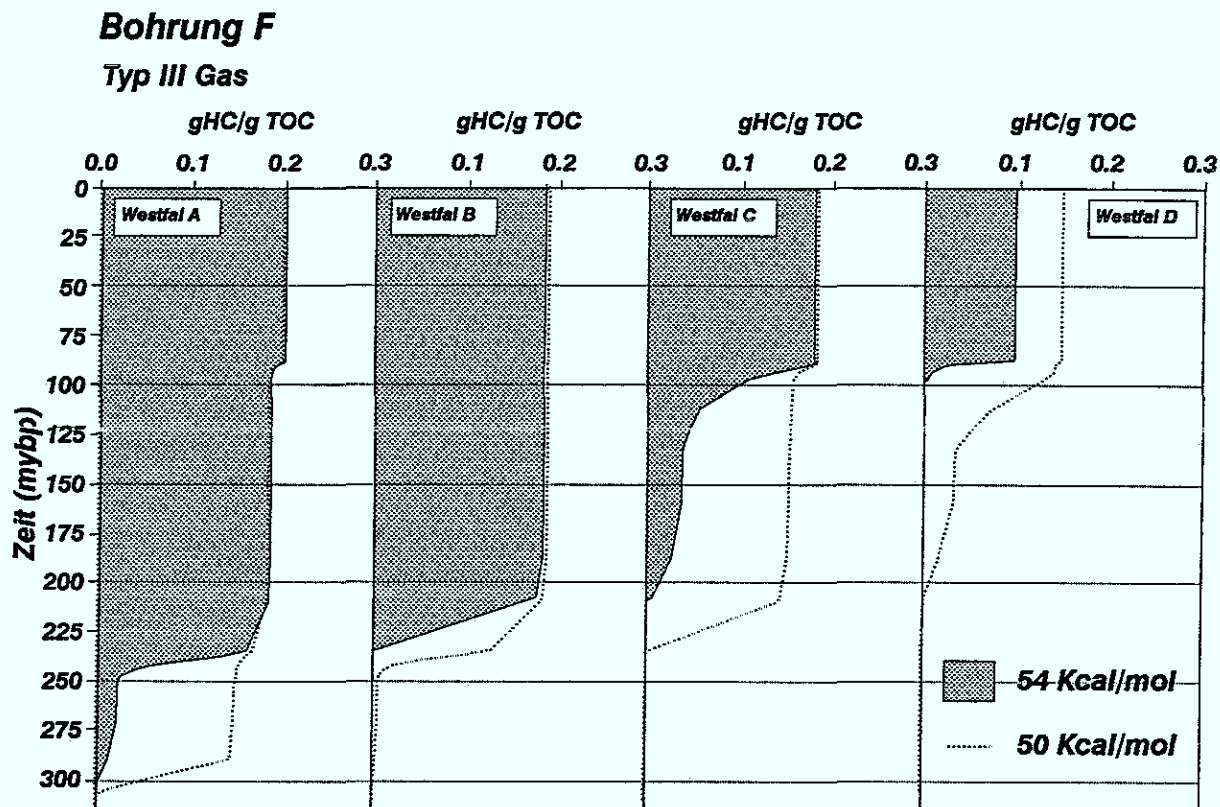


Abb.105: Vergleich der Gasgenese für die Gesteine der verschiedenen Westfal- Stufen der Bohrung F unter Berücksichtigung des Wärmeflußmodells II und Aktivierungsenergien von 50 und 54 kcal/mol (gleicher Frequenzfaktor, A).

das Wärmeflußmodell II der Bohrung F zugrunde. Die angegebenen Werte gelten für das geschlossene System.

Es wird ersichtlich, daß der Wealden, abgesehen von initial vorhandenen Kohlenwasserstoffen von 51 mg/g TOC (TISSOT & WELTE 1984), kaum Öl generiert hat. Der errechnete Wert liegt bei ca. 70 mg/g TOC. Wenn man berücksichtigt, daß das Gesamtbildungspotential für Typ I-Muttergesteine bei ca 800 - 900 mg/g TOC liegt, wird klar, daß die gebildete Ölmenge nur einen kleinen Teil der generierbaren Ölmenge darstellt. Sowohl die n-Alkan-Verteilungen der Wealdentonsteine, die in Kap 3.4 beschrieben wurden, als auch die niedrigen normierten Extraktgehalte der Wealdenproben, bestätigen im Prinzip, daß der Wealden nicht zur Ölbildung in diesem Bereich beigetragen hat. Deutlich wird auch, daß der Wärmepuls sich kaum auf die Ölbildung aus dem Wealden ausgewirkt hat und auch während des Tertiär heraus kein Öl gebildet wurde (Abb. 106).

Ebenso wurde die Ölgenese für den Posidonienschiefer berechnet, obwohl dieser in der Bohrungslokation selbst nicht erbohrt wurde und erst weiter im Osten im Untergrund angetroffen wird. Betrachtet man trotzdem die hypothetische Ölbildungskurve für den Lias, dann wird der Einfluß des Wärmepulses in diesem Gestein deutlich. Eine Ölbildung nach dem Wärmeereignis ist auch hier nicht zu erwarten. Die gesamte generierte Menge von ca. 80 mg/g TOC ist verglichen mit der initial angesetzten Menge von 35 mg/g TOC und dem Gesamtbildungspotential von ca. 500 - 700 mg/g TOC, gering (TISSOT & WELTE 1984).

In Kap. 4. wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Steranverteilungsmuster in einer Probe aus dem Gildehauser Sandstein eher für den Posidonienschiefer als Muttergestein spricht. Unter dem Aspekt, daß weder Lias e (nicht angetroffen) noch Wealden im Bereich der Bohrung F so reif sind, daß sie größere Mengen an Kohlenwasserstoffen generiert haben, muß die Herkunft des Öls tatsächlich aus einem weiter östlich gelegenen Gebiet angenommen werden, in dem der Posidonienschiefer im Untergrund ansteht. Dies ist erst in 5 bis 8 km Entfernung weiter östlich der Fall. Geht man davon aus, daß der Lias zudem eine höhere Reife erreicht haben sollte, um entsprechende Mengen an Öl zu generieren, dann können noch größere Entfernungen für die Migration des Öls angenommen werden. Großregionale Aussagen lassen sich anhand dieses Einzelfalls nicht treffen.

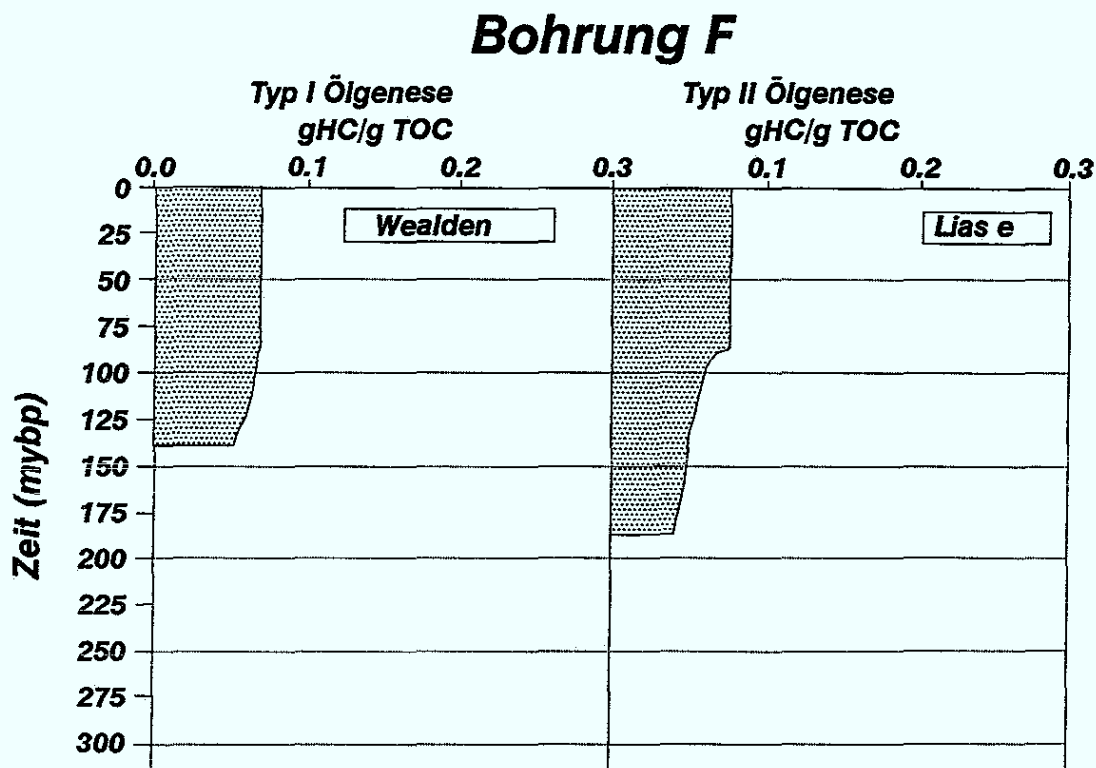


Abb.106: Kumulative Ölgenesekurven für die Wealdentonsteine aus der Bohrung F. Zusätzlich ist eine fiktive Ölgenesekurve für die Gesteine aus dem Posidonienschiefer dargestellt, der in dieser Bohrung jedoch nicht angetroffen wird.

Vergleicht man die Resultate mit den Ergebnissen von BINOT et al. (1991), die für das gesamte Niedersächsische Becken annehmen, daß das Öl nach der Inversion entstanden sein soll, so müssen die Bohrungen N und F als Ausnahmen angesehen werden. Sehr kurze Migrationswege von weniger

als 2 km, wie sie von diesen Autoren postuliert werden, sind für das Öl im Gildehauser Sandstein auszuschließen. Zudem weist DÜPPENBECKER (1992) darauf hin, daß in den Bereichen, in denen der Wärmepuls im Turon das Temperaturfeld nachhaltig beeinflußt, die Ölgenese aus dem Posidonienschiefer auf diesen sehr kurzen Zeitraum begrenzt ist. Nur in Bereichen an der Nordflanke des Niedersächsischen Beckens, in denen die Inversion schwächer ausgeprägt ist und höhere Tertiärmächtigkeiten auftreten können, ist eine tertiäre Kohlenwasserstoffgenese wahrscheinlich. Diese dürfte aber aufgrund des starken Wärmepulses im Turon eher gering ausfallen.

12. Zusammenfassung

Mittels eines interdisziplinären Ansatzes, in dem organisch-geochemische Methoden zur Reifebestimmung von OM in feinklastischen Sedimentgesteinen und geologisch-petrologische Methoden zur Paläotemperaturbestimmung kombiniert wurden, konnten die Temperaturgeschichten von Gesteinen in vier Bohrungen des nordwestdeutschen Raumes, unter Verwendung eines eindimensionalen Simulationsprogramms (IES PDI-1D), das sowohl die Versenkungs- (Druck-) als auch die Temperaturgeschichte berechnet, rekonstruiert werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde deutlich, daß die Kalibration, d.h. die Anpassung von berechneten und in den Gesteinen gemessenen temperatursensitiven Daten, von simulierten Temperaturgeschichten, die ausschließlich mit Hilfe von Vitrinitreflexionsdaten durchgeführt wird, allein nicht ausreicht, um die Temperaturgeschichten befriedigend zu rekonstruieren. Unabhängig ermittelte Paläotemperaturen, die mittels verschiedener Paläogeothermometer bestimmt wurden, erlauben die Angabe von maximalen Temperaturen und deren zeitliche Einordnung. Ferner konnte gezeigt werden, daß verschiedene Modelle zur Berechnung der Vitrinitreflexion zu deutlich unterschiedlichen Temperatur- und damit Kohlenwasserstoffgenesegezeiten führen.

1) Resultate der organisch-geochemischen Untersuchungen

Die organisch-geochemischen Untersuchungen dienten in erster Linie der Bestimmung der Reife des organischen Materials in Sedimentgesteinen. Dabei zeigte sich, daß die Vitrinitreflexion als zuverlässiger Reifeparameter in den Tonsteinen und Kohlen der bearbeiteten Probensequenzen einzuordnen ist. Der Rock-Eval- T_{max} -Wert gibt zuverlässige Resultate nur für TOC-reichere Proben (S_2 größer 0,5 mg HC/g TOC) in Sedimentgesteinen mit überwiegend terrestrischem organischen Material.

Im Rahmen der organisch-geochemischen Untersuchungen an Tonstein- und Kohleextrakten konnten sowohl faziesbedingte Variationen als auch durch Imprägnationen verursachte Verschiebungen in den verschiedensten Reifeverhältnissen festgestellt werden. Besonders bei einer Reihe von Komponenten aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie den Methylnaphthalinen, treten deutliche Unterschiede zwischen Kohlen und Tonsteinen hervor, wobei die Kohlen generell eine geringere Reife indizieren. Imprägnierte Proben zeichnen sich hier ebenfalls prinzipiell durch niedrigere Reifewerte aus.

Unter Ausschluß imprägnierter und faziell unterschiedlicher Proben konnten für das Methyl-naphthalin-Verhältnis (MNR), den Methylphenathren-Index (MPI 1) und das Methyl-dibenzothiophen-Verhältnis (MDR) aus der Gruppe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Korrelationen mit der Vitritreflexion ermittelt werden, die bereits publizierten Korrelationen ähnlich sind und nur für Typ-III Kerogene gelten.

Aus der Gruppe der Hopane und Sterane ("Biomarker") wurden Reifeverhältnisse für einzelne Komponenten bestimmt, die auf dem Verhältnis unterschiedlicher Isomere beruhen, welche unterschiedliche thermische Stabilitäten aufweisen. Die Hopanisomerisierungswerte erreichen ihren Endwert von 0,61 bei ca. 0,55-0,60% R_o . Die Steranisomerisierungs- und Steroidaromatisierungswerte erreichen jeweils ihren Gleichgewichtswert bei einer Vitritreflexion von 0,65-0,7% R_o . Bei höherer Reife werden niedrigere Werte beobachtet, die nicht dem Gleichgewichtswert entsprechen und auf einen inversen Trend für die Reifeentwicklung dieser Parameter hindeuten.

Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang, daß unabhängig von der geologischen Geschichte bzw. thermischen Geschichte die am Bitumen bestimmten Reifeparameter immer den gleichen Vitritreflexionswerten entsprechen. Dies spricht für ähnliche Zeit-Temperatur-Abhängigkeiten und kinetische Gesetzmäßigkeiten dieser Parameter

Das OM in den oberkarbonischen Gesteine in einer Teufe von 4130 m in der Bohrung A und ca. 3800 m in der Bohrung B erreicht einen Reifegrad von ca. 0,9 bis 1% R_o respektive. Andere Reifeparameter stehen mit diesen Daten in Einklang. In der Bohrung F steigt die Reife von ca. 0,5% R_o an der Oberfläche auf ca. 2% R_o in einer Teufe von ca. 3300 m (Westfal C) an. Das OM in den Gesteinen der Bohrung N erreicht einen sehr hohen Reifegrad von ca. 3,8 % R_o in einer aktuellen Teufe von ca. 3400 m.

2) Resultate der geologisch-mineralogischen Untersuchungen

Zur genauen Rekonstruktion der Temperaturgeschichten in den Gesteinen der bearbeiteten Bohrungen und insbesondere zur Überprüfung der Modelle, die zur Berechnung der Vitritreflexion in Beckensimulationsprogrammen verwendet wurden, wurden Paläotemperaturbestimmungen anhand von Flüssigkeitseinschlüssen, Apatitspaltspurenparametern (AFTA) und stabilen Sauerstoffisotopenverhältnissen an Karbonatzementen durchgeführt. Diageneseuntersuchungen haben zur zeitlichen Einordnung der ermittelten Paläotemperaturwerte beigetragen. Die folgenden Resultate für die einzelnen Bohrungen wurden ermittelt:

- Bohrungen A und B

Die Bohrungen A und B liegen im nordwestlichen Bereich des Nordwestdeutschen Beckens und die Gesteine haben rezent ihre maximale Versenkung erreicht.

In der Bohrung A konnte anhand reäquibrierter Einschlüsse in Fe-Dolomitzementen eine maximale Temperatur von 140°C an der Rotliegendebasis ermittelt werden. Anhand von Flüssigkeitseinschlußdaten in Quarzzementen wurden Temperaturen von maximal 135°C bestimmt. In Rotliegendesandsteinen der Bohrung B wurden in Quarzzementen ca. 120°C ermittelt. Die Quarzzemente sind teil-

weise von Illit überwachsen, deren Alter möglicherweise im Bereich zwischen 120 bis 150 Ma liegt, wie es für nahegelegene Bohrungen des Groningengasfeldes wahrscheinlich ist. Das Erreichen dieser relativ hohen Temperaturen bereits ausgangs des Jura kann daher für den Bereich dieser Bohrlokationen angenommen werden, sofern die Illitalter aus dem Bereich des Groningen-Massivs auf diesen Raum interpoliert werden können.

- Bohrungen N und F

Die Bohrungen N und F liegen am Westrand des Niedersächsischen Beckens und die dort angetroffenen Gesteine haben während der Mittelkreide eine starke Heraushebung erfahren und waren zu diesem Zeitpunkt zudem einem thermischen Ereignis ausgesetzt.

In der Bohrung F ergeben reäquilibrierte Flüssigkeitseinschlüsse in Anhydriten und sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Quarzzementen eine teufenabhängige Zunahme der maximalen Temperatur von ca. 140°C in einer rezenten Teufe von etwa 1900 m, auf maximal 200°C in etwa 3300 m. Hinweise auf hydrothermale Einflüsse sind durch eine im Kathodolumineszenzbild grünoliv und blauoliv erscheinende, massive Quarzzementation in den oberkarbonischen Sandsteinen gegeben.

In der Bohrung N erreichen die maximalen Temperaturen ca. 195°C in einer Teufe von rezent ca. 2100 m. Diese Maximaltemperaturen in den Bohrungen N und F werden mit den thermischen Ereignissen während der Mittelkreide in Verbindung gebracht, die das Temperaturregime im Niedersächsischen Becken nachhaltig beeinflusst haben. K/Ar-Altersbestimmungen an Illiten zwischen ca. 205 und 190 Mybp implizieren zudem ein tektonisches oder thermisches Ereignis im Lias, für das in der Bohrung F anhand von Flüssigkeitseinschlußuntersuchungen maximal 150°C für eine Probe in einer heutigen Teufe von ca. 3230 m berechnet werden konnten. Paläodruckbestimmungen, die versuchsweise sowohl an Methaneinschlüssen als auch an koexistierenden wässrigen und kohlenwasserstoffhaltigen Einschlüssen vorgenommen wurden, deuten auf eine zusätzliche Versenkung gegenüber der rezenten Teufenlage der Gesteine in der Bohrung F von ca. 1300 bis 1500 m hin.

Apatitspaltspurenuntersuchungen in Gesteinen der Bohrung F indizieren zudem, daß die maximalen Temperaturen im Bereich der Bohrungen F und N mindestens vor ca. 80 Mybp wieder unterschritten wurden. Die Maximaltemperaturen stimmen sehr gut mit den aus den Flüssigkeitseinschlüssen abgeleiteten Temperaturen überein. Zusätzlich deuten die Spaltspurenuntersuchungen auf ein thermisches Ereignis vor ca. 50 bis 30 Mybp hin, daß zu einer Erhöhung der Temperaturen von maximal 30°C gegenüber heute geführt hat.

Untersuchungen von stabilen Sauerstoffisotopen an Karbonatzementen ergaben nur in einer Kluftprobe der Bohrung F sinnvolle Paläotemperaturwerte, die gut mit den Flüssigkeitseinschlußdaten korrelieren. Die anderen Proben wiesen mehr oder weniger stark ausgeprägte Karbonatmischphasen auf.

Illitkristallinitätswerte bestätigen größenordnungsmäßig die Vitrinitreflexionsdaten, wobei eine breite Streuung der Werte gefunden wurde.

3) Resultate der numerischen Simulation

Die Daten zur Reife des OM und zusätzlich die unabhängig bestimmten Paläotemperaturwerte wurden zur Kalibration der Temperaturgeschichten der betrachteten Sedimentgesteine und zur Justierung des Wärme flußwertes in den betrachteten Gebieten verwendet. Die Integration der maximalen Temperaturen und der Vitrinitdaten bei Verwendung eines kinetischen Modells (EASY%R_O-Modells) zur Berechnung der Vitrinitreflexion ermöglicht vor allem in der Bohrung F die Bestimmung des Temperaturverlaufes während des Erreichens der maximalen Temperaturen. Nur eine rasche Zu- und Abnahme der Temperatur vor ca. 90 Ma, führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Daten. Die Berechnung der Vitrinitreflexion mittels des Time-Temperature-Index (TTI) auf der Basis der Korrelation von WAPLES (1980) führt in keiner der bearbeiteten Bohrungen zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen unabhängig ermittelten maximalen Paläotemperaturen und berechneten Temperaturen. Dies ist auf die ererbte Schwäche des TTI-Ansatzes zurückzuführen, der die Verweildauer in einem Temperaturintervall, besonders bei Temperaturen über 110°C, überproportional berücksichtigt. Dies führt bei Berücksichtigung der maximalen Temperaturen immer zu zu hohen berechneten Vitrinitreflexionsdaten. Umgekehrt bedeutet dies, daß mittels des TTI-Ansatzes durchweg zu niedrige Temperaturen berechnet werden. Nur becken-spezifische Eichdatensätze erlauben eine eingeschränkte Anwendung des TTI, wobei jedoch nach heutiger Erkenntnis in jedem Fall kinetische Berechnungsmodelle zu bevorzugen sind.

Die Verwendung der Biomarker-Reifeparameter zur Kalibration der Temperaturgeschichte ergibt keine zufriedenstellenden Resultate, wie anhand der Beispiele in der Bohrung F gezeigt werden konnte. Dies ist hauptsächlich in der Verfügbarkeit von einer Reihe von sehr unterschiedlichen Datensätzen zur Reaktionskinetik bedingt. Bei Anwendung dieser Datensätze ergeben sich sehr unterschiedliche Reaktionsfortschritte für die betrachteten Reaktionen.

In allen Bohrungen ist es nur mit Hilfe petrologisch-mineralogischer Methoden möglich, Temperaturereignisse auf dem prograden Temperaturpfad zu fixieren, die in einem thermischen Integral, wie es die organischen Reifeparameter darstellen, kaum erkannt werden können. Gerade K/Ar-Alter an Illiten können hier nähere Informationen zu solchen Ereignissen liefern. Apatitspaltspurenparameter und Flüssigkeiteinschlußdaten liefern Informationen über maximale Temperaturen. Temperaturereignisse auf dem retrograden Temperaturpfad, die aber für die Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese von geringerer Bedeutung sind, können mittels der Apatitspaltspurenparameter erkannt werden, wie es am Beispiel der Bohrung F gezeigt wurde.

4) Resultate zur Kohlenwasserstoffgenese

Entsprechend der verwendeten Modelle zur Berechnung der Vitrinitreflexion, ergeben sich unterschiedliche zeitliche und mengenmäßige Entwicklungen der Kohlenwasserstoffgenese, wie anhand der Gasgenesegeschichten für die oberkarbonischen Horizonte beispielhaft gezeigt werden kann.

Generell gilt, daß die TTI-kalibrierten Modelle das Ausmaß der Kohlenwasserstoffgenese unterschätzen, da mit diesem Ansatz immer niedrigere Temperaturen berechnet wurden.

In den Gesteinen der Bohrungen A und B ist bei Annahme eines Temperaturereignisses im Malm mit einer intensiven Gasgenese bereits zu dieser Zeit zu rechnen. Eine schwache Nachgenese erfolgt im Tertiär aufgrund der hohen Versenkung.

Im Bereich der Bohrungen F und N erfolgt, unter der Annahme der simulierten Temperaturgeschichten, die Hauptgasgenese für das Westfal A schon im Oberkarbon. Das Westfal B und C erleben die Hauptgasgenese im Jura. Das Wärmeereignis im Turon hat nach diesen Modellen nur eine untergeordnete Bedeutung für die Gasbildung, da das Hauptgenesepotential bereits vorher erschöpft ist. Für das Westfal D ist das Wärmeereignis im Turon von größerer Bedeutung.

Die Modelle zeigen auch, daß in den Bohrungen F und N nach dem Temperaturereignis im Turon und der nachfolgenden Inversion des Niedersächsischen Beckens weder Gas noch höhermolekulare Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Selbst das Wärmeereignis im Eozän/Oligozän hatte keinen Einfluß mehr auf die Kohlenwasserstoffgenese.

Die Wealdentonsteine der Bohrung F, die Typ I-Kerogene enthalten, sind unreif. Extrakte aus dem Gildehauser Sandstein zeigen charakteristische Merkmale des Posidonienschiefers, der jedoch erst 5-8 km weiter östlich in Bohrungen angetroffen wird. Eine rein vertikale Migration des Öls ist demnach auszuschließen.

Zum Abschluß soll ausdrücklich betont werden, daß hier mathematische Modelle verwendet wurden, mit denen versucht wird, die geologischen Verhältnisse, insbesondere die Temperaturgeschichte von Sedimentgesteinen, zu rekonstruieren. Wie aus der Diskussion entnommen werden kann, gibt es trotz einer großen Anzahl von zusätzlicher geologischer Informationen immer noch mehrere Möglichkeiten, gemessene und berechnete Daten in Übereinstimmung zu bringen. Dies liegt sicher zum einen in der mit Fehlern behafteten Ermittlung der verschiedenen geologischen Informationen. Andererseits spielt hier auch die Extrapolation von im Labor ermittelten Daten, wie z.B. die reaktionskinetischen Daten für die Biomarker-Reaktionen, eine große Rolle. Besonders aber die Auswahl des Modells zur Berechnung der Vitrinitreflexion kann, ohne weitere Temperaturinformationen, zu völlig verschiedenen Temperatur- und damit Kohlenwasserstoffgenesegeschichten führen.

Es soll zum Abschluß nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die numerische Simulation von geologischen Prozessen die einzige Möglichkeit darstellt, in einem komplexen Ansatz, der sowohl Druck- als auch Variationen in der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit berücksichtigt, verschiedene Varianten der geologischen Entwicklung eines Sedimentbeckens zu überprüfen und einander gegenüberzustellen. Sie liefert aber keine eindeutige und einziggültige Erklärung für die Gesamtheit der geologischen Prozesse. Letztendlich bleibt es die Aufgabe des Anwenders dieser Programme, die im geologischen Sinne realistischste Variante auszuwählen.

13. Literaturverzeichnis

- ABBOTT, G.D., LEWIS, C.A. & MAXWELL, J.R. (1985): The kinetics of specific organic reactions in the zone of catagenesis. - *Phil. Trans. R. Soc. London*, A 315: 107 - 122.
- ABBOTT, G.D., WANG, G.Y., EGLINTON, T.I., HOME, A.N. & PETCH, G.S. (1990): The kinetics of sterane biological marker release and degradation processes during the hydrous pyrolysis of vitrinite kerogen. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 54: 2541 - 2561.
- ALEXANDER, R., KAGI, R.I., ROWLAND, S.J., SHEPPARD, P.N. & CHIRILA, T.V. (1985): The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphtalene and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleums. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49: 385 - 395; London.
- ALEXANDER, R., KAGI, R. & SHEPPARD, P. (1984): 1,8-Dimethylnaphtalene as a indicator of petroleum maturity. - *Nature*, 308: 442-443.
- ALEXANDER, R., CUMBERS, K.M., & KAGI, R.I. (1986): Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleums. - In: D. LEYTHAEUSER & J. RULLKÖTTER (eds.): *Advances in Organic Geochemistry*, 841 - 845, Pergamon, Oxford.
- ALEXANDER, R., MARZI, R. & KAGI, R.I. (1990): A new method for assessing the thermal history of sediments: A case study from the Exmouth Plateau in Northwestern Australia. *APEA Jour.*, 1990: 364 - 372.
- BACHMANN, G.H. & GROSSE, S. (1989): Struktur und Entstehung des Norddeutschen Beckens - geologische und geophysikalische Interpretation einer verbesserten Bouguer-Schwerekarte. - *Niedersächsische Akademie der Geowissenschaften*, Veröffentlich. 2: 4 - 47; Hannover.
- BALDSCHUHN, R., BEST, G. & KOCKEL, F. (1985): Inversionsstrukturen in NW-Deutschland und ihre Genese. - *Z.d. geol. Ges.*, 136: 129 - 139.
- BALDSCHUHN, R., BEST, G. & KOCKEL, F. (1991). Inversion tectonics in the Northwest German basin. - In: SPENCER A.M. (ed.). *Generation, accumulation and production of Europe's hydrocarbons. Spec. Publ. Petr. Geosc.*, 1: 149 - 159; Oxford.
- BANKS, D.A., DAVIES, G.R., YARDLEY, B.W., MCCAIG, A.M. & GRANT, N.T. (1991): The chemistry of brines from an alpine thrust system in the Central Pyrenees: An application of fluid inclusion analysis to the study of fluid behaviour in orogenesis. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 55: 1021 - 1030.

- BARKER, C. (1974): Pyrolysis techniques for source-rock evaluation. - AAPG Bull., 58: 2349-2361.
- BARKER, C.E. (1991): Implications for Organic Maturation Studies of Evidence for a Geologically Rapid Increase and Stabilization of Vitrinite Reflectance at Peak Temperature: Cerro Prieto Geothermal System, Mexico. AAPG Bull., 75,12: 1852 - 1863, Tulsa.
- BARKER, C.E. & HALLEY, R.B. (1986): Fluid-inclusion, stable isotope and vitrinite reflectance evidence for the thermal history of the bone spring limestone, southern Guadalupe Mountains, Texas. In: GAUTIER, D.L. (ed.). Roles of organic matter in sediment diagenesis. - SEPM Spec. Publ., 38: 189 - 203;
- BARKER, C.E. & PAWLEWICZ, M.J. (1986): The correlation of vitrinite with maximum temperature in humic kerogen. In: G. BUNTEBARTH and L. STEGENA (eds.). - Paleogeothermics, 79 - 93; Springer-Verlag, New York.
- BETHKE, C.M. (1985): A numerical model of compaction-driven groundwater flow and heat transfer and its application to the paleohydrology of intracratonic sedimentary basins. - J. Geophys. Res., 90: 6817 - 6828.
- BETHKE, C.M. (1989): Modeling subsurface flow in sedimentary basins. - Geol. Rdsch., 78,1: 129 - 154.
- BETZ, D., FÜHRER, F., GREINER, G. & PLEIN, E. (1987): Evolution of the Lower Saxony Basin. In: ZIEGLER, P.A. (ed.): Compressional intra-plate deformations in the alpine foreland. - Tectonophysics, 137: 127 - 170.
- BINOT, F., GERLING, W., HILTMANN, W., KOCKEL, F. & WEHNER, H. (1991): The Petroleum System in the Lower Saxony Basin. Kurzfassung EOG -Konferenz Florenz, May 1991, Basin Analysis & Modelling II, S. 24.
- BISCAYE, P.E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. - GSA Bull., 76: 803 - 832.
- BISEWSKI, L. (1971): Das jüngere Oberkarbon der Bohrung Norddeutschland 8 bei Bentheim. - Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen, 18: 263 - 280; Krefeld.
- BJOERLYKKE, K. (1983): Diagenetic reactions in sandstones. - In: PARKER, A. & SELLWOOD, B.W. (eds.): Sediment Diagenesis, NATO ASI Series C: Math. and Phys. Science, 115: 169-213.
- BJORKUM, P.A. & GJELSVIK, N. (1988): An isochmematical model for formation of authigenic Kaolinite, K-Feldspar and Illit in sediments. Jour. Sed. Pet., 58,3: 506 - 511.

- BODNAR, R.J. (1990): Petroleum migration in the miocene Monterey formation, California, USA: Constraints from fluid inclusion studies. - *Min. Mag.*, 54: 295 - 304.
- BODNAR, R.J. & BETHKE, P.M., 1984. Systematics of stretching of fluid inclusions: I. Fluorite and sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Economic Geology*, 79: 141 - 161.
- BOIGK, H. (1968): Gedanken zur Entwicklung des Niedersächsischen Tektogens. - *Geol. Jb.*, 85: 861 - 900; Hannover.
- BOIGK, H., (1969): Das Emsland im Rahmen des Niedersächsischen Tektogens. *ZDGG*, 119: 508 - 515.
- BOIGK, H., (1981): Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland. Enke-Verlag, Stuttgart, pp. 330.
- BOIGK, H., DIETZ, C., GRAHLE, H.-O., HOFFMANN, K., HOLLSTEIN, W., KÜHNE, F., RICHTER, W., SCHNEEKLOTH, H. & WAGNER, R. (1960): Zur Geologie des Emslandes. - *Beih. Geol. Jb.*, 37: 419 S., Hannover.
- BOREHAM, C.J., CRICK, I.H. & POWELL, T.G. (1988): Alternative calibration of the methylphenanthrene index against virinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. - *Org. Geochem.*, 12: 289 - 294; London.
- BRAUCKMANN, F.J. (1984): Hochdiagenese im Muschelkalk der Massive von Bramsche und Vlotho. - *Boch. Geol. und Geotechn. Arb.*, 14: 195 S.; Bochum.
- BRAUCKMANN, F.J. & LITKE, R. (1989): Organische Spuren in Rotliegend-Sedimenten NW-Deutschlands. *Nachrichten der deutschen geologischen Gesellschaft*, 41: 17 - 18.
- BRINKMANN, R. (1977): Abriß der Geologie, Band II, Historische Geologie, 400 S; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- BRINDLEY, G. & BROWN, G. (1980): Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray Identification. - *Min. Soc. Monogr.*, 5, 495 S.; London.
- BROWN, G. & BRINDLEY, G.W. (1980): X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G. & BROWN, G. (eds.): Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. - *Min. Soc. Monogr.*, 5: 305 - 357; London.
- BROWN, P.E. & LAMB, W.M. (1989): PVT-properties of fluids in the system H₂O - CO₂ - NaCl: new graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. - *Geochim. et Cosmochim. Acta.*, 53: 1209 - 1221.

- BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., CONNAN, J., LEE, M.L., ANDERSSON, J. & BELLOCQ, J. (1991): Determination of maturity indicators in alkylated aromatic series by gaschromatography-mass spectrometry (GC-MS). In: MANNING, D.A.C. (ed.): Organic Geochemistry - Advances and applications in the natural environment. S 619 - 622, Manschester.
- BUNTEBARTH, G. (1985): Das Temperaturgefälle im Dach des Bramscher Massivs aufgrund von Inkohlungsuntersuchungen im Karbon von Ibbenbüren. - Fortschr. Geol. Rheinld. und Westf., 33: 255 - 264; Krefeld.
- BURLEY, S.D., MULLIS, J. & MATTER, A. (1989): Timing diagenesis in the Tartan Reservoir (UK North Sea): Constraints from combined cathodoluminescence microscopy and fluid inclusion studies. - Marine and Petroleum Geology, 6: 98 - 121;
- BURNHAM, A.K. & SWEENEY, J.J. (1989): A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 53: 2649 - 2657;
- BURRUSS, R.C. (1981): Analysis of phase equilibria in C-O-H-S fluid inclusions. In: HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (eds.): Short Course in Fluid Inclusions: Application to Petrology. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 6: 39 - 74.
- BURRUSS, R.C. (1987): Diagenetic paleotemperature from aqueous fluid inclusions: Re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. - Min. Mag., 51: 477 - 481.
- BURRUSS, R.C. (1989): Paleotemperatures from fluid inclusions: Advances in Theory and Technique. In: NAESER, N.D. & MC CULLOH, T.H. (eds.): Thermal History of Sedimentary Basins. - Methods and Case histories, 119 - 131; Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- CAO, S, LERCHE, I. & HERMANRUD, C. (1988): Formation temperature estimation by inversion of borehole measurements. - Geophysics, 53: 9797 - 988.
- CARR, A.D. (1991): A pressure dependent kinetic model for vitrinite reflectance. In: MANNING, D.A.C. (ed.): Organic Geochemistry - Advances and applications in the natural environment. S. 285 - 287, Manschester.
- CHILINGARIAN, G.V. (1983): Compactional diagenesis. - In: PARKER, A. & SELLWOOD, B.W. (eds.): Sediment diagenesis, 57 - 168.
- CHILINGARIAN, G.V. & WOLF, K.H. (1975): Comparison of coarse-grained sediments I. - Developments of Sedimentology 18A, 552 S, Elsevier, Amsterdam.
- CONNAN, J. (1984): Biodegradation of Crude Oils in reservoirs. In: BROOKS, J. & WELTE, D.H. (eds.). Advances in Petroleum Geochemistry, 1: 299 - 335.

- CONZE, R. (1984): Sedimentologische Typisierung der feinklastischen Gesteine des Ruhrkarbons. - Fortschr. Geol. Rheinld. und Westf., 32: 187 - 230.
- COWAN, G. (1989): Diagenesis of upper carboniferous sandstones: southern North Sea Basin. In: WHATELEY, M.K.G. & PICKERING, K.T. (eds.): Deltas: Sites and traps for fossil fuels. - Geol. Soc. Spec. Publ., 41: 57 - 73.
- CRAWFORD, M.L. (1981): Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. - In: HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (eds.): Short Course in Fluid Inclusions: Application to Petrology. Mineralogical Association of Canada, Short Course, 6: 75 - 100.
- CURTIS, C.D., COLEMAN, M.I. & LOVE, L.G. (1986): Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concentrations. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 50: 2321 - 2334.
- DAVID, F. (1990): Sedimentologie und Beckenanalyse im Westfal C und D des nordwestdeutschen Beckens. DGMK-Bericht 384-3, 270 S., 108 Abb., 27 Tab, 10 Bilder.
- DEMBICKI, H., Jr. (1984): An interlaboratory comparison of source rock data. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 48: 2641 - 2649.
- DEMBICKI, H. Jr., HORSFIELD, B. & HO, T.TY. (1983): Source rock evaluation by pyrolysis-gas-chromatography. - AAPG Bull., 67, 7: 1094 - 1103.
- DEURER, R. & MENZ, D. (1984): Porenstrukturen von Rotliegendesanden im Raum Ostfriesland. - Erdöl & Erdgas, 100, 7/8: 240 - 243.
- DEUTLOFF, O. , TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & WOLF, M. (1980): Inkohlungsuntersuchung im Mesozoikum des Massivs von Vlotho (Niedersächsisches Tektonen). - N. Jb. Geol. Paläontol., Mh: 312 - 341.
- DICKINSON, W.R. (1970): Interpreting detrital modes of greywacke and arkose. - Jour. Sed. Petr., 40: 695 - 707.
- DICKSON, J.A.D. (1966): Carbonate identification and genesis as revealed by staining. - Jour. Sed. Petr., 36: 491 - 505.
- DIPRIMIO, R. (1990): Organisch-geochemische und mikroskopische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffgenese und primären Migration in karbonatischen Muttergesteinen der Trias Italiens. Unveröffentl. Diplomarbeit, RWTH Aachen, 83 S.

- DOLIGEZ, B., BESSIS, F. BURRUS, J., UNGERER, P. & CHENET, P.Y. (1986): Integrated numerical simulation of the sedimentation heat transfer, hydrocarbon formation and fluid migration in a sedimentary basin. In: BURRUS, J. (ed.): Thermal modelling of sedimentary basins - 1st IFP Exploration Research Conference, Carcans, France, Collection Colloques et Seminars, 44: 173 - 195.
- DOW, W.G. (1977): Kerogen studies and geological interpretations. *J. Geochem Explor.*, 7: 79 - 99.
- DUDDY, I.R. (1992): schriftl. Mitteilung
- DUDDY, I.R., GREEN, P.F., LASLETT, G.M. (1988): Thermal annealing of fission tracks in apatite 3. Variable temperature behaviour. *Chem Geol. (Isot. Geosc. Sect.)*, 73: 25 - 38.
- DUDDY, I.R. & COYLE D.A. (1991): Thermal history assessment of six samples from well F, Northern Germany. Unveröffent. Geotrack Report no. 331, Geotrack International Ltd.
- DÜPPENBECKER, S.J. (1992): Genese und Expulsion von Kohlenwasserstoffen in zwei Regionen des Niedersächsischen Beckens unter besonderer Berücksichtigung der Aufheizraten. Dissertation RWTH Aachen, Jül-Bericht 2657, 304 S..
- DUNOYER DE SEGONZAC (1970): The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. - *Sedimentology*, 15: 281 - 346; Amsterdam.
- DURAND, B. & OUDIN, J.L. (1980): Exemple de migration des hydrocarbures dans une serie deltaïque: Le delta de la Mahakam, Kalimantan, Indonesie. - *Procd. 10th World Pet. Cong.*, 2: 3 - 11.
- DURAND, B., ALPERN, B. PITTION, J.L. & PRADIER, B. (1986): Reflectance of vitrinite as a control of thermal history of sediments. - In: J. BURRUS (ed.). Thermal modelling in sedimentary basins. 1st IFP Exploration Research Conference, Carcans, France, Collection Colloques et Seminars, 44: 441 - 474; Edition Tecnip, Paris.
- DUTTON, S.P. & LAND, L.S. (1985): Meteoric burial diagenesis of Pennsylvanian arkosic sandstones, south-western Anadarko Basin, Texas. - *AAPG Bull.*, 69: 22 - 38.
- EGGEBERG, P.K. & AAGAARD, P. (In Druck): Origin and evolution of formation water from oil fields on the Norwegian Shelf. - Preprint submitted to *Applied Geochemistry*.
- ESPITALIE, J. (1985): Use of T_{max} as a maturation index for different types of organic matter: Comparison with Vitrinite Reflectance. - In: BURRUS, J. (ed.): Thermal modelling in sedimentary basins. - 1st IFP Exploration Research Conference, Editions Techniq., 475 - 496; Paris.

- 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 potential petrolier et de leur degre d'eevolution. - *Rev. Inst. Fr. Petr.*, 32: 23 - 42.
- ESPITALIE, J., MARQUIS, F. & BARSONY, I. (1984): Geochemical logging. In: VORHEES, K.J., BUTTERWORTH & Co. (eds.): *Analytical Pyrolysis*, 276 - 304.
- ESPITALIE, J., MARQUIS, F. & SAGE, L. (1987): Organic Geochemistry of the Paris Basin. - In: BROOKS, J. & GLENNIE, K. (eds.): *Petr. Geol. of NW Europe*, 71 - 87; Graham & Trotman; London.
- FAURE, G. (1977): *Principles of Isotope Geochemistry*. Wiley, New York, 464 pp.
- FLEISCHER, R.L., PRICE, R.B., & WALKER, R.M. (1965c): Tracks of charged particles in solids. - *Science*, 149: 383 - 393.
- FORBES, P.L., UNGERER, P.M., KUHFUSS, A.B., RIIS, F. & EGGEN, S. (1991): Compositional Modelling of petroleum generation and expulsion. Trial application to a local mass abalance in the Smorbukk Sor Field, Haltenbanken Area, Norway. - *AAPG Bull.*, 75, 5: 873 - 893;
- FRANK, J.R., CARPENTER, A.B. & OGLESBY, T.W. (1982): Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk limestone (upper cambrian) southeast Missouri. - *J. Sed. Petr.*, 52, 2: 631 - 638.
- FREY M., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R., MULLIS, J., KÜNZI, B., BREITSCHMID, A., GRUNER, U. & SCHWIZER, B. (1980b): Very low-grade metamorphism in external parts of the Central Alps: Illite Crystallinity, coal rank, and fluid inclusion data. - *Eclog. geol. Helvet.*, 73: 173 - 203.
- FRIEDMANN, I. & O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotopic fractionation factors of geochemical interest. - U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-KK.
- FÜCHTBAÜR, H. (1967a): Die Sandsteine in der Molasse nördlich der Alpen. - *Geol. Rdsch.* 56: 266 - 300, Stuttgart.
- FÜCHTBAÜR, H. & MÜLLER, C. (1989): *Sedimente und Sedimentgesteine*. - *Sediment-Petrologie Teil II*, 3. Auflage, 1141 S.; Stuttgart.
- GALBRAITH, R.F. (1981): On statistical models for fission-track counts. *Meth. Geol.*, 13: 471 - 488.
- GALLAGHER, K. & EVANS, E. (1991): Estimating kinetic parameters for organic reactions from geological data: an example from the Gippsland Basin, Australia. - *Appl. Geochem.*, 6: 653 - 664; Oxford.

- GAST, R. (1988): Rifting im Rotliegenden Niedersachsens. - *Geowissenschaften*, 6, 4: 115 - 122; Weinheim.
- GAUPP, R., MATTER, A. & RAMSEYER, K. (1990): Deep burial diagenesis in Rotliegend reservoirs of the NW-German basin. *AAPG Bull.*, 74: 660.
- GEHRIG, M. (1980): Phasengleichgewichte und pVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. - PhD Thesis, Universität Karlsruhe.
- GIEBELER-DEGRO, M. (1986): Zur Tiefenerkundung des Niedersächsischen Tektogens durch dreidimensionale Simulationsrechnungen. Diss. TU Clausthal, 213 S.
- GIESEL, W. & HOLZ, A. (1970): Das anomale geothermische Feld in Salzstöcken. - *Kali u. Steinsalz*, 5, 8: 272 - 274.
- GILES, M.R. & DE BOER, R.B. (1990): Origin and significance of redistributional secondary porosity (RDS). - *Marine and Petroleum Geology*, 7: 378 - 397.
- GLEADOW, A.J.W. (1981): Fission track dating methods: What are the real alternatives. - *Nucl. Tracks*, 5, 12: 3 - 14.
- GLEADOW, A.J.W., DUDDY, I.R. & LOVERING, J.F. (1986): Fission track analysis: A new tool for the evaluation of thermal histories and hydrocarbon potential. - *Austr. Petr. Explor. Assoc. Jour.*, 23: 93 - 102.
- GLEADOW, A.J.W., DUDDY, I.R., GREEN, P.E. & LOVERING, J.F. (1986): Confined fission track lengths in apatite - a diagnostic tool for thermal history analysis. - *Contrib. Mineral. Petr.*, 94: 405 - 415; Berlin, Heidelberg, New York.
- GLEADOW, A.J.W. & DUDDY, I.R. (1981): A natural long-term track annealing experiment for apatite. - *Nucl. Tracks*, 5, 1, 2: 169 - 174.
- GLUYAS, J.G. (1991). Pers. Mitteilung.
- GOFF, J.C. (1983): Hydrocarbon generation and migration from Jurassic source rocks in the E Shetland Basin and Viking Graben of the northern North Sea. - *Jour. Geol. Soc.*, 140: 445 - 474; London.
- GRALLA, P. (1988): Das Oberrotliegende in NW-Deutschland. - *Lithostratigraphie und Faziesanalyse*. - *Geol. Jb.*, A106: 3 - 59; Hannover.
- GRANTHAM, P.J. (1986): The occurrence of unusual C₂₇- and C₂₉- sterane predominances in two types of Oman crude oil. - *Org. Geochem.*, 9, 1: 1 - 10.

- GREEN, P.F. (1988): The relationship between track shortening and fission track age reduction in apatite: Combined influences of inherent instability annealing anisotropy, length bias and system calibration. - *Earth Planet. Sci. Lett.*, 89: 335 - 352; Amsterdam.
- GREEN, P.F. & DUDDY, I.R., GLEADOW, A.J.W., TINGATE, P.R. & LASLETT, G.M. (1986): Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. Qualitative Description. - *Chem. Geol. (Isotope Geosc. Sect.)*, 59: 237 - 253; Amsterdam.
- GREEN, P.F., DUDDY, I.R., GLEADOW, A.J.W., & LOVERING, J.F. (1989a): Apatite fission track analysis as a paleotemperature indicator for hydrocarbon exploration. In: NAESER, N.D. & MC CULLOH, T.H. (eds.): *Thermal History of Sedimentary Basins. - Methods and Case histories*, 181 - 195; Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- GREEN, P.F. & DUDDY, I.R., LASLETT, G.M., HEGARTY, K.A., GLEADOW, A.J.W. & LOVERING, J.F. (1989b): Thermal annealing of AFTA: 4. Quantitative modelling techniques and extension to geological timescales. - *Chem. Geol. (Isotope Geosc. Sect.)*, 79: 155 - 182; Amsterdam.
- GRETENER, P.E. (1981): *Geothermics: Using temperature in hydrocarbon exploration: AAPG Education Course Note Series No. 17.*
- GUIDISH, T.M., KENDALL, C.G.ST.C., LERCHE, I., TOTH, D.J. & YARZAB, R.T. (1985): Basin evaluating using burial history calculations: An overview. - *AAPG Bull.*, 69, 1: 92 - 105.
- GUILHAMOU, N., DHAMELIN COURT, P., TOURAY, J.-C. & TOURET, J. (1981): Etude des inclusions fluides du système N_2 - CO_2 de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microcryoscopie et de l'analyse à la microsonde à effet Raman. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45: 657 - 673.
- GUILHAMOU, N., VELDE, B. & BENY, C. (1984): Raman microprobe analysis of gaseous inclusion in diagenetically recrystallized calcites. - *Bull. Mineral.*, 107: 193 - 202; Paris.
- HAACK, U. (1977): The closing temperature for fission track retention in minerals. - *Amer. Jour. of Sci.*, 277: 459 - 464.
- HAAS, Jr, J.L. (1978): An empirical equation with tables of smoothed solubilities of methane in water and sodium chloride solutions up to 25 weight percent, $360^{\circ}C$, and 138 MPa. US Geol. Surv. Open-File Report 78-1004, 41 p.
- HAENEL, R. & STAROSTE, E. (1988): *Atlas of geothermal resources in the European Community, Austria and Switzerland.* - Public. No Eur 11026 of the Commission of the European Communities, ESC, EEC, EAEC; Brussels- Luxembourg.

- HAGEMANN, H.W. & HOLLERBACH, A. (1986): The fluorescence behaviour of crude oils with respect to their thermal maturation and degradation. - *Org. Geochem.*, 10: 473 - 480.
- HALL, D.L., STERNER, S.M. & BODNAR, R.J. (1988): Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. - *Economic Geology*, 83: 197 - 202.
- HAMILTON, P.J., KELLEY, S. & FALICK, A.E. (1989): K-Ar Dating of Illite in Hydrocarbon Reservoirs. - *Clay Minerals*, 24: 215 - 231.
- HANOR, J.S. (1980): Dissolved methane in sedimentary brines: Potential effect on the PVT-properties of fluid inclusions. - *Economic Geology*, 75: 603 - 617.
- HARLAND, W.B., ARMSTRONG, R.L., COX, A.V., CRAIG, L.E., SMITH, A.G. & SMITH, D.G. (1989): A geologic time scale. - 192 pp.
- HARRISON, R.K., JEANS, C.V. & MERRIMAN, R.J. (1979): Mesozoic igneous rocks, hydrothermal mineralisation and volcanogenic sediments in Britain and adjacent regions. *Bull. Geol. Surv. GB*, 70: 57 - 69; London.
- HEDEMANN, H.A. & TEICHMÜLLER, R. (1971): Die paläogeographische Entwicklung des Oberkarbons. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 32: 39 - 88; Krefeld.
- HERMANRUD, C., CAO, S., & LERCHE, I. (1990): Estimates of virgin rock temperature derived from BHT measurements: Bias and error. - *Geophysics*, 55, 7: 924 - 931.
- HILBERT, R. (1979): PVT-Daten von Wasser und von wässrigen Natriumchloridlösungen bis 873 K, 4000 bar und 25 Gewichtsprozent NaCl. - Dissertation, Institut für Physische Chemie, Universität Karlsruhe, 212 S.; Karlsruhe.
- HOEFS, J. (1987): *Stable Isotope Geochemistry*. - 3rd ed., 241 p., Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York.
- HOFFMANN, J. & HOWER, J. (1979): Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, USA. In: SCHOLLE, P.A. & SCHLUGER, P.R. (eds.): *Aspects of Diagenesis*. - *SEPM Special Publ.*, 26: 55 - 79; Tulsa, Oklahoma.
- HOLLISTER, L.S. & CRAWFORD, M.L. (1981): Short course in fluid inclusions: Applications to petrology. - *Miner. Assoc. Can.*, 6: 304 pp.
- HORNER, D.R. (1951): Pressure buildup in wells. - *Proc. Third world Petrol. Cong. The Hagü*, 2: 503 - 521.
- HORSFIELD, B. (1989): Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis gas-chromatography. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53, 4: 891 - 901; Oxford.

- HUANG, W.L., BISHOP, A.M. & BROWN, R.W. (1986): The effect of fluid/rock ratio on feldspar dissolution and illite formation under reservoir conditions. - *Clay Minerals*, 21: 585 - 601.
- HUANG, W.Y. & MEINSCHEN, W.G. (1979): Sterols as ecological Indicators. - *Geochim. et. Cosmochim. Acta*, 43: 739 - 745.
- HUGHES, W.B. (1984): Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. - In: J.D. PALACAS (ed.): *Petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks*. - AAPG *Studies in Geology*, 18: 181 - 196.
- HUNT, J. (1979): *Petroleum geochemistry and Geology*. 716 S, Freeman & Co., San Francisco.
- HURFORD, A.J. (1990): Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the fission track working group of the I.U.G.S. Subcommission of geochronology. - *Chem. Geol. (Isotope Geosc. Sect.)*, 80: 171 - 178.
- HURFORD, A.J. & GREEN, P.F. (1982): A user's guide to fission track dating calibration. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 59: 343 - 354.
- HUTTON, A.C., KANTSLER, A.J., COOK, A.C. & MCKIRDY, D.M. (1980): Organic matter in oil shales. - *Austr. Petrol. Explor. Jour.*, 20, 44 - 65; Sydney.
- IES (1988a): *The PDI-Pack Basin Modeling system - software and Services Guide: Integrated Exploration Systems GmbH, Jülich, Germany*, 127 p.
- IES (1988b): *PDI-Pack Integrated Basin Modeling, Simulation Programme, Vol. II - Theoretical aspects, version 2.0: Integrated Exploration Systems GmbH. Jülich, Germany*, 126 p.
- IRWIN, H., CURTIS, C.D. & COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. - *Nature*, 269: 209 - 213.
- ISSLER, D.R. (1984): Calculation of organic maturation levels offshore eastern Canada - implications for general application of Lopatin's method. *Can. J. Earth. Sci.*, 21: 477 - 488.
- JACOB, H. (1985): Disperse, feste Erdölbitumina als Migrations- und Maturitätsindikatoren im Rahmen der Erdöl/Erdgas-Prospektion: Eine Modellstudie in NW-Deutschland. - *DGMK-Bericht 267*, 13. Abb., 146. Anl., 222 S.; Hamburg.
- JANKOWSKI, B. (1990): Faziesentwicklung im Nordwestdeutschen Oberkarbon. - Kurzfassung für Sediment '90 vom 6 bis 7. Juni 1990 in Bonn.

- JARRITZ, W. (1973): Zur Entstehung der Salzstrukturen Nordwestdeutschlands. - Geol. Jb., 10: 77 S., 3 Abb., 1 Tab., 2 Tafeln; Hannover.
- JENSEN, R.P. & DORE, A.G. (1991): A recent Norwegian Shelf heating event - Fact or Fantasy. In: Basin Modelling, Advances and Applications, International Conference in Stavanger, March 13 - 15, 1991, Abstracts, S. 12.
- JÜNTGEN, H. & KLEIN, J. (1975): Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten. - Erdöl und Kohle, Erdgas, 28, 2: 65 - 73.
- KAGI, R.I., ALEXANDER, R. & TOH, E. (1990): Kinetics and mechanism of the cyclisation reaction of ortho-methyl-biphenyls. - Org. Geochem., 16, 1-3: 161 - 166; Pergamon Press.
- KANTOROWICZ, J. (1984): The natural origin and distribution of authigenic clay minerals from middle Jurassic Ravenscar and Brent Group Sandstones. - Clay Minerals, 19: 359 - 375; London.
- KANTOROWICZ, J.D. (1985): The origin of authigenic ankerite from the Ninian field, UK North Sea. - Nature, 315: 214 - 216.
- KAPPELMEYER, O. (1985): Geothermik. - In: F.BENDER (ed.): Angewandte Geowissenschaften, 2: 435 - 488, Enke, Stuttgart.
- KAPPELMEYER, O. & HAENEL, R. (1974): Geothermics, with special reference to application. 240 S, Gebrüder Bornträger, Berlin.
- KEMPER, E. (1976): Geologischer Führer durch die Grafschaft Bentheim und die angrenzenden Gebiete, mit einem Abriß der emsländischen Unterkreide. 5. erg. Aufl., Nordhorn-Bentheim.
- KERRICK, D.M. & JACOB, G.K. (1981): A modified Redlich-Kwong equation for H₂O, CO₂ at elevated temperatures and pressures. Amer J. Sci., 252: 225 - 241.
- KETTEL, D. (1981): Maturitätsberechnungen für das nordwestdeutsche Oberkarbon - ein Test verschiedener Methoden. - Erdöl-Erdgas Zeitschrift, 97: 395 - 404.
- KETTEL, D. (1983): The east Groningen massif - Detection of an intrusive body by means of coalification. - Geologie en Mijnbouw, 62, 1: 203 - 210; Amsterdam.
- KNAUTH, L.P. (1988): Origin and mixing history of brines, Palo Duro Basin, Texas, U.S.A. - Appl. Geochem., 3: 455 - 474; London.
- KROOS, B.M., LEYTHAEUSER, D. & SCHAEFER, R.G. (1991): On the quantitation of diffusive hydrocarbon losses through caprocks of natural gas reservoirs. A re-evaluation. - Geol. Note - Submitted to AAPG Bull.

- KÜBLER, B. (1967a): La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. Etages tectoniques. Colloq. de Neuchâtel: 105 - 122.
- KVALDHEIM, O.M., CHRISTY, A.A., TELNAES, M. & BJØRSETH, A. (1987): Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51: 1883 - 1888.
- LAND, L.S. (1983): The application of stable isotopes to studies of the origin of dolomite and to problems of diagenesis of clastic sediments. - *SEPM, Short Course*, 10: 4 - 20.
- LAND, L.S. & PREZBINDOWSKI, D.R. (1981): The origin and evolution of saline formation waters, Lower Cretaceous carbonates, south-central Texas. - *Jour. of Hydrology*, 54: 51 - 74; Amsterdam.
- LARTER, S. (1985): Integrated kerogen typing in the recognition and quantitative assessment of petroleum source rocks. In: GRAHAM, G. & TROTMAN, M. (eds.): *Petroleum geochemistry in exploration of the Norwegian Shelf*, 269 - 286;
- LARTER, S. (1988): Some programmatic perspectives in source rock geochemistry. - *Marine and Petr. Geol.*, 5: 194 - 204;
- LARTER, S. (1989): Chemical models of vitrinite reflection evolution. In: POELCHAU, H. & MANN, U. (eds.): *Geologic modelling - Aspects of integrated basin analysis and numerical simulation*. - *Geol. Rdsch.*, 78, 1: 349 - 359.
- LASLETT, G.M., GREEN, P.F., DUDDY, I.R. & GLEADOW, A.J.W. (1987): Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis. *Chem. Geol. (Isot. Geosci. Sect.)*, 65: 1 - 13.
- LEE, M., ARONSON, J.L. & SAVIN, S.M. (1985): K/Ar dating of time of gas emplacement in Rotliegenden sandstones, Netherlands. - *AAPG Bull.*, 69: 1381 - 1385.
- LEE, M., ARONSON, J.L. & SAVIN, S.M. (1989): Timing and conditions of Permian Rotliegende sandstone diagenesis, southern North Sea, K/Ar and oxygen isotopic data. - *AAPG Bull.*, 73, 2: 195 - 215.
- LEE, W.H.K. & UYEDA, S. (1965): Review of heat flow data. In: *Terrestrial Heat*. A.G.U. Geophys. Mon., 8: 87 - 190.
- LEUCHS, W. (1985): Beziehungen zwischen Verquarzung und Dolomitisierung der devonischen Riffkalke von Dornap bei Wuppertal. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 129 - 152.
- LEWIS, C.R. & ROSE, S.C. (1970): A theory relating high temperatures and overpressures. - *Jour. Petr. Techn.*, 22: 11 - 16.

- LEYTHAEUSER, D., FLEKKEN, P., GORMLY, J., MANN, U., MUKHOPADAHYAY, P., RADKE, M. & SCHAEFER, R.G. (1981): Organisch-geochemische Untersuchung mesozoischer Gesteine aus dem Konzessionsgebiet Horndorf-Rosche. - Interner Bericht KFA/ICH-5 Nr. 500681.
- LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G. & YÜKLER, A. (1982): Role of diffusion in migration of hydrocarbons. - AAPG Bull. 66: 408 - 429.
- LEYTHAEUSER, D. & SCHAEFER, R.G. (1984): Effects of hydrocarbon expulsion from shale source rocks of high maturity in Upper Carboniferous strata of the Ruhr Area, Federal Republic of Germany. - Org. Geochem., 6: 671 - 681;
- LEYTHAEUSER, D., MACKENZIE, A., SCHAEFER, R.G. & BJOROY, M. (1984): A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstone sequences - AAPG Bull., 68: 196 - 219.
- LEYTHAEUSER, D. & SCHWARZKOPF, TH. (1987): The pristane/n-heptadecane ratios as indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. - Org. Geochem., 10: 191 - 197;
- LEYTHAEUSER, D., SCHAEFER, R.G. & RADKE, M. (1988a): Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea. I.: Gross composition of C₁₅+ soluble organic matter and molecular composition of C₁₅+ saturated hydrocarbons. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 52: 701 - 713; Oxford.
- LEYTHAEUSER, D., RADKE, M. & WILLSCH, H. (1988b): Geochemical effects of primary migration of petroleum in Kimmeridge source rocks from Brae field area, North Sea. II.: Molecular compositions of alkylated naphthalens, phenanthrens, benzo and di-benzo-thiophenes. - Geochim. et Cosmochim. Acta, 52: 2879 - 2891; London.
- LIPPOLT, H.J., HESS, J.C. & BURGER, K. (1984): Isotopische Alter von pyroklastischen Sandsteinen aus Kaolin-Kohlentonsteinen als Korrelationsmarken für das mitteleuropäische Oberkarbon. - Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 32: 119 - 150, Krefeld.
- LITTKE, R. (1987): Petrology and genesis of Upper Carboniferous seams from the Ruhr region, West Germany. - Intern. Jour. of 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. Rdsch., 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.

- LONGSTAFFE, F. (1990): Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis. In: HUTCHEON, I.E. (ed.): Short course in burial diagenesis, short course handbook. - Min. Assoc. Can., 15: 201 - 277;
- LOPATIN, N.V. (1971): Temperature and geologic time as factors in coalification (in Russian). - Akad. Nauk. SSSR Izv. Sn. Ges., 3: 95 - 106; Moscow.
- LUNDEGARD, P.D. (1990): Temporal reconstruction of sandstone diagenetic histories. In: I.E. HUTCHEON (ed.): Short Course in Burial Diagenesis. Mineralogical Association of Canada, Short Course 15: 161 - 200.
- LUZHAYA, N.P. & VERESHTCHETINA, I.P. (1946): Sodium, calcium, magnesium chlorides in aqueous solutions at -57°C to +25°C (polythermic solubility). - Zh. Prikl. Khimii, 19: 723 - 733.
- MACKENZIE, A.S. (1984): Application of biological markers in petroleum geochemistry. In: BROOKS, J. & WELTE, D.H. (eds.): Advances in petroleum geochemistry, 1: 115 - 214.
- MACKENZIE, A.S. & MCKENZIE, D. (1983): Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. - Geol. Mag., 120, 5: 417 - 470.
- MARSHALL, D.J. (1988): Cathodoluminescence of geological materials. - UNWIN HYMAN, 146 p.; Boston.
- MARZI, R. (1989): Kinetik und quantitative Analyse der Isomerisierung und Aromatisierung von fossilen Steroidkohlenwasserstoffen im Experiment und natürlichen Probensequenzen. - Jül-Bericht 2264, 169 S..
- MASSONNE, H.J. (1984): Sandsteine des Westfal A1 im Ruhrgebiet - Petrographie und mögliche Herkunft. - N. Jb. Geol. Paläont. Abh., 167, 2: 162 - 188; Stuttgart.
- MC BRIDE, E.F. (1989): Quartz cement in sandstones: A review. - Earth Sci. Rev., 26: 69 - 112.
- MCCARTNEY, J.T. & TEICHMÜLLER, R. (1972): Classification of coals according to the degree of coalification by the reflectance of vitrinite components - Fül, 51: 64 - 68.
- MCKENZIE, D. (1978): Some remarks on the development of sedimentary basins. - Earth. Planet. Sci. Lett., 40: 25 - 32.
- MC LIMANS, R. (1987): The application of fluid-inclusion to migration of oil and diagenesis in petroleum reservoirs. - Applied Geochemistry, 2: 585 - 603.

- MEISSNER, R., SPRINGER, M. & FLÜH, E. (1984): Tectonics of the Variscides in North-Western Germany based on reflection seismic measurements. In: HUTTON, D.H.W. & SANDERSON, D.J. (eds.): Variscian tectonics of the North Atlantic region. Spec. Publ. Geol. Soc. London, 14: 23 - 32; Oxford.
- MOLDOWAN, J.M. & FAGO, F.J. (1986): Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in Petroleum. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 50: 343 - 351.
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, Jr, R.C. (1989): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. 332 S., Oxford University Press; Oxford.
- MÜLLER, E.P. & PAPENDIECK, G. (1975): Zur Verteilung, Genese und Dynamik von Tiefenwässern unter besonderer Berücksichtigung des Zechsteins. - *Z. geol. Wiss.*, 3: 167 - 196; Berlin.
- MULLIS, J. (1987): Fluid inclusion studies during very low-grade metamorphism. In: Frey, M. (ed.): Low-temperature metamorphism, Kap. 5: 162 - 199; New York.
- MUNDRY, E. (1968): Über die Abkühlung magmatischer Körper. *Geol. Abh.*, 85: 755 - 766.
- MUNDRY, E. (1971): Der Temperaturverlauf im Dach des Bramscher Massivs nach der Wärmeleitungstheorie. - *Fortschr. Geol. Rheinland u. Westfalen*, 18: 539 - 546; Krefeld.
- NAESER, C.W. (1979): Thermal history of sedimentary basins: Fission-track dating of subsurface rocks. - *SEPM Spec. Publ.*, 26: 109 - 112.
- NAESER, N.D., NAESER, C.W. & MC CULLOH, T.H. (1989): The application of fission-track dating to the depositional and thermal history of rocks in sedimentary basins. In: NAESER, N.D. & MC CULLOH, T.H. (eds.): Thermal History of Sedimentary Basins. - *Methods and Case histories*, 157 - 180; Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg.
- NARR, W. & BURRUSS, R.C. (1984): Origin of reservoir fractures in Little Knife Field, North Dakota. - *AAPG Bull.*, 68, 9: 1087 - 1100.
- NEUGEBAUER, H.J. (1986): On the thermal evolution of interior platform basins dynamic thermal processes in the lithosphere. - In: J. BURRUS (ed.): Thermal Modelling of sedimentary basins. - 1st IFP Exploration Research Conference, Editions Technip, 91 - 106; Paris.
- NEUGEBAUER, H.J. (1989): Beckenstudien: Dynamisch-thermische Aspekte der Beckenentwicklung. - In: Beiträge zur Minderung des Explorationsrisikos, 9. Mintrop-Seminar, DGMK, 287 - 302.

- NEUGEBAUER, H.J. & WALZEBUCK, J.P. (1987): A modelling theory for cratonic basins and their hydrocarbon accumulations. - In: Proc. 12th World Petroleum Congress, Houston, 2: 9 - 17; Wiley & Sons, London.
- NEUGEBAUER, H.J. & REUTER, C. (1987): Intrusion of igneous rocks. - Physical aspects. - Geol. Rdsch., 76, 1: 89 - 99; Stuttgart.
- NIEWERTH, M. (1988): Ausbildung und Verteilung des dispersen organischen Materials im Oberkarbon nordwestdeutscher Bohrungen. - 77 S. unveröffentl. Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum.
- PALACAS, J.G. (1984): Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Source Rocks. AAPG Stud. Geol. No. 18.
- PAPROTH, E. (1989): Die paleogeographische Entwicklung Mittel-Europas im Karbon. Geol. Jb. Hessen, 117: 53 - 68; Wiesbaden.
- PATIJN, R.J.H. (1964): Die Entstehung von Erdgas infolge der Nachinkohlung im Nordosten der Niederlande. - Erdöl und Kohle, 17, 1: 2 - 9.
- PELET, R. (1985): Evaluation quantitative des produits formes lors de l'evolution geochimiquè de la matiere organique. - Rev. de l'Institut Francais du Petrole, 40, 5: 551 - 562.
- PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. (1976): A mew two-constant equation of stae. - Ind. Eng. Chem. Fund., 15: 59 - 64.
- PETERS, K.E. (1986): Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. - AAPG Bull. 70: 318 - 329.
- PHILP, R.P. & LEWIS, C.A. (1987): Organic geochemistry of biomarkers. - Ann. Rev. Earth Planet Sci., 15: 363-395;
- PIRONON, J. & BARRES, O. (1990): Semi-quantitative FT-IR microanalysis limits: Evidence from synthetic hydrocarbon fluid inclusions in sylvite. - Geochim. et Cosmo-chim. Acta, 54: 569 - 518.
- PLEIN, E. (1978): Rotliegend-Ablagerungen im Norddeutschen Becken. - ZDGG, 129: 71 - 97;
- POTTER, R.W.II & BROWN, D.L. (1977): The volumetric properties of aqüous sodium chloride solutions from 0°C to 500°C and pressure up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. - Bull. USGS, 1421-C;
- POWELL, T.G. (1978): An assessment of the hydrocarbon source rock potential of the Canadian Arctic Islands. - Geol. Survey Paper: 78 - 12; Ottawa, Canada.

- PREZBINDOWSKI, D.R. & TAPP, J.P. (1991): Dynamics of fluid inclusion alteration in sedimentary rocks: A review and discussion. - *Org. Geochim.*, 17, 2: 131 - 142.
- PRICE, L.C. (1979): Aqueous solubility of methane at elevated pressures and temperatures. - *AAPG Bull.*, 63: 1527 - 1533.
- PRICE, L.C. (1983): Geologic time as a parameter in organic metamorphism and vitrinite reflectance as an absolute paleogeothermometer. - *Jour. of Petr. Geol.*, 6, 1: 5 - 38.
- PRICE, L.C. & BARKER, C.E. (1985): Suppression of vitrinite reflectance in amorphous rich kerogen - A major unrecognized problem. - *Jour. of Petr. Geol.*, 8, 1: 59 - 84.
- PYTTE, A.M. & REYNOLDS, R.C. (1989): The thermal transformation of smectite to illite. In: NAESER, N.D. & MC CULLOH, T.H.: Thermal history of sedimentary basins: 133 - 140; Springer-Verlag; New York, Berlin, Heidelberg.
- QUIGLEY, T.M., MACKENZIE, A.S. & GRAY, J.R. (1987): Kinetic theory of petroleum generation. In: DOLIGEZ, B. et al. (eds.). - *Proc. Conference on Migration of Hydrocarbons in Sedimentary Basins*: 649 - 665; Edition Technip, Paris.
- RADKE, M. (1987): Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: BROOKS, J. & WELTE, D.H. (eds.). - *Advances in Petroleum Geochemistry*, 2: 141 - 207.
- RADKE, M. (1988): Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. - *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224 - 236.
- RADKE, M., SITTARDT, H.G. & WELTE, D.H. (1978): Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction well. - *Analytical Chemistry*, 50: 663 - 665.
- RADKE, M., WILLSCH, H. & WELTE, D.H. (1980): Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography (MPLC). - *Analytical Geochemistry*, 52: 406 - 412.
- RADKE, M. & WELTE, D.H. (1981): The methylphenanthrene index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: BJOROY, M. et al. (eds.). - *Advances in Organic Geochemistry 1981, Proc. of the Meeting on Org. Geochem.*: 504 - 512; Bergen, Norway.
- RADKE, M., WILLSCH, H., LEYTHAEUSER, D. & TEICHMÜLLER, M. (1982b): Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 46: 1831 - 1848; London.
- RADKE, M., LEYTHAEUSER, D. & TEICHMÜLLER, M. (1984): Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. - *Org. Geochem.*, 6: 423 - 430.

- RADKE, M., WELTE, D.H. & WILLSCH, H. (1986): Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. - *Org. Geochem.*, 10: 51 - 63; Oxford.
- REINHARDT, M. (1991): Vitrinite reflectance, illite crystallinity and tectonics: results from the Northern Apennine (Italy). - *Org. Geochem.*, 17, 2: 175 - 184.
- RICHTER, D.K. & ZINKERNAGEL, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie. - *Geol. Rundschau*, 70: 1276-1302; Stuttgart.
- RIEKEN, R. (1988): Lösungs-Zusammensetzung und Migrationsprozesse von Paläo-Fluidsystemen in Sedimentgesteinen des Norddeutschen Beckens. - *Göttinger Arb. Geol. Paläont.*, 37: 1 - 116; Göttingen.
- RITTER, U. (1984): The influence of time and temperature on vitrinite reflectance. In: SCHENCK, P. et al. (eds.): *Advances in Organic Geochemistry*, 5: 473 - 480.
- RITTER, U. (1986): Heat flow during the carboniferous and mesozoic of the Northwest German Basin. - *Geol. Rundschau*, 75, 2: 293 - 300; Stuttgart.
- ROEDDER, E. (1962): Studies of fluid inclusions. - Low temperature application of a dual purpose freezing and heating stage. - *Econ. Geol.*, 57: 1045 - 1061; Lancaster.
- ROEDDER, E. (1984): Fluid-inclusions. - *Rev. in Min.*, 12: 644 p.; Mineralogical Society America.
- ROEDDER, E. & BODNAR, R.J. (1980): Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. - *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 8: 263 - 301.
- ROSSEL, N.C. (1982): Clay mineral diagenesis in Rotliegend Aeolian Sandstones of the Southern North Sea. - *Clay Minerals*, 17: 69 - 77.
- ROYDEN, L., HORVATH, E., NAGYMAROSY, A. & STEGENA, L. (1983): Evolution of the Pannomian Basin system: Subsidence and thermal history. - *Tectonics*, 2, 1: 91 - 137.
- RÜCKHEIM, J. (1989): Migrations- und Akkumulationsgeschichte der Erdöle des nördlichen Oberrheingrabens und dessen Beziehung zur Diagenese der klastischen Speichergesteine. - Dissertation, RWTH Aachen, 282 S.
- RÜCKHEIM, J. (1990): mdl. Mitteilung.
- RULLKÖTTER, J. (1984): Molekulare Fossilien. - *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, 32: 418 - 423.

- RULLKÖTTER, J., LEYTHAEUSER, D., HORSFIELD, B., LITTKE, R., MANN, U., MÜLLER, P.J., RADKE, M., SCHAFFER, R.G., SCHENK, H.J., SCHWOCHAU, K., WITTE, E.G. & WELTE, D.H. (1988): Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian Shale, northern Germany). - *Org. Geochem.*, 13: 847 - 856.
- RULLKÖTTER, J. & MARZI, R. (1988): Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. - *Org. Geochem.*, 13: 639 - 645.
- RUSSEL, J.D. (1987): Infrared methods. In: WILSON, M. (ed.): Handbook of determinative methods on clay minerals: 133 - 173; Blackie & Son, Glasgow.
- SAJGO, C.S. & LEFLER, J. (1986): A reaction kinetic approach to the temperature-time history of sedimentary basins. - *Lecture Notes in Earth Sciences*, 5: 119 - 172.
- SCHÄFER, K. & LAX, E. (1962): Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, 6. Aufl., II. Band, 2. Teil: Lösungsgleichgewichte I, Springer-Verlag; Berlin.
- SCHEIDT, G. (1988): Ausbildung und Verteilung des dispersen organischen Materials im Ruhrkarbon. - *Bochumer Geol. u. Geotechn. Arb.*, 28: 210 S., 38 Abb, 15 Tab., 5 Taf.
- SCHEIDT, G. & LITTKE, R. (1989): Comparative organic petrology of interlayered sandstones, siltstones, mudstones and coals in the Upper Carboniferous Ruhr Basin, NW Germany, and their thermal history and methane generation. - *Geol. Rdsch.*, 78, 1: 375 - 390; Stuttgart.
- SCHMIDT, V. & MC DONALD, D.A. (1979): Texture and recognition of secondary porosity in sandstones. - *SEPM - Special Publications*, 26: 209 - 225; Tulsa.
- SCHMIDT, V. & MC DONALD, D.A. (1979): The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis. - *SEPM - Special Publications*, 26: 175 - 207; Tulsa.
- SCHMITZ, U. & WENZLOW, B. (1991): Maturity anomalies of the Western Lower Saxony Basin in their regional geological context. - *Zbl. Geol. Paläont. I*, 8: 1091 - 1103; Stuttgart.
- SCHOTT, W., JARRITZ, W., KOCKEL, F., SAMES, C.W., STACKELBERG, U., STETS, J., STOPPEL, D., BALDSCHUHN, R. & KRAMPE, K.-D. (1969): Paläogeographischer Atlas der Unterkreide von Nordwestdeutschland und einer Übersichtsdarstellung des nördlichen Mitteleuropa. - Erläuterungen zum Paläogeograph. Atlas Unterkreide. - 315 S., Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover.
- SCHULZ, R. (1989): Temperaturverteilung in Nordwestdeutschland (abs.). - *Nachr. Dt. geol. Ges.*, 41: 74.

- SCHWARZKOPF, T. (1988): Herkunft und Migration des Erdöls in ausgewählten Dogger beta Lagerstätten des Gifhorner Troges: Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffgenese und Sandsteindiagenese. Dissertation RWTH Aachen, 257 pp.
- SEDAT, B. (in Druck): Petrographie und Diagenese von Sandsteinen im NW deutschen Oberkarbon: DGMK Schriftenreihe.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M. (1978): Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42: 77 - 95.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M. (1981): Paleoreconstruction by biological markers. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45, 2: 783 - 794; Oxford.
- SEIFERT, W.K. & MOLDOWAN, J.M. (1986): Use of biological markers in petroleum exploration. In: JOHNS, R.D. (ed.): Biological markers in the sedimentary record. - *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24: 261 - 290; Oxford, Amsterdam, New York, Tokyo.
- SHEPHERD, T.J., RANKIN, A.H. & ALDERTON, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies. - 239 p.; Blackie & Son Ltd., Glasgow.
- SIEBERT, R.M. (1985): The origin of hydrogen sulfide, elemental sulfur, carbon dioxide and nitrogen in reservoirs. SEPM Gulf Coast Esc. Meeting, Abstract, Program, 6: 30 - 31.
- STACH, E. et al. (1982): Stach's textbook of coal petrology. - Gebrüder Bornträger, 428 p.; Berlin, Stuttgart.
- STADLER, G. (1971): Die Vererzung im Bereich des Bramscher Massivs und seiner Umgebung. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 18: 439 - 500; Krefeld.
- STADLER, G. & TEICHMÜLLER, R. (1971): Zusammenfassender Überblick über die Entwicklung des Bramscher Massivs und des niedersächsischen Tektogens. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 18: 547 - 564; Krefeld.
- STERNER, S.M. (1985): Calcite precipitation and thermal evolution of the Cerro Prieto Geothermal System: a fluid inclusion and stable isotope study. - Unveröffentl. MS thesis, Pennsylvania State University, Pennsylvania, 67 p.
- STERNER, S.M. & BODNAR, R.J. (1988): Synthetic fluid inclusions - VII. re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. - *Jour. metamorph. Geol.*, 7: 243 - 260.
- STERNER, S.M., HALL, D.L. & BODNAR, R.J. (1988): Synthetic fluid inclusions: V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H₂O under vapor saturated conditions. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52, 5: 989 - 1005; London.

- STÖCKHERT, B. (1982): Deformation und retrograde Metamorphose im Altkristallin S' des westlichen Taurinfensters (Südtirol). - Diss. Univers. Erlangen-Nürnberg, 232 S.
- STRACHAN, M.G., ALEXANDER, R., SUBROTO, E. & KAGI, R.I. (1989): Constraints upon the use of 24-ethyl-cholestanesterioisomer ratios as indicators of the maturity of petroleum. - *Org. Geochem.*, 14, 4: 423 - 432.
- STRACHAN, M.G., ALEXANDER, R. & KAGI, R.I. (1988): Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 52: 1255 - 1264.
- STRACK, Ä. & FREUDENBERG, U. (1984): Schichtmächtigkeiten und Kohleninhalte im Westfal des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlereviere. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 32: 243 - 256; Krefeld.
- SUZUKI, N. (1984): Estimation of maximum temperature of mudstone by two kinetic parameters; epimerization of sterane and hopane. - In: *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48: 2273 - 2282.
- SWANENBERG, H.E.C. (1980): Fluid inclusions in high grade metamorphic rocks from SW-Norway. - *Geol. Ultratechna*, 25; Utrecht.
- SWEENEY, J.J. & BURNHAM, A.K. (1990): Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. - *AAPG Bull.*, 74, 10: 1559 - 1570.
- TEICHMÜLLER, M. & OTTENJANN, K. (1977): Liptinite und lipoide Stoffe in einem Erdölmuttergestein. - *Erdöl u. Kohle*, 30, 9: 387 - 398; Leinfelden.
- TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & WEBER, K. (1979): Inkohlung und Illitkristallinität. - *Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen*. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 27: 201 - 276; Krefeld.
- TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. (1982): The geological basis of coal formation. In: E. STACH (ed.): *Stach's textbook of coal petrology*. S. 5 - 86, Bornträger, Stuttgart.
- TEICHMÜLLER, M. & DURAND, B. (1983): Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with the results of the Rock-Eval-Pyrolysis. - *Int. J. Coal Geol.* 2: 197 - 230.
- TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. & BARTENSTEIN, H. (1984): Inkohlung und Erdgas - eine neue Inkohlungskarte der Karbon-Oberfläche in Nordwestdeutschland. - *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 32: 11 - 34; Krefeld.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W. & SCHENCK, P.A. (1985): Organic geochemical studies of a messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy): Hydrocarbon

- biological markers for a hypersaline environment). - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49: 2181 - 2191;
- TILLEY, B.J., NESBITT, B.E. & LONGSTAFFE, F.J. (1989): Thermal history of Alberta Deep Basin: Comparative study of fluid inclusion and vitrinite reflectance data. - *AAPG Bull.*, 73, 10: 1206 - 1222.
- TILLEY, B.J. & LONGSTAFFE, F.J. (1989): Diagenesis and isotopic evolution of porewaters in the Alberta Deep basin: The Faulher Member and Cadomin Formation. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 53: 2529 - 2546.
- TISSOT, B. & ESPITALIE, J. (1975): L'evolution thermique de la matiere organique des sediments: Applications d'une simulation mathematique. - *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 30: 743 - 777; Paris.
- TISSOT, B.P. & WELTE, D.H. (1984): Petroleum formation and occurrence. - 2nd ed., 699 p., Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York.
- TISSOT, B.P., PELET, R. & UNGERER, P.H. (1987): Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. - *AAPG Bull.*, 71, 12: 1445 - 1466.
- ULRICH, M.R. & BODNAR, R.J. (1988): Systematics of stretching of fluid inclusions II: Barite at 1 atm confining pressure. - *Econ. Geol.*, 83: 1037 - 1046.
- UNGERER, P., ESPITALIE, J., MARQUIS, F. & DURAND, B. (1986): Use of kinetic models of organic matter evolution for the reconstruction of paleotemperatures - Application to the case of Gironville well (France). - In: J. BURRUS (ed.): Thermal Modelling of sedimentary Basins. - 1st IFP Exploration Research Conference, Editions Technip., 531 - 546; Paris.
- UNGERER, P., BURRUS, J., DOLIGEZ, B., CHENET, P.Y. & BESSIS, F. (1990): Basin evaluation by integrated two-dimensional modeling of heat transfer, fluid flow, hydrocarbon generation and migration. - *AAPG Bull.*, 74, 3: 309 - 335.
- VAIL, P.R., MITCHUM, R.M., TODD, R.G., WIDMIER, J.M., THOMPSON, S., SANGREE, J.B., BUBB, J.N. & HALTFIELD, W.G. (1977): Seismic stratigraphy and global changes in sea level. - In: C.E. PAYTON (ed.): Seismic stratigraphy, application to hydrocarbon exploration. *AAPG Memoir*, 26: 49 - 212; Tulsa.
- VALETON, I. (1960): Vulkanische Tuffiteinlagerungen in der nordwestdeutschen Oberkreide. - *Mitt. Geol. Staatsinst. Hamburg*, 29: 26 - 41.
- VAN WIJHE, D.H., LUTZ, M. & KAASSCHIETER, J.P.H. (1980): The Rotliegend in the Netherlands and its gas accumulations. - *Geol. en Mijnbouw*, 59: 3 - 24.

- VEIZER, J. (1983): Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: REEDER, R.F. (ed.): Carbonates in Mineralogy and Chemistry. - Reviews in Mineralogy, 11: 265 - 299.
- VLIEX, M. (1987): Fluorometrische Analysen von Erdölen und Mischungen ihrer Fraktionen. (n-Alkane, Aromaten, Heterokomponenten). - unpublizierte geol. Studienarbeit: 40 S., 38 Abb.
- VOIGTMANN, M.F., BATTIS, B.D. & SMITH, J.W. (1991): Methylphenanthrenes as indicators of source rock maturity. - Abstract. p 22. 15th International Meeting of the EAOG, 16th - 20th September 1991, Manchester.
- VOLKMAN, J.K. (1986): A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. - Org. Geochem., 9: 83 - 99;
- VOLKMAN, J.K. (1988): Biological marker compounds as indicators of depositional environments of petroleum source rocks. In: A.J. FLEET, K. KELTS & M.R. TALBOT (eds.). Lacustrine Petroleum Source Rocks. Geol. Soc. Spec. Publ., 40: 103 - 122.
- WAGNER, G.A. (1969): Spuren der spontanen Kernspaltung des ^{238}U als Mittel zur Datierung von Apatiten und ein Beitrag zur Geochronologie des Odenwaldes. - N. Jb. Miner. Abh., 110, 3: 252 - 286; Stuttgart.
- WALZEBUCK, J.P. (1989): Development of prospects for hydrocarbon exploration in deeply buried reservoir sandstones supported by model calculations. - Erdöl, Erdgas und Kohle, 105, 5: 200 - 203.
- WAPLES, D.W. (1980): Time and temperature in petroleum formation: Application of Lopatin's method to petroleum exploration. - AAPG Bull., 64, 6: 916 - 926.
- WEBER, K. (1972): Notes on determination of illite crystallinity. - N.Jb.Mineral. Mh, 1972: 267 - 276.
- WEISS, H.M. (1985): Geochemische und petrographische Untersuchungen am organischen Material ketazischer Sedimentgesteine aus dem Deep Basin, Westkanada. - PhD-thesis Aachen, 259 S.
- WELTE, D.H., YÜKLER, M.A. (1981): Petroleum origin and accumulation in basin evolution - A quantitative model. - AAPG Bull., 65: 1387 - 1396.
- WELTE & YALCIN (1988): Basin modelling - A new comprehensive method in petroleum geology. - In: L. MATTAVELLI & L. NOVELLI (eds.), Advances in Organic Geochemistry, Org. Geochem, 13: 141 - 152.
- WELTE, D.H., SCHAEFER, R.G. & YALCIN, M.N. (1988): Gas generation from source rocks: Aspects of a quantitative treatment. - Chem. Geol., 71: 105 - 116; Amsterdam.

- WELTON, J.E. (1984): SEM Petrology Atlas. - AAPG Methods in Exploration Series, 4: 237 pp.
- WILSON, M.D. & PITTMAN, E.D. (1977): Authigenic clays in sandstones: Recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. - Jour. Sed. Pet., 47, 1: 3 - 31; Tulsa.
- WOLBURG, J., (1954): Schwellen und Becken im Emsland-Tektogen mit einem paläogeographischen Abriß von Wealden und Unterkreide. - Beih. Geol. Jb., 13: 115 S., Hannover.
- WYGRALA, B.P. (1988): Integrated computer-aided basin modeling applied to analysis of hydrocarbon generation history in a Northern Italian oil field. In: L. MATAVELLI and L. NOVELLI (eds.), Advances in Organic Geochemistry. - Org. Geochem., 13: 187 - 197.
- WYGRALA, B.P. (1989): Integrierte Studie eines Erdölfeldes im südlichen Po-Becken, Norditalien. - Dissertation: Jül-Bericht, 217 S.
- YALCIN, M.N., WELTE, D.H., MISRA, K.N., MANDAL, S.K., BALAN, K.C., MEHROTRA, K.L. & LOHAR, B.L. (1988): 3-D computer-aided basin modeling of Cambay Basin, India - A case history of hydrocarbon generation. In: Kumar et al. (Editor), Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region. A.A. Balkema, Rotterdam, 417 - 450.
- YANATIEVA, O.K. (1946): Polytherms of solubility of salts in the tropic systems $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$. - Zurnal Prikladnoj Chimi, 19: 709 - 722; Leningrad.
- YÜKLER, M.A. & KOKESH, F. (1984): A Review of Models used in Petroleum Resource Estimation and Organic Geochemistry. - In: J. BROOKS & D.H. WELTE (eds.): Advances in Petroleum Geochemistry, 1: 69 - 113.
- ZAGORUCHENKO, V.A. & ZHURAVLEV, A.M. (1969): Thermophysical properties of gaseous and liquid methane. - Israel progr. Sci. Transl., Jerusalem 1970.
- ZHANG, Y.G. & FRANTZ, J.D. (1987): Determination of the homogenization temperature and densities of super critical fluids in the system $\text{NaCl-KCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ using synthetic fluid-inclusions. - Chem. Geol., 64: 335 - 350.
- ZHAO-AN, F. & PHILP, R.P. (1987): Laboratory biomarker fractionations and implications for migration studies. - Org. Geochem., 11: 169 - 175.
- ZIEGLER, P.A. (1982): Geological atlas of Western and Central Europe. Elsevier, Amsterdam, 130 pp.

- ZIEGLER (1988): Evolution of the Arctic-North Atlantic and the western Tethys. - AAPG Memoir, 43: 1 -198; Tulsa.
- ZIEGLER, P.A. (1989): Geological evolution of northern Germany - a plate tectonic review. - Nachr. dt. Geol. Ges., 41: 81 - 82.
- ZINKERNAGEL, U. (1978): Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. - Contributions to Sedimentology, 14. Abb., 5. Tab., 69 p.; Stuttgart.

ANHANG

Anhang A

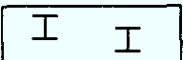
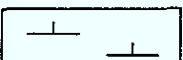
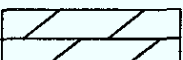
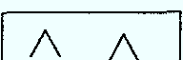
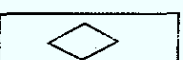
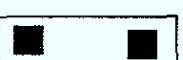
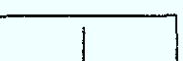
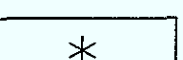
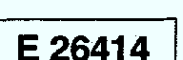
A1: Säulenprofil der Bohrung A

A2: Säulenprofil der Bohrung B

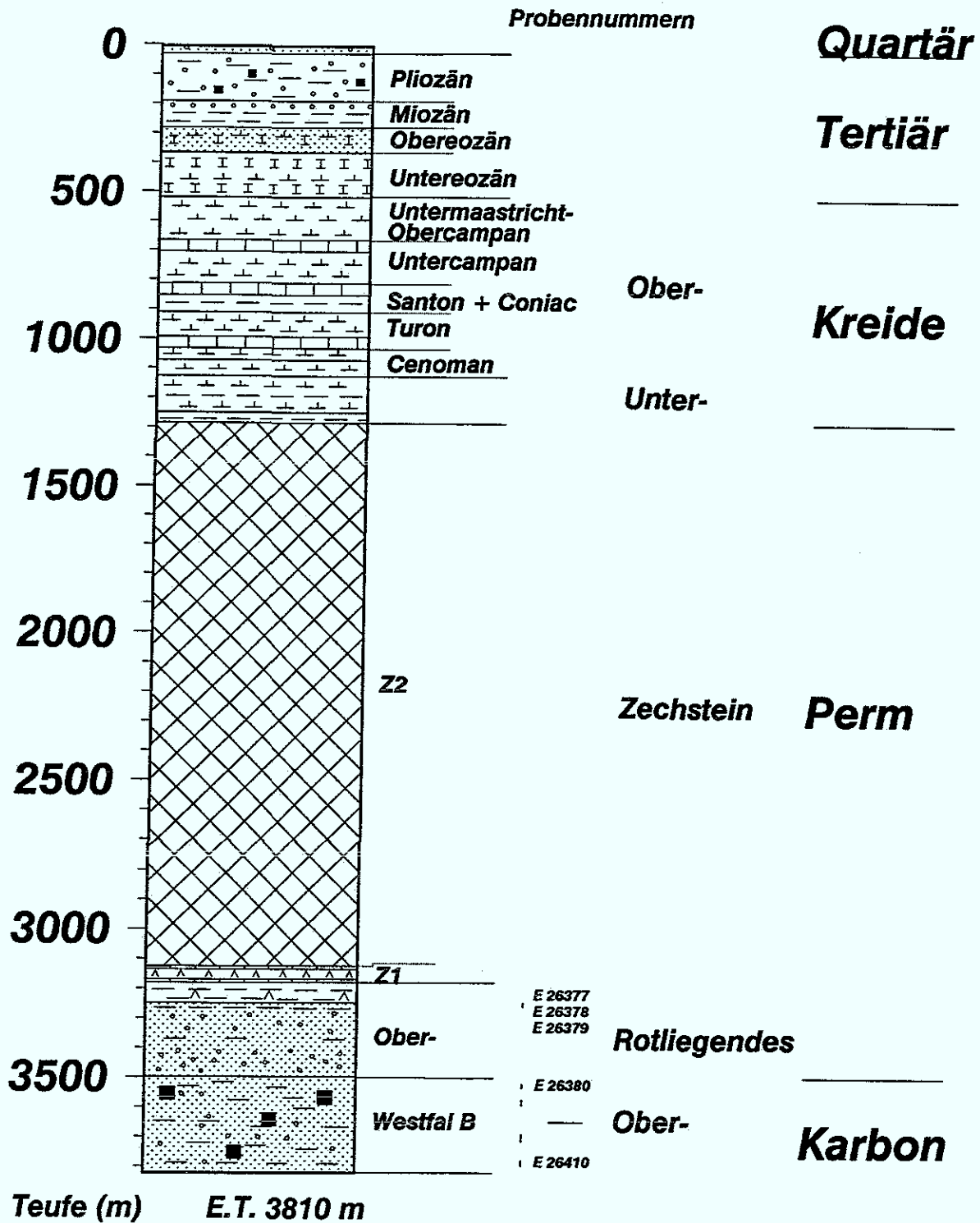
A3: Säulenprofil der Bohrung F

A4: Säulenprofil der Bohrung N

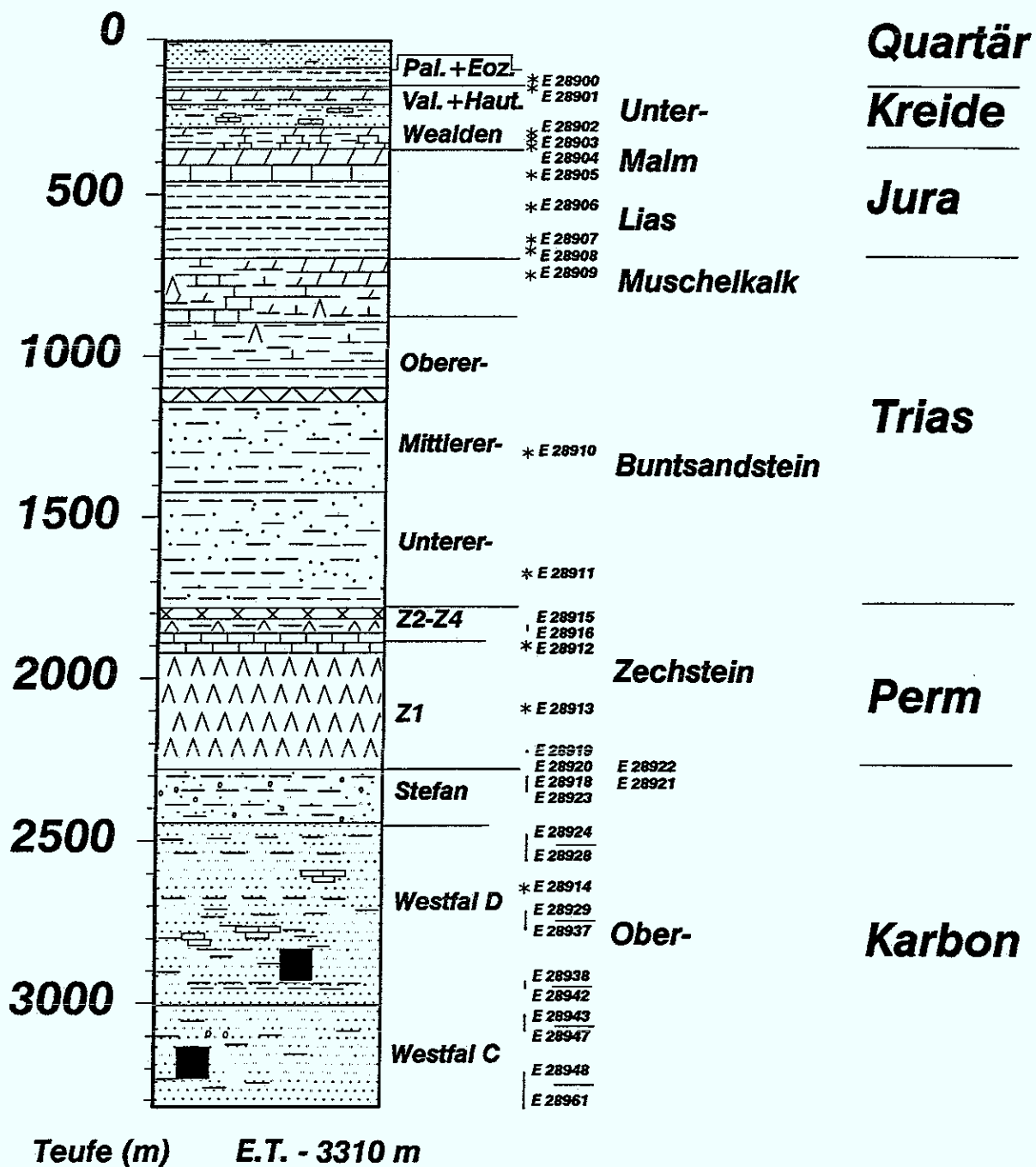
Legende

	Sandstein
	Sandstein, konglomeratisch
	Sandstein - Tonstein -Wechselfolge
	Tonstein
	Kalkig
	Mergelstein, mergelig
	Kalkstein
	Dolomit
	Anhydrit, anhydritisch
	Salz
	Salzlagen
	Kohle, kohlig, bituminös
	Bohrungsendteufe
	Kernprobenintervall
	Cuttingprobenintervall
	Probennummer

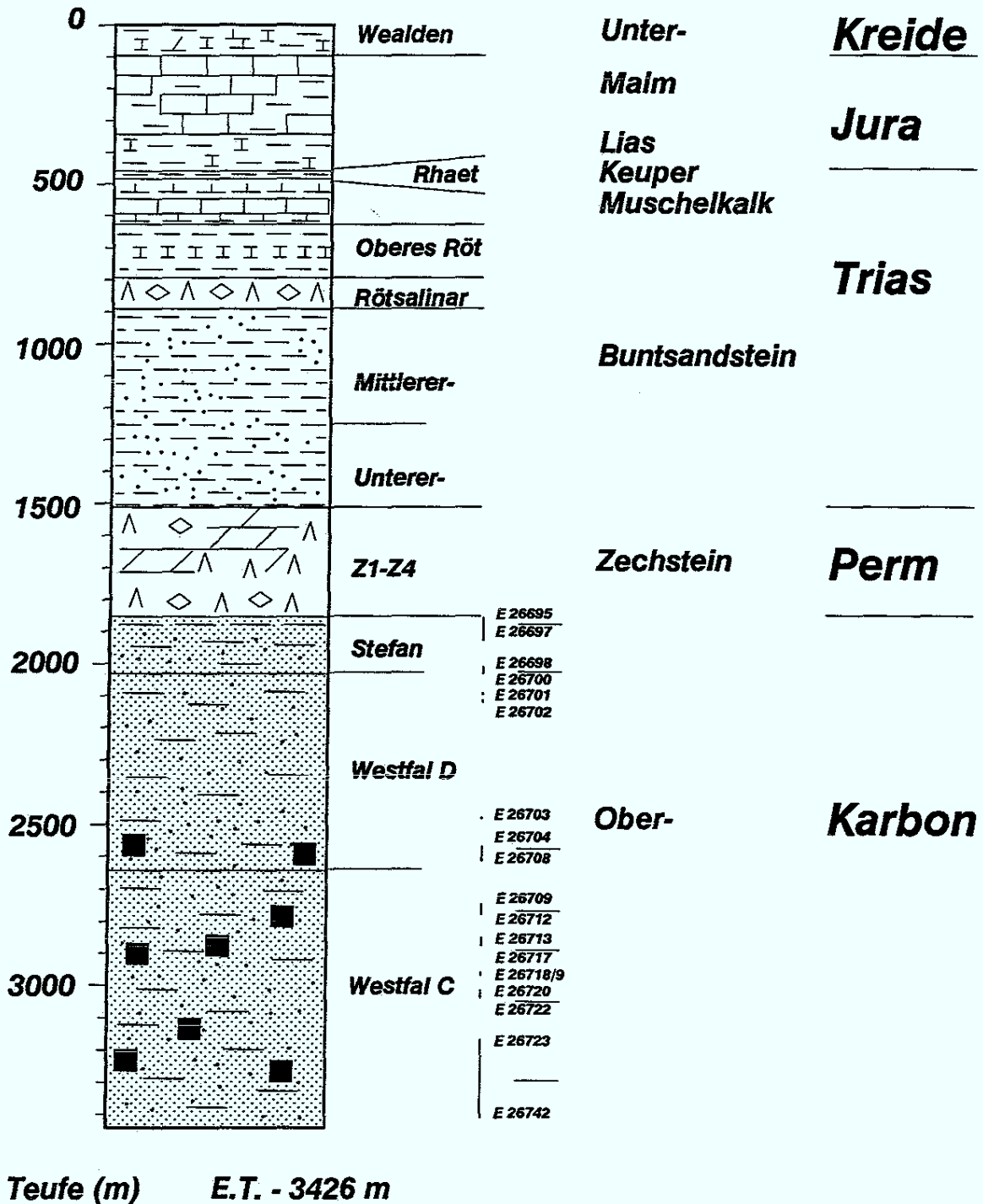
Säulenprofil Bohrung B



Säulenprofil Bohrung F



Säulenprofil Bohrung N



Anhang B

Methodik

ANHANG B

Methodik

1) Bestimmung der Apatitspaltspurenparameter

- Probenaufbereitung

Die Proben werden schonend bis zur Sandkorngöße in einer Rollenmühle aufgemahlen, anschließend ausgewaschen und getrocknet. Mittels der gewöhnlichen Schwermineraltrennung (s. BOENIGK 1983) mit einer Schwereflüssigkeit (Bromofrom oder Na-Polywolframat) und der Verwendung eines Magnetscheiders wird die Schwermineralfraktion gewonnen. Anschließend werden die separierten Apatitkörner mit Epoxy-Harz auf einen Glaträger aufgebracht, poliert und für 20 Sekunden mit 5m HNO₃ bei 20°C angeätzt, um die fossilen Spaltspuren sichtbar zu machen.

Zur Apatitspaltspurenaltersbestimmung werden in möglichst 20 Körnern die Spaltspuren mit Hilfe eines computergesteuerten Autoscan-Systems (SMITH & JONES 1985) ausgezählt. Nur Körner die Flächen zeigen, welche parrallel zur kristallographischen c-Achse orientiert sind werden berücksichtigt, was anhand der Ätzfiguren und an der Morphologie idiomorpher Körner überprüft werden kann. Zur Auszählung wird die sog. "externe Detektormethode" (EDM) verwendet (GLEADOW 1981), die ein Auszählen der Spaltspuren in Einzelkörnern erlauben. Die Spaltspuren werden unter Verwendung einem normalen Mikroskops (Zeiss Axioplan) bei einer 1068-fachen Vergrößerung und trockenen Objektiven ausgezählt.

Die Neutronen-Bestrahlung der Proben erfolgte im HIFAR Forschungsreaktor der Australischen Atom-Energie Behörde (AAEC). Der Neutronenfluß wird mittels Externer Glimmerdetektoren die auf einem Standardglass (NBS - SRM 612) aufgesetzt sind, kontrolliert, die an jedem Ende der Probenkammer angebracht sind. Die Zahl der induzierten Spaltspuren in diesen Dosimetergläsern wird gezählt. Bei gleicher Anzahl der Spaltspuren in beiden Gläsern kann von einem gleichmäßigen Neutronenfluß in der gesamten Probenkammer ausgegangen werden. Zusätzlich wird das RHOD-Verhältnis (RHOD - Spaltspurendichte Dosimeterglass) daraus bestimmt, daß in die Altersgleichung eingeht.

Die sog. "confined tracks" (Spaltspuren die vollständig im Apatitkorn liegen und nicht an der Oberfläche austreten) werden auf einem Digitalisierbrett, daß mit einem Computer verbunden ist, und über eine Kamera den vergrößerten Mikroskopausschnitt zeigt, ausgezählt. Das System erlaubt eine Bestimmung der Spaltspurenlängen mit einer Genauigkeit von ca. 0,2 µm. Wegen der Anisotropie des Ausheilverhaltens werden die Spaltspurenlängen nur an prismatischen Apatitkörner bestimmt (Diskussion in GREEN et al. 1986). Zudem werden nur horizontal liegende Spaltspuren gemessen (LASLETT et al. 1982). Hundert "confined tracks" werden routinemäßig erfaßt. In den Proben mit geringer Spaltspurendichte werden soviele "confined tracks" wie möglich ausgezählt und auf 100 Spaltspuren normiert.

2) Flüssigkeitseinschlußanalytik

- Mikrothermometrie

Die Untersuchung der Flüssigkeitseinschlüsse erfolgte mittels eines Heiz-Kühl-Tisches der Firma Linkham (Linkham THM 600), der auf einen Mikroskoptisch eines Mikroskops der Firma Zeiss (Zeiss Axiophot) aufgesetzt ist. Zur Messung standen LD-Objektive der Firma Zeiss mit 20 und 50-facher Vergrößerung sowie einem 10er Okular zur Verfügung. An den Heiz-Kühl-Tisch ist eine Programmier- und Steuereinheit angeschlossen (TMS 90). Die Proben können mittels eines kleinen Saphirtiegels in die Probenkammer eingebracht oder direkt auf den "Ofen" (kleiner runder Silberblock) aufgelegt werden.

Die Kühlung der Heiz-Kühl-Kammer wird direkt über einen sehr gleichmäßigen N_2 -Gasstrom, der mittels einer Pumpe im Kühlkreislauf erzeugt wird, vorgenommen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein hochsensibles Thermoelement, daß nahe an der Probe im "Ofen" liegt und die Messung von Temperaturen im Bereich zwischen ca. -190 und $+600^\circ\text{C}$ erlaubt. Detaillierte Angaben zum Linkham Heiz-Kühltisch geben SHEPHERD (1981) und SHEPHERD et al. (1985).

- Eichung

Die Eichung im positiven Temperaturbereich erfolgte über verschiedene Schmelzstandards die in ROEDDER (1984) aufgelistet sind. Die Differenz zwischen Ist- und Sollwert ist im Temperaturbereich oberhalb von 0°C relativ linear und übersteigt 2°C nicht. Die Meßgenauigkeit liegt für die wässrigen Einschlüsse bei ca. $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Im Tieftemperaturbereich dienten natürliche CO_2 - und CH_4 -Standards der Eichung. Die Abweichung vom Sollwert bei ca. -60°C erreicht etwa 4°C bei Verwendung des Saphirtiegels.

Um starke Schwankungen der Temperaturen im Tieftemperaturbereich auszuschließen werden Messungen an Gaseinschlüssen an Proben vorgenommen, die direkt auf den Ofen aufgelegt werden. Die Gaseinschlüsse ließen sich auf $\pm 0,2^\circ\text{C}$ genau messen. Die Abweichung für die Standards erreicht bei direkter Auflage auf den Silberblock nur ca. $0,5$ bis 1°C im gesamten Temperaturbereich unter 0°C .

- Probenmaterial

Es wurden ausschließlich Proben von Sandsteinen und Kluftfüllungen hergestellt. Die Proben bestehen aus 100 bis $350\text{ }\mu\text{m}$ dicken, hochpolierten Schliffen, wobei die Dicke von den Gegebenheiten der einzelnen Proben (z.B. Feinsandstein - Grobsandstein) abhängt.

- Meßstrategie

Die Proben werden zunächst bis auf ca. -180°C abgekühlt. Anschließend werden die Messungen der charakteristischen Phasenübergänge während des Aufheizens durchgeführt. Die Temperaturbestimmung erfolgte bei Heizraten von 1°C bis $2^\circ\text{C}/\text{min}$ für $T_{\text{mH}_2\text{O}}$, $T_{\text{mclath. H}_2\text{O}}$, und $T_{\text{eH}_2\text{O}}$ sowie $5^\circ\text{C}/\text{min}$ für $T_{\text{homH}_2\text{O}}$ und T_{homKW} . Die

Homogenisierung der Methaneinschlüsse wurde bei einer Heizrate von $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bestimmt.

3) Röntgendiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen wurden an Pulverpräparaten und an Texturpräparaten der Tonfraktion $<2\mu\text{m}$ durchgeführt. Die Präparation der Texturpräparate wurde nach der Sedimentationsmethode (MOORE & REYNOLDS 1989) erstellt, die den dünnen Präparaten im Sinne von WEBER (1972) entsprechen. Die Pulverpräparate dienen zur Bestimmung des Gesamtmineralbestandes, während anhand der Texturpräparate die semi-quantitative Analyse der Tonminerale nach BISCAYE (1965) durchgeführt wurde. Ebenso wurde an diesen Präparaten die Illitkristallinität bestimmt (KÜBLER 1967a, WEBER 1972). Lufttrockene und glykolisierte Präparate wurden an insgesamt 25 Proben jeweils dreimal untersucht.

Zur Analyse stand ein STOE Automatic Diffraction System (STADI) zur Verfügung, daß mit einer Co-Röhre ausgestattet ist (40 KV, 30 mA) und einen ortsempfindlichen Detektor hat. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgt mit einem integrierten Computersystem auf einem VAX-Computer.

Die Bestimmung des Gesamtmineralbestandes erfolgte im Transmissionsmodus, der die Analyse einer Probe in ca. 3 Min erlaubt. Die Texturpräparate wurden im Reflexionsmodus analysiert. Je nach Scan-Zeit und Winkelbereich dauerte die Messung einer Probe 3 bis 6 Minuten.

4) Massenspektrometrie der stabilen Isotope

Die Präparation der Proben zur Messung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in karbonatischen Zementen erfolgt nach der Methode von MCCREA (1950). Etwa 20 mg feingemahlenes Probenpulver werden mit 98%-iger Phosphorsäure und etwas Phosphorpentoxid versetzt und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das gebildete CO_2 wird mittels einer Vakuumapparatur aufgefangen und anschließend nach 12 Std. massenspektrometrisch analysiert. Die Schwefelisotopen aus Sulfaten werden durch Reduktion des Sulfatschwefels mittels der Kiba-Reagenz ((500 g 98% - Orthophosphorsäure (kristallin - $T_m = 45^{\circ}\text{C}$) werden durch Erwärmen verflüssigt und mit 40 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ für 20 min auf 300°C erhitzt)) und Fällung des entstandenen H_2S in Cd-Azetat, gewonnen. Das Meßgas besteht aus SO_2 .

Die Analysen wurden an einem FINNIGAN MAT 251 Massenspektrometer vorgenommen, der eine Meßgenauigkeit von $\pm 0,02\text{ ‰}$ erlaubt.

5) Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die FT-IR-Analysen dienen der qualitativen Unterscheidung der Kaolinmodifikationen und zur Unterscheidung von wässrigen- und Kohlenwasserstoffeinschlüssen. Zur Analyse diente ein Bruker IFS 48-FT-IR Spektrometer mit angeschlossenen Mikroskop. Das Mikroskop ist mit einem Schmalband, Quecksilber-Cadmium-Tellurid Detektor ($100\mu\text{m}$ Fenster) ausgestattet, der auf 77 K heruntergekühlt wird. Das Analysenfenster kann variabel zwischen 20 und $200\mu\text{m}$ gehalten werden. Es wurden im Transmissionsmodus

gemessen. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} . Zur Analyse eignen sich die für die Mikrothermometrie präparierten Dickschliffe.

6) Rock-Eval-Pyrolyse

Die Rock-Eval-Pyrolyse dient als schnelle Übersichtsmethode zur Charakterisierung des Kerogentyps und zur Bestimmung der Reife des OM (ESPITALIE et al. 1977). Die Rock-Eval-Messungen wurden mit dem ROCK-EVAL II Gerät der Firma DELSI durchgeführt. Die Proben werden von ca. 80°C mit einer Heizrate von $25^\circ\text{C}/\text{min}$ zunächst auf 300°C aufgeheizt. Freie und adsorptiv gebundene Kohlenwasserstoffe und kohlenwasserstoffähnliche Verbindungen werden freigesetzt und quantitativ bestimmt (S1-Peak). Im zweiten Temperaturschritt zwischen 300 und 550°C wird das feste OM pyrolysiert und die daraus freigesetzten Produkte werden quantitativ mittels eines Flammenionisationsdetektor (FID) im S2-Peak erfaßt. Gleichzeitig wird mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), bei Temperaturen zwischen 300 und 390°C das freigesetzte Kohlendioxid registriert (S3-Peak). Die freigesetzten Produkte des S1 und S2-Peaks können auf die Gesteinseinwaage (mgHC/g Gestein) und den organischen Kohlenstoffgehalt (mgHC/g TOC) normiert werden.

Der T_{max} -Wert gibt die Temperatur der maximalen Produktbildung des S2-Peaks wieder und nimmt reifebedingt zu (ESPITALIE et al 1985). Der Produktionsindex ($\text{PI} = \text{S1}/(\text{S1}+\text{S2})$) gilt als Maß für die generierten Kohlenwasserstoffe eines Gesteins und nimmt mit der Reife ebenfalls zu, wenn keine verstärkte Abgabe von Kohlenwasserstoffen (Expulsion) stattgefunden hat.

7) Extraktion

Die Extraktion des löslichen OM aus den Gesteinsproben erfolgte nach der "flow blending" Methode gemäß RADKE et al. (1980). Je nach TOC-Gehalt werden 5 bis 100 g Probenpulver mit ca. 600 ml Lösungsmittel versetzt und 5 bis 10 min in einer speziellen Rührappatur extrahiert. Für die Tonsteine wurde Dichlormethan verwendet, während für die Kohlen ein azeotropes Gemisch aus Azeton, Chloroform und Methanol verwendet wurde. Das Lösungsmittel wurde über einen Rotationsverdampfer abgetrennt. Der verbleibende Extrakt wurde anschließend ausgewogen.

8) Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC)

Die von RADKE et al (1980) entwickelte halbautomatische MPLC-Anlage ermöglicht die Auftrennung des Extraktes in die Fraktionen der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die sog. Heteroverbindungen. Zu diesem Zweck wird der Extrakt in n-Hexan aufgenommen und über einen Injektor in die Appatur eingebracht. Von dort gelangt das Substanzgemisch auf eine mit Kieselgel gepackte Vorsäule, auf der die Heterokomponenten gebunden werden, während die Auftrennung der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe über die sog. Hauptsäule erfolgt. Die Effektivität der Trennung wird mittels Differentialrefraktometer und UV-Detektor überprüft. Die einzelnen Fraktionen können nach der Auftrennung ausgewogen werden.

Insgesamt können 15 Proben in einem Analysengang bearbeitet werden.

9) Kapillarsäulengaschromatographie der gesättigten Kohlenwasserstoffe

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard (HP 5710 A), der mit einem Kaltaufgabesystem (Injektor) der Firma Gerstel ausgestattet ist, analysiert. Die Trennsäule weist folgende Eigenschaften auf:

Quarzkapillarsäule:

Länge:	25 m
Filmdicke:	0,12 μm
Filmmaterial:	FS SE-54-CB
Durchmesser:	0,46 * 0,32 mm

Die Analysenbedingungen waren wie folgt:

Trärgas: Helium (3,08ml/min)

Injektor:	Starttemperatur:	30°C
	Endtemperatur:	300°C
	Haltezeit:	120 sec.
	Split	1:100
Ofen	Starttemperatur:	80°C
	Haltezeit:	2 min
	Aufheizrate:	4°C/min.
	Endtemperatur:	320°C
	Haltezeit:	30 min
Detektor:	FID	
	Detektortemperatur:	325°C

Die Erfassung und Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte mit dem Datenverarbeitungssystem Multichrom der Firma VG Laboratory Systems das auf einer PDP 11/73 (Firma DEC) installiert ist. Die Quantifizierung der Einzelkomponenten wurde mit Squalan als internem Standard durchgeführt.

10) Kapillarsäulengaschromatographie der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Die Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte auf einem Gaschromatographen der Firma Hewlett-Packard (HP 5730 A), der mit einem Kaltaufgabesystem der Firma Gerstel ausgestattet ist. Ein Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Flammenphotometrischer Detektor (FPD) für die Analyse von Schwefelaromaten wurden verwendet.

Die Quarzkapillarsäule wies folgende Eigenschaften auf:

Quarzkapillarsäule:

Länge: 50 m
 Filmdicke: 0,33 μm
 Filmmaterial: Ultra #2 (5% Phenyl-Methyl-FS)
 Durchmesser: 0,2 mm

Die Analysenbedingungen waren wie folgt:

Trärgas: Helium

Injektor: Starttemperatur: -50°C
 Haltezeit: 120 sec
 Heizrate: 12°C/min
 Endtemperatur: 350°C
 Haltezeit: 120 sec.
 Split 1:1

Ofen Starttemperatur: 120°C
 Haltezeit: 2 min
 Aufheizrate: 3°C/min.
 Endtemperatur: 310°C
 Haltezeit: 30 min

Detektor FID,FPD
 Split zwischen den Detektoren 1:1
 TemperaturFID: 250°C
 TemperaturFPD: 200°C

Die Erfassung und Auswertung der Analysenergebnisse erfolgte mit dem Labordatenverarbeitungssystem Multichrom der Firma VG Laboratory Systems, daß auf einer Mikro-VAX installiert ist. Die quantitative Auswertung und die Abdampfkorrektur der leicht siedenden Alkynaphthaline wurde anhand eines Standardgemisches (Phenylhexan, Phenylheptan, 1,8-Dimethylnaphthalin, 1-Phenyl-naphthalin, Ethylpyren und Butylpyren) vorgenommen.

Im Falle der schwefelaromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Wurzelhöhen und Wurzelflächen der betreffenden Verbindungen verwendet. In Einzelfällen wurde das Dibenzothiophen zur Quantifizierung der Schwefelaromaten herangezogen.

11) Kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).

Die aromatischen und aliphatischen Teilfraktionen ausgewählter Proben wurden mittels GC/MS massenspektrometrisch analysiert. Für die Untersuchungen der Schlüsselfragmente der Triterpenoiden und Steroiden wurden nur die MPM (Multiple Peak Monitoring) Massen $m/z = 191, 217, 218, 231, 253$ aufgenommen. An einigen aliphatischen

Teilfraktionen wurden, um Überlagerungen auszuschließen, Messungen von metastabilen Ionen (m/z 372, 386, 400, 414) vorgenommen.

Die metastabilen Ionen stellen eine Übergangsform von einem Vorläuferion (meist Molekülion) zur Produktion (Schlüsselfragment) dar.

Die GC/MS-Analysen wurden auf einem Finnigan MAT 5100 SP durchgeführt. Folgende analytische Bedingungen wurden verwendet:

Trägergas: Helium

Quarzkapillarsäule:

Länge:	50 m
Filmdicke:	0,40 μm
Filmmaterial:	CP-SIL-5CB
Durchmesser:	0,25 mm

Injektor:	Injektortemperatur:	280°C

Ofen:	Starttemperatur:	110°C
	Aufheizrate:	3°C/min
	Endtemperatur:	320°C
	Haltezeit:	2 Min.
	Split:	1:1 bis 1:10

Massenspektrometer:

Ionisationsenergie:	70 eV
Quellentemperatur:	160°C

12. Software

Zur Erstellung des Textes sowie für die Kalkulation der Parameter wurden die PC-Programme WORD 5, Freelance, Lotus 1-2-3 und Havard Graphics verwendet.

Anhang C

Tabellen

Anhang C

Verzeichnis der Tabellen

Die in den Tabellen verwendeten Abkürzungen bedeuten:

T - Tonstein, S - Sandstein, K - Kohle, AN - Anhydrit, DO - Dolomit. Die Cuttingproben sind mit einem Stern gekennzeichnet

- Tab. C1: Anteil an organischem Kohlenstoff und Rock-Eval Daten.
- Tab. C2: Extraktaten und prozentuale Anteile der einzelnen Stoffgruppen.
- Tab. C3: Verhältniswerte und normierte Gesamtgehalte der ausgewerteten n-Alkane und Isoprenoide.
- Tab. C4: Reifeparameter aus der Gesamtaromatenfraktion und normierte Gehalte der einzelnen Alkyl-naphthalin und Alkylphenanthrengruppen sowie der gesamten ausgewerteten aromatischen Kohlenwasserstoffe.
- Tab. C5: Aus den Aromatenreifeparametern berechnete Vitrinitreflexionswerte nach RADKE et al. (1984) und RADKE (1988) für das MNR, DNR, MPR und DPR. Die Berechnung des $R_c\%$ (MPI1) erfolgte nach RADKE & WELTE (1981) und BOREHAM et al. (1988). Die Berechnungsformeln befinden sich im Anhang D.
- Tab. C6: Biomarker-Reifeparameter und prozentuale Verteilungen der C_{27} , C_{28} und C_{29} -Sterne (m/z 218).
- Tab. C7: Vitrinitreflexionsdaten. $\%R_o$ - Mittelwerte; N - Anzahl der Einzelmessungen pro Probe; S - Standardabweichung; P - Probenart (KK - Kerogenkonzentrat, AS - Anschliff)
- Tab. C8: Flüssigkeitseinschlußdaten
- Tab. C9: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopendaten
- Tab. C10: Illitkristallinitätswerte und prozentuale Anteile der Tonminerale in ausgewählten Ton- und Sandsteinen.
- Tab. C11: Modalanalysen ausgewählter Sandsteine des Rotliegenden, Stefan, Westfal D, Westfal C und Westfal B der Bohrungen A,B,F und N.
- Tab. C12: Anteile der einzelnen Zementgenerationen in den ausgewählten Sandsteinen der Bohrungen A,B,F, und N laut Modalanalyse.
- Tab. C13: Gesteinsphysikalische Parameter der bei der Simulation verwendeten Lithologien.

Tab. C1: Anteil an organischem Kohlenstoff und Rock-Eval Daten

E-Nr		Teufe	TOC	HI	PI	Tmax	S1	S2
		(m)	(%)	mg HC/ g TOC	S1/(S1+S2)	(°C)	mg HC/ g Gestein	mg HC/ g Gestein
Bohrung A								
27543*	T	1908	1,22	112	0,04	428	0,06	1,37
27531*	T	1936	0,78	38	0,03	430	0,01	0,30
27541*	T	1948	0,46	24	0,00	429	0,00	0,11
27540*	T	1956	0,38	24	0,00	431	0,00	0,09
27535*	T	2850	0,15	107	0,06	0	0,01	0,16
27532*	T	2884	0,23	100	0,04	0	0,01	0,23
27542*	T	3040	0,26	108	0,10	0	0,03	0,28
27536*	T	3060	0,28	121	0,13	431	0,05	0,34
27537*	T	3090	0,18	128	0,04	0	0,01	0,23
27538*	T	3558	0,27	122	0,03	430	0,01	0,33
27530*	T	3580	0,28	104	0,24	0	0,09	0,29
26412	T	3678	0,09	378	0,13	0	0,05	0,34
26434	S	4092	0,59	88	0,12	454	0,07	0,52
26438	T	4094	0,68	88	0,12	454	0,08	0,60
26440	T	4099	0,95	64	0,14	458	0,10	0,61
26441	T	4101	0,93	70	0,12	457	0,09	0,65
26442	T	4104	1,18	80	0,10	453	0,11	0,94
26443	T	4105	1,03	70	0,14	455	0,12	0,72
26444	T	4107	1,06	74	0,13	457	0,12	0,78
26445	T	4109	1,20	65	0,16	455	0,15	0,78
26446	T	4110	1,03	74	0,15	454	0,13	0,76
26449	T	4113	0,88	58	0,18	457	0,11	0,51
26453	T	4117	58,30	130	0,11	450	9,23	75,70
26454	K	4118	65,80	152	0,10	449	11,60	100,20
26457	T	4122	0,63	52	0,13	471	0,05	0,33
Bohrung B								
26380	T	3511	0,44	132	0,06	0	0,04	0,58
26381	T	3512	0,87	75	0,12	443	0,09	0,65
26385	S	3516	0,39	56	0,12	455	0,03	0,22
26387	T	3518	7,83	113	0,11	444	1,07	8,84
26390	S	3576	1,58	80	0,15	447	0,23	1,27
26391	K	3577	57,30	113	0,06	450	4,50	64,70
26393	T	3580	1,23	81	0,10	447	0,11	1,00
26394	K	3581	47,50	188	0,09	441	8,75	89,45
26395	K	3582	64,60	162	0,09	440	10,21	104,60
26397	T	3597	4,32	87	0,11	449	0,49	3,77
26398	T	3698	16,35	136	0,09	443	2,29	22,27
26399	T	3698	28,30	163	0,11	448	5,58	46,03
26403	T	3704	0,64	102	0,07	457	0,05	0,65
26404	T	3786	2,32	68	0,12	459	0,21	1,57
26407	T	3792	0,88	70	0,07	463	0,05	0,62
26408	T	3793	39,00	105	0,12	452	5,65	40,96
26409	T	3794	5,84	91	0,08	456	0,48	5,33
26410	TS	3794	0,56	59	0,08	466	0,03	0,33

Fortsetzung Tab C1:

E-Nr		Teufe	TOC	HI	PI	Tmax	S1	S2
		(m)	(%)	mg HC/ g TOC	S1/(S1+S2)	(°C)	mg HC/ g Gestein	mg HC/ g Gestein
Bohrung F								
28900*	T	155	0,36	81	0,12	426	0,04	0,29
28901*	T	186	0,44	102	0,10	428	0,05	0,45
28902*	T	302	1,70	381	0,03	431	0,18	6,47
28903*	T	330	2,64	754	0,02	435	0,38	19,90
28904*	T	356	1,39	506	0,02	433	0,18	7,04
28905*	T	450	1,06	107	0,07	429	0,08	1,13
28906*	T	552	0,90	119	0,05	434	0,06	1,07
28907*	T	642	1,16	73	0,03	434	0,03	0,85
28908*	T	674	0,53	38	0,05	441	0,01	0,20
28909*	T	750	0,21	62	0,00	0	0,00	0,13
28911	T	1684	0,16	125	0,17	0	0,04	0,20
28912*	AN	1894	0,17	41	0,42	0	0,05	0,07
28913*	AN	2096	0,11	109	0,29	0	0,05	0,12
28914	T	2636	0,98	90	0,22	0	0,25	0,88
28915	DO	1864	0,11	27	0,40	0	0,02	0,03
28916	DO	1868	0,12	17	0,50	0	0,02	0,02
28919	AN	2244	0,10	0	0,00	0	0,00	0,00
28924*	T	2499	0,03	0	0,00	0	0,00	0,00
28929	T	2707	0,19	137	0,00	457	0,00	0,26
28931	T	2736	0,56	36	0,05	492	0,01	0,20
28932	T	2735	0,36	56	0,00	510	0,00	0,20
28935	T	2760	0,38	89	0,00	452	0,00	0,34
28939	T	2945	0,35	100	0,00	450	0,00	0,35
28942	T	2946	0,35	66	0,00	483	0,00	0,23
28943	T	3046	0,28	89	0,04	478	0,01	0,25
28946	T	3084	1,03	36	0,00	520	0,00	0,37
28948	T	3217	1,20	37	0,00	519	0,00	0,44
28950	T	3226	0,26	142	0,00	449	0,00	0,37
28954	T	3379	0,13	177	0,00	527	0,00	0,23
28955	T	3277	0,48	13	0,00	0	0,00	0,06
28956	T	3276	0,58	29	0,00	517	0,00	0,17
28960	T	3313	1,71	47	0,07	516	0,06	0,80
28961	T	3317	0,16	6	0,00	0	0,00	0,00
Bohrung N								
26706	T	2582	1,12	14	0,00	460	0,00	0,16
26715	T	2859	4,26	4	0,06	537	0,01	0,15
26717	T	2861	2,55	3	0,22	0	0,02	0,07
26733	T	3217	3,80	5	0,06	0	0,01	0,17
26741	T	3384	2,19	4	0,00	0	0,00	0,13

Tab.C2: Extraktanten und prozentuale Anteile der einzelnen Stoffgruppen am Gesamtextrakt. Die mit Rest bezeichnete Gruppe ist in n-Hexan unlöslich und besteht aus hochmolekularen Komponenten (Wachse, Harze, etc.)

E-Nr	Teufe (m)	TOC %	Extrakt ppm	mg/g TOC	ppm	GKW mg/gTOC	%	ppm	AKW mg/gTOC	%	ppm	NSO mg/gTOC	%	Rest %
Bohrung A														
27543*	T 1908	1,22	543	44,50	165	13,50	30,34	90	7,40	16,63	203	16,60	37,30	15,73
27531*	T 1936	0,78	197	25,19	42	5,31	21,08	17	2,19	8,69	79	10,14	40,25	29,97
27541*	T 1948	0,46	151	32,83	50	10,97	33,41	27	5,77	17,58	33	7,12	21,69	27,32
27540*	T 1956	0,38	99	25,94	30	7,98	30,76	7	1,96	7,56	55	14,53	56,01	5,67
27535*	T 2850	0,15	117	77,98	49	32,80	42,06	5	3,66	4,69	46	30,44	39,04	14,21
27532*	T 2884	0,23	173	51,90	4	1,34	2,58	13	4,03	7,76	111	33,16	63,89	25,76
27542*	T 3040	0,26	227	94,97	40	16,54	17,42	30	12,68	13,35	70	29,42	30,98	38,25
27536*	T 3060	0,28	92	37,78	18	7,24	19,16	11	4,37	11,57	42	17,27	45,71	23,56
27537*	T 3090	0,18	73	40,28	19	10,37	25,74	15	8,27	20,53	37	20,50	50,89	2,83
27538*	T 3558	0,27	82	30,47	14	5,08	16,67	11	4,20	13,78	40	14,96	49,10	20,45
27530*	T 3580	0,28	489	174,70	297	106,00	60,68	52	18,74	10,73	106	37,72	21,59	7,01
26434	S 4092	0,59	190	32,22	17	2,84	8,81	19	3,21	9,96	59	10,08	31,28	49,94
26438	T 4094	0,68	303	44,56	25	3,75	8,42	47	6,87	15,42	62	9,10	20,42	55,75
26440	T 4099	0,95	239	34,17	19	2,71	7,93	31	4,46	13,05	46	6,56	19,20	59,82
26441	T 4101	0,93	243	25,60	24	2,51	9,80	31	3,26	12,73	74	7,77	30,35	47,11
26442	T 4104	1,18	346	37,24	18	1,99	5,34	34	3,71	9,96	44	4,73	12,70	71,99
26443	T 4105	1,03	351	29,76	25	2,11	7,09	44	3,69	12,40	63	5,37	18,04	62,47
26444	T 4107	1,06	261	29,61	16	1,77	5,98	31	3,57	12,06	46	5,20	17,56	64,40
26445	T 4109	1,20	348	28,00	26	2,08	7,43	41	3,32	11,86	65	5,20	18,57	62,14
26446	T 4110	1,03	308	25,68	36	3,04	11,84	43	3,62	14,10	84	7,02	27,34	46,73
26449	T 4113	0,88	387	43,92	32	3,62	8,24	40	4,52	10,29	69	7,78	17,71	63,75
26453	K 4117	58,30	13750	23,60	641	1,10	4,66	2674	4,59	19,45	3606	6,19	26,23	49,66
26454	K 4118	65,80	11827	17,97	796	1,21	6,73	4278	6,50	36,17	4561	6,93	38,56	18,53
26457	T 4122	0,63	107	18,39	9	1,54	8,37	14	2,37	12,89	38	6,63	36,05	42,69

Fortsetzung Tab. C2:

E-Nr	Teufe (m)	TOC %	Extrakt ppm	mg/g TOC	ppm	GKW mg/gTOC	%	ppm	AKW mg/gTOC	%	ppm	NSO mg/gTOC	%	Rest %
Bohrung B														
26391	K	3577	3635	6,34	378	0,66	10,41	780	1,36	21,45	1751	3,05	48,17	19,97
26393	T	3580	276	22,40	13	1,03	4,60	10	0,79	3,53	48	3,87	17,28	74,60
26394	K	3581	7289	15,34	1316	2,77	18,06	2338	4,92	32,07	2219	4,67	30,44	19,43
26395	K	3582	11848	18,34	820	1,27	6,92	630	0,98	5,32	3883	6,01	32,77	54,99
26397	T	3597	752	17,41	87	2,02	11,60	70	1,62	9,30	197	4,56	26,19	52,90
26398	T	3698	2088	12,77	446	2,73	21,38	221	1,35	10,57	822	5,03	39,39	28,66
26399	T	3698	4221	14,91	430	1,52	10,19	965	3,41	22,87	1382	4,88	32,73	34,21
26403	T	3704	87	13,60	8	1,30	9,56	14	2,20	16,18	35	5,40	39,71	34,56
26404	T	3786	457	19,70	23	1,00	5,08	131	5,63	28,58	133	5,72	29,04	37,31
26407	T	3792	134	15,23	13	1,53	10,05	12	1,36	8,93	47	5,30	34,80	46,22
26408	T	3793	5723	13,39	312	0,73	5,45	594	1,39	10,38	1355	3,17	23,67	60,49
26409	T	3794	909	15,56	41	0,71	4,56	217	3,71	23,84	382	6,54	42,03	29,56
26410	TS	3794	99	17,77	10	1,85	10,41	11	2,05	11,54	40	7,11	40,01	38,04
Bohrung F														
28900*	T	155	633	175,60	95	26,44	15,06	66	18,27	10,40	335	93,05	52,99	21,55
28901*	T	186	313	71,10	60	13,52	19,02	38	8,64	12,15	163	36,97	52,00	16,84
28902*	T	302	719	41,20	99	5,69	13,81	92	5,30	12,86	317	18,15	44,05	29,27
28903*	T	330	1237	46,86	412	15,62	33,33	148	5,60	11,95	473	17,90	38,20	16,52
28904*	T	356	654	47,10	214	15,38	32,65	70	5,05	10,72	255	18,37	39,00	17,62
28905*	T	450	664	62,70	114	10,76	17,16	57	5,37	8,56	147	13,87	22,12	52,15
28906*	T	552	364	40,50	120	13,37	33,01	49	5,42	13,38	120	13,40	33,09	20,52
28907*	T	642	242	20,80	54	4,60	22,12	38	3,30	15,87	79	6,83	32,84	29,18
28908*	T	674	128	24,20	31	5,79	23,93	11	2,17	8,97	42	8,02	33,14	33,97

Fortsetzung Tab. C2:

E-Nr	Teufe (m)	TOC %	Extrakt ppm	mg/g TOC	ppm	GKW mg/gTOC	%	ppm	AKW mg/gTOC	%	ppm	NSO mg/gTOC	%	Rest %
Bohrung F														
28909*	T 750	0,21	119	56,80	27	12,86	22,64	8	3,81	6,71	46	22,00	38,73	31,92
28911	T 1684	0,16	205	97,80	99	47,30	48,36	1	0,25	0,26	130	61,87	63,26	-11,88
28915	DO 1864	0,11	95	86,40	42	38,18	44,19	5	5,00	5,79	28	25,90	29,98	20,05
28916	DO 1868	0,12	84	77,10	25	23,24	30,14	0	0,00	0,00	36	32,77	42,50	27,35
28912*	AN 1894	0,17	309	184,20	89	53,30	28,94	21	12,53	6,80	121	72,26	39,23	25,03
28913*	AN 2096	0,11	117	106,20	30	27,30	25,71	0	0,00	0,00	56	50,84	47,87	26,42
28919	AN 2244	0,10	143	143,00	5	5,00	3,50	0	0,00	0,00	13	13,30	9,30	87,20
28924*	T 2499	0,03	26	90,00	4	14,72	16,36	0	0,00	0,00	12	41,66	46,29	37,36
28914	T 2636	0,98	924	94,30	322	32,82	34,80	132	13,51	14,33	313	31,95	33,88	16,99
28929	T 2707	0,19	23	11,80	4	2,10	17,80	0	0,00	0,00	13	6,84	57,97	24,24
28931	T 2736	0,56	29	5,30	5	1,00	18,87	0	0,00	0,00	14	2,50	47,17	33,96
28932	T 2735	0,36	26	7,20	1	0,36	5,00	0	0,00	0,00	9	2,60	36,11	58,89
28935	T 2760	0,38	34	9,00	7	1,79	19,89	0	0,00	0,00	8	2,20	24,44	55,67
28939	T 2945	0,35	45	12,70	6	1,71	13,46	0	0,00	0,00	11	3,12	24,57	61,97
28942	T 2946	0,35	27	7,70	2	0,66	8,57	0	0,00	0,00	11	3,00	38,96	52,47
28943	T 3046	0,28	30	10,80	3	1,00	9,26	2	0,78	7,22	17	6,10	56,48	27,04
28946	T 3084	1,03	45	4,30	2	0,23	5,35	5	0,51	11,86	15	1,40	32,56	50,23
28948	T 3217	1,20	70	5,80	2	0,20	3,45	5	0,45	7,76	19	1,60	27,59	61,21
28950	T 3226	0,26	31	12,10	3	1,30	10,74	1	0,28	2,31	17	6,70	55,37	31,57
28956	T 3276	0,58	42	7,20	4	0,60	8,33	0	0,07	0,97	16	2,79	38,75	51,94
28955	T 3277	0,48	39	8,44	2	0,41	4,86	0	0,08	0,95	15	3,26	38,63	55,57
28960	T 3313	1,71	136	7,96	6	0,34	4,27	10	0,60	7,54	28	1,65	20,73	67,46
28961	T 3317	0,16	38	26,60	6	4,50	16,92	0	0,00	0,00	10	7,00	26,32	56,77
28954	T 3379	0,13	24	25,50	3	3,40	13,33	0	0,00	0,00	8	8,30	32,55	54,12

Tab.C3: Normierte Gehalte der n-Alkane und Isoprenoide sowie die für diese Gruppe errechneten Verhältniswerte einzelner Komponenten.

E-Nr	Teufe (m)	n-C15 - n-C26		CPI1	CPI2	CPI3	CPI4	CPI5	ISO1	ISO2	ISO3	LHCPI
		µg/gTOC	ng/g Gestein									
Bohrung A												
27543*	T	1553	17467	1,10	1,43	0,00	0,00	0,00	0,45	0,80	1,50	22,00
27531*	T	1210	8593	1,13	1,40	1,36	1,29	1,31	0,50	1,10	1,32	8,60
27541*	T	2182	9041	1,53	2,08	1,92	1,70	1,79	0,61	1,28	1,23	14,80
27540*	T	1409	4741	1,23	1,71	1,63	1,40	1,32	0,51	1,02	1,56	12,60
27535*	T	5914	8410	1,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,62	1,11	0,00
27532*	T	1116	2387	1,35	1,11	0,00	0,00	0,00	0,35	0,67	1,25	22,19
27542*	T	3812	8932	1,03	0,88	0,82	0,76	1,00	0,57	0,96	1,11	22,87
27536*	T	2090	5593	1,34	0,99	1,03	1,10	0,00	0,23	0,49	0,92	31,50
27537*	T	2448	4027	1,06	1,34	1,26	1,16	0,00	0,47	0,71	1,05	21,00
27538*	T	1526	3974	1,33	1,72	1,73	1,74	1,57	0,29	0,57	0,91	1,67
27530*	T	7388	20044	0,99	1,06	1,07	1,09	1,05	0,83	0,74	1,67	0,12
26412	S	5529	4501	0,98	0,93	0,98	1,08	1,06	0,47	0,57	1,03	30,56
26434	S	1263	6750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
26438	T	835	5417	0,97	1,00	0,97	0,94	1,02	0,38	0,33	1,16	3,95
26440	T	377	3417	0,96	1,01	1,02	1,05	1,04	0,40	0,27	1,35	3,98
26441	T	419	3720	0,95	0,97	0,99	1,03	1,01	0,42	0,28	1,44	4,11
26442	T	547	6272	1,00	1,01	1,03	1,06	1,04	0,24	0,20	1,34	3,14
26443	T	502	5005	0,98	1,04	1,03	1,03	1,04	0,29	0,22	1,40	3,57
26444	T	482	4929	0,99	0,99	0,99	1,00	1,02	0,30	0,20	1,71	3,39
26445	T	608	7105	1,00	1,03	1,03	1,02	1,05	0,25	0,17	1,55	3,12
26446	T	537	5357	1,00	1,05	1,04	1,03	1,06	0,32	0,20	1,58	2,52
26449	T	886	7469	1,00	1,02	1,05	1,09	1,05	0,35	0,30	1,17	3,62
26453	K	354	191252	0,96	1,05	1,03	1,00	1,03	0,99	0,30	3,23	1,32
26454	K	312	174578	0,93	1,03	1,03	1,03	1,00	1,11	0,31	3,54	2,35
26457	T	231	1380	0,95	0,98	1,03	1,10	1,01	0,41	0,42	0,97	5,89

Fortsetzung Tab. C3:

E-Nr	Teufe (m)	n-C15 - n-C26		CPI1	CPI2	CPI3	CPI4	CPI5	ISO1	ISO2	ISO3	LHCPI	
		µg/g TOC	ng/g Gestein										
Bohrung B													
26380	T	3511	1503	5978	0,85	0,94	0,99	1,06	1,01	0,51	0,50	1,21	26,69
26381	T	3512	1869	15176	0,95	1,04	1,03	1,02	1,02	0,41	0,40	1,18	6,66
26385	S	3516	1168	4073	0,94	1,05	1,08	1,14	1,05	0,55	0,50	1,09	15,00
26387	T	3518	266	18726	0,96	0,84	0,94	1,10	0,96	0,69	0,44	2,05	6,89
26390	S	3576	971	14343	0,98	1,03	1,02	1,02	1,02	0,66	0,39	2,17	2,16
26391	K	3577	95	50686	0,89	1,01	1,03	1,07	1,01	0,64	0,35	1,66	1,58
26393	T	3580	285	3341	0,99	1,04	1,02	0,99	1,01	0,42	0,31	1,10	3,06
26394	K	3581	407	181364	0,98	1,02	1,04	1,06	1,03	0,93	0,27	3,05	0,91
26395	K	3582	354	211081	0,97	1,02	1,06	1,11	1,03	0,91	0,28	3,03	1,38
26397	T	3597	486	20553	0,94	1,01	1,03	1,05	1,02	0,18	0,11	1,72	3,64
26398	T	3698	673	106880	0,95	0,98	0,98	0,98	1,01	0,25	0,12	2,14	3,87
26399	T	3698	402	108248	0,94	1,02	1,05	1,09	1,02	0,45	0,17	2,73	2,36
26403	T	3704	304	1845	0,99	1,07	1,08	1,08	1,08	0,37	0,43	0,93	4,99
26404	T	3786	92	2010	0,92	1,10	1,13	1,18	1,07	0,37	0,41	1,06	4,87
26407	T	3792	124	1054	1,05	1,10	1,08	1,05	1,12	0,38	0,34	0,80	3,09
26408	T	3793	236	86286	0,92	0,98	0,98	0,98	0,98	0,48	0,26	1,87	4,64
26409	T	3794	143	7980	0,87	0,81	0,88	1,00	0,89	0,35	0,21	1,73	4,84
26410	TS	3794	180	940	0,91	1,03	1,11	1,23	1,08	0,49	0,51	0,94	3,48
Bohrung F													
28900*	T	155	1596	5414	0,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,62	1,43	20,00
28901*	T	186	2968	11923	1,00	1,48	1,18	0,96	0,00	0,51	0,67	1,81	22,19
28902*	T	302	1806	29491	1,11	1,29	1,10	0,93	1,04	0,43	0,35	1,76	1,15
28903*	T	330	1344	34325	1,05	1,10	0,97	0,83	0,95	0,33	0,26	1,26	1,03
28904*	T	356	1906	25933	1,05	1,11	1,01	0,91	1,00	0,33	0,26	1,23	0,87
28905*	T	450	1076	10461	1,11	1,25	1,18	1,11	1,08	0,76	0,84	1,53	1,52

Fortsetzung Tab. C3:

E-Nr	Teufe (m)	n-C15 - n-C26		CPI1	CPI2	CPI3	CPI4	CPI5	ISO1	ISO2	ISO3	LHCPI
		µg/g TOC	ng/g Gestein									
Bohrung F												
28906*	T	552	1176	1,25	1,64	1,41	1,20	1,28	0,78	0,83	1,35	5,77
28907*	T	642	580	1,15	1,30	0,00	0,00	0,00	0,86	0,54	2,26	5,01
28908*	T	674	762	1,08	1,17	1,23	1,28	1,22	0,61	0,49	1,74	6,42
28909*	T	750	2345	1,11	1,18	1,10	1,00	1,08	0,71	0,58	1,61	2,51
28911	T	1684	1228	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	1,35	1,10	1,03	0,00
28915	DO	1864	10002	0,00	0,00	0,00	0,87	0,00	0,28	0,37	0,91	1,61
28916	DO	1868	7914	1,11	1,02	0,00	0,00	0,00	0,91	1,03	1,25	2,51
28912*AN		1894	2070	1,19	1,33	0,00	0,00	0,00	0,43	0,44	1,07	0,00
28913*AN		2096	957	0,95	1,01	0,98	0,94	0,99	0,18	0,18	1,64	6,17
28919	AN	2244	532	0,98	0,98	0,97	0,96	0,99	0,22	0,18	1,75	10,05
28924*	T	2499	625	1,02	0,98	1,00	1,02	1,01	0,79	1,12	0,67	1,37
28914	T	2636	513	1,07	0,94	0,98	1,06	1,04	0,90	0,86	1,22	1,52
28929	T	2707	152	1,03	0,94	0,97	1,02	1,04	0,48	0,51	1,12	3,10
28931	T	2736	38	0,90	1,00	1,00	1,01	0,96	0,63	0,66	0,92	3,12
28932	T	2735	41	0,97	0,95	1,01	1,08	1,02	0,73	0,76	0,95	3,32
28935	T	2760	57	1,05	0,80	0,00	0,00	0,00	0,78	0,87	1,20	3,42
28939	T	2945	65	1,04	0,99	1,03	1,08	1,03	0,86	0,86	1,26	1,54
28942	T	2946	83	1,05	0,83	0,00	0,00	0,00	0,42	0,53	1,06	7,55
28943	T	3046	93	1,08	0,98	0,00	0,00	0,00	0,48	0,59	1,08	4,20
28946	T	3084	16	0,96	0,75	0,82	1,01	0,90	0,85	0,84	1,27	4,01
28948	T	3217	24	1,05	0,85	0,00	0,00	0,00	0,56	0,70	0,91	2,04
28950	T	3226	145	1,02	0,95	0,00	0,00	0,00	0,38	0,40	1,08	6,61
28956	T	3276	42	1,08	1,03	1,03	1,02	1,13	0,43	0,56	1,38	6,30
28955	T	3277	39	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71	0,77	1,05	0,00
28960	T	3313	105	1,01	0,88	0,91	0,97	0,95	0,62	0,58	1,25	3,53
28961	T	3317	409	0,96	1,06	1,04	1,03	1,01	0,22	0,29	1,13	7,81
28954	T	3379	253	0,96	1,06	1,03	0,98	0,00	0,25	0,35	1,09	15,86

Fortsetzung Tab. C3:

E-Nr	Teufe (m)	n-C15 - n-C26		CPI1	CPI2	CPI3	CPI4	CPI5	ISO1	ISO2	ISO3	LHCPI
		µg/g TOC	ng/g Gestein									
Bohrung N												
26706	T	14	148	0,83	1,16	1,41	1,89	1,17	0,58	0,48	1,16	2,51
26715	T	8	352	1,01	0,84	0,99	1,32	1,03	0,55	0,36	1,34	0,93
26717	T	13	293	0,99	1,04	1,27	1,75	1,15	0,53	0,56	1,06	4,51
26733	T	7	235	0,79	0,99	1,10	1,32	0,94	0,41	0,38	1,03	3,27
26741	T	7	143	0,79	0,73	0,95	1,38	0,90	0,51	0,51	1,29	3,03

Tab. C4: Reifeparameter der Aromatenfraktion und normierte Gehalte der einzelnen Alkylphenanthrengruppen sowie normierter Gehalt der ausgewerteten aromatischen Kohlenwasserstoffe.

E-Nr.	Teufe (m)	MNR	SMn	DNR	SDMN	TNR1	TNR2	STMN	MPR	MPII	SP+MP	DPR	SDMP	MDR	Saro
Bohrung A															
27543* T	1908	1,17	194,07	2,84	365,36	0,71	0,69	563,68	1,04	0,58	70,61	0,49	32,93	1,97	681,41
27531* T	1936	1,26	162,60	2,76	105,60	0,82	0,81	272,59	1,58	0,69	116,69	0,00	27,79	2,23	503,60
27541* T	1948	1,19	136,69	2,73	100,52	0,85	0,76	241,55	1,54	0,65	133,76	0,62	33,48	2,52	499,30
27540* T	1956	1,32	195,55	2,70	130,76	0,79	0,73	330,52	1,63	0,60	124,84	0,47	25,75	2,45	581,35
27535* T	2850	1,26	19,52	2,71	37,71	0,95	0,76	61,64	1,04	0,51	43,30	0,50	12,93	3,93	115,25
27532* T	2884	1,40	21,89	2,78	76,79	1,09	0,80	103,35	1,45	0,62	79,91	0,64	35,47	2,38	236,43
27542* T	3040	1,28	26,94	2,17	92,53	0,76	0,77	123,16	1,43	0,80	128,18	0,68	67,89	3,36	397,63
27536* T	3060	1,59	10,06	2,18	31,64	0,94	0,67	45,49	1,34	0,81	43,07	0,60	40,20	2,38	143,83
27538* T	3558	1,47	17,20	2,43	94,84	0,81	0,82	116,11	1,52	0,81	108,31	0,53	67,08	0,00	389,61
27530* T	3580	1,48	19,71	2,31	84,36	0,85	0,78	108,01	1,46	0,85	150,01	0,49	95,18	3,20	424,10
26412 S	3678	2,39	75,36	4,79	120,90	2,00	0,98	204,03	2,48	1,01	145,00	0,57	74,86	3,61	417,85
26434 S	4092	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,58	0,93	300,30	0,37	130,50	7,40	430,80
26438 T	4094	2,09	489,00	6,89	223,30	1,97	1,15	234,00	1,43	0,90	310,43	0,36	142,59	0,00	1439,32
26440 T	4099	2,23	529,50	7,71	192,60	1,92	1,16	181,50	1,48	0,91	251,58	0,38	106,75	0,00	1301,03
26441 T	4101	2,12	440,00	7,98	211,00	1,90	1,16	203,00	1,37	0,88	245,13	0,33	97,86	6,42	1232,34
26442 T	4104	2,16	483,50	3,21	105,55	1,88	1,15	190,40	1,46	0,90	287,65	0,37	111,04	4,75	1213,54
26443 T	4105	2,12	530,00	4,45	158,60	1,89	1,17	226,05	1,45	0,89	344,81	0,34	132,07	8,53	1433,93
26444 T	4107	2,09	466,00	7,29	199,00	1,86	1,14	188,00	1,44	0,90	281,99	0,35	110,18	9,67	1275,97
26445 T	4109	2,15	469,50	7,20	201,60	1,84	1,16	205,00	1,35	0,85	302,09	0,27	107,70	5,50	1321,49
26446 T	4110	2,12	449,00	7,10	195,10	1,81	1,15	200,00	1,46	0,89	266,31	0,33	112,57	7,40	1260,68
26449 T	4113	2,10	536,50	6,46	256,35	1,85	1,12	174,44	1,49	0,87	261,46	0,32	113,45	0,00	1384,40
26453 K	4117	1,76	767,25	5,61	212,04	1,90	1,12	265,00	1,56	0,92	247,57	0,39	119,80	0,00	1648,76
26454 K	4118	1,72	801,81	6,47	181,14	1,11	0,97	163,17	1,38	0,89	200,51	0,39	85,37	0,00	1469,41
26457 T	4122	2,16	469,27	6,77	183,43	1,67	1,10	157,57	1,45	0,88	221,57	0,36	83,59	0,00	1147,67

Fortsetzung Tab. C4:

E-Nr.	Teufe (m)	MNR	SMIn	DNR	SDMN	TNR1	TNR2	STMN	MPR	MPII	SP+MP	DPR	SDMP	MDR	Saro
Bohrung B															
26387 T	3518	1,86	413,50	5,38	130,54	1,25	0,99	141,38	1,68	0,87	223,52	0,00	73,18	0,00	1012,57
26390 S	3576	1,72	557,66	5,31	197,55	1,38	1,09	252,01	1,22	0,81	265,54	0,33	109,43	0,00	1418,11
26391 K	3577	0,00	0,00	6,43	67,43	1,39	1,04	77,64	1,32	0,86	83,81	0,42	38,48	0,00	267,35
26393 T	3580	1,81	370,19	5,13	160,25	1,81	1,15	164,65	1,32	0,81	248,14	0,35	87,48	0,00	1065,54
26394 K	3581	1,85	189,30	5,96	79,59	1,40	1,06	84,74	1,28	0,90	103,25	0,39	42,70	0,00	512,49
26395 K	3582	1,68	487,96	6,36	115,20	1,22	1,01	106,27	1,46	0,89	146,25	0,39	58,05	4,13	938,70
26397 T	3597	1,91	1142,82	7,48	276,12	1,25	1,01	225,61	1,51	0,98	317,22	0,44	136,85	4,50	2146,26
26398 T	3698	1,88	1146,52	4,83	269,81	1,16	0,97	425,15	1,49	1,00	738,18	0,42	328,05	6,80	2952,09
26399 T	3698	2,30	937,66	11,23	263,26	1,52	1,07	216,28	1,67	1,09	366,59	0,47	170,96	0,00	1993,19
26403 T	3704	2,25	356,68	11,91	345,14	1,85	1,12	131,49	1,54	0,98	160,30	0,43	72,57	6,09	1088,76
26404 T	3786	2,43	309,56	0,00	125,74	1,72	1,14	111,35	1,91	1,12	173,92	0,53	84,13	0,00	820,35
26407 T	3792	2,41	103,32	9,68	60,57	2,10	1,17	59,52	1,95	1,23	120,76	0,49	83,19	0,00	435,12
26408 T	3793	0,00	0,00	7,88	151,46	1,59	1,10	115,29	1,70	1,12	110,76	0,45	51,30	0,00	428,81
26409 T	3794	2,25	183,79	6,49	91,31	1,73	1,14	108,75	1,68	1,10	142,23	0,48	72,06	0,00	612,75
26410 TS	3794	2,44	297,41	9,21	145,62	1,87	1,10	141,08	1,88	1,13	211,13	0,48	92,21	0,00	907,64
Bohrung F															
28900* T	155	1,28	147,00	3,29	97,60	1,00	1,02	305,10	1,35	0,32	257,00	0,50	48,10	2,09	365,10
28901* T	186	1,22	32,57	2,88	85,19	1,60	1,09	86,71	1,21	0,35	95,18	0,33	51,44	4,13	365,10
28902* T	302	1,22	97,30	2,99	139,94	1,89	1,12	72,08	1,61	0,44	49,21	0,49	11,02	2,65	397,91
28903* T	330	1,06	25,77	2,83	33,90	0,00	3,19	28,69	1,54	0,50	26,83	0,41	10,33	2,15	131,13
28904* T	356	1,13	37,86	2,72	56,88	2,50	1,40	38,36	1,26	0,47	49,75	0,35	15,31	2,44	210,47
28905* T	450	1,29	121,71	3,13	175,43	2,00	1,19	96,42	1,49	0,53	82,64	0,38	22,25	3,01	537,74
28906* T	552	1,24	146,97	3,11	200,24	0,00	0,00	121,90	1,74	0,57	101,81	0,51	34,21	3,73	652,51
28907* T	642	1,27	100,51	3,44	104,62	0,00	0,00	67,44	1,44	0,40	50,45	0,42	12,06	2,47	354,85
28908* T	674	1,52	164,54	4,22	146,87	4,38	1,88	83,10	1,53	0,29	88,71	0,46	11,83	2,57	519,43

Fortsetzung Tab. C4:

E-Nr.	Teufe (m)	MNR	SMn	DNR	SDMN	TNR1	TNR2	STMN	MPR	MPI1	SP+MP	DPR	SDMP	MDR	SARo
Bohrung F															
28909 T	750	1,34	120,38	2,54	193,09	2,32	1,25	158,89	1,56	0,38	192,25	0,51	48,72	2,49	603,97
28911 T	1684	1,62	27,97	3,99	47,04	2,31	1,05	38,52	1,82	0,70	75,05	0,49	68,59	2,58	236,90
28915 DO	1864	1,24	50,95	3,60	126,87	1,12	0,85	93,77	0,96	0,69	42,94	1,62	96,10	4,05	338,07
28916 DO	1868	1,06	31,95	3,31	143,96	1,06	0,84	91,09	1,03	0,64	59,84	1,30	96,95	6,32	363,01
28912*AN	1894	1,68	68,58	4,24	106,41	1,37	0,93	75,13	0,53	0,53	84,40	0,00	74,74	5,40	366,16
28931 T	2736	2,12	13,79	7,11	7,10	3,18	1,49	2,98	2,78	0,55	28,52	0,67	3,98	3,57	57,66
28932 T	2735	2,23	12,11	5,27	6,33	1,80	1,16	2,59	2,83	0,46	27,13	0,71	3,84	3,94	53,24
28935 T	2760	1,77	12,25	5,00	9,53	4,09	1,78	5,77	1,55	0,38	13,39	0,61	3,52	2,42	42,07
28939 T	2945	1,87	13,89	6,28	9,27	5,38	2,26	5,51	1,80	0,44	17,17	0,51	3,78	3,19	47,65
28942 T	2946	1,67	28,67	6,13	20,01	3,62	1,76	10,59	2,17	0,54	26,71	0,68	6,67	4,60	88,35
28943 T	3046	2,00	81,30	6,07	57,54	0,00	0,00	41,06	2,64	0,58	89,70	0,73	14,38	7,14	259,93
28946 T	3084	3,22	19,99	14,32	7,57	3,27	1,56	2,65	4,51	0,78	63,63	0,85	8,17	16,40	104,40
28948 T	3217	2,90	23,63	17,67	10,47	3,05	1,49	3,61	4,92	0,92	88,16	0,97	12,65	18,50	141,84
28950 T	3226	1,94	57,24	5,35	63,99	0,00	0,00	41,89	1,50	0,58	39,16	0,66	14,99	3,95	191,86
28956 T	3276	2,33	12,74	9,16	6,60	2,28	1,22	2,68	3,64	0,74	47,17	0,68	6,88	9,99	78,02
28955 T	3277	2,32	12,15	7,91	6,83	2,30	1,25	2,78	3,64	0,70	36,58	0,73	6,10	11,20	65,48
28960 T	3313	2,61	28,92	9,67	18,04	2,58	1,32	7,83	4,83	0,96	99,56	1,05	15,66	15,20	171,58
28961 T	3317	1,67	24,21	4,80	21,49	1,73	1,12	11,02	2,69	0,86	66,03	0,72	17,16	4,80	139,72
28954 T	3379	1,89	73,64	4,39	85,34	3,02	1,60	51,78	2,52	0,53	80,34	0,67	17,79	3,89	281,23

Tab. C5: Anhand der Aromatenreifeparameter berechnete Vitritreflexionswerte für das MNR, DNR, MPR und DPR nach den Berechnungsformeln von RADKE et al. (1984) und RADKE (1988). Die Berechnung des RcMPII erfolgte nach RADKE & WELTE (1984) und BOREHAM et al. (1988). Die einzelnen Berechnungsformeln sind im Anhang Definitionen angegeben.

E-Nr.		Teufe (m)	RcMNR	RCDNR	RcMPR	RCMPII	RCMPII	RcDPR
Bohrung A								
27543*	T	1908	1,02	1,02	1,17	0,92	0,83	1,05
27531*	T	1936	1,03	1,02	1,14	0,81	0,70	0,00
27541*	T	1948	1,04	1,01	1,15	0,76	0,64	1,03
27540*	T	1954	1,02	1,02	1,13	0,79	0,68	1,17
27535*	T	2850	1,07	1,00	1,31	1,07	1,00	1,09
27532*	T	2884	1,06	1,02	1,31	0,84	0,73	1,18
27542*	T	3040	1,04	0,99	1,24	1,02	0,95	1,21
27536*	T	3060	1,09	0,99	1,21	1,11	1,05	1,15
27537*	T	3090	0,82	0,89	0,00	0,40	0,22	0,00
27538*	T	3558	1,03	1,01	1,33	0,81	0,70	1,06
27530*	T	3580	1,07	1,00	1,28	1,08	1,02	1,05
26412	T	3679	1,22	1,11	1,33	1,01	0,93	1,12
26434	S	4092	0,82	0,89	0,00	0,96	0,87	0,00
26438	T	4094	1,18	1,21	1,14	0,94	0,85	0,89
26440	T	4099	1,20	0,89	1,11	0,95	0,86	0,92
26441	T	4100	1,18	1,26	1,08	0,93	0,84	0,85
26442	T	4104	1,19	1,04	1,10	0,94	0,85	0,90
26443	T	4104	1,18	1,09	1,10	0,93	0,84	0,86
26444	T	4106	1,17	1,23	1,10	0,94	0,85	0,88
26445	T	4109	1,19	1,22	1,07	0,91	0,82	0,74
26446	T	4110	1,18	1,22	1,10	0,93	0,84	0,85
26449	T	4113	1,18	1,18	1,12	0,92	0,83	0,83
26453	K	4117	1,12	1,15	1,13	0,95	0,86	0,93
26454	K	4118	1,11	1,19	1,08	0,93	0,84	0,93
26457	T	4122	1,19	1,20	1,10	0,93	0,84	0,90
Bohrung B								
26380	T	3511	1,13	1,15	1,13	0,92	0,82	0,92
26381	T	3511	1,10	1,13	1,08	0,88	0,78	0,81
26385	S	3515	1,12	0,89	0,00	0,86	0,75	0,00
26387	T	3517	1,14	1,14	1,16	0,92	0,83	0,59
26390	S	3576	1,11	0,89	0,00	0,89	0,79	0,00
26391	K	3577	0,82	1,19	1,06	0,92	0,82	0,97
26393	T	3580	1,13	1,13	1,06	0,89	0,79	0,88
26394	K	3581	1,13	1,16	1,05	0,94	0,85	0,93
26395	K	3581	1,10	1,18	1,10	0,93	0,84	0,93
26397	T	3697	1,14	1,23	1,12	0,99	0,91	0,99
26398	T	3698	1,14	1,20	1,11	0,99	0,91	0,97
26399	T	3698	1,21	1,41	1,16	1,05	0,98	1,03
26403	T	3703	1,23	1,44	1,12	0,99	0,91	0,98
26404	T	3786	1,23	0,89	1,22	1,07	1,00	1,09

Fortsetzung Tab.C5

E-Nr.		Teufe (m)	RcMNR	RCDNR	RcMPR	RCMPI1	RCMPI1	RcDPR
Bohrung B								
26407	T	3791	0,82	1,37	1,23	1,14	1,08	1,05
26408	T	3793	0,82	1,25	1,17	1,07	1,00	1,00
26409	T	3793	1,20	1,19	1,16	1,07	1,00	1,04
26410	T	3794	1,23	1,31	1,21	1,08	1,01	1,04
Bohrung F								
28900*	T	155	1,03	1,02	1,02	0,61	0,47	1,05
28901*	T	186	1,04	1,04	1,07	0,59	0,44	0,84
28902*	T	302	1,03	1,03	1,00	0,62	0,47	1,05
28903*	T	330	1,00	1,02	1,13	0,70	0,57	0,96
28904*	T	356	1,01	1,02	1,04	0,68	0,55	0,87
28905*	T	450	1,04	1,03	1,11	0,72	0,59	0,91
28906*	T	552	1,03	1,03	1,18	0,74	0,62	1,06
28907*	T	642	1,04	1,05	1,10	0,64	0,50	0,96
28908*	T	674	1,08	1,08	1,08	0,57	0,42	1,01
28909*	T	750	1,05	1,01	1,13	0,63	0,49	1,06
28911*	T	1684	1,09	1,07	1,20	0,81	0,70	1,04
28915	DO	1864	1,03	1,06	0,92	0,81	0,70	1,65
28916	DO	1868	1,00	1,04	0,95	0,78	0,67	1,54
28912	AN	1894	1,11	1,09	1,19	0,90	0,81	0,00
28914*	T	2636	1,26	1,29	1,35	1,78	0,00	1,10
28932	T	2735	1,20	1,13	1,39	1,97	2,69	1,24
28931	T	2736	1,18	1,22	1,38	2,02	2,74	1,10
28935	T	2760	1,12	1,12	1,13	2,07	2,79	1,16
28939	T	2945	1,14	1,18	0,98	2,03	2,75	1,07
28942	T	2946	1,10	1,17	1,27	1,97	2,70	1,21
28943	T	3046	1,16	1,17	1,36	1,95	2,68	1,25
28946	T	3084	1,37	1,55	1,59	1,83	2,57	1,33
28948	T	3217	1,31	1,70	1,62	1,75	2,49	1,39
28950	T	3226	1,15	1,14	1,11	1,95	2,68	1,20
28954	T	3379	1,14	1,09	1,39	1,85	2,59	1,21
28955	T	3277	1,22	1,31	1,50	1,87	2,61	1,21
28956	T	3276	1,21	1,25	1,50	1,72	2,47	1,25
28960	T	3313	1,26	1,33	1,62	1,78	2,52	1,43
28961	T	3317	1,10	1,11	1,37	1,98	2,71	1,24

Tab.C6 : Biomarker-Reifeparameter und prozentuale Verteilung der C27, C28, C29 -Sterane.

E-Nr.	Teufe (m)	22S	Ts	Hop/Mor	20S	B8/aa	Arom.	C27	C28	C29
Bohrung A										
27531 T	1936	0,43	0,15	0,71	0,20	0,48	0,34	43	30	27
27541 T	1948	0,46	0,14	0,69	0,22	0,47	0,00	37	32	31
27540 T	1956	0,45	0,12	0,70	0,19	0,53	0,00	41	32	27
27535 T	2850	0,59	0,36	0,90	0,37	0,65	0,66	37	26	37
27532 T	2884	0,57	0,42	0,92	0,41	0,59	0,00	41	26	33
27542 T	3040	0,57	0,40	0,89	0,43	0,69	0,64	39	27	34
27537 T	3090	0,61	0,34	0,88	0,41	0,68	0,55	35	27	38
27538 T	3558	0,54	0,43	0,90	0,41	0,65	0,85	28	26	46
26441 T	4100	0,58	0,43	0,89	0,44	0,71	0,00	50	24	26
26446 T	4110	0,55	0,37	0,86	0,42	0,65	0,00	41	22	37
26453 K	4117	0,59	0,24	0,91	0,50	0,68	0,00	30	29	41
26454 K	4118	0,56	0,26	0,92	0,48	0,70	0,00	25	32	43
Bohrung B										
26387 T	3518	0,58	0,11	0,90	0,00	0,00	0,00	0	0	0
26394 K	3581	0,59	0,13	0,88	0,26	0,52	0,00	25	39	36
26395 K	3582	0,62	0,11	0,87	0,42	0,63	0,00	28	26	46
26399 T	3698	0,66	0,24	0,88	0,40	0,54	0,00	47	36	17
26410 T	3794	0,63	0,44	0,90	0,41	0,60	0,00	56	22	22
Bohrung F										
28900 T	155	0,57	0,11	0,67	0,23	0,51	0,73	33	26	41
28901 T	186	0,51	0,27	0,73	0,31	0,67	0,64	36	26	38
28902 T	302	0,46	0,32	0,76	0,13	0,44	0,48	48	25	27
28903 T	330	0,48	0,34	0,81	0,21	0,44	0,53	40	26	34
28904 T	356	0,46	0,32	0,81	0,15	0,41	0,57	37	28	35
28907 T	642	0,62	0,11	0,74	0,41	0,39	0,81	38	24	38
28909 T	750	0,58	0,25	0,77	0,45	0,49	0,76	35	29	36
28911 T	1684	0,56	0,39	0,88	0,46	0,71	0,64	31	26	43
28912 DO	1894	0,61	0,40	0,92	0,45	0,69	0,66	30	24	46

Tab.C7: Vitrinitreflexionsdaten. %Ro - mittleres Reflexionsvermögen; N - Anzahl der gemessenen Punkte;
S - Standardabweichung; P - Probenart (KK - Kerogenkonzentrat, AS - Anschliff).

E-Nr.	Teufe (m)	Stratigraphie	%Ro	S	N	P	Bemerkung
Bohrung A							
27543	1908	Barreme	0,55	-	-	-	aus Bituminit-Reflexion
27531	1936	Hauterive	0,54	0,06	30	KK	-
27541	1948	Lias	0,59	0,06	35	KK	-
27540	1956	Lias	0,56	0,05	42	KK	-
27532	2884	Muschelkalk	0,69	0,05	37	KK	-
-	4022	Top Oberkarbon	1,10	-	-	-	TEICHMÜLLER et al. (1984)
26438	4095	Westfal B	0,98	0,05	15	AS	-
26453	4117	Westfal B	0,97	0,03	50	AS	-
26454	4118	Westfal B	0,95	0,03	41	AS	-
Bohrung B							
-	3500	Top Oberkarbon	1,10	-	-	-	TEICHMÜLLER et al. (1984)
26381	3512	Westfal B	0,91	0,06	26	AS	-
26385	3516	Westfal B	0,91	0,04	36	AS	-
26387	3518	Westfal B	0,87	0,03	53	KK	-
26391	3577	Westfal B	0,85	0,03	50	AS	-
26394	3581	Westfal B	0,95	0,03	43	AS	-
26395	3582	Westfal B	0,96	0,04	39	AS	-
26398	3698	Westfal B	0,95	0,04	41	AS	-
26399	3698	Westfal B	0,93	0,03	50	AS	-
26407	3792	Westfal B	1,06	0,07	25	AS	-
26408	3793	Westfal B	1,04	0,03	37	AS	-
26409	3793	Westfal B	1,01	0,04	40	AS	-
Bohrung F							
28903	330	Wealden	0,53	0,04	13	KK	wenige Partikel
28907	642	Lias	0,56	0,05	30	KK	-

Fortsetzung Tab. C7

E-Nr.	Teufe (m)	Stratigraphie	%Ro	S	N	P	Bemerkung
Bohrung F							
-	2280	Top Oberkarbon	1,00	-	-	-	TEICHMÜLLER et al. (1984)
28914	2636	Westfal D	1,23	0,06	47	KK	-
28931	2735	Westfal D	1,62	0,07	29	KK	-
-	3000	Westfal D		-	-	-	TEICHMÜLLER et al. (1984)
28946	3084	Westfal C	1,69	0,08	27	KK	-
28948	3217	Westfal C	1,85	0,09	30	KK	-
28960	3313	Westfal C	1,96	0,08	31	KK	-
Bohrung N							
-	1866	Top Oberkarbon	1,90	-	-	-	TEICHMÜLLER et al. (1984)
26706	2582	Westfal D	2,50	0,10	27	KK	-
-	2861	Westfal D	3,17	-	-	-	BISEWSKI (1971)
-	2862	Westfal D	3,05	-	-	-	BISEWSKI (1971)
26733	3217	Westfal C	3,50	0,10	16	KK	-
-	3302	Westfal C	3,84	-	-	-	BISEWSKI (1971)
-	3323	Westfal C	3,86	-	-	-	BISEWSKI (1971)
-	3357	Westfal C	3,95	-	-	-	BISEWSKI (1971)
26741	3384	Westfal C	3,77	0,11	24	KK	-

Tab. C8: Flüssigkeitseinschlußdaten

E.-Nr.	Teufe (m)	A	N	G	Te °C	φ	Tm °C	φ	Tm Clath. °C	TmHH °C	Thom °C	φ
Bohrung A												
26414	3712	QAS	3	7-25	-76 - -78	-77	-30 - 31	-30,5	-	-	114 - 122	117
		QZP	4	4-8	-72 - -75	-74	-19,8 - -22,2	-21,2	-	-	95 - 98	96,5
		QZP	4	5-8	-70 - -74	-72	-27,2 - -27,5	-27,4	-	-	112 - 124	117
26417	3719	QAP	2	6	-52/-54	-53	-5,2/-5,4	-5,3	-	-	200/202	201
		Karb.	2	6/8	-65/-68	-67	-25,9/-27,6	-26,8	-	-	111/114	112
26420	3748	QZP	11	4-15	-55 - -69	-63	-24,7 - -27,5	-26,3	-	-	98 - 118	110
		QZP	5	4-8	-54 - -64	-59	-21,3 - -23,5	-22	-	-	116 - 128	117
		Karb.	2	7/9	-68/-72	-70	-27,3/-27,9	-27,6	-	-	120/130	125
26422	3755	QAP	1	17	-37	-	-3,9	-	-	-	173	-
26423	3756	QZP	5	5-7	-56 - -59	-58	-26,5 - -28,9	-27,5	-	-	108 - 113	111
		QZP	4	5-8	-54 - -59	-56	-19 - -21,7	-20,4	-	-	100 - 112	108
		QAP	2	10/25	-27/-35	-	-2,3/-5,3	-	-	-	132/144	-
26425	3765	Karb.	3	11-15	-65 - -72	-68	-28,1 - -30,4	-29,3	-	-	106 - 108	107
26427	3988	QZP	11	5-10	-58 - -71	-64	-23,5 - -26,8	-25,7	-	-	108 - 124	116
		QZP	3	5-8	-56 - -59	-58	-27,5 - -29,2	-28,5	-	-	112 - 115	113
		Karb.	6	5-30	-58 - -65	-61	-28 - -33	-31,9	7,6 - 9,8	-	107 - 133	118
26428	3989	QZP	7	4-8	-56 - -59	-57	-22,4 - -25,7	-23,6	-	-	113 - 122	118
		QZP	5	6-30	-60 - -70	-66	-25,4 - -27	-26,4	-	-	114 - 125	118
		Karb.	5	7-10	-54 - -60	-58	-28,4 - -30,5	-29,6	8,4	-	108 - 124	115
Bohrung B												
26379	3251	QZP	6	3-7	-67 - -70	-68	-27,3 - -33,5	-30,9	-	-	95 - 108	101
		QZP	4	5-10	-50 - -55	-53	-18,3 - -22,4	-20,3	-	-	107 - 114	109
		QAP	2	6/12	-25/-26	-	-1,8/-0,1	-	-	-	223/309	-
26396	3583	QZP	3	8-12	-72 - 75	-74	-26,6 - -27,8	-27,3	-	-	119 - 122	120

Fortsetzung Tab. C8

E.-Nr.	Teufe (m)	A	N	G	Te °C	φ	Tm °C	φ	Tm Clath. °C	TmHH °C	Thom °C	φ
Bohrung F												
28915	1864	ANP	3	8-12	-44	-44	-13,5 - -14,3	-14	-	-	110 - 112	111 D
28916	1868	ANP	26	4-30	-41 - -48	-43	-11 - -14	-13	-	-21,8 - -23,5	94 - 143	106 D
		ANPHC	32	4-32	-	-	-	-	-	-	67 - 98	73
		ANPHC	3	5-10	-	-	-	-	-	-	37 - 46	-
		ANSHC	46	5-34	-	-	-	-	-	-	75 - 99	87
28919	2244	ANP	23	5-46	-40 - -49	-45	-9,8 - -14,8	-12	1 - 8,4	-	113-161	143 D
28921	2307	QZS	18	5-12	-55 - -63	-60	-24,1 - -26,4	-25,3	-	-	126 - 143	135
		QAP	2	13	-	-	-2,4	-	-	-	>150	-
		QZP	9	4-10	-61 - -69	-64	-21,4 - -26,5	-24,1	-	-	98 - 115	104
28925	2500	ANP	23	4-20	-52 - -61	-57	-21,6 - -25,8	-23,9	-	-	110 - 182	133 D
28930	2722	KZ	3	8-14	-68 - -71	-69	-19,5 - -21	-20,2	-	-	143 - 151	147 D
		QZP	9	4-12	-72 - -75	-73	-27,5 - -29	-28,6	-	-	104 - 112	107 D
		QZS	5	3-8	-58 - -62	-59	-23 - -26	-24,6	-	-	118/125	-
28949	3215	QZP	16	5-15	-55 - -67	-62	-13,8 - -17,4	-15,4	-	-29,3 - -37,5	113 - 134	123
		QZS	9	5-8	-58 - 67	-63	-18,8 - -21,4	-20	-	-	162 - 173	168
		QZS	2	5-7	-58	-	-24 - -24,3	-24,1	-	-	150 - 154	152
		ANK	1	20	-74	-	-26,4	-	-	-	189	-
28959	3310	QZP	5	8-12	-65 - -69	-67	-16 - -18,5	-17,2	-	-37,8/ -38	132 - 142	135
		QZS	10	4-10	-56 - -59	-58	-15,3 - -18,3	-16,5	-	-	153 - 167	163 D
Bohrung N												
27600	2025	QZS	8	8-14	-53 - -61	-57	-18,5 - -20,2	-19,3	-	-	160 - 182	172
27601	2095	ANP	16	4-110	-56 - -65	-60	-21,6 - -24,7	-23,4	-	-	110 - 194	147 D

A - Anordnung, N - Anzahl der gemessenen Einschlüsse in einzelnen Einschlufgenerationen, G - Größe, Te - Eutekttemperaturen, Tm - Schmelztemperaturen, TmHH - Hydrohaltschmelztemperatur, Tmclath. - Clathratschmelztemperatur, Thom - Homogenisierungstemperaturen, φ - Mittelwert der Temperaturen für einzelnen Einschlufgenerationen.

QAP - primäre Einschlüsse im Quarzdetritus, QAS - sekundäre Einschlüsse im Quarzdetritus, QZP - primäre Einschlüsse im Quarzement, QZS - sekundäre Einschlüsse im Quarzement, Karb. - Einschlüsse in Karbonatzenent, ANP - primäre wässrige Einschlüsse im Anhydrit, ANHPC - primäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse, ANSHC - sekundäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse, Ank - primärer Einschlüsse in Ankerit

E-Nr.	Teufe (m)	Stratigraphie	δ 13C (PDB)	δ 18O (SMOW)	δ 18O (PDB)
Bohrung A					
26414 KA	3711,5	Rotliegend	-3,34	24,06	-6,60
26417 KA	3718,5	Rotliegend	-2,97	25,18	-5,51
26428 DOL	3988,7	Rotliegend	-3,05	26,98	-3,76
26432 FKA	4091,5	Westfal B	-5,83	26,73	-4,01
26433 FKA	4091,7	Westfal B	-11,73	13,91	-16,44
26434 FKA	4092,3	Westfal B	-2,59	20,44	-10,11
26435 FKA	4092,5	Westfal B	-4,07	19,15	-11,36
26437 FKA	4094,3	Westfal B	-4,48	23,62	-7,02
26450 FKA	4115,2	Westfal B	-5,49	19,41	-11,11
26456 FKA	4120,1	Westfal B	-6,58	13,96	-16,39
Bohrung B					
26384 ANK	3515,5	Westfal B	-2,41	22,67	-7,94
26385 ANK	3515,9	Westfal B	-3,58	22,51	-8,10
26389 ANK	3519	Westfal B	2,62	24,67	-6,00
26396 ANK	3583	Westfal B	0,70	24,99	-5,69
26410 ANK	3794	Westfal B	-0,60	22,83	-7,79
Bohrung F					
28919 DOL	2244	Zechstein 1	-6,38	20,75	-9,81
28925 MI	2500	Westfal D	-4,87	27,11	-3,64
28925 KK	2500	Westfal D	-6,94	18,60	-11,89
28927 MI	2480	Westfal D	-5,68	20,96	-9,60
28933 MI	2723	Westfal D	-2,76	21,07	-9,50
28936 ANK	2760	Westfal D	-9,52	18,24	-12,24
28941 ANK	2944	Westfal D	-8,07	18,52	-11,97
28945 ANK	3083	Westfal C	-6,09	19,23	-11,28
28952 ANK	3252	Westfal C	-5,60	19,51	-11,01
Bohrung N					
26700 ANK	2025	Westfal D	-5,55	20,27	-10,27
26737 ANK	3280	Westfal C	-1,82	18,76	-11,74

Tab.C9: Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopendaten der Karbonatzemente in Sandsteinen des Rotliegenden und Oberkarbon. Die Umrechnung der PDB-Werte in SMOW für die Sauerstoffisotopen erfolgte nach der Formel :

$$\delta \text{ 18O (SMOW)} = 1,03086 \cdot \delta \text{ 18O (PDB)} + 30,86$$

- ANK - Ankerit
DOL - Dolomit
KA - Kalzit
FKA - Fe-Kalzit
KK - Kluftkalzit
MI - Mischung verschiedener Karbonate

E-Nr.	Teufe (m)	Stratigraphie	Kaolin	Chlorit	Illit	IK
Bohrung A						
27546 S	4115	Westfal B	20	8	72	389
26440 T	4099	Westfal B	7	12	81	402
26446 T	4110	Westfal B	34	-	66	325
26457 T	4122	Westfal B	14	16	70	320
Bohrung B						
26380 T	3511	Westfal B	15	-	85	339
27544 S	3516	Westfal B	59	-	41	260
26393 T	3580	Westfal B	25	-	75	364
26404 T	3786	Westfal B	10	10	80	346
27545 S	3794	Westfal B	40	-	60	325
Bohrung F						
28920 S	2303	Stefan	27	-	73	278
28927 S	2480	Westfal D	11	5	84	292
28924 T	2499	Westfal D	13	6	81	253
28928 T	2555	Westfal D	17	11	72	309
28932 T	2735	Westfal D	4	16	80	278
28940 S	2942	Westfal D	20	46	34	338
28941 S	2944	Westfal D	24	28	48	337
28942 T	2946	Westfal D	11	13	76	349
28944 T	3050	Westfal C	5	5	90	348
28945 S	3083	Westfal C	24	24	52	294
28949 S	3215	Westfal C	8	-	92	237
28953 T	3258	Westfal C	10	7	83	287
28957 S	3301	Westfal C	21	-	79	246
28959 S	3310	Westfal C	5	-	95	249
28954 T	3379	Westfal C	5	-	95	320

Tab.C10: Illitkristallinitätswerte (IK) und prozentuale Anteile der wichtigsten Tonminerale ermittelt nach der Methode von BISCAYE (1965) in Sandsteinen (S) und Tonsteinen (T) der Bohrungen A,B und F.

E-Nr.	MEDIAN	Q	F	G	%Gg	HG	BT	%Z	%P	%M
Bohrung A										
26413 R	117	65	19	16	62	0	0	21	17	0
26420 R	303	52	7	41	64	0	0	15	21	0
26423 R	316	56	12	32	67	0	0	18	15	0
26427 R	528	58	2	40	63	0	0	16	21	0
26428 R	612	51	1	48	77	0	0	16	7	0
26432 B	80	88	4	8	35	0	0	53	2	10
26433 B	80	91	2	7	46	1	0	45	0	8
26438 B	90	94	1	5	45	4	0	34	1	16
Bohrung B										
26379 R	258	64	14	22	63	0	0	23	14	0
26384 B	105	65	1	34	33	2	0	58	2	5
26389 B	220	76	2	22	53	0	0	42	1	4
26392 B	110	89	1	10	44	3	0	36	0	17
26396 B	341	75	1	24	54	2	0	38	1	5
26410 B	80	85	1	14	56	2	0	38	0	4
Bohrung F										
28920 S	316	46	9	45	56	1	2	32	2	7
28921 S	4000*	39	5	56	59	1	0	38	1	1
28922 S	177	53	10	37	58	4	0	29	1	8
28927 D	323	53	4	43	61	0	0	34	2	3
28934 D	239	46	10	44	49	2	3	32	2	12
28936 D	282	48	12	40	63	1	0	31	2	3
28938 D	441	53	9	38	67	0	0	26	4	3
28940 D	3000*	37	8	55	75	1	0	19	4	1
28945 C	255	69	5	26	58	1	0	35	1	5
28949 C	1500	49	3	48	66	1	0	31	2	0
28952 C	388	61	1	38	62	1	0	37	0	0
28959 C	1100	44	1	55	67	1	0	29	3	0
Bohrung N										
2505 C	480	64	0	36	70	0	0	27	1	2
3207 C	480	63	0	37	62	1	0	35	1	1
3212 C	420	67	0	33	63	3	0	28	5	1
3228 C	540	60	0	39	63	1	1	33	2	0
3422 C	440	58	0	42	59	1	0	37	2	1

Tab.C11: Modalanalysen ausgewählter Sandsteine

R - Rotliegend
S - Stefan
D - Westfal D
C - Westfal C
B - Westfal B

Q - monomineralischer Quarz
F - Feldspäte (Plag+Kalifeld.)
G - Gesteinsbruchstücke
HG - Hellglimmer
DG - Dunkelglimmer
Z - Zementanteil
P - Porenraum
M - Matrix
* - maximaler Durchmesser

Q,F und G-Anteile sind auf 100% normiert.
deren Anteil am Gesamtgestein ist in %Gg angegeben.

E-Nr.	Q	Kaol.	Ill.	Chl.	KZ	F-Dol.	F-Dol./Ank.	Sid.	Anh.	Py.	SM	Ap.	Ges.
Bohrung A													
26413 R	5	2	1	0	2	4	0	0	8	sp	sp	sp	22
26420 R	2	1	0	0	6	5	1	0	3	sp	sp	sp	18
26423 R	9	8	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	20
26427 R	7	3	2	0	0	4	1	0	0	0	sp	sp	17
26428 R	3	6	1	0	1	5	1	0	0	0	0	0	17
26432 B	1	2	8	0	36	5	0	1	0	sp	sp	0	53
26433 B	0	1	8	0	31	4	0	1	0	sp	0	0	45
26438 B	0	10	10	0	12	2	0	0	0	sp	0	0	34
Bohrung B													
26379 R	11	10	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	23
26384 B	1	13	10	0	0	0	29	5	0	sp	sp	sp	58
26389 B	8	12	3	0	0	sp	17	2	0	sp	sp	sp	42
26392 B	7	10	5	0	0	0	12	2	0	sp	0	0	36
26396 B	3	10	12	0	0	0	10	3	0	sp	sp	0	38
26410 B	2	10	7	0	0	0	15	4	0	sp	1	0	38
Bohrung F													
28920 S	1	15	1	1	0	2	7	0	1	sp	0	0	28
28921 S	2	8	sp	sp	0	2	15	0	11	sp	0	0	38
28922 S	3	11	0	sp	0	3	10	1	0	sp	1	0	28
28927 D	10	4	3	0	8	1	4	1	0	sp	1	0	31
28934 D	3	6	1	1	1	0	4	0	0	sp	1	sp	16
28936 D	10	7	0	3	2	0	7	0	0	sp	sp	sp	29
28938 D	9	8	0	2	1	0	6	0	0	sp	sp	0	26
28940 D	5	8	sp	1	0	0	6	0	0	sp	sp	0	20
28945 C	6	5	7	3	0	0	8	2	0	sp	sp	sp	31
28949 C	7	3	11	sp	0	0	4	5	0	sp	1	sp	30
28952 C	11	6	12	2	0	0	5	1	0	sp	sp	0	37
28959 C	6	5	14	0	0	0	2	4	0	sp	sp	sp	31
Bohrung N													
2505 C	21	0	0	2	0	0	4	0	0	0	0	0	27
3207 C	13	0	7	0	0	0	10	5	0	0	0	0	35
3212 C	14	0	8	0	0	0	2	4	0	sp	0	sp	28
3228 C	13	0	5	0	0	0	1	14	0	0	0	0	33
3422 C	20	0	4	0	0	0	1	5	0	1	0	0	31

Tab.C12: Anteil der einzelnen Zementgenerationen laut Modalanalyse ausgewählter Sandsteine

R - Rotliegend
S - Stefan
D - Westfal D
C - Westfal C
B - Westfal B

Qz - Quarzzement
Kaol. - Kaolinit/Dickit
Ill. - Illit
Chl. - Chlorit
KZ - Kalzit
F-Dol. - eisenreicher Dolomit
F-Dol./Ank. - eisenreiche Dolomite bis Ankerite i.e.S.
Sid. - Siderit
Anh. - Anhydrit
Py - Pyrit
SM - Schwerminerale
Ap - Apatit

Ges. - Anteil der Zemente am
Gesamtgestein.

Lith.-Nr.	Dichte	PHlini	Kompress. (C)		Wärmeleitfähigkeit		Wärmekapazität		Poro-Perm.		Lithologie
			max.	min.	20°C	100°C	20°C	100°C	5%	75%	
	kgm-3	%	m2kP-1		W/mK		1/cal*kg				
0	1160	0	2	1	0,60	0,68	0,999	1,008	1,00	1,00	Wasser
1	2680	65	60000	10	1,98	1,91	0,213	0,258	-5,50	-1,00	100T
2	2655	62	45000	10	1,50	1,43	0,212	0,258	-5,50	-1,00	70T30M
3	2674	57	9000	10	2,32	2,12	0,205	0,248	-4,50	0,00	70T30S
4	2688	52	5000	10	2,22	2,09	0,208	0,248	-2,50	8,50	70T30K
5	2669	52	2800	10	2,65	2,38	0,197	0,236	-4,00	3,00	50S50T
6	2657	53	3200	10	2,52	2,42	0,199	0,242	-3,50	-0,50	50S48T2KO
7	2630	51	5000	10	2,59	2,28	0,192	0,228	-3,50	-0,50	60S35T5KO
8	2640	60	10000	10	2,19	2,00	0,204	0,245	-5,00	-1,00	25S70T5KO
9	2615	54	8000	10	2,41	2,17	0,198	0,235	-3,50	-0,50	45S50T5KO
10	2683	52	6000	10	2,35	2,19	0,199	0,236	-4,65	4,00	70SI30K
11	2666	48	1400	10	2,78	2,37	0,191	0,226	-4,00	0,00	70S30T
12	2710	42	300	25	2,83	2,56	0,195	0,223	-4,00	13,00	100K
13	2707	46	500	20	2,63	2,41	0,201	0,235	-4,50	6,00	70K30ME
14	2700	50	700	25	2,51	2,31	0,203	0,237	-4,50	9,00	70K30T
15	2696	46	420	25	2,37	2,13	0,195	0,225	-4,00	13,00	70K30OM
16	2625	21	200	20	4,69	3,95	0,193	0,213	-13,00	-12,00	50K50E
17	2160	6	4	1	5,69	4,76	0,206	0,212	-16,00	-16,00	100SZ
18	2850	6	4	1	4,81	3,97	0,174	0,189	-16,00	-16,00	100A
19	2540	10	10	1	4,69	3,91	0,194	0,211	-16,00	-16,00	100E
20	2585	20	100	10	3,87	3,31	0,201	0,221	-13,00	-12,00	70E30T

Tab.C13: Gesteinsphysikalische Parameter der verwendeten Lithologien.

T - Tonstein

SI - Siltstein

S - Sandstein

K - Karbonat

KO - Kohle

A - Anhydrit

SZ - Salz

ME - Mergel

E - Evaporite

OM - organisches Material

Die Kompressibilitätswerte können nur mit dem IES-eigenen Rechenalgorithmus ungerechnet werden.

Anhang D

Definitionen und Abkürzungen

Liste der im Text verwendeten Abkürzungen

AKW	Aromatische Kohlenwasserstoffe
CPI	Carbon Preference Index
DBT	Dibenzothiophen
DN	Dimethylnaphthalin
DNR	Dimethylnaphthalin-Verhältnis
DMP	Dimethylphenanthren
DPR	Dimethylphenanthren-Verhältnis
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
EN	Ethylnaphthalin
FID	Flammenionisationsdetektor
FPD	Flammenphotometrischer Detektor
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GKW	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
HI	Wasserstoffindex
KW	Kohlenwasserstoffe
L	Liquid
Ma	Millionen Jahre
MDBT	Methyldibenzothiophen
MDR	Methyldibenzothiophen-Verhältnis
ML	Mixed-Layer (Wechselagerungsminerale)
MN	Methylnaphthalin
MNR	Methylnaphthalin-Verhältnis
MP	Methylphenanthren
MPI	Methylphenanthren-Index
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie
MPR	Methylphenanthren-Verhältnis
Mybp	Millionen Jahre vor heute
NSO	Heteroverbindungen
m/z	Masse/Ladung-Verhältnis
OI	Sauerstoffindex
OM	Organisches Material
P	Phenanthren
PI	Produktionsindex
PDB	Belemnitella Americana der Pedee- Formation
	C-Isotopenstandard
REM	Rasterelektronenmikroskop

$R_o\%$	Mittleres <u>R</u> eflexionsvermögen des Vitrinites im ordentlichen Strahl
$R_c\%$	Kalkulierte Vitrinitreflexion
SM	Schwerminerale
SMOW	Standard Mean Ocean Water H- und O-Isotopenstandard
S	Solid
T_e	Eutektische Schmelztemperatur
T_{hom}	Homogenisierungstemperatur
T_m	Schmelztemperatur (letztes Schmelzen)
T_{max}	Temperatur der maximalen Kohlenwasserstoffgenese der Rock-Eval-Pyrolyse
TMN	Trimethylnaphthalin
TNR 2	Trimethylnaphthalin-Verhältnis 2
TOC	Total Organic Carbon, organischer Kohlenstoff
TR	Transformation Ratio
T_s	$18\alpha(H)$ -Trisnorneohopan
T_m	$17\alpha(H)$ -Trisnorhopan
TTI	Time-Temperature-Index
$\emptyset$	Mittelwert
V	Vapor

Peakidentifizierung der Hopane (m/z 191)

Peak	Zusammensetzung	Verbindungsname
A	C ₂₇ H ₄₆	18 α (H)-Trisnorneohopan
B	C ₂₇ H ₄₆	17 α (H)-Trisnorhopan
C	C ₂₉ H ₅₀	17 α (H)-Norhopan
D	C ₂₉ H ₅₀	Normoretan
E	C ₃₀ H ₅₂	17 α (H)-Hopan
F	C ₃₀ H ₅₂	Moretan
G	C ₃₁ H ₅₄	17 α (H)-Homohopan (22S)
H	C ₃₁ H ₅₄	17 α (H)-Homohopan (22R)
I	C ₃₁ H ₅₄	Homomoretan
J ₁	C ₃₂ H ₅₆	17 α (H)-Bishomohopan (22S)
J ₂	C ₃₂ H ₅₆	17 α (H)-Bishomohopan (22R)
K ₁	C ₃₂ H ₅₆	Bishomomoretan (22S)
K ₂	C ₃₂ H ₅₆	Bishomomoretan (22R)
L ₁	C ₃₃ H ₅₈	17 α (H)-Trishomohopan (22S)
L ₂	C ₃₃ H ₅₈	17 α (H)-Trishomohopan (22R)
M ₁	C ₃₃ H ₅₈	Trishomomoretan (22S)
M ₂	C ₃₃ H ₅₈	Trishomomoretan (22R)
N ₁	C ₃₄ H ₆₀	17 α (H)-Tetrakishomohopan (22S)
N ₂	C ₃₄ H ₆₀	17 α (H)-Tetrakishomohopan (22R)
O ₁	C ₃₄ H ₆₀	Tetrakishomomoretan (22S)
O ₂	C ₃₄ H ₆₀	Tetrakishomomoretan (22R)
P ₁	C ₃₅ H ₆₂	17 α (H)-Pentakishomohopan (22S)
P ₂	C ₃₅ H ₆₂	17 α (H)-Pentakishomohopan (22R)
Q ₁	C ₃₅ H ₆₂	Pentakishomomoretan (22S)
Q ₂	C ₃₅ H ₆₂	Pentakishomomoretan (22R)

Peakidentifizierung der Sterane (m/z 217)

Peak	Zusammensetzung	Verbindungsname
a	C ₂₇ H ₄₈	13 β (H),17 α (H)-diacholestan (20S)
b	C ₂₇ H ₄₈	13 β (H),17 α (H)-diacholestan (20R)
c	C ₂₇ H ₄₈	13 α (H),17 β (H)-diacholestan (20S)
d	C ₂₇ H ₄₈	13 α (H),17 β (H)-diacholestan (20R)
e	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-13 β (H),17 α (H)-diacholestan(20S)
f	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-13 β (H),17 α (H)-diacholestan(20R)
g	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-13 α (H),17 β (H)-diacholestan(20S)
	C ₂₇ H ₄₈	+ 14 α (H),17 α (H)-cholestan (20S)
h	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 β (H),17 α (H)-diacholestan (20S)
	C ₂₇ H ₄₈	+ 14 β (H),17 β (H)-cholestan (20R)
i	C ₂₇ H ₄₈	14 β (H),17 β (H)-cholestan (20S)
	C ₂₈ H ₅₀	+ 24-methyl-13 α (H),17 β (H) diacholes-tan(20R)
j	C ₂₇ H ₄₈	14- α (H),17 α (H)-cholestan (20R)
k	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 β (H),17 α (H)-diacholestan (20R)
l	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 α (H),17 β (H)-diacholestan (20S)
m	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-14 α (H),17 α (H)-cholestan (20S)
n	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-13 α (H),17 β (H)-diacholestan (20R)
	C ₂₈ H ₅₀	+ 24-methyl-14 β (H),17 β (H)-cholestan (20R)
o	C ₂₈ H ₅₀	24-methyl-14 β (H),17 β (H)-cholestan (20S)
p	C ₂₉ H ₅₂	24-methyl-14 α (H),17 α (H)-cholestan (20R)
q	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-14 α (H),17 α (H)-cholestan (20S)
r	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-14 β (H),17 β (H)-cholestan (20R)
s	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-14 β (H),17 β (H)-cholestan (20S)
t	C ₂₉ H ₅₂	24-ethyl-14 α (H),17 α (H)-cholestan (20R)

DEFINITIONEN DER VERWENDETEN ORGANISCH-GEOCHEMISCHEN PARAMETER

Aliphatische Kohlenwasserstoffe:

CPI1	=	$[2 \cdot (n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27}) / (n\text{-C}_{24} + 2 \cdot n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28})]$
CPI2	=	$[2 \cdot n\text{-C}_{27} / (n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28})]$
CPI3	=	$[2 \cdot (n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29}) / (n\text{-C}_{26} + 2 \cdot n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30})]$
CPI4	=	$[2 \cdot n\text{-C}_{29} / (n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30})]$
CPI5	=	$\frac{2 \cdot (n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31})}{[n\text{-C}_{24} + (2 \cdot (n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30})) + n\text{-C}_{32}]}$
ISO1	=	Pristan/ $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$
ISO2	=	Phytan/ $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$
ISO3	=	Pristan/Phytan
LHCPI	=	$[n\text{-C}_{17}\text{H}_{36} + n\text{-C}_{18}\text{H}_{38} + n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}] / [n\text{-C}_{27}\text{H}_{56} + n\text{-C}_{28}\text{H}_{58} + n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}]$

Aromatische Kohlenwasserstoffe:

a) Methylnaphthalin-Verhältnis (MNR)

MNR	=	$[2\text{-MN} / 1\text{-MN}]$
%Rc(MNR)	=	$0,17 \times \text{MNR} + 0,82$ (Radke et al. 1984) (gültig für Kohlen unterschiedlicher Herkunft ab 0,8 %Ro)

b) Dimethylnaphthalin-Verhältnis (DNR 1)

DNR 1	=	$[(2,6\text{-DMN} + 2,7\text{-DMN}) / 1,5\text{-DMN}]$
%Rc(DNR 1)	=	$0,046 \times \text{DNR} + 0,89$ (Radke et al. 1984) (gültig für Kohlen unterschiedlicher Herkunft ab 0,8 %Ro)

c) Trimethylnaphthalin-Verhältnis (TNR 2)

TNR 2	=	$[(1,3,7\text{-TMN} + 2,3,6\text{-TMN}) / (1,4,6\text{-TMN} + 1,3,6\text{-TMN})]$

d) Methylphenathren-Verhältnis (MPR)

MPR	=	$[2\text{-MP} / 1\text{-MP}]$
%Rc(MPR)	=	$0,99 \times \log_{10} \text{MPR} + 0,94$ (Radke et al. 1984) (gültig für Kohlen unterschiedlicher Herkunft ab 0,4%Ro)

e) Methylphenanthren-Index 1 (MPI1)

$$\begin{aligned} \text{MPI1} &= [(1,5 \times (2\text{-MP}+3\text{-MP})) / (P+9\text{-MP}+1\text{-MP})] \\ \%Rc(\text{MPI1}) &= 0,6 \times \text{MPI1} + 0,4 \text{ (für \%Ro < 1,35)} \\ &\quad \text{Radke \& Welte (1981)} \\ \%Rc(\text{MPI1}) &= -0,6 \times \text{MPI1} + 2,3 \text{ (für \%Ro > 1,35\%)} \\ &\quad \text{Radke \& Welte (1981)} \\ \%Rc(\text{MPI1}) &= 0,7 \times \text{MPI1} + 0,22 \text{ (für \%Ro < 1,7)} \\ &\quad \text{Boreham et al. (1988)} \\ \%Rc(\text{MPI1}) &= -0,55 \times \text{MPI1} + 3,0 \text{ (für \%Ro > 1,7)} \\ &\quad \text{Boreham et al. (1988)} \end{aligned}$$

f) Dimethylphenanthren-Verhältnis (DPR)

$$\begin{aligned} \text{DPR} &= [(2,6\text{-DMP}+2,7\text{-DMP}+3,5\text{-DMP}) / (1,3\text{-DMP}+1,6\text{-DMP}+ \\ &\quad 2,5\text{-DMP}+2,9\text{-DMP}+2,10\text{-DMP}+3,9\text{-DMP}+3,10\text{-DMP})] \\ \%Rc(\text{DPR}) &= 1,17 \times \log_{10} \text{DPR} + 1,41 \text{ (RADKE et al. 1984)} \end{aligned}$$

g) Methylthiophen-Verhältnis (MDR)

$$\begin{aligned} \text{MDR} &= [4\text{-MDBT} / 1\text{-MDBT}] \\ \%Rc(\text{MDR}) &= 0,073 \times \text{MDR} + 0,51 \text{ (RADKE 1988)} \end{aligned}$$

Biomarker-Verhältnisse:

m/z 191:

$$\begin{aligned} 22S/[22S+22R] &= 22S/[22S+22R] \text{ der } C_{32}, 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-Hopane} \\ &\quad (J1/[J1+J2]) \\ Ts/[Ts+Tm] &= 18\alpha(H)\text{-Trisnorneohopan} / [18\alpha(H)\text{-Trisnorneohopan} \\ &\quad + 17\alpha(H)\text{-Trisnorhopan} \\ &\quad (A/[A+B]) \\ \text{Hopan/Moretan} &= C_{30}\text{-}17\alpha(H)\text{-Hopan} / [C_{30}\text{-}17\alpha(H)\text{-Hopan} + \text{Moretan}] \\ &\quad (E/[E+F]) \end{aligned}$$

m/z 217/218:

$$20S/[20S+20R] = 20S/[20S+20R] \text{ der } C_{29}, 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)\text{-Sterane} \\ q/[q+t])$$

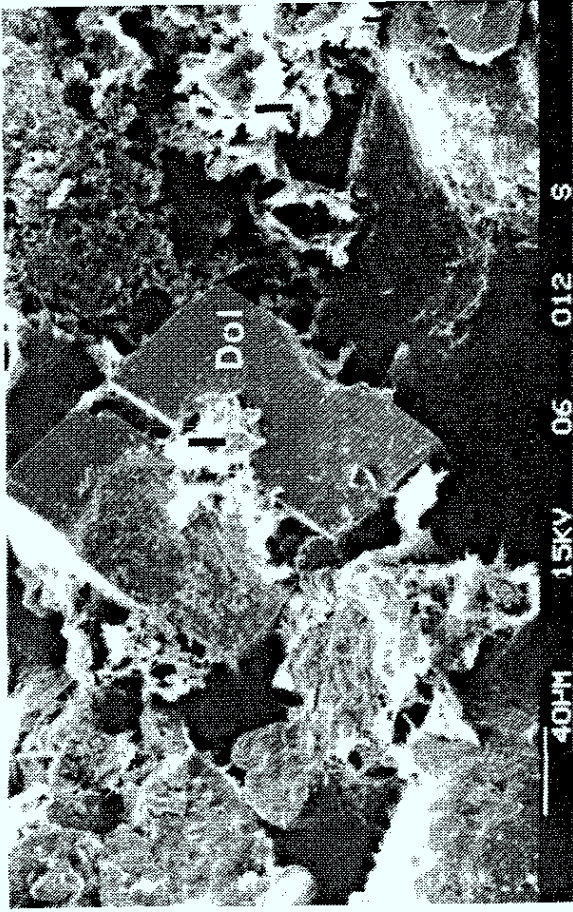
$$\frac{\beta\beta}{[\beta\beta+\alpha\alpha]} = \frac{[2^*(14\beta(H), 17\beta(H), 20R+20S)] / \{ [2^*(14\beta(H), 17\beta(H), 20R+20S)] + 14\alpha(H), 17\alpha(H), 20R+20S \}}{[2^*(r+s)] / ([2^*(r+s)] + (q+t))}$$

der C29-Sterane

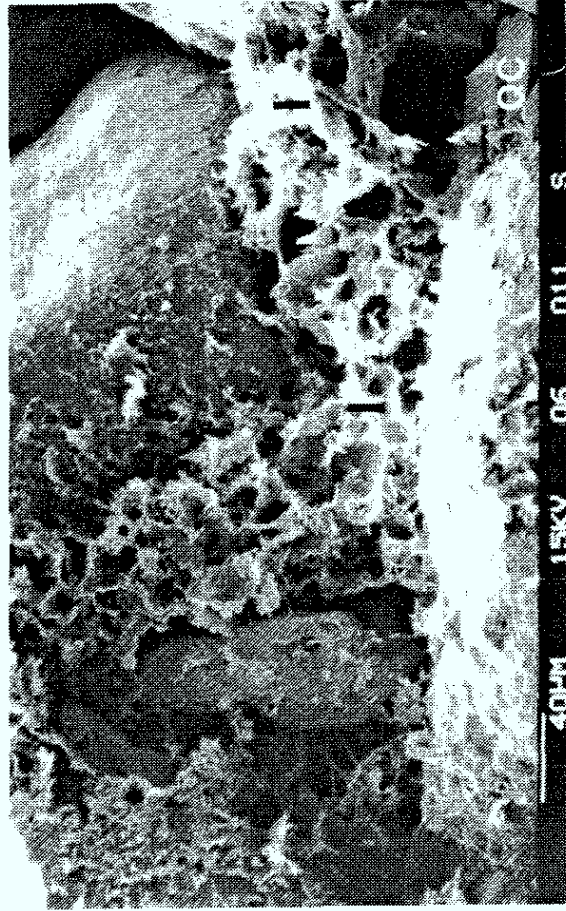
$$\frac{m/z \ 231/253: TA}{[TA+MA]} = \frac{C28-ABC-Ring, \ triaromatische \ Steroide \ (20R) / C28-ABC-Ring, \ triaromatische \ Steroide \ (20R) + C29-5\alpha(H), 5\beta(H)-C-Ring, \ monoaromatische \ Steroide \ [(c+e) / (c+e+J+K+L+M)]}{(MOLDOWAN \ \& \ FAGO \ 1986)}.$$

ANHANG E**TAFELN**

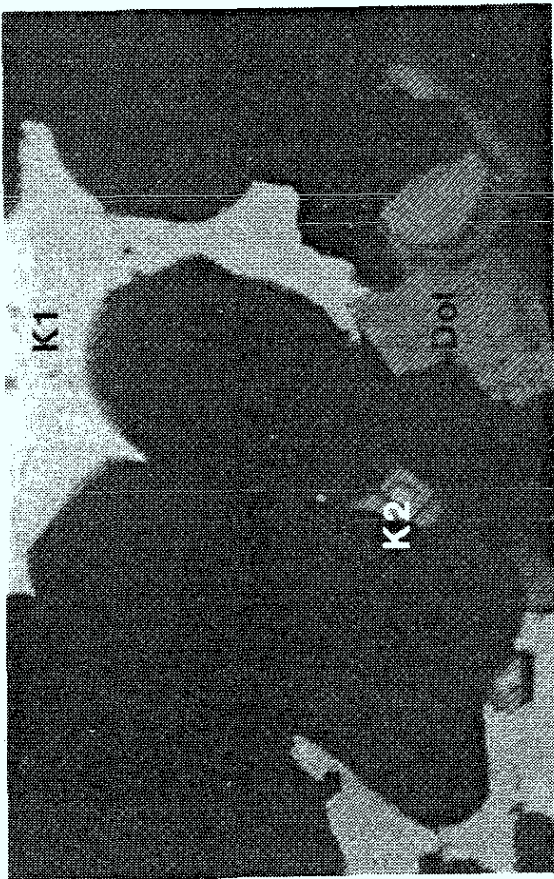
- TAFEL 1A: Rotliegend-Sandsteinprobe E 26423 - Bohrung A, KL-Aufnahme
 Kalzit (K1) füllt Porenraum völlig und umschließt Fe-Dolomitkristalle (Dol), die teilweise wiederum eine frühe Kalzitgeneration (K2) überwachsen.
 Lange Bildkante 1,06 mm
- TAFEL 1B: Rotliegend-Sandsteinprobe E 26423 - Bohrung A, REM-Aufnahme Gesteinsbruchstück.
 Rhomboedrischer Fe-Dolomitkristall (Dol) verdrängt oder überwächst Illit (I).
- TAFEL 1C: Rotliegend-Sandsteinprobe E 26423 - Bohrung A, Durchlicht-Aufnahme Dünnschliff.
 Rhomboedrischer Fe-Dolomit (Dol) umschließt detritischen Quarz (DQ) und wird selbst von Ankerit (Ank) überwachsen. (P - Porenraum) Im Fe-Dolomit sind primäre Flüssigkeits-einschlüsse zu beobachten, die unregelmäßige Formen aufweisen. Einzelne dunkle Partikel sind möglicherweise auf OM zurückzuführen. Der Ankerit ist völlig einschlußeer Maßstab 50 µm.
- TAFEL 1D: Rotliegend-Sandsteinprobe E 26423 - Bohrung A, REM-Aufnahme Gesteinsbruchstück.
 Illit (I) verfüllt sekundären Porenraum. Prismatischer Quarz-zement (Q) überwächst Illit oder ist mit Illit verwachsen (syngenetisch ?)



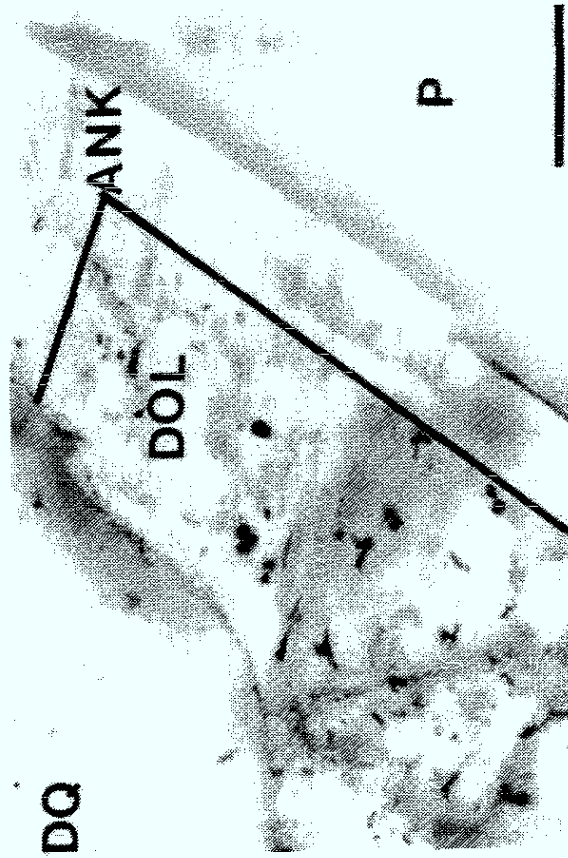
TAFEL 1B



TAFEL 1D

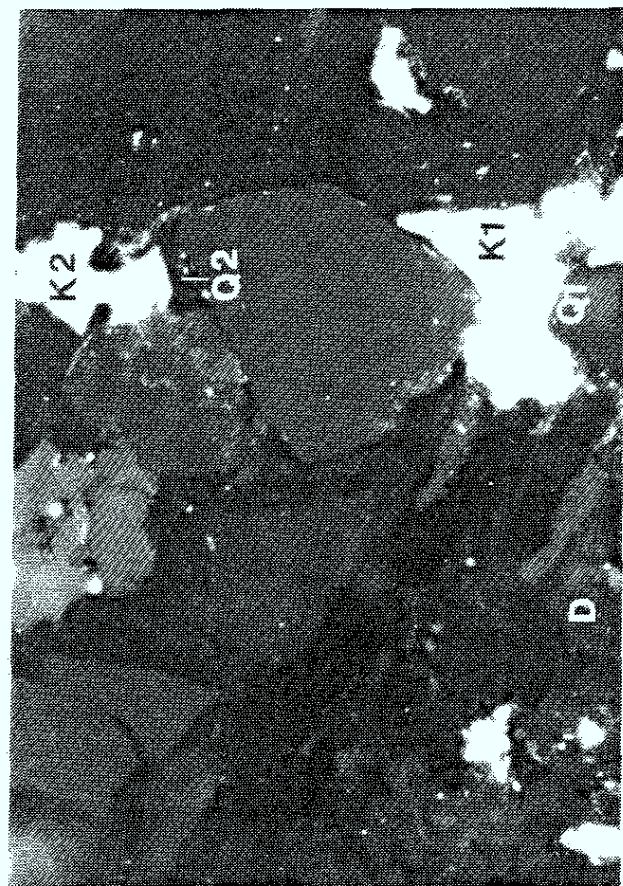


TAFEL 1A

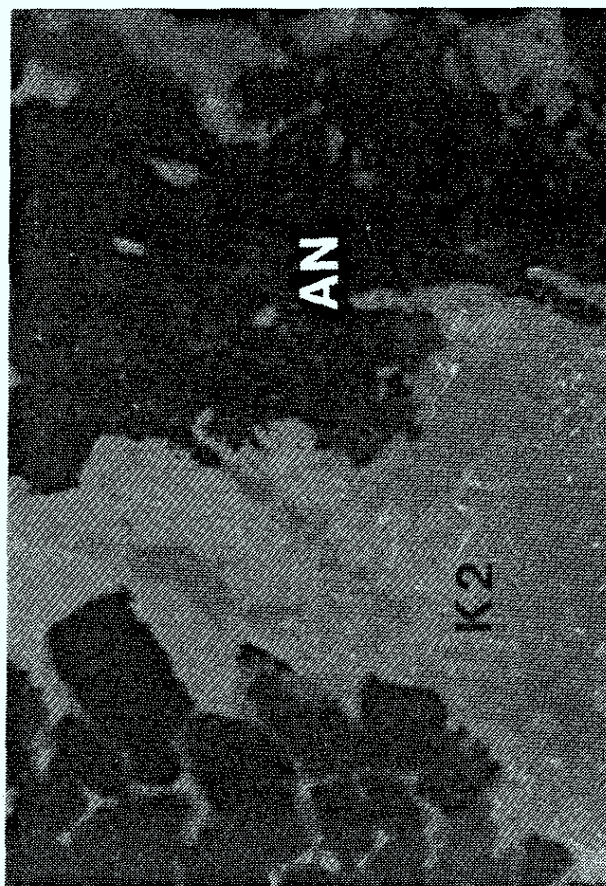


TAFEL 1C

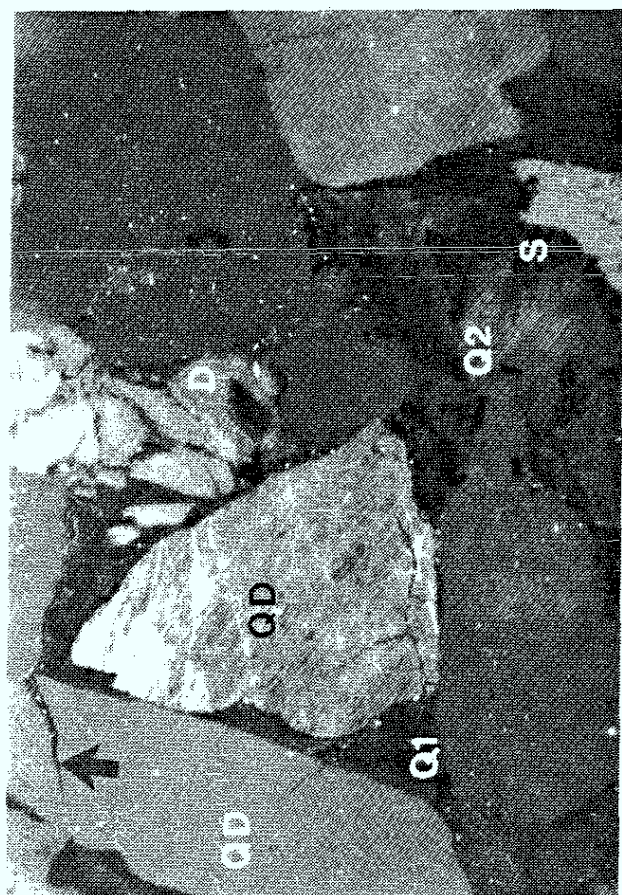
- TAFEL 2A: Westfal-C-Sandsteinprobe E 28949 - Bohrung F, KL-Aufnahme
 Unterschiedlich lumineszierende detritische Quarze (DQ) indizieren eine unterschiedliche Herkunft des Detritus. Quarzzement 1 (Q1 - rotbraun) bildet angelöste Anwachssäume aus oder verheilt Mikrobrüche. Quarzzement 2 (Q2 -olivblau-olivgrün) ist nach Q1 gewachsen und füllt Restporenräume teilweise ganz aus und ist in verheilten Mikrofrakturen zu finden (Pfeil). Siderit (S) wird von Q2 überwachsen. Dickit (D -hellblau), ist nach Q2 gewachsen und verfüllt die letzten Porenräume.
 Lange Bildkante ca. 1 mm.
- TAFEL 2B: Westfal D-Sandsteinprobe E 28936 - Bohrung F, KL-Aufnahme
 Hellgelber, fleckig lumineszierender Kalzitcement 1 (K1) füllt Porenraum aus und überwächst Quarzzement 1 (Q1). Gleichmäßig gelber Kalzitcement 2 (K2) ist später als der olivgrün lumineszierende Quarzzement 2 (Q2) gewachsen. K 2 entspricht dem Kluftcement in TAFEL 2D.
 Lange Bildkante ca. 2 mm.
- TAFEL 2C: Westfal-D-Sandsteinprobe E 28936 - Bohrung F, Kl-Aufnahme
 Gelber, fleckig lumineszierender Kalzitcement 1 (K1) und gleichmäßig gelb lumineszierender Kalzitcement 2 (K2) füllen sekundären Porenraum aus und überwachsen Quarzanwachssäume (Q1).
- TAFEL 2D: Westfal D-Sandsteinprobe E 28925- Bohrung F, KL-Aufnahme
 Orange-gelb lumineszierender Kalzitcement (K2) in einer Kluft imprägniert Nebengestein völlig. Reliktisch sind hellgelb lumineszierende Flecken eines früheren Kalzitcementes zu erkennen. Reliktischer Anhydrit (AN), der dunkelblau bis schwarz luminesziert, wird von Kalzit verdrängt.
 Lange Bildkante ca. 1mm.



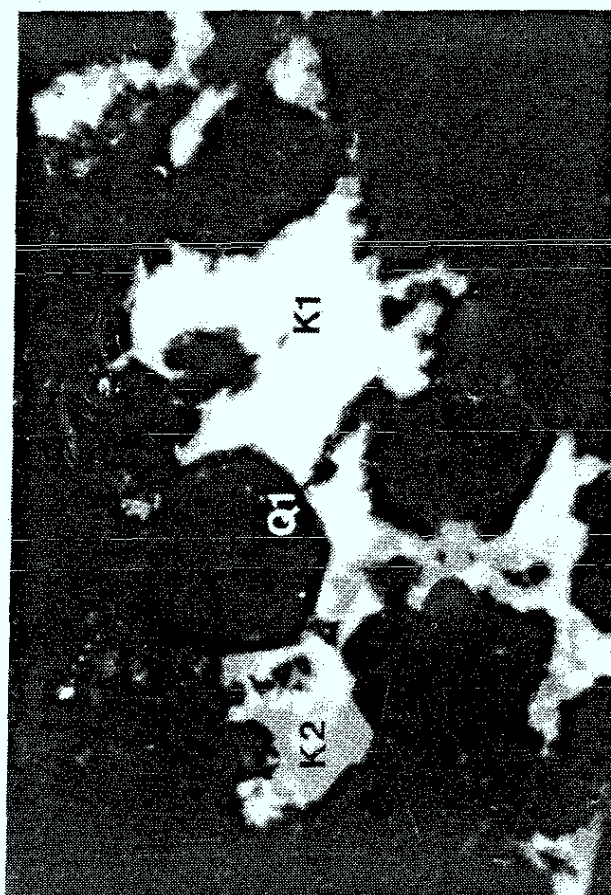
TAFEL 2B



TAFEL 2D

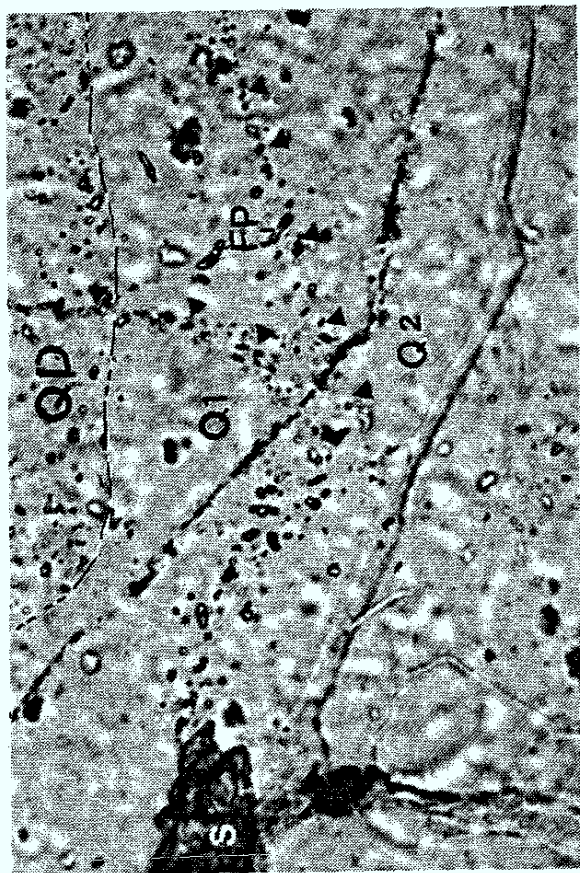


TAFEL 2A



TAFEL 2C

- TAFEL 3A: Zechsteinanhydrit-Kluftprobe E 28919 - Bohrung F, Durchlicht-Aufnahme, Dickschliff.
Primärer, wässriger Flüssigkeitseinschluß (ca. 40 µm) zeichnet die Kristallstruktur des Anhydritkristalls nach. Auffällig ist die unregelmäßige Form des Einschlusses l - liquid, v - vapor, s - solid.
Lange Bildkante ca. 160 µm
- TAFEL 3B: Westfal C-Sandsteinprobe E 28949 - Bohrung F, Durchlichtaufnahme, Dünnschliff.
Quarzzement 1 (Q1), wächst auf detritischem Quarzkorn (DQ) auf, dessen Phasengrenze mit einer gestrichelten Linie kenntlich gemacht ist. Quarzzement 1 (Q1) und Quarzzement 2 (Q2) werden durch einen Schmutzsaum voneinander getrennt, der aus Flüssigkeitseinschlüssen und wahrscheinlich OM besteht. Siderit (S) wird von Q1 überwachsen. Q1 entspricht dem rotbraun lumineszierenden Zement in TAFEL 2A, Q2 dem olivgrün bis blau lumineszierenden Zement. Große, länglich- ovale, primäre Flüssigkeitseinschlüsse (FP) sind in Q1 und Q2 zu beobachten. Sekundäre Einschlußbahnen (Dreiecke) durchziehen gleichzeitig detritisches Korn (DQ), Q 1 und Q2 und sind demnach nach der Bildung von Q 2 entstanden.
Lange Bildkante ca. 240 µm.
- TAFEL 3C: Zechsteinanhydrit-Kluftprobe E 28916 - Bohrung F, Fluoreszenzaufnahme.
Gelblich-grünlich fluoreszierende primäre Kohlenwasserstoffeinschlüsse, die die Kristallstruktur des Anhydrits nachzeichnen. Die Gasblasen erscheinen als kleine schwarze Punkte.
Lange Bildkante ca. 150 µm.
- TAFEL 3D: Zechsteinanhydrit-Kluftprobe E 28916 - Bohrung F, Fluoreszenzaufnahme.
Sekundäre Einschlußbahn, die einen Mikroriß nachzeichnet, ist mit weiß bis hell grünlich-bläulich fluoreszierenden Kohlenwasserstoffeinschlüssen dekoriert.
Lange Bildkante ca. 150 µm.



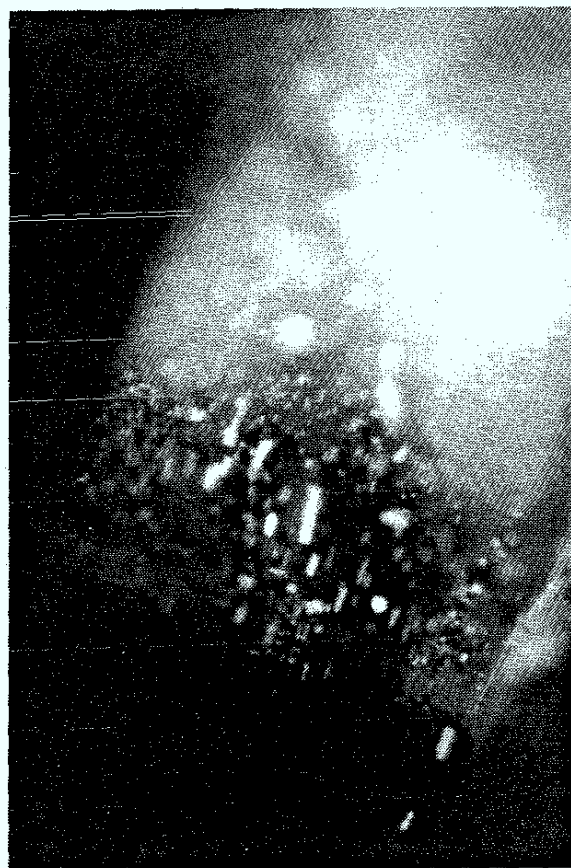
TAFEL 3B



TAFEL 3D



TAFEL 3A



TAFEL 3C

JüI-2909

Mai 1994

ISSN 0944-2952