

Gutachter:

1. Prof. Dr. Klaus Heide
Institut für Geowissenschaften
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Weigand
Institut für Anorganische und Analytische
Chemie
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 02. März 2005

„Wir stoßen überall in der Natur auf etwas, das sich über uns lustig macht, etwas, das uns immer weiter und weiter führt, aber nie ans Ziel bringt, das uns nicht Wort hält. Alle Versprechungen entziehen sich der Erfüllung. Wir leben in einer Welt, in der alles nur annäherungsweise erreicht wird. Jedes Ziel weist nach einem neuen Ziel, das ebenso vergänglich ist. Einen glatten abschließenden Erfolg gibt es nirgends. Wir sind bei der Natur immer nur auf Logierbesuch, wir sind niemals bei ihr zu Hause.“

Ralph Waldo Emerson

Diese Arbeit umfaßt 129 Seiten, 85 Abbildungen, 19 Tabellen, 88 Literaturangaben und einen Anhang mit 45 Seiten.

Christian M. Schmidt
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Institut für Geowissenschaften
FB Mineralogie

2005

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	vii
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xii
1. Einleitung.....	1
1.0. Sauerstoff in der Atmosphäre - Kontrollmechanismen	1
1.1. Kohlenstoffreservoir	3
1.2. Organisches Material in Sedimentgesteinen.....	4
1.3. Einfluß der Verwitterung auf das OM von Schwarzpeliten	11
1.4. Motivation und Zielstellung.....	14
2. Methoden und Material	16
2.1. Thermische Analysenverfahren in der organischen Geochemie	16
2.2. DEGAS	20
2.3. Probenbeschreibung.....	27
2.3.1. Geologisch-Mineralogischer Rahmen	27
2.3.2. Unverwitterte Gesteine	30
2.3.3. Geogen gebleichte Schwarzpelite.....	30
2.3.4. Haldenmaterial.....	33
2.3.5. Anthraxolith.....	35
3. Ergebnisse.....	37
3.1. Unverwitterte Gesteine (Schacht Drosen, 600 m Sohle).....	37
3.2. Geogen gebleichte Schwarzpelite.....	42
3.2.1. Alaunschiefer Hohenleuben (S ₁)	42
3.2.2. Alaunschiefer Creunitz (S ₃).....	49
3.2.3. Alaunschiefer (S ₁) und Zwischenlagen im Ockerkalk (S ₂) „Steinerne Rose“ bei Gräfenwarth.....	56
3.2.4. Gebleichter Kieselschiefer (S ₁) Auberg bei Ronneburg.....	64
3.2.5. Kaolinitisierter Alaunschiefer (S ₁) Hohenleuben	69
3.3. Haldenmaterial.....	73
3.3.1. Alaunschiefer (S ₁) Nordhalde.....	73
3.3.2. Brandmasse	80
3.3.3. Schmiedefeld	87
3.4. Anthraxolith.....	93

4. Diskussion	98
4.1. Entgasungsverhalten von Schwarzpeliten und Anthraxolithen	98
4.2. Verwitterung	111
4.2.1. Paläoverwitterung	111
4.2.2. Rezente Verwitterung auf Bergehalden	115
4.2.3. Thermische Alteration durch Haldenbrand.....	116
5. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung	118
6. Danksagung	122
7. Literatur	123
8. Anhang.....	2/1

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Freisetzung und Verbrauch von atmosphärischem Sauerstoff bei Versenkung und Verwitterung von Pyrit sowie organischem Material	2
Abb. 2: Wesentliche Bestandteile von Sedimentgesteinen im Hinblick auf organisches Material (nach TISSOT & WELTE, 1984).	4
Abb. 3: Beziehung von Kerogen, Bitumen (Erdöl), Pyrobitumen und festem Kohlenstoff (Graphit, vereinfacht nach Mossman, 1999).	5
Abb. 4: Van-Krevelen-Diagramm (Werte nach DURAND, 1980); graue Pfeile - zunehmende Versenkung; schwarzer Pfeil - Verhalten eines Typ II-Kerogens bei Verwitterung; graue Box - Bereich hochinkohltem organischen Materials mit Vitrinitreflexion $R_0 > 2$	7
Abb. 5: Postulierter Mechanismus für den Schwefeleinbau in ungesättigte Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht (nach SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989).	9
Abb. 6: Schema der thermischen Fraktionierung von organischem Material in Gesteinen. Die Parameter S_1 - S_4 sind an die RockEval-Pyrolyse (LAFARGUE et al., 1998) angelehnt. .	18
Abb. 7: Schematischer Aufbau der DEGAS –Anlage (STA 249).	21
Abb. 8: Turbomolekular-Pumpstand (schematischer Aufbau): 1 - Probenziegel, 2 - Hochtemperaturofen, 3 - Quadrupol-Massenspektrometer, 4 - Turbomolekularpumpen, 5 - Totaldruckmeßzellen, 6 und 7 - mechanische Ventile (nach STELZNER & HEIDE, 1996).	23
Abb. 9: Fragmentierung von Alkylbenzolen.	24
Abb. 10: Thermische Trennung in freies Bitumen (dunkelgrau) und pyrolysierbares Kerogen (hellgrau) am Beispiel des Fragmentes CH_3^+ (m/z 15), Alaunschiefer, Referenzprobe W0184.	25
Abb. 11: Schematische Darstellung der Aufschlußverhältnisse im Untersuchungsgebiet (nach THÜRINGER LANDESANSTALT FÜR BODENFORSCHUNG, 1994).	27
Abb. 12: Bleichungserscheinungen an Schwarzpeliten - Erläuterungen im Text.	31
Abb. 13: Halden des ehemaligen Uranbergbaus bei Ronneburg und Haldenbrandmaterial - Erläuterungen im Text.	34
Abb. 14: Anthraxolith im Gestein, Probe A0007, Tagebau Lichtenberg.	36
Abb. 15: Präparierte Anthraxolithkörnchen, Probe A0008, Zoitzberg b. Gera.	36
Abb. 16: Freisetzung von Methan (m/z 15), Wasser (m/z 18) und Kohlendioxid (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0219, Lederschiefer (links) und W0222, Untere Graptolithenschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.	38
Abb. 17: Freisetzung von Wasserstoff (m/z 2) bei der Pyrolyse von Lederschiefer und Graptolithenschiefer - Turbo	39
Abb. 18: Freisetzung von H_2S (m/z 34), SO_2 (m/z 64), SO (m/z 48) und COS (m/z 60) bis 1000 °C; Probe W0219, Lederschiefer (links) und W0222, Untere Graptolithenschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.	40
Abb. 19: Bleichungsgradient in einem Alaunschieferhandstück aus der Übergangszone (Weinbergbrüche Hohenleuben, FISCHER et al., 2004).	42
Abb. 20: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.	44
Abb. 21: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis 1000 °C; Proben W0550 und W0555	44

Abb. 22: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.....	45
Abb. 23: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Proben W0550 und W0555	45
Abb. 24: Freisetzung von CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.....	46
Abb. 25: Freisetzung von CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0550 und W0555	46
Abb. 26: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.....	47
Abb. 27: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Proben W0550 und W0555	47
Abb. 28: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.....	48
Abb. 29: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Proben W0550 und W0555.....	48
Abb. 30: Randlich gebleichtes Alaunschieferhandstück (Aufschluß Creunitz)	49
Abb. 31: Freisetzung von H ₂ O (m/z 18) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	51
Abb. 32: Freisetzung von H ₂ O (m/z 18) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0727	51
Abb. 33: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	52
Abb. 34: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0727	52
Abb. 35: Freisetzung von CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	53
Abb. 36: Freisetzung von CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0728	53
Abb. 37: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	54
Abb. 38: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0728.....	54
Abb. 39: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	55
Abb. 40: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Proben W0722 und W0727.....	55
Abb. 41: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15), H ₂ O (m/z 18) und CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0570 (Alaunschiefer), W0571 (Kruste auf Alaunschiefer); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [d] und [e] abweichend skaliert.....	59
Abb. 42: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15), H ₂ O (m/z 18) und CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0572 (dunkle Zwischenlage im Ockerkalk), W0573 (Zwischenlage dunkler Kern); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	60
Abb. 43: Freisetzung von CH ₄ (m/z 15), H ₂ O (m/z 18) und CO ₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0574 (Zwischenlage hellgrauer Rand), W0575 (weiße Zwischenlage); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.....	61
Abb. 44: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C und CO (m/z 28) bis 1450 °C; Probe W0570 (Alaunschiefer), W0571 (Kruste auf Alaunschiefer) und W0572 (dunkle Zwischenlage im Ockerkalk); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [f] abweichend skaliert.....	62
Abb. 45: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C und CO (m/z 28) bis 1450 °C; Probe W0573 (Zwischenlage dunkler Kern), W0575 (Zwischenlage hellgrauer Rand) und W0574 (weiße Zwischenlage); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [b] abweichend skaliert.....	63

- Abb. 46: Freisetzung von H₂O (m/z 18) und CH₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselschiefer); Steinbruch Auberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA, [a] abweichend skaliert. 66
- Abb. 47: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) und H₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselschiefer); Steinbruch Auberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA. 67
- Abb. 48: Freisetzung von CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselschiefer); Steinbruch Auberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA. 68
- Abb. 49: Freisetzung von H₂O (m/z 18), CH₄ (m/z 15) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0556 (kaolinitisierte Schieferklasten, Hohenleuben) und W0557 (Kaolin, Eger Becken); Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [a] abweichend skaliert. 71
- Abb. 50: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Probe W0556 (kaolinitisierte Schieferklasten, Hohenleuben) und W0557 (Kaolin, Eger Becken); Einwaage jeweils 10 mg - Turbo..... 72
- Abb. 51: Freisetzung von H₂O (m/z 18) bis 1000 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo. 75
- Abb. 52: Freisetzung von H₂O (m/z 18) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218 75
- Abb. 53: Freisetzung von CH₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo. 76
- Abb. 54: Freisetzung von CH₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218 76
- Abb. 55: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo. 77
- Abb. 56: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218 77
- Abb. 57: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo. 78
- Abb. 58: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218 78
- Abb. 59: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo. 79
- Abb. 60: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218..... 79
- Abb. 61: Freisetzung von H₂O (m/z 18), CH₄ (m/z 15) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Brandmaterial Nordhalde, Graptolithenschiefer, Probe W0230 (gebleichter Rand) und W0231 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,0 mg - Turbo. 83
- Abb. 62: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Brandmaterial Nordhalde, Graptolithenschiefer, Probe W0230 (gebleichter Rand) und W0231 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,0 mg - Turbo. 84
- Abb. 63: Freisetzung von H₂O (m/z 18), CH₄ (m/z 15) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Brandmaterial Nordhalde, Tentakulitenschiefer, Probe W0223 (gebleichter Rand) und W0224 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,3 mg - Turbo. 85
- Abb. 64: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Brandmaterial Nordhalde, Tentakulitenschiefer, Probe W0223 (gebleichter Rand) und W0224 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,3 mg - Turbo. 86
- Abb. 65: Freisetzung von H₂O (m/z 18), CH₄ (m/z 15) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo. 90

Abb. 66: Freisetzung von H ₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O ₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo.....	91
Abb. 67: Freisetzung von H ₂ S (m/z 34), SO ₂ (m/z 64), SO (m/z 48) und COS (m/z 60) bis 1000 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo..	92
Abb. 68: Thermogravimetrie (schwarz) und DTG (grau) sowie Freisetzung von Wasser (m/z 18) und Kohlendioxid (m/z 44) - Probe A0007 (links) und A0008 (rechts) - STA 429 (Einwaage: A0007 - 10,6 mg; A0008 - 10,4 mg).....	94
Abb. 69: Freisetzung von Methan (m/z 15), Kohlenmonoxid (m/z 28) und Schwefelwasserstoff (m/z 34) Probe A0007 (links) und A0008 (rechts) - STA 429.....	95
Abb. 70: Freisetzung von Kohlendioxid (m/z 44, grau) und Methan (m/z 15, schwarz) im Verlauf der Pyrolyse der Anthraxolithe, Probe A0008 - STA 429.....	96
Abb. 71: Freisetzung von Wasserstoff (m/z 2) - STA 429.....	97
Abb. 72: Freisetzung von Stickstoff (m/z 14) - STA 429.....	97
Abb. 73: Methylfragment (m/z 15), CO ₂ (m/z 44) und aromatische Fragmente (m/z 91 und m/z 142) im Temperaturbereich bis 400 °C; Probe W0222, Untere Graptolithenschiefer (links) und W0219, Lederschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.....	100
Abb. 74: Strukturelle Erklärung des Pyrolyseverhaltens anhand eines Ausschnittes der Modellstruktur für Typ II - Kerogene am Ende der Diagenese (nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).....	102
Abb. 75: Bildung und Verbrauch von Wasserstoff bei der thermischen Belastung von OM (nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).....	102
Abb. 76: Esterpyrolyse (nach CHRISTEN & VÖGTLE, 1992).....	103
Abb. 77: Bildung von molekularem Wasserstoff bei Abwesenheit geeigneter Bindungspartner (verändert nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).....	104
Abb. 78: Postulierte Reaktionen bei der thermischen Oxidation von Pyrit (nach DUNN, 1997).....	105
Abb. 79: Unterscheidung von Stickstoff (punktierte Linie) und Kohlenmonoxid (gestrichelte Linie) anhand der Massenzahlen 28, 14 und deren charakteristischen Verhältnissen - STA 429. Die theoretischen Verhältnisse sind für CO durch die schwarze und für N ₂ durch die graue Gerade dargestellt.....	107
Abb. 80: Abbau des nicht pyrolysierbaren OM oberhalb 1000 °C am Beispiel der Graptolithenschiefer von Creunitz (links, W0727) und Hohenleuben (rechts, W0550), Massenzahlen 28, 2, 15, 18, 32 und 44 - Turbo.....	110
Abb. 81: Maximale Intensität und Temperatur der CO - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.....	111
Abb. 82: Maximale Intensität und Temperatur der H ₂ - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.....	112
Abb. 83: Maximale Intensität und Temperatur der CH ₄ - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.....	113
Abb. 84: Typische von Mikroorganismen produzierte Säuren. Potentielle Quellen für CO ₂ sind blau dargestellt (BARKER et al., 1997).....	116
Abb. 85: Schematischer Verlauf der OM - Gehalte entlang eines Verwitterungs- gradienten..	120

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Hauptreservoir für anorganischen und organischen Kohlenstoff der Erdkruste (DIC - dissolved inorganic carbon, DOC - dissolved organic carbon, HEDGES, 1992).....	3
Tab. 2: Verwendete Massenzahlen mit entsprechenden Fragmentionen und möglichen geogenen Quellen.....	22
Tab. 3: Stratigraphie, Lithologie und mittlerer Mineralbestand der Graptolithenschieferserie in Thüringen unter Einbeziehung der Lederschiefer (nach SEIDEL, 1995; Mineralbestand nach SZUROWSKI, 1985).....	29
Tab. 4: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ O-Freisetzung (W0550 - W0555).....	44
Tab. 5: Temperatur und Intensität der maximalen CH ₄ -Freisetzung (W0550 - W0555).....	45
Tab. 6: Temperatur und Intensität der maximalen CO ₂ -Freisetzung (W0550 - W0555).....	46
Tab. 7: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ -Freisetzung (W0550 - W0555).....	47
Tab. 8: Temperatur und Intensität der maximalen CO-Freisetzung (W0550 - W0555).....	48
Tab. 9: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ O-Freisetzung (W0721 - W0728).....	51
Tab. 10: Temperatur und Intensität der maximalen CH ₄ -Freisetzung (W0721 - W0728).....	52
Tab. 11: Temperatur und Intensität der maximalen CO ₂ -Freisetzung (W0721 - W0728).....	53
Tab. 12: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ -Freisetzung (W0721 - W0728).....	54
Tab. 13: Temperatur und Intensität der maximalen CO-Freisetzung (W0721 - W0728).....	55
Tab. 14: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ O-Freisetzung (W0215 - W0216).....	75
Tab. 15: Temperatur und Intensität der maximalen CH ₄ -Freisetzung (W0215 - W0216).....	76
Tab. 16: Temperatur und Intensität der maximalen CO ₂ -Freisetzung (W0215 - W0216).....	77
Tab. 17: Temperatur und Intensität der maximalen H ₂ -Freisetzung (W0215 - W0216).....	78
Tab. 18: Temperatur und Intensität der maximalen CO-Freisetzung (W0215 - W0216).....	79
Tab. 19: Relative Ionenströme der Bruchstückionen bei 90 eV Ionisierungsenergie (Balzers QMA 125) für Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid.....	106

Abkürzungsverzeichnis

DEGAS	Directly coupled Evolved Gas Analyzing System
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
DOC	Dissolved Organic Carbon
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	differenzierte Thermogravimetrie
GC/MS	Gaschromatographie / Massenspektroskopie
HI	Hydrogen Index
MID	Multiple Ion Detection
MO	Mikroorganismen
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OI	Oxygen Index
OM	Organisches Material
PI	Production Index
py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie / Massenspektrometrie
R ₀	Vitrinit-Reflexion
SDAG	Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft
TA	Thermische Analyse
TD-GC/MS	Thermodesorption-Gaschromatographie / Massenspektrometrie
TG	Thermogravimetrie
TG/DTA	simultane Thermogravimetrie / Differenzthermoanalyse
TG-FT-IR	Thermogravimetrie-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
T _{max.}	Temperatur der maximalen Pyrolysegeschwindigkeit
TG-MS	Thermogravimetrie-Massenspektrometrie
TOC	Total Organic Carbon

1. Einleitung

1.0. Sauerstoff in der Atmosphäre - Kontrollmechanismen

Der Kreislauf von atmosphärischem Sauerstoff ist eng mit den Kreisläufen aller Elemente verknüpft, die an der Erdoberfläche ihren Oxidationszustand ändern. Obwohl es mehr als 20 dieser Elemente gibt, sind nur einige von quantitativer Bedeutung. Mehr als 90 % des Sauerstoffaustauschs zwischen Erdoberfläche und Atmosphäre wird durch Reaktion mit den Elementen Kohlenstoff, Schwefel und Eisen realisiert (HOLLAND, 1978). In kurzen Zeiträumen dominiert die Photosynthese den Austausch mit der Atmosphäre. Jährlich werden durch die Photosynthese $\sim 14 * 10^{15}$ mol Sauerstoff gemäß der vereinfachten Gleichung (1) freigesetzt.



Fast der gesamte freigesetzte Sauerstoff wird anschließend durch Atmung und Abbau von organischem Material (OM) wieder verbraucht, so daß der totale Sauerstoffgehalt der Atmosphäre in ~ 3000 Jahren die Biosphäre durchläuft (LASAGA & OHMOTO, 2002). Für Kohlendioxid ist dieser Wert aufgrund des geringeren Gehalts in der Atmosphäre wesentlich kleiner (~ 9 Jahre). In Zeiträumen größer 3000 Jahren werden der gesamte gebildete Sauerstoff sowie das organische Material durch die Rückreaktion (1) wieder in CO_2 und Wasser umgewandelt, wenn die Produkte der Atmosphäre ausgesetzt sind. Aus diesem Grund kann die biologische Aktivität an Land den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht über längere Zeiträume (> 3000 Jahre) beeinflussen. Hauptsächlich im marinen Bereich kann ein Teil des produzierten OM in Sedimente eingebaut werden ($\sim 1,2 * 10^{14}$ g C/Jahr). Somit wird die Rückreaktion gemäß (1) verhindert und atmosphärischer Sauerstoff angereichert. Dies würde zu einem drastischen Anstieg der Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre innerhalb geologisch kurzer Zeiten führen. HOLLAND (1984) geht von einer Verdopplung innerhalb von $4 * 10^6$ Jahren aus. Dieser dramatische Anstieg wird durch Sauerstoffverbrauch bei der Verwitterung kompensiert. Etwa $\frac{3}{4}$ des bei der Ablagerung junger Sedimente entstehenden Sauerstoffs werden durch die Oxidation des Kohlenstoffs im Verlauf der Verwitterung von alten Sediment- und metamorphen Gesteinen wieder verbraucht. Weiterer Sauerstoffbedarf besteht für die Oxidation von Schwefel und Eisen bei der Verwitterung von Gesteinen sowie für die Oxidation reduzierter Gase aus vulkanischer und hydrothermalen Aktivität. Die Verwitterung von einem Kilogramm Gestein an der Erdoberfläche mit dem

durchschnittlichen Gehalt von 0,3 Gew. % S^{2-} , 1,9 Gew. % „FeO“ und 0,45 Gew. % elementarem Kohlenstoff ergibt gemäß den Gleichungen (2 - 4) einen Sauerstoffbedarf von $\sim 20 \text{ g O}_2 / \text{kg Gestein}$ (HOLLAND, 1978).



Hauptsächlich zwei Prozesse (Abb. 1) wirken demnach über geologische Zeiträume hinweg regulierend auf den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre: die Versenkung sowie die Verwitterung von sedimentärem organischen Material und von Pyrit. Dies läßt sich mit den folgenden Gleichungen beschreiben (BERNER, 1989; CHANG & BERNER, 1999):

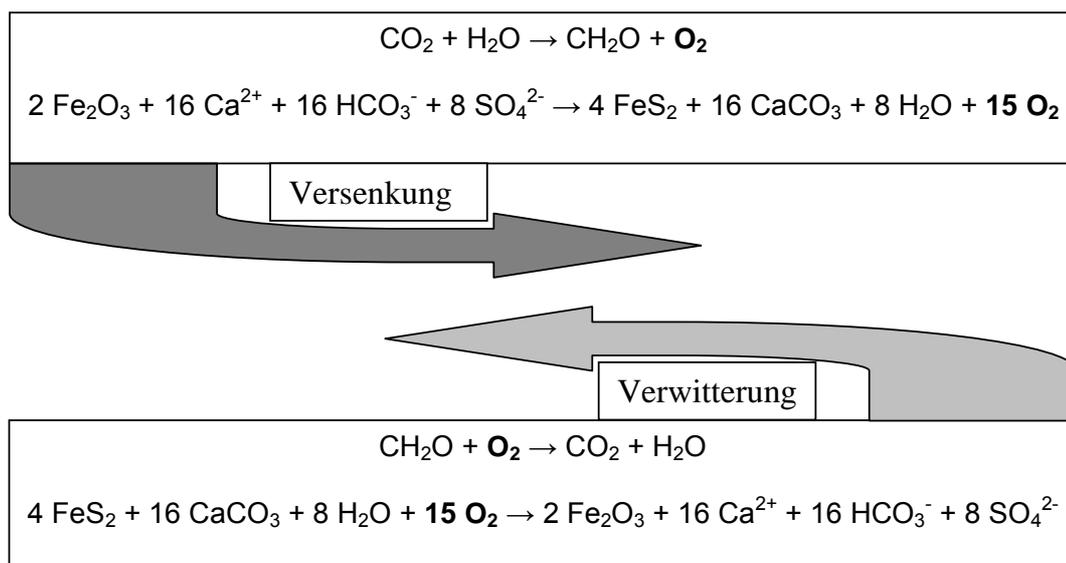


Abb. 1: Freisetzung und Verbrauch von atmosphärischem Sauerstoff bei Versenkung und Verwitterung von Pyrit sowie organischem Material.

Obwohl die Oxidation des organischen Materials der Gesteine bei der Verwitterung einen wesentlichen Steuerparameter für die atmosphärische Sauerstoffkonzentration darstellt, existieren bislang nur marginale Vorstellungen über die Mechanismen und Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Prozesse. Insbesondere die Rolle des OM metamorpher Gesteine wurde bisher nur wenig beachtet.

1.1. Kohlenstoffreservoir

Das größte Reservoir für Kohlenstoff in der Erdkruste stellen Sedimentgesteine dar (Tab. 1). Sie binden mit $7,5 \times 10^7$ Gt C über 99% des gesamten Kohlenstoffs der Erde (HEDGES, 1992). Davon entfallen etwa 75 % auf anorganischen Kohlenstoff (Carbonate) und 25 % auf organischen Kohlenstoff (KILLOPS & KILLOPS, 1993). Die oxidierten („anorganischen“) Kohlenstoffspezies liegen fast ausschließlich als Carbonatminerale (z.B. Calcit und Dolomit) in Kalksteinen (80 %) und Schiefen (14 %) vor. Sedimentärer organischer Kohlenstoff tritt hauptsächlich in Schiefen (71 %), Carbonaten (14 %) sowie Sandsteinen (10 %) auf. Im Gegensatz hierzu entfallen nur geringe Mengen des organischen Kohlenstoffs auf Kohlelagerstätten (~ 0,1 %) sowie Erdölreservoir (~ 0,01 %).

Tab. 1: Hauptreservoir für anorganischen und organischen Kohlenstoff der Erdkruste (DIC - dissolved inorganic carbon, DOC - dissolved organic carbon, HEDGES, 1992)

Reservoir	Gehalt [10^{18} g Kohlenstoff]
<i>Sedimentgesteine</i>	
<i>anorganisch</i>	
Carbonate	60000
<i>organisch</i>	
Kerogen, Kohle et c.	15000
<i>aktive (Oberflächen-) Reservoir</i>	
<i>anorganisch</i>	
DIC im Meerwasser	38
Carbonat in Böden	1,1
atmosphärisches CO ₂	0,66 (0,76, LAL, 2004)
<i>organisch</i>	
Bodenumus	1,6
Landpflanzen	0,95
DOC im Meerwasser	0,60
oberflächennahe marine Sedimente	0,15

Die Menge an reduziertem Kohlenstoff, der als Graphit oder anderes kohliges Material in nichtsedimentären Gesteinen (magmatische und metamorphe Gesteine) vorliegt, ist mit der gesamten Menge an sedimentärem organischem Kohlenstoff vergleichbar. Der größte Teil dieses Materials ist durch tiefe Versenkung isoliert und kann nur in geologischen Zeiträumen biogeochemische Kreisläufe beeinflussen.

1.2. Organisches Material in Sedimentgesteinen

Sedimentgesteine enthalten neben ihren anorganischen Hauptbestandteilen, der mineralischen Matrix, wechselnde Anteile organischen Materials (Abb. 2).

Das OM der Sedimentgesteine läßt sich zunächst nach seiner Löslichkeit, d. h. seinem Polymerisierungsgrad, in zwei große Gruppen unterteilen. Per Definition unterscheidet man die in organischen Lösungsmitteln (hier Dichlormethan) unlöslichen Bestandteile, das **Kerogen**, von der löslichen Fraktion, dem **Bitumen** (DURAND, 1980).

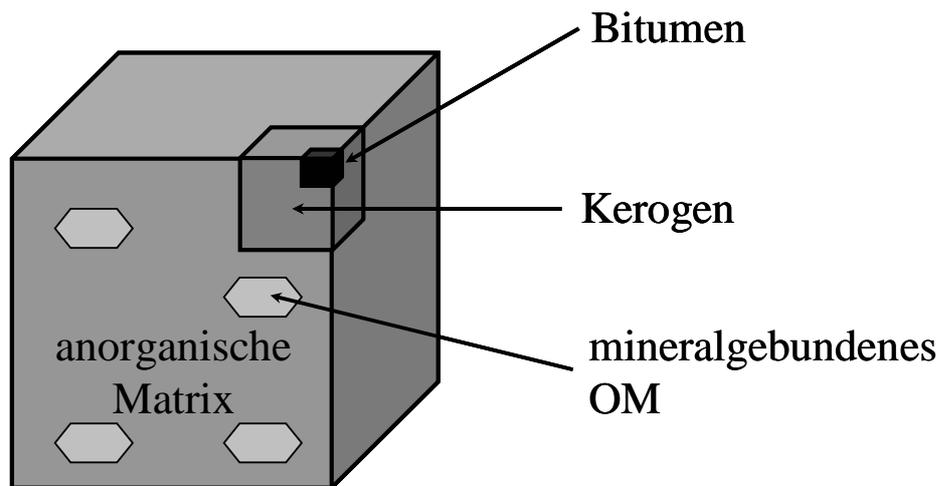


Abb. 2: Wesentliche Bestandteile von Sedimentgesteinen im Hinblick auf organisches Material (nach TISSOT & WELTE, 1984).

Bereits gebildetes Bitumen kann aber auch durch thermische Belastung und/oder oxidierende Lösungen wieder in ein unlösliches Material überführt werden und wird dann als Pyrobitumen bezeichnet (Abb. 3).

Zusätzlich zu dieser Klassifikation müssen weitere Formen des OM berücksichtigt werden.

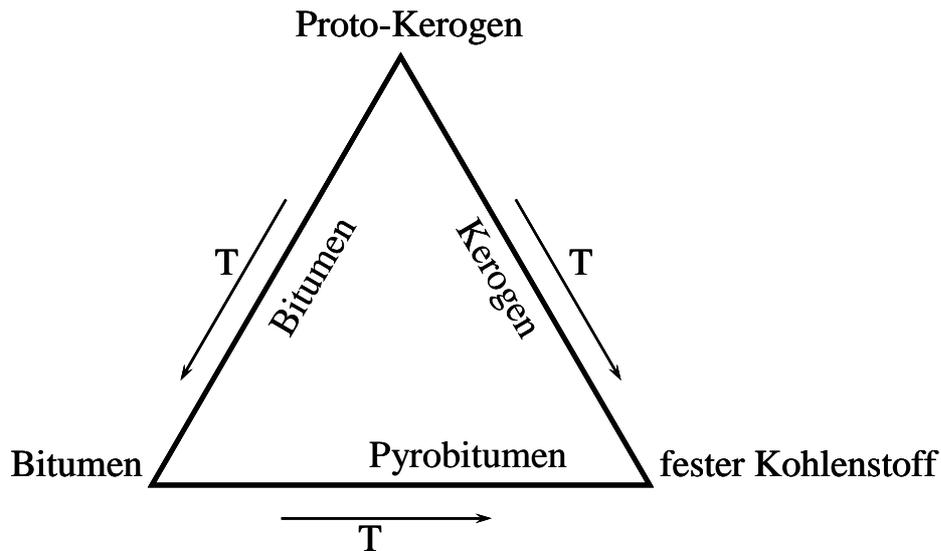


Abb. 3: Beziehung von Kerogen, Bitumen (Erdöl), Pyrobitumen und festem Kohlenstoff (Graphit, vereinfacht nach MOSSMAN, 1999).

Dies ist neben mineralgebundenem OM (z.B. adsorptiv an Tonminerale) auch eingeschlossenes OM in Mineralen (Fluid Inclusions) sowie in Hohlräumen des Kerogenmakromoleküls.

Im Vergleich zu den Lagerstätten fossiler Brennstoffe enthalten Sedimentgesteine in feinverteilter Form erhebliche Mengen Bitumen. HUNT (1961) geht von Verhältnissen zwischen 94 : 1 und 30 : 1 für Sedimentgestein/Reservoir – Gehalte an Bitumen bezogen auf definierte Beckenstrukturen aus.

Die **Kerogene** kommen in den Sedimentgesteinen als feinverteilt polymeres organisches Material vor und bilden bei zunehmender Versenkung und Aufheizung Kohlenwasserstoffe in Form von Öl und Gas. Sie stellen die weitaus häufigste Form von organischem Kohlenstoff in der Erdkruste dar und werden auf der Basis ihres Chemismus bzw. ihrer biogenen Herkunft in drei Gruppen unterteilt (Typ I-III, BEHAR & VANDENBROUCKE, 1987; DURAND, 1980; KILLOPS & KILLOPS, 1993 sowie Zitate darin; RULLKÖTTER & MICHAELIS, 1990).

Typ I ist relativ selten und kann unter verschiedenen biochemischen Bedingungen gebildet werden. Kennzeichnend für diesen Kerogentyp ist der hohe Gehalt an Aliphaten (insbesondere langkettige) sowie daraus folgend ein hoher Anteil an Wasserstoff ($H/C > 1,5$; Abb. 4). Sauerstoff ist nur in geringen Mengen meist als Esterbindung enthalten ($O/C < 0,1$). Die Pyrolyse unreifen Materials bei 550 - 600 °C

liefert mehr Bestandteile mit niedrigem Molekulargewicht als die beiden anderen Typen. Dies ist typisch für ein hohes Ölbildungspotential. Die Hauptprodukte der Pyrolyse sind geradkettige und verzweigte azyklische Alkane. Das Auftreten von Isoprenoiden, insbesondere aus der Phytolereinheit von Chlorophyll, ist ebenfalls kennzeichnend für diese Kerogenart. Typische Beispiele hierfür sind lakustrine Ablagerungen wie die eozänen Green River Shales (Colorado, Utah und Wyoming - USA), deren OM hauptsächlich durch bakterielle Aufarbeitung gekennzeichnet sind, sowie generell das OM aus Algenmatten.

Typ II-Kerogen ist am weitesten verbreitet und besitzt relativ hohe H/C- sowie niedrige O/C-Verhältnisse (vgl. Abb. 4). Polyaromatische Kerne, Carbonsäure- und Ketongruppen liegen im Vergleich zum Typ I häufiger aber weniger zahlreich im Vergleich zum Typ III vor. Esterbindungen sind sehr verbreitet. Aliphatische Strukturen spielen eine große Rolle, insbesondere in Form von Ketten mittlerer Länge (bis etwa C₂₅) sowie in Form von Ringsystemen (Naphtene). Schwefel ist sehr häufig in Ringstrukturen sowie als Sulfidbindung eingebaut. Für sehr hohe Schwefelgehalte (8-14 Gew. %) wurde deshalb eine erweiterte Klassifikation als Typ II-S eingeführt. Typ II-Kerogene werden in der Regel im marinen Milieu unter reduzierenden Verhältnissen gebildet. Sie stellen das OM der klassischen Erdölmuttergesteine dar. Die biologische Quelle stellt eine Mischung des OM aus autochtonem Phytoplankton, Zooplankton und Mikroben (hauptsächlich Bakterien) dar. Als weitere Quelle kommen allochtone lipidreiche Reste höherer Pflanzen (z.B. Sporen und Pollen) sowie Harze und Wachse in Frage. Unreife Typ II-Kerogene ergeben bei der Pyrolyse weniger Kohlenwasserstoffe als Typ I. Als Pyrolyseprodukt wird eine Mischung der für Typ I und III charakteristischen Substanzen erhalten.

Das **Typ III-Kerogen** ist durch niedrige H/C- (< 1,0) sowie hohe O/C-Verhältnisse (> 0,3) gekennzeichnet. Polyaromatische Kerne, Carbonsäure- und Ketongruppen treten sehr häufig auf. Trotz des hohen Sauerstoffgehaltes spielen Estergruppen keine Rolle. Hauptträger des Sauerstoffs sind Heterozyklen, Chinone, Ether sowie Methoxy-Gruppen. Aliphatische Gruppen sind nahezu nicht vorhanden. Lediglich sehr kurzkettige Gruppen (z.B. Methylgruppen) treten meist in Bindung an sauerstoffhaltige Gruppen auf. Einzelne langkettige Aliphaten (z.B. aus Pflanzenwachsen) können auftreten. Typ III-Kerogen wird hauptsächlich aus höheren Landpflanzen gebildet und enthält oft mikroskopisch erkennbare Pflanzenreste (vor allem Holz). Bei der Pyrolyse tritt kaum Öl, sondern nur Gas (hauptsächlich Methan) auf. Weitere Pyrolyseprodukte

sind Phenole (hauptsächlich Methoxy-Derivate aus Lignin) sowie einige n-Alkane aus den Blattwachsen höherer Landpflanzen mit Kettenlängen von etwa C23 bis C35. Gelegentlich wird ein aus schwarzen opaken Resten (im Wesentlichen Kohlenstoff) bestehendes **Typ IV-Kerogen** diskutiert. Hierbei handelt es sich um Reste höherer Pflanzen, die vor der Ablagerung oxidiert wurden. Da dieser Typ keine Kohlenwasserstoffe mehr bilden kann, wird er häufig nicht zu den echten Kerogenen gezählt.

Diese Klassifikation stellt nur eine grobe Vereinfachung der natürlichen Vielfalt an Ausgangsmaterial und Bildungsbedingungen dar. Für eine detaillierte Untergliederung ist die kombinierte Betrachtung typischer Pyrolyseprodukte und petrographischer Eigenschaften (Maceralanalyse) notwendig (LARTER & SENFTLE, 1985).

Aufgrund des unterschiedlichen Chemismus der Ausgangssubstrate lassen sich Kerogene im sogenannten **Van-Krevelen-Diagramm** (Abb. 4) anhand der atomaren H/C und O/C- Verhältnisse unterscheiden (DURAND & MONIN, 1980; VAN KREVELEN, 1961).

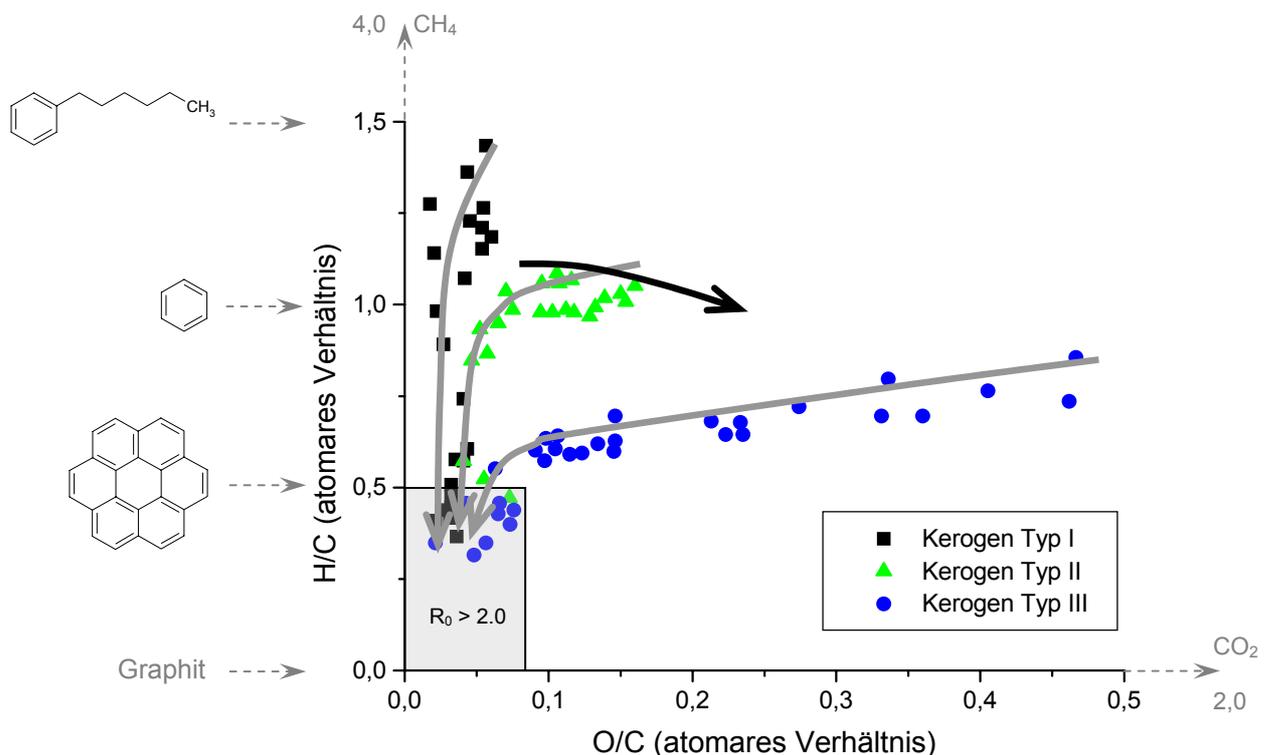


Abb. 4: Van-Krevelen-Diagramm (Werte nach DURAND, 1980); graue Pfeile - zunehmende Versenkung; schwarzer Pfeil - Verhalten eines Typ II-Kerogens bei Verwitterung; graue Box - Bereich hochinkohltem organischen Materials mit Vitrinitreflexion $R_0 > 2$.

Erweitert man dieses Diagramm bis zu $H/C = 4$ sowie $O/C = 2$ erhält man ein Dreiecksdiagramm mit den Eckpunkten $CH_4/CO_2/C$. Unter Vernachlässigung weiterer Heteroatome wie Schwefel und Stickstoff lassen sich die meisten organischen Verbindungen innerhalb dieses Dreiecks darstellen. Ein H/C -Verhältnis von 2 entspricht Cyclohexan. Weitere Beispiele sind n-Hexylbenzol (1,5), Benzol (1,0) und Coronen (0,5).

In einem Van-Krevelen-Diagramm werden auch die Unterschiede in den initialen H/C - und O/C - Verhältnissen der verschiedenen Kerogentypen deutlich. Der hohe Gehalt an Aliphaten im Typ I-Kerogen spiegelt sich im hohen H/C - Verhältnis ebenso wieder wie der höhere Sauerstoffgehalt in Typ III-Kerogenen im O/C - Verhältnis.

Durch Versenkung und thermische Belastung verändert sich der Chemismus der Kerogene infolge Öl- und Gasbildung. Dieser Prozeß entspricht im Van-Krevelen-Diagramm einer Verringerung der H/C - und O/C - Verhältnisse. Letztlich erfolgt eine Annäherung an den Koordinatenursprung (den C - Eckpunkt des o. g. Dreiecksdiagrammes). In der Natur ist dies die zunehmende Graphitisierung bei tiefer Versenkung.

Wie aus Abb. 4 deutlich wird, lassen sich bei hochinkohltem OM mit einer Vitrinitreflexion $> 2,0$ bei H/C - Werten kleiner 0,5 sowie O/C - Werten kleiner $\sim 0,08$ nahezu keine Aussagen zur Unterscheidung der Kerogen-Typen mehr treffen, da sich die verschiedenen Kerogenarten in ihrer atomaren Zusammensetzung zunehmend ähnlich werden. Bei weiter abnehmenden Wasserstoff- und Sauerstoffgehalten liefert die Elementaranalyse zu ungenaue Werte bzw. fallen Probenverunreinigungen zu stark ins Gewicht.

In Abhängigkeit vom Sedimentationsmilieu können erhebliche Mengen an **Schwefel** in das Kerogen eingebaut werden. Insbesondere sulfatreduzierende Bakterien produzieren Sulfid, das bevorzugt mit Eisen(II)-ionen reagiert. Hiervon zeugen die in marinen Sedimenten häufig auftretenden großen Mengen an Pyrit. Bei begrenzter Zufuhr an Eisen(II)-ionen bzw. weiteren geeigneten Metallionen stellen freier Schwefelwasserstoff (H_2S) sowie verschiedene Polysulfide (HS_4^- , HS_5^- , S_4^{2-} und S_5^{2-}) die häufigsten natürlich produzierten Schwefelspezies im wäßrigen Milieu dar (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Diese können im Verlauf der Diagenese mit dem OM reagieren. Aufgrund der Konkurrenzreaktion mit Eisen(II)-ionen ist die Bildung schwefelreicher Kerogene eher

in eisenarmen Sedimenten zu erwarten. Hierzu zählen vor allem nichtklastische Sedimente wie Evaporite und Carbonate. Es ist aber durchaus vorstellbar, dass in anderen Sedimenten, wenn auch in wesentlich geringerem Umfang, der Einbau von Schwefel in das OM nach einem ähnlichen Reaktionsmuster abläuft.

Im Wesentlichen erfolgt hierbei die Addition von Schwefelwasserstoff auf eine Doppelbindung (Abb. 5). Es wird angenommen, dass dieser Einbau im frühen Stadium der Diagenese an ungesättigten Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht erfolgt und diese erst später in das Kerogenmakromolekül eingebaut werden (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989).

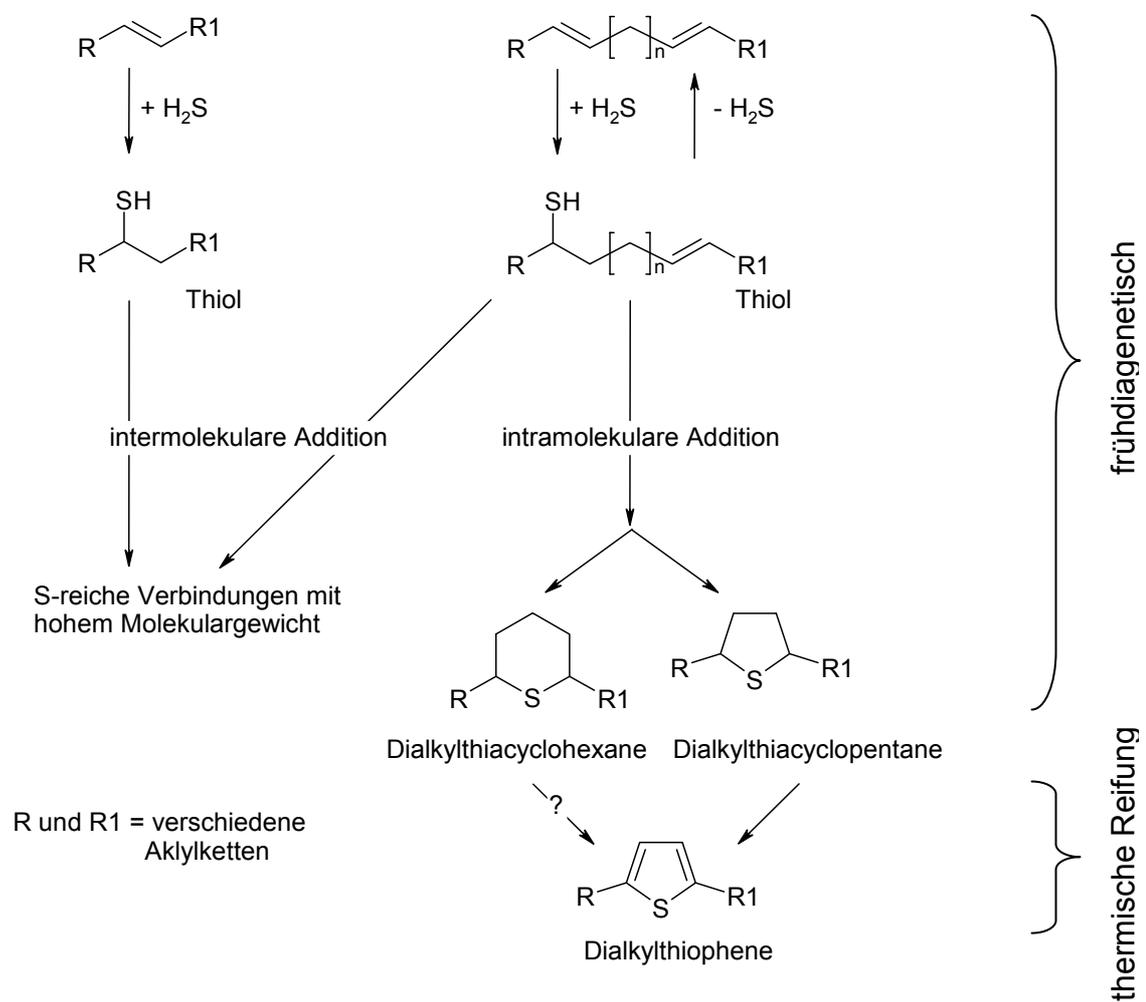


Abb. 5: Postulierter Mechanismus für den Schwefeleinbau in ungesättigte Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht (nach SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1989).

Die Addition von H_2S auf eine $\text{C}=\text{C}$ - Doppelbindung führt zunächst zur Bildung eines Thiols. Dieses kann durch intermolekulare Addition mit einer weiteren ungesättigten Verbindung reagieren, was letztlich zur Bildung höhermolekularer organischer Schwefelverbindungen führt. Sind im Ausgangsmolekül mehrere Doppelbindungen vorhanden, kann zum einen die Addition und anschließende Eliminierung eines Moleküls H_2S zur Verschiebung der Lage der Doppelbindungen führen (Isomerisierung). Zum anderen kann die Thiolgruppe direkt mit einer Doppelbindung im Molekül reagieren (intramolekulare Addition) und ein ringförmiges Produkt entstehen. Dabei hängt die Größe des Ringes von der relativen Lage der Doppelbindungen ab.

Die Ringstrukturen sind zunächst aliphatisch, werden aber mit steigender Reife des Sedimentes zunehmend aromatisiert. Insbesondere diese Aromatisierungsreaktionen an Heterozyklen stabilisieren die eingebauten Heteroatome (neben Schwefel auch Stickstoff) im Kerogen. In hochinkohlten Sedimenten sind aromatische Heterozyklen die organischen Hauptträger dieser Elemente.

1.3. Einfluß der Verwitterung auf das OM von Schwarzepeliten

Über geologische Zeiträume hinweg ist zunächst davon auszugehen, daß durch oxidative Verwitterung sedimentäres organisches Material vollständig zu CO₂ umgesetzt wird. In kürzeren Zeitabschnitten konnten CHANG & BERNER (1998; 1999) jedoch bei der wäßrigen Oxidation von Kohlen zeigen, daß neben gelöstem CO₂ auch signifikante Mengen an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) freigesetzt werden. Sowohl strukturelle (BARRICK et al., 1980; ROWLAND & MAXWELL, 1984) als auch isotopische Signaturen von altem OM (SACKETT et al., 1974) lassen sich in rezenten Sedimenten nachweisen. Die teilweise unvollständige Mineralisierung des OM zu CO₂ im Verlauf der Verwitterung sowie der erneute Einbau von altem OM in reduzierte Sedimente werden ebenfalls durch scheinbar ungewöhnlich hohe ¹⁴C-Alter verschiedener OM-Fractionen rezenter Ablagerungen belegt (EGLINTON et al., 1997; EGLINTON et al., 1998). Über die Menge und über die Transportmechanismen dieser verwitterungsresistenten Fraktion des OM existieren bislang nur marginale Vorstellungen.

Global betrachtet wirken vor allem zwei Prozesse steuernd auf die Verwitterungsraten des OM. Dies sind zum einen tektonische Hebungsprozesse, die Sedimentgesteine aus reduzierten Bereichen an die oxidierende Oberfläche transportieren, und zum anderen die Erosion. Tritt verstärkte Erosion auf, kann auch nicht vollständig verwittertes OM wieder unter reduzierende Bedingungen gelangen und somit der Reaktion zum CO₂ entzogen werden. Durch Bergbau kommen weitere anthropogene Faktoren hinzu. Hierzu zählen vor allem die Förderung und Aufhaldung reduzierter Sedimentgesteine an die oxidierende Oberfläche sowie die Zerkleinerung der Gesteine und somit die Schaffung einer größeren reaktiven Oberfläche.

Bei der Verwitterung von Schwarzepeliten tritt sowohl auf Bergehalden als auch an natürlichen Aufschlüssen vordergründig die Sulfidverwitterung mit einhergehender Versauerung in Erscheinung (ALPERS & BLOWES, 1994; LITKE et al., 1991). Dies führt zu einer steigenden Permeabilität der Gesteine und somit zu weiterem Zutritt von sauerstoffhaltigen Oberflächenwässern. Der Einfluß dieser oxidierenden Bedingungen auf organisches Material hängt von einer Vielzahl physikalischer, chemischer und biologischer Faktoren ab. Diese umfassen die mineralogische Zusammensetzung, Porosität und Permeabilität des Gesteins, Art des OM und dessen thermische Vorgeschichte, das Klima im Aufschlußgebiet, biologische Aktivität in und auf dem

Gestein, die tektonischen Gegebenheiten des Gebietes sowie die Höhenlage des Aufschlusses (CLAYTON & SWETLAND, 1978).

Bislang erfolgten im Wesentlichen Arbeiten an thermisch unreifen Schwarzpeliten. Dies liegt zum einen an der Annahme, daß das OM dieser Gesteine eine höhere Reaktivität gegenüber oxidierenden Fluiden aufweist als hochinkohlte Gesteine, deren graphitartiges OM als reaktionsträge gilt. Zum anderen stehen für die Analyse unreifer Gesteine, insbesondere für die dort noch vorhandene Bitumenfraktion, ungleich mehr Analysetechniken zur Verfügung. Insbesondere die Vielzahl von chromatographischen Methoden erlaubt die Auftrennung der löslichen Fraktion auf molekularer Ebene.

Untersuchungen am Mancos Shale (Oberkreide, Utah, USA) ergeben als Folge der Verwitterung eine Abnahme des Gesamtgehaltes an OM, eine Abnahme des extrahierbaren OM (Bitumen) sowie einen Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Gesamt-OM (LEYTHAEUSER, 1973). Ähnliche Trends zeigen Verwitterungsprofile der Phosphoria Formation (Perm) in Utah sowie der Pierre Shales (Oberkreide) in Colorado für Gesamtgehalte an OM, Bitumen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (CLAYTON & SWETLAND, 1978). In der Bitumenfraktion letztgenannter Gesteine läßt sich ein spezifischer Einfluß auf bestimmte Substanzgruppen ermitteln. Es erfolgt eine bevorzugte Abnahme der aromatischen Verbindungen im Vergleich zur gesättigten Fraktion, sowie eine Abnahme der n-Alkane im Vergleich zu verzweigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz zu dem genannten Trend der Abnahme des Bitumenanteils zeigte LEWAN (1980) einen Anstieg der auf den Gesamt-OM normalisierten Bitumengehalte mit steigender Verwitterung an verschiedenen Schwarzpeliten. Dies spricht für eine Abspaltung kleiner Fragmente vom Kerogen. Diese verwitterungsbedingte Neubildung von Bitumen wird ebenfalls von LITKE et al. (1991) am norddeutschen Posidonienschiefer (Lias) diskutiert.

In diesem Zusammenhang wurden Verwitterungsraten (OM-Verlust) von $\sim 0,5$ g C pro Kubikmeter und Jahr bestimmt. Die ebenfalls ermittelte, um Faktor vier höhere, Verwitterungsrate für Pyrit belegt eine schnellere bzw. vorgeschaltete Sulfidoxidation. Veränderungen der organischen Substanz treten demzufolge teilweise unabhängig vom Verwitterungsprozeß der anorganischen Mineralphasen auf und lassen sich daher nicht immer vom makroskopischen Verwitterungszustand der Gesteine ableiten (CLAYTON & KING, 1987). Verwitterungsprofile auf unterschiedlichen Schwarzschiefern (PETSCH et al., 2000) zeigen vollständige Pyritverwitterung an den am stärksten verwitterten Teilen, wogegen die OM-Gehalte an keinem Profil 0 % erreichen. Demzufolge kann erst bei

nachlassendem Sauerstoffverbrauch für die Pyritoxidation das OM intensiv abgebaut werden. Aus diesem Befund läßt sich ableiten, daß Gesteine mit intakten Pyriten auch weitgehend unverändertes OM enthalten. Dieser Parameter kann zu ersten Aussagen zum Zustand des OM bei mikroskopisch-petrographischer Analyse genutzt werden.

Festphasen-¹³C-NMR-Untersuchungen ergeben unterschiedliche Reaktions-Mechanismen für den oxidativen Abbau aromatischer und aliphatischer Bestandteile des Kerogens (PETSCH et al., 2001b). Hochgradig aliphatische Bestandteile werden ohne Anreicherung von Oxidationsprodukten abgespalten. Im Gegensatz dazu erfolgt bei stärker aromatischen Einheiten eine Anreicherung von Oxidationsprodukten sowie die selektive Abspaltung von Aliphaten.

Schwefel- und stickstoffhaltige Bestandteile des Kerogens zeigen kein spezifisches Verhalten im Verlauf der Verwitterung. Demzufolge sind $S_{org.}/C_{org.}$ - sowie $N_{org.}/C_{org.}$ -Verhältnisse entlang von Verwitterungsprofilen nahezu konstant. Veränderungen beider Verhältnisse in den am stärksten oxidierten Bereichen werden als Folge der Vermischung mit rezemtem Boden-OM diskutiert (PETSCH et al., 2000).

Für die Verwitterungsraten spielt der Typ des OM sowie die relative Häufigkeit der chemisch unterschiedlichen OM-Bestandteile nur eine untergeordnete Rolle (PETSCH et al., 2000). Weit stärker treten Erosionsraten sowie die Dauer des Kontaktes mit Sauerstoff kontrollierend in Erscheinung. Im relativ unverwitterten Gestein wird die Oxidation durch die Permeabilität sowie den Pyritgehalt (Sauerstoffverbrauch) und somit den Zugang zu Sauerstoff limitiert. Relativ geringe aber konstante OM-Gehalte in stark verwitterten Profilbereichen zeigen eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktivität des OM, da in diesen Bereichen Sauerstoff in ausreichender Menge vorhanden ist.

Eine mikrobielle Beteiligung an den Abbauprozessen des OM ist nicht auszuschließen, da Mikroorganismen (MO) aus Böden auf Verwitterungsprofilen in das poröse Gestein gelangen können. Das OM der Gesteine unterscheidet sich zwar grundsätzlich von dem in Böden, trotzdem sprechen mehrere Gründe für eine Nutzung als Kohlenstoffquelle durch MO: (1) das Gestein enthält erhebliche Mengen an Kohlenstoff; (2) ein Verwitterungsprofil ist keine sterile Umgebung und (3) das Verwitterungsprofil stellt eine chemische Grenzfläche zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen dar (PETSCH et al., 2003). Gegen eine mikrobielle Nutzung des OM sprechen die Reaktionsträgheit des OM gegenüber den meisten biochemischen Reaktionen sowie die begrenzte Zufuhr von Nährstoffen und Sauerstoff aufgrund geringer Porosität in tieferen

Schichten. Aus einem Schwarzschiefer-Verwitterungsprofil isolierte Phospholipid-Fettsäuren belegen eine komplexe mikrobielle Gemeinschaft, die in variierender Zusammensetzung in unterschiedlichen Tiefen vorkommt. ^{13}C - und ^{14}C -Untersuchungen an Phospholipid-Fettsäuren aus gezüchteten Kulturen dieser MO beweisen die Aufnahme von Boden- und Schiefer-OM durch aerobe und anaerobe MO (PETSCH et al., 2003) bis hin zur ausschließlichen Nutzung des Schiefer-OM als einzige Kohlenstoffquelle (PETSCH et al., 2001a).

1.4. Motivation und Zielstellung

Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden Untersuchungen zur Verwitterung von hochinkohlten, kohlenstoffreichen Alaun- und Kieselschiefern des Bergaer und Schwarzburger Sattels aus dem Paläozoikum Thüringens. Die im Wesentlichen dem Silur entsprechende Graptolithenschieferserie gliedert sich in den hangenden Teil der ordovizischen Lederschiefer, die Unteren Graptolithenschiefer, die Ockerkalkfolge sowie in die zum Devon zählenden Oberen Graptolithenschiefer. Für die zur Graptolithenschieferformation liegenden Griffelschiefer wurde im Schwarzburger Sattel eine Vitritreflexion von 2,2 % bestimmt (HEUSE et al., 1994). Diese liegen somit bereits im Bereich der Metagenese (ALPERN, 1980) und zeigen kein Ölbildungspotential mehr.

Die Graptolithenschieferformation stellt in verschiedener Hinsicht ein lohnendes Untersuchungsobjekt dar. Zum einen treten an mehreren Aufschlüssen des Bergaer und Schwarzburger Sattels Bleichungserscheinungen infolge tiefgründiger mesozoisch-tertiärer und quartärer Verwitterung auf (FISCHER, 2002). Dieser Prozeß läßt sich auch innerhalb einzelner Handstücke durch eine Farbveränderung von schwarzem, weniger stark verwittertem Material im Kern zu weißem, stark verwittertem Material an den Oberflächen verfolgen. Die kleinskalige (mm/cm - Bereich) Analyse dieser Verwitterungsgradienten, insbesondere im Hinblick auf das organische Material, stellt einen wesentlichen Aspekt dieser Arbeit dar. Durch Vergleich von unterschiedlichen Verwitterungszuständen innerhalb einzelner Handstücke können weitgehend primäre Unterschiede infolge Beprobung verschiedener Fazies ausgeschlossen werden.

Zum anderen erfolgte im Geraer Vorsprung, der nordöstlichen Fortsetzung des Bergaer Sattels, umfangreicher Uranbergbau im sogenannten Ronneburger Revier durch die SDAG Wismut. Bei Einstellung des Bergbaus 1990 blieben 17 Halden mit einem Volumen von 184,4 Mill. m³ und der Tagebau Lichtenberg mit einem offenen Volumen

von 84 Mill. m³ sowie 76 Mill. m³ verkippten Haldenmaterials (Innenkippe) zurück (WEISE et al., 1996). Die Rekultivierungsmaßnahmen im Ronneburger Revier dauern bis heute an. Pyritoxidation und Abbau des OM bis hin zu Haldenbränden lassen sich an diesem anthropogen geschaffenen Standort eindrucksvoll beobachten.

Die Untersuchungen wurden auf isoliertes OM (Anthraxolith) ausgedehnt, da bislang keine vergleichbaren Arbeiten zur Verwitterung von hochinkohltem OM in Schwarzpeliten bekannt sind und es sich bei den beprobten Gesteinen um komplexe Gemenge aus OM und anorganischen Mineralen, insbesondere Schichtsilikaten, handelt.

Für die vorliegende Arbeit ergeben sich daraus folgende Fragen:

Können aus der thermischen Freisetzung (DEGAS) kleiner Moleküle wie CO₂, CH₄ und CO Parameter abgeleitet werden, die es erlauben, Verwitterungsprozesse am organischen Material niedriggradig metamorpher Schwarzpelite hinreichend zu beschreiben?

Unterscheidet sich das Verwitterungsverhalten hochinkohlter Schwarzpelite von den Prozessen, die für thermisch unreifes OM beschrieben wurden?

Erfolgen innerhalb weniger Jahrzehnte Abbauprozesse an den organischen Bestandteilen aufgehaldeter Gesteine?

Wie wirken sich Haldenbrände auf das OM aus?

Existieren Zusammenhänge zwischen der Mineralverwitterung und der Verwitterung des OM?

2. Methoden und Material

2.1. Thermische Analysenverfahren in der organischen Geochemie

Thermische Analyse (TA) ist ein Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Probe als Funktion der Temperatur und der Zeit gemessen werden. Dabei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen und ist einer definierten Atmosphäre ausgesetzt. In der Regel besteht das Temperaturprogramm aus einem linearen Anstieg mit der Zeit. Wird die Temperatur mit der Zeit konstant gehalten, spricht man von isothermer TA. Grundlegende Bedeutung kommt der Thermogravimetrischen Analyse (TG) zu. Hierbei wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur erfaßt. Das Ergebnis ist eine quantitative Aussage. Qualitative Informationen zur Art der ablaufenden Prozesse sind nur unter Einschränkung aus dem Temperaturbereich, Kurvenverlauf sowie der ersten Ableitung nach der Zeit (DTG) zugänglich. Häufig wird die TG simultan mit der Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Hierbei erfolgt die Messung der Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer „inerten“ Referenzsubstanz. Die simultane TG/DTA erlaubt somit neben der qualitativen Bestimmung des Masseverlustes bzw. -gewinnes der Probe eine Aussage, ob die ablaufenden Prozesse exotherm oder endotherm sind. Zusätzlich können durch die DTA Prozesse detektiert werden, die ohne Masseverlust, z. B. Phasenumwandlungen, ablaufen (HEIDE, 1982).

Qualitative Aussagen zu freiwerdenden Gasen können durch Kopplung mit weiteren analytischen Verfahren gewonnen werden. Große Bedeutung besitzen hierbei die Massenspektrometrie (TG-MS) und die IR-Spektroskopie (TG-FT-IR) sowie die Auftrennung freigewordener Gase durch Gaschromatographie (GC). Im weiteren Sinne können alle Verfahren die bei definierten Temperaturen bzw. mit definierten Temperaturbereichen arbeiten zur thermischen Analyse gezählt werden. In der organischen Geochemie sind insbesondere direkte MS mit Ausheizen der Probe in der Ionenquelle, Thermodesorption angekoppelt an GC/MS, Pyrolyse-GC/MS und RockEval von Interesse.

Die oben beschriebene Klassifikation des OM nach dessen Löslichkeit in **Bitumen** und **Kerogen** läßt sich in Sedimentgesteinen auch weitgehend durch eine thermische Trennung nachvollziehen (Abb. 6). Breite Anwendung findet dieses Verfahren vor allem in der Ölindustrie mit der sogenannten RockEval-Pyrolyse (ESPITALIÉ et al., 1977). In Anlehnung an die dort beschriebenen Temperaturparameter lassen sich

weitere Techniken zur Analyse des OM von Sedimentgesteinen anwenden. Dies betrifft vor allem die traditionelle TG/DTA-Thermoanalyse (CEBULAK et al., 1999; CEBULAK et al., 1997; CEBULAK & LANGIER-KUZNIAROVA, 1997; CEBULAK et al., 2002), die daran gekoppelte massenspektrometrische Gasdetektion (ARENILLAS et al., 1999; MATUSCHEK & KETTRUP, 1999; SCHMIDT & HEIDE, 2001a) sowie gaschromatographische Methoden mit vorgeschalteten thermischen Extraktions- bzw. Pyrolyseeinheiten (py-GC/MS, GLEIXNER et al., 2002; sowie TD-GC/MS, THUROW et al., 1998). Unter Einschränkungen ist dies auch für nichtinkohltes Material aus Böden bzw. rezenten Sedimenten möglich.

Da sich die eigenen Arbeiten im Wesentlichen an den Temperaturparametern der RockEval-Methode orientieren, soll im folgenden zunächst näher auf dieses Standardverfahren eingegangen werden.

Die RockEval-Pyrolyse wurde ursprünglich für die Charakterisierung von Erdöl- und Ergasmuttergesteinen entwickelt (LAFARGUE et al., 1998). Hierbei wird das OM in Gesteinsproben von ca. 100 mg thermisch in 3 Fraktionen getrennt (Abb. 6, Gas und Öl werden als eine Fraktion betrachtet). Die Probe wird in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff oder Helium) zunächst mit 10 bis 15 K/min bis 300 °C erhitzt. Die Analyse der freigewordenen Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor. Es wird davon ausgegangen, daß in diesem Temperaturbereich nur freie (bereits gebildete) sowie adsorbierte Verbindungen freigesetzt werden. Die entsprechende Menge wird als Parameter S_1 in mg/g Probe angegeben.

Ein weiteres progressives Erhitzen bis zu 850 °C liefert Kohlenwasserstoffe durch Cracken des Kerogenmoleküls. Der hierbei gewonnene Parameter S_2 stellt das noch im Gestein vorhandene Öl- bzw. Gasbildungspotential dar. Die Temperatur der maximalen Freisetzung von Kohlenwasserstoffen (T_{max}) des S_2 -Peaks wird als Maß für die thermische Reife des Gesteins verwendet. Bei der Pyrolyse freiwerdende oxidierte Spezies (CO und CO₂) werden separat mit einem IR-Detektor bestimmt und ergeben in der Summe den Parameter S_3 in mg CO₂/g Probe. Die residuale nichtpyrolysierbare Fraktion wird bei Temperaturen bis zu 850 °C oxidiert und ergibt S_4 , ebenfalls in mg CO₂/g Probe.

Aus den so erhaltenen Größen S_1 - S_4 lassen sich weitere Parameter ableiten. Die Summe aus S_1 und S_2 stellt ein Maß für das genetische Potential der Bildung von Kohlenwasserstoffen dar. Bei Werten kleiner 2 kg/t liegt kein Öl- aber evtl. etwas Gasbildungspotential vor. Gehalte von 2 bis 5 kg/t zeigen moderates, Werte darüber ein

gutes Ölbildungspotential an. Das Verhältnis aus S_1 und der Summe aus S_1 und S_2 wird als production index (PI) bezeichnet.

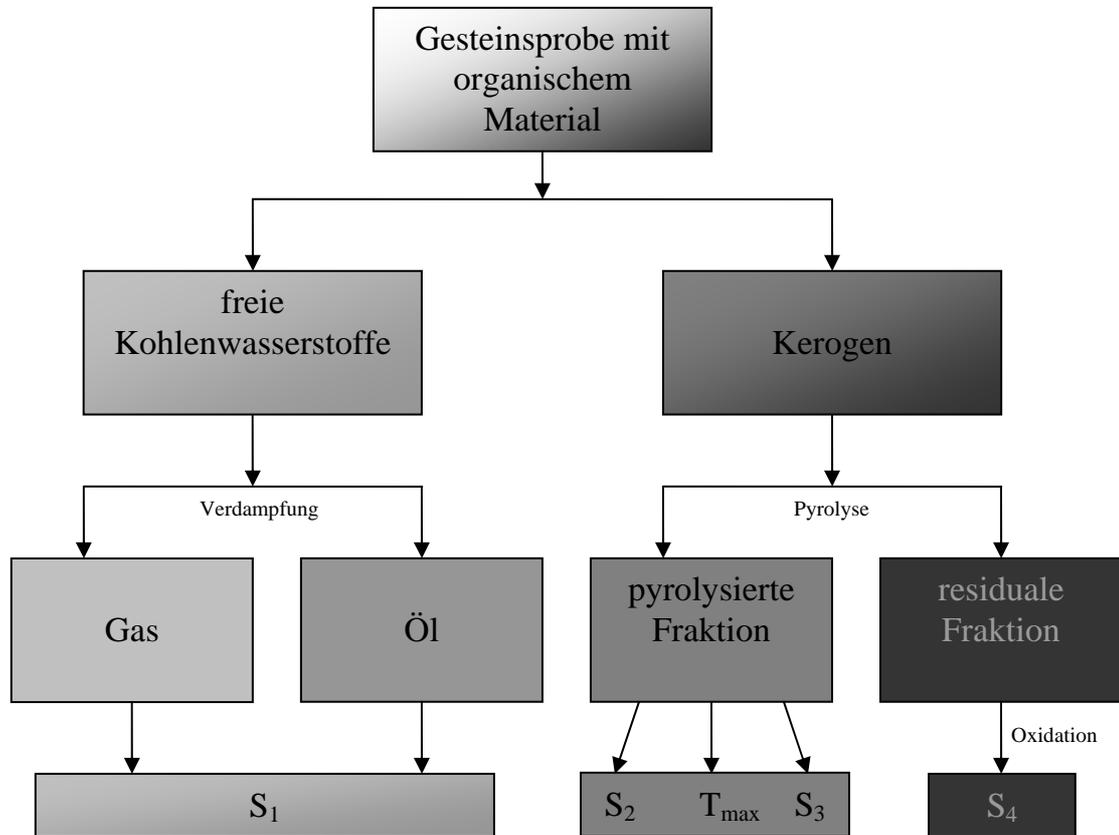


Abb. 6: Schema der thermischen Fraktionierung von organischem Material in Gesteinen. Die Parameter S_1 - S_4 sind an die RockEval-Pyrolyse (LAFARGUE et al., 1998) angelehnt.

Setzt man S_2 mit dem Gesamtgehalt an organischen Kohlenstoff (total organic carbon, TOC) ins Verhältnis, erhält man den sogenannten hydrogen index (HI) und analog aus S_3 den oxygen index (OI). Diese beiden Parameter erlauben die Konstruktion eines abgewandelten Van-Krevelen-Diagrammes und ersetzen hierbei die atomaren H/C- sowie O/C-Verhältnisse.

Vergleichbare Daten lassen sich auch mit klassischer TG/DTG - Analyse ermitteln (GJUROVA et al., 1999; MARSHALL et al., 2002). Eine Bestimmung der T_{max} -Werte aus den DTG - Kurven ist jedoch nur bei Kerogenisolaten sinnvoll, da sich Reaktionen der Mineralphasen im Gestein, wie die Entwässerung von Schichtsilikaten und die

Carbonatzersetzung, mit der Pyrolyse des OM überlagern können. Präzisere Daten ergeben sich aus den Ionenspuren organischer Fragmente bei TG/MS-Messungen.

Die Rock - Eval -Methode eignet sich nur eingeschränkt zur Analyse von hochinkohltem Material. Für Kerogene vom Typ I und Typ II können z.B. ab einer Vitrinitreflexion von $\sim 1,4$ % keine $T_{\max.}$ - Werte mehr ermittelt werden (BURRUS, 1986).

2.2. DEGAS

TG-MS-Methoden haben gegenüber RockEval den Vorteil, daß neben freiwerdenden Kohlenwasserstoffen auch anorganische Spezies detektiert werden können. Hieraus ergeben sich wertvolle Informationen über die Zusammensetzung der mineralischen Matrix, sowie über Wechselwirkungen zwischen Mineralphasen und dem OM im Verlauf der Pyrolyse. Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Detektion verschiedener organischer Fragmente, die bestimmte Substanzklassen bzw. Einzelsubstanzen repräsentieren können.

Bei der klassischen TG-MS-Kopplung erfolgt das Aufheizen der Probe in einer TG-Apparatur unter Normaldruck in einer inerten (z. B. Ar, N₂) oder oxidierenden (Luft, O₂) Atmosphäre. Die Kopplung an das Massenspektrometer wird über eine Kapillare oder ein Skimmer-System realisiert. Hierbei tritt eine Reihe unerwünschter Nebeneffekte auf, die je nach Anlagentyp lediglich unterdrückt, aber nicht vollständig vermieden werden können.

Zunächst bedeutet die Druckreduktion vom Normaldruck im Ofenraum zum Hochvakuum im Massenspektrometer einen erheblichen Verlust der Menge an Analyten. Dies wirkt sich natürlich auf die Nachweisgrenze aus. Ein weiterer Nachteil der klassischen Kopplungsmethoden sind Gleichgewichtsreaktionen der austretenden Gase untereinander. So ist nicht immer nachzuvollziehen, ob das im MS gemessene Gas tatsächlich aus der Probe freigeworden ist, oder ob es das Produkt einer Gasphasenreaktion ist. Ein weiterer Nachteil, insbesondere bei Kapillarkopplungen, sind Kondensationsvorgänge, da die Kapillare technisch bedingt nicht die Höchsttemperaturen des Ofenraumes erreichen kann.

Die hier verwendete DEGAS-Methode (Directly coupled Evolved Gas Analyzing System, Abb. 7) verhindert durch die „harte“ direkte Kopplung weitgehend die genannten Nachteile. Die Anlage besteht aus einer NETZSCH STA 429 Thermowaage und einem Balzer Quadrupol-Massenspektrometer. Da die Thermowaage ebenso im Hochvakuum bei 10⁻⁴ bis 10⁻³ Pa betrieben wird, kann auf ein druckreduzierendes Kopplungssystem verzichtet werden (HEIDE et al., 2000). Druckschwankungen ergeben sich durch freiwerdende Gase und werden separat über eine Totaldruckmeßzelle erfaßt. Das Hochvakuum im Ofenraum und im Massenspektrometer wird durch den Einsatz von Turbomolekularpumpen gewährleistet. Hierdurch wird auch die Rückdiffusion von organischen Gasen aus Öldiffusionspumpen verhindert. Die Messungen erfolgen in

einem Korundtiegel mit einer Heizrate von 10 K/min von Raumtemperatur bis zu der für organische Proben ungewöhnlich hohen Endtemperatur von 1450 °C.

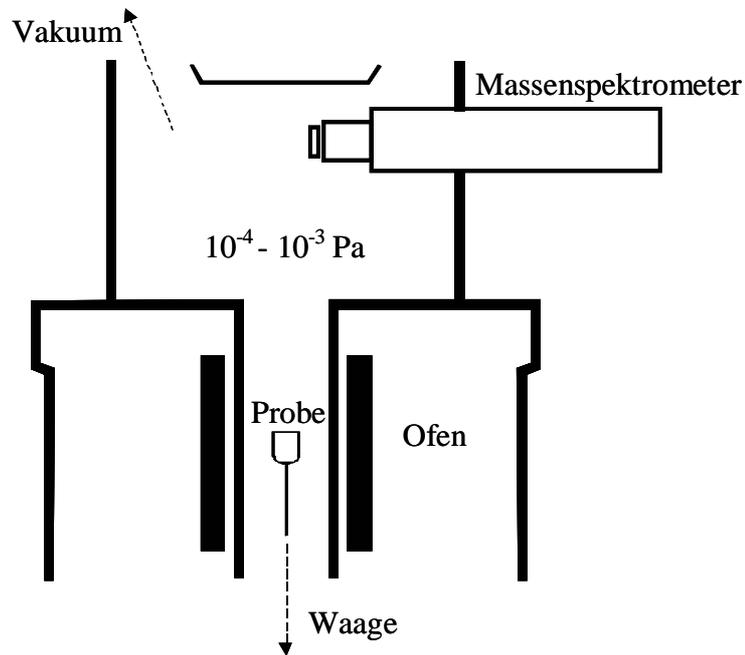


Abb. 7: Schematischer Aufbau der DEGAS –Anlage (STA 249).

Die Proben (5-20 mg) werden nach dem Einlegen über Nacht evakuiert. Dies ist notwendig, um unabhängig von der Luftfeuchtigkeit konstante und somit vergleichbare Startbedingungen zu erreichen. Reproduzierbare quantitative und halbquantitative Analysen sind nur unter diesen Gegebenheiten möglich.

Freiwerdende Gase gelangen direkt in die Ionenquelle und werden durch Elektronenstoßionisation mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV ionisiert. Der Abstand von der Probe zur Ionenquelle beträgt etwa 15 cm.

Die Detektion erfolgt mit einem Sekundärelektronenvervielfacher. Ausgewählte Fragmentationen werden im „multiple ion detection“-Modus (MID) als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die Aufzeichnung des Waagensignales erfolgt separat. Bei vorhandenen Massenüberlagerungen werden gegebenenfalls weitere spezifische Massenzahlen hinzugezogen (Tab. 2)

Tab. 2: Verwendete Massenzahlen mit entsprechenden Fragmentionen und möglichen geogenen Quellen

Massenzahl m/z	Fragmentionen	geogene Quelle
1	H ⁺	Schichtsilikate, Hydroxide, OM
2	H ₂ ⁺ , D ⁺	Schichtsilikate, Hydroxide, OM
4	He ⁺	Diffus
12	C ⁺	Carbonate, OM
13	CH ⁺ , ¹³ C ⁺	OM, Carbonate
14	N ⁺ , CO ⁺⁺ , CH ₂ ⁺	OM, Carbonate, Gaseinschlüsse
15	CH ₃ ⁺ , NH ⁺ , ¹⁵ N ⁺	OM
16	O ⁺ , CH ₄ ⁺ , NH ₂ ⁺	Schichtsilikate, Hydroxide, OM, Oxide
17	OH ⁺ , NH ₃ ⁺	Schichtsilikate, Hydroxide, OM, Hydrate
18	H ₂ O ⁺	Schichtsilikate, Hydroxide, OM, Hydrate
19	F ⁺ , H ₃ O ⁺ , HDO ⁺	Fluoride, Schichtsilikate, Hydroxide, OM
20	HF ⁺	Fluoride
28	N ₂ ⁺ , C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	Carbonate, OM
32	O ₂ ⁺ , ³² S ⁺	Hydroxide, Oxide, Sulfide
34	H ₂ ³² S ⁺ , ³⁴ S ⁺ , ¹⁸ O ¹⁶ O ⁺	Sulfide, OM, Hydroxide, Oxide
35	³⁵ Cl ⁺	Chloride, diffus
36	H ³⁵ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ⁺	Chloride, diffus
37	³⁷ Cl ⁺ , C ₃ H ⁺	Chloride, OM
40	Ar ⁺ , C ₃ H ₄ ⁺	OM, diffus
44	CO ₂ ⁺ , C ₃ H ₈ ⁺ , N ₂ O ⁺	Carbonate, OM
48	SO ⁺	Sulfate, Sulfide
60	COS ⁺	OM, Sulfide?
64	SO ₂ ⁺	Sulfate
78	C ₆ H ₆ ⁺	OM (Aromaten)
91	C ₇ H ₇ ⁺	OM (Aromaten)
142	C ₁₁ H ₁₀ ⁺	OM (Monomethylnaphtalene, unspez.)
191	unspez.	OM (Hopane, Monomethylphenanthrene, unspez.)

Da TG/DTG-Messungen von komplexen Gesteinsproben eine Vielzahl überlagerter Stufen zeigen, deren Interpretation größtenteils nicht mehr getrennt möglich ist, wird bei den meisten Gesteinsproben auf eine zusätzliche Ermittlung bzw. Diskussion dieser Daten verzichtet. Aus diesem Grund erfolgt der Großteil der Messungen mit einem abgewandelten DEGAS-System (Abb. 8). Hierbei handelt es sich um einen Turbomolekular-Pumpstand mit vergleichbaren Meßbedingungen zum oben beschriebenen System. Diese Anlage besteht aus einem Probenträger, verzichtet also auf eine Thermowaage, einem Mettler-Hochtemperaturofen sowie einem Balzer Quadrupol-Massenspektrometer.

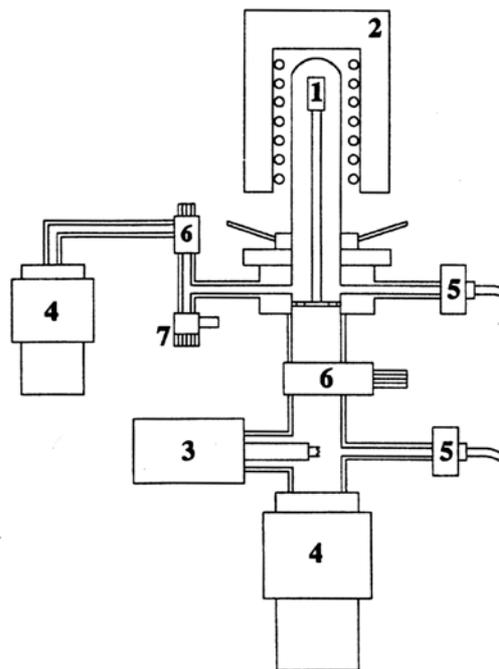


Abb. 8: Turbomolekular-Pumpstand (schematischer Aufbau): 1 - Probentiegel, 2 - Hochtemperaturofen, 3 - Quadrupol-Massenspektrometer, 4 - Turbomolekularpumpen, 5 - Totaldruckmeßzellen, 6 und 7 - mechanische Ventile (nach STELZNER & HEIDE, 1996).

Ein wesentlicher Unterschied vom Turbomolekular-Pumpstand zur oben beschriebenen DEGAS-Methode besteht in der Möglichkeit, während des Probenwechsels das MS mit einem Ventil abzutrennen. Somit wird die Belüftung des Massenspektrometers verhindert (HEIDE & SCHMIDT, 2003). Hieraus ergibt sich allerdings ein etwas größerer Abstand zwischen Probe und Ionenquelle. Der Vorteil dieser Anordnung liegt in einem deutlich niedrigeren Untergrundsignal für die atmosphärischen Gase (insbesondere N_2 und H_2O). Die Meßbedingungen sind vergleichbar mit dem NETZSCH-System, die Messungen sind im folgenden jeweils mit STA bzw. Turbo gekennzeichnet.

Die höheren Massenzahlen (m/z 78, 91, 142 und 191) repräsentieren bereits in früheren Untersuchungen gefundene organische Fragmente (SCHMIDT, 1997). Sie dienen weniger dem Nachweis einzelner Stoffklassen, geben aber gegebenenfalls Hinweise auf höhermolekulare organische Bestandteile. Die Massenzahl 91 wird durch das Tropylium-Ion ($C_7H_7^+$) verursacht. Dieses Ion ist ein hervorragender Marker für (Alkyl-) aromatische Verbindungen (Abb. 9).

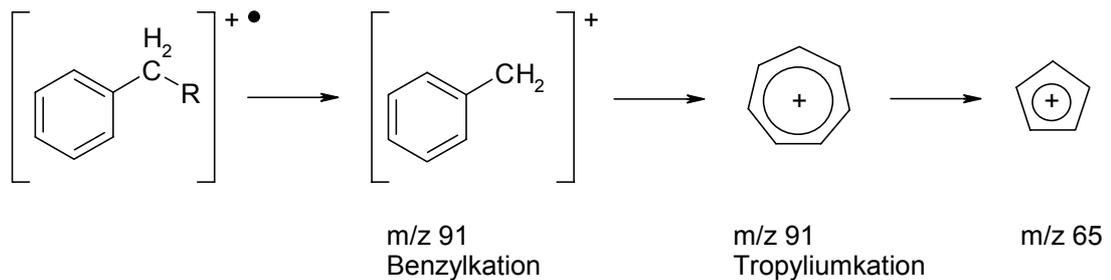


Abb. 9: Fragmentierung von Alkylbenzolen.

Aus Alkylbenzolen bilden sich durch Spaltung der benzylich aktivierten Bindung Benzylkationen. Diese stehen mit dem isomeren Tropylium-Kation im Gleichgewicht (SCHWEDT, 1995). Das Tropylium-Kation ist sehr stabil und liefert die für einfache Benzylspaltungen charakteristischen Signale mit hoher Intensität (m/z 91). Weitere Abspaltung führt zum Pentacyclodienyl-Kation (m/z 65).

Die in Abb. 6 beschriebene thermische Abgrenzung von Bitumen und pyrolysierbarem Kerogen bei 300 °C läßt sich auch unter Hochvakuumbedingungen nachvollziehen (Abb. 10, Fragment CH_3^+ , m/z 15). Da bei den hochinkohlten Proben als Pyrolyseprodukt im Wesentlichen Methan zu erwarten ist, und die Massenzahl 15 kaum durch Überlagerungen gestört ist, kann das Methylfragment (m/z 15) als verlässlicher Marker für den Hauptteil des pyrolysierbaren OM verwendet werden (SCHMIDT & HEIDE, 2000).

Im Bereich der Bitumenfreisetzung (RT - 300 °C) wird das Signal mit großer Wahrscheinlichkeit nicht durch Methan, sondern durch Methylgruppen (CH_3^-) verursacht. In Abb. 10 wird auch ersichtlich, daß die Trennung in Bitumen und pyrolysierbares Kerogen bei 300 °C trotz Vakuum nur näherungsweise gewährleistet wird. Tatsächlich existiert ein Temperaturbereich, in dem sich die beginnende Kerogenpyrolyse mit dem Siedebereich hochsiedender Verbindungen überschneidet.

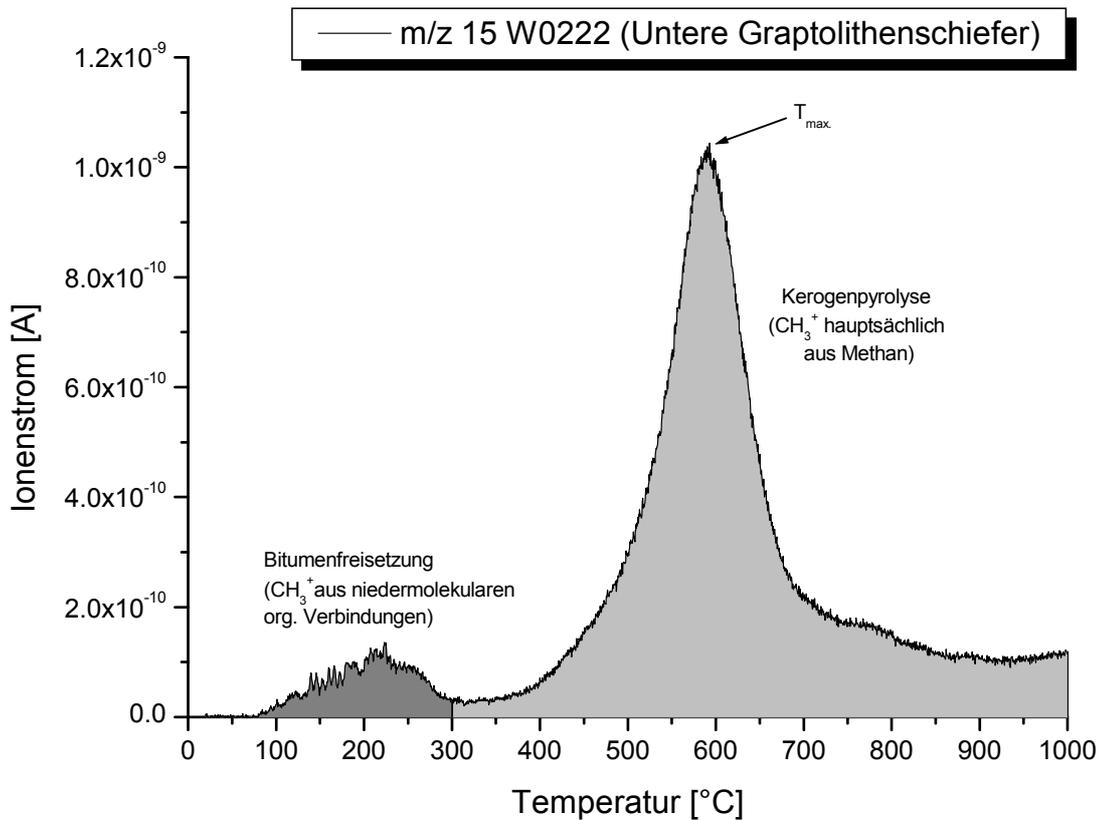


Abb. 10: Thermische Trennung in freies Bitumen (dunkelgrau) und pyrolysierbares Kerogen (hellgrau) am Beispiel des Fragmentes CH_3^+ (m/z 15), Alaunschiefer, Referenzprobe W0184.

Analog zur RockEval-Technik kann die Temperatur der maximalen Freisetzung des CH_3^+ -Fragmentes im Pyrolysebereich ($T_{\text{max.}}$) als Maß für die thermische Reife des Gesteins angewendet werden.

Naturgemäß ist gerade bei hochinkohlten Gesteinen nur ein geringer Prozentsatz des OM überhaupt pyrolysierbar. Der größte Teil verbleibt als nichtpyrolysierbarer Rest und kann nur oxidativ weiter abgebaut werden. Dies geschieht im DEGAS-System im bereits erwähnten Hochtemperaturbereich (1000 - 1450 °C) im Wesentlichen durch Reaktion mit Restwasser. Hierbei treten, auch in Abhängigkeit von der Probenart, verschiedene Reaktionen auf. Als Hauptprodukt kann Kohlenmonoxid (CO) nachgewiesen werden (SCHMIDT & HEIDE, 2001b).

Bei den untersuchten Schieferproben reicht der Restwassergehalt in der Regel aus, um den nichtpyrolysierbaren Kohlenstoff zu oxidieren. Bei reinen Graphit-, bzw. OM-Proben ist dies nicht der Fall (Abb. A 1). Für eine Bestimmung der nichtpyrolysierbaren

Fraktion an solchen Proben müßte ein Wasser- oder Sauerstoff-Lieferant (z.B. Eisenoxide) zugesetzt werden (STELZNER et al., 1999). Alternativ kann die Bestimmung unter oxidierenden Bedingungen in einer separaten TG-Messung erfolgen.

Im folgenden werden die meisten Gase im Temperaturbereich bis 1000 °C diskutiert, um den Einfluß der Hochtemperaturreaktionen auszuschließen. Lediglich für Kohlenmonoxid und teilweise für Wasserstoff ist die Betrachtung bis 1450 °C sinnvoll und notwendig. Die Messungen über den gesamten Temperaturbereich sind im Anhang zugänglich. Weiterhin wurde in den Kapiteln 3 und 4 bei vergleichenden Abbildungen zwischen verschiedenen Proben die gleiche Skalierung verwendet, während im Anhang alle Kurven mit der jeweils optimalen Skalierung dargestellt sind.

2.3. Probenbeschreibung

2.3.1. Geologisch-Mineralogischer Rahmen

In der vorliegenden Arbeit wurden hochinkohlte Alaun- und Kieselschiefer aus dem Paläozoikum Thüringens untersucht. Hierbei wurden insbesondere Proben aus der Graptolithenschieferserie verwendet. Die im Wesentlichen dem Silur (Abb. 11) entsprechende 60-80 m mächtige Formation gliedert sich in den hangenden Teil der ordovizischen Lederschiefer, die Unteren Graptolithenschiefer (30-40 m), die Ockerkalkfolge (15-20 m) sowie die teilweise zum Devon zählenden Oberen Graptolithenschiefer (15-20 m) (Tab.3, SEIDEL, 1995). Die Graptolithenschieferserie ist in Ostthüringen im Bereich der Flanken des Schwarzburger und des Bergaer Sattels aufgeschlossen (LINNEMANN, 2003a; RUSSE, 1991).

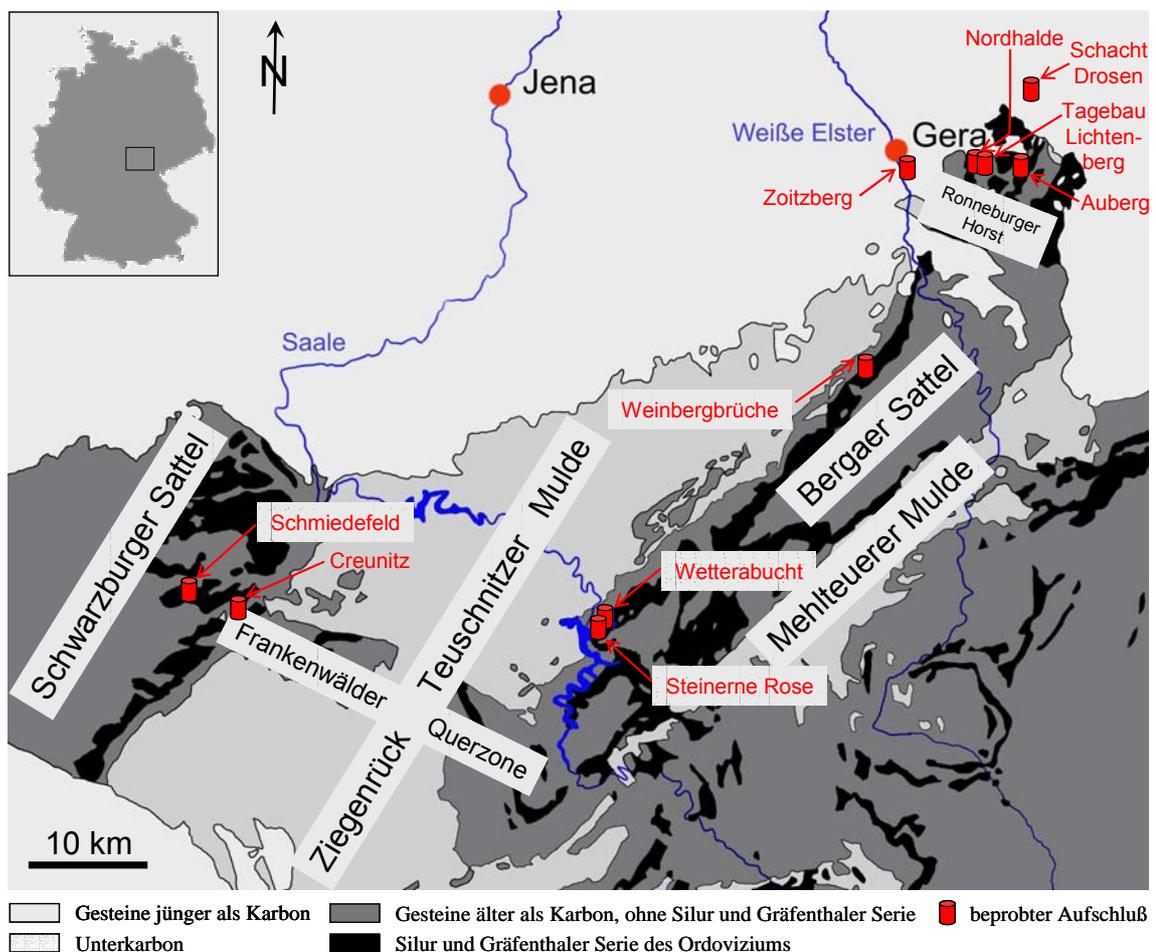


Abb. 11: Schematische Darstellung der Aufschlußverhältnisse im Untersuchungsgebiet (nach THÜRINGER LANDESANSTALT FÜR BODENFORSCHUNG, 1994).

Eingelagert in die silurischen und devonischen Gesteinsserien treten oberdevonische, hauptsächlich diabasische Intrusivkörper auf. In der nordöstlichen Fortsetzung des Bergaer Sattels, dem Ronneburger Horst, erstreckt sich über eine Fläche von ca. 25-30 km² die Ronneburger Uranerzlagerstätte. Zur Untersuchung des OM eignen sich aufgrund des hohen Gehaltes an organischem Kohlenstoff besonders die Unteren und Oberen Graptolithenschiefer. Vor allem für die Unteren Graptolithenschiefer sind extrem euxinische Bildungsbedingungen unter zeitweise fehlender Zufuhr von klastischem Material anzunehmen. Hieraus resultierte die Bildung von biogenen und chemogenen Gesteinen (Lydite, Radiolarite, Phosphorite) sowie der für hochinkohlte Gesteine sehr hohe Gehalt an OM (vgl. Tab. 3). Für weiterführende Informationen zum geologischen Rahmen sei an dieser Stelle auf LEUTWEIN (1951), SCHULZ (1968), LINNEMANN et al. (2003) und LINNEMANN (2003b) verwiesen.

Für diese Arbeit wurden Handstücke aus Oberflächenaufschlüssen, Haldenmaterial von der Wismut AG, sowie bergfrisch gewonnene Proben aus dem Schacht Drosen der Wismut AG verwendet. Zur Analyse wurden aus den Handstücken Proben manuell herausgebrochen.

Ein Teil der Proben wurde an identischen bzw. vergleichbaren Handstücken genommen, die auch von FISCHER (2002) bearbeitet wurden. Entsprechende Querverweise auf die Probenbezeichnungen finden sich im Anhang.

Tab. 3: Stratigraphie, Lithologie und mittlerer Mineralbestand der Graptolithenschieferserie in Thüringen unter Einbeziehung der Lederschiefer (nach SEIDEL, 1995; Mineralbestand nach SZUROWSKI, 1985)

Stratigraphie		Schichtenbezeichnung	Lithologie	Mächtigkeit	mittlerer Mineralbestand (Ronneburger Horst / Bergaer Sattel) nach SZUROWSKI (1985)
Devon	Lockow	S ₃ Obere Graptolithenschiefer	Alaunschiefer mit Phosphoritkoncretionen, Kalklagen im Hangenden	15 - 20 m	<p>Obere Graptolithenschiefer</p>
	Budnanium	S ₂ Ockerkalkfolge	Kalksteine mit geringmächtigen sapropelitischen Zwischenlagen	15 - 50 m	<p>Ockerkalk</p>
Silur (435-410 Ma)	Wentlock	S ₁ Untere Graptolithenschiefer	kiesel-schieferarme Alaun-schiefer, Phosphorite	8 - 10 m	<p>Untere Graptolithenschiefer</p>
	Llandovery		kieselschieferreiche Alaunschiefer, Phosphorite	25 - 30 m	
Ordovizium	Ashgill	Og ₃ Lederschiefer	geröllführende Tonschiefer	200 - 250 m	<p>Lederschiefer</p>

2.3.2. *Unverwitterte Gesteine*

Oberflächennah beprobte Gesteine sind immer mehr oder weniger der Verwitterung ausgesetzt, so daß nur ein weniger verwitterter mit einem stärker verwittertem Zustand verglichen werden kann. Weitgehend unverändertes Gestein kann lediglich durch Bohrungen bzw. Untertage beprobt werden.

Für die untersuchten paläozoischen Gesteine konnten im Rahmen der Sanierungsarbeiten der Wismut AG untertägig Referenzproben von **Lederschiefer (Og₃, Probe W0219)** und **Unteren Graptolithenschiefern (S₁, Probe W0222)** entnommen werden. Die Proben wurden im Schacht Drosen auf der 600 m - Sohle (Feldstrecke 601) direkt vom Stoß gewonnen. Erste Verwitterungserscheinungen können selbst für diese Proben nicht vollständig ausgeschlossen werden, da die Gesteine im Verlauf des Abbaus den Wettern ausgesetzt waren und nach der Probenahme an der Luft gelagert wurden.

2.3.3. *Geogen gebleichte Schwarzpelite*

Es wurde Material aus Bleichungsprofilen in Oberflächenaufschlüssen des Bergaer und Schwarzbürger Sattels verwendet. Diese Profile zeigen eine zum Teil metermächtige Bleichungsfront.

Aus dem **Bergaer Sattel** wurde Material von den Weinbergbrüchen bei Hohenleuben, von einem Steinbruch am Auberg bei Ronneburg und aus dem Bahneinschnitt an der „Steinernen Rose“ bei Gräfenwarth verwendet.

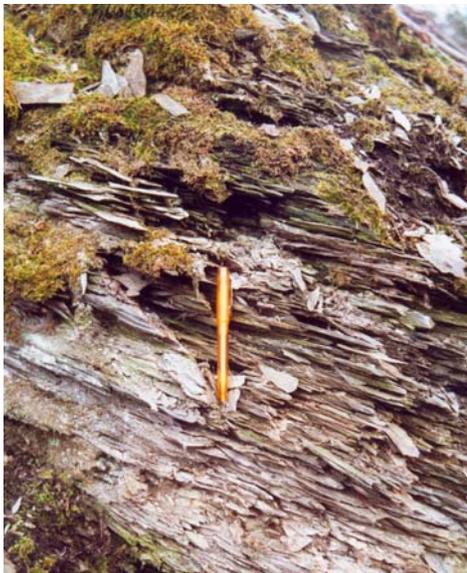
In den **Weinbergbrüchen** sind Untere Graptolithenschiefer (S₁) in der typischen Wechsellagerung von bankigen, bis zu mehrere cm mächtigen Kieselschieferlagen und Alaunschiefern aufgeschlossen (Abb. 12 [a]). Im oberen, gebleichten Teil des Profils tritt eine zunehmende Auflockerung des Gesteins auf. Die bankigen Kieselschieferlagen sind davon weit weniger betroffen wie die Alaunschiefer (Abb. 12 [b]). Letztere zerfallen bis hin zu papierartig dünnen Lagen (Abb. 12 [c]). Im Übergangsbereich von ungebleichtem zu gebleichtem Gestein können auch innerhalb einzelner Handstücke Bleichungsprofile ausgemacht werden (Abb. 12 [d]). Um primäre Inhomogenitäten durch Beprobung an unterschiedlichen stratigraphischen Positionen zu vermeiden, wurden weitgehend Handstücke beprobt, die innerhalb der Probe einen Bleichungsgradienten aufwiesen.



a



b



c



d



e



f

Abb. 12: Bleichungserscheinungen an Schwarzpeliten - Erläuterungen im Text.

Oberflächlich ist sowohl in den gebleichten, wie auch in den ungebleichten Teilen des Aufschlusses eine zum Teil intensive Verflechtung der Gesteinspartikel mit Pflanzenwurzeln zu beobachten (Abb. 12 [f]).

Im **Steinbruch Auberg** bei Ronneburg ist stark überprägter Kieselschiefer aus den unteren Graptolithenschiefern (S_1) aufgeschlossen. Das Material liegt teilweise in Form splittriger Gesteinsbruchstücke mit einigen cm Kantenlänge vor. Die für die Unteren Graptolithenschiefer typische Wechsellagerung von Alaun- und Kieselschiefern liegt hier nicht vor, Alaunschiefer fehlen völlig.

Neben der Bleichung tritt eine Rot- und Violettärfärbung der Gesteine auf. Teilweise sind die Gesteinsbruchstücke mit einem weißen, tonigen Material (Kaolinit?) vergesellschaftet. Ähnliche Tone konnten in den Weinbergbrüchen (dort als Rinnenfüllung, FISCHER et al., 2004) und in einem Aufschluß bei Waldfrieden (S_1) beobachtet werden. Im Gegensatz zum Bergaer Sattel konnte eine derartige Verteilung bislang nicht im Schwarzbürger Sattel nachgewiesen werden.

Im Bahneinschnitt an der „**Steinernen Rose**“ bei Gräfenwarth wurden ungebleichte Alaunschiefer aus dem Unteren Graptolithenschiefer (S_1) und eisenreiche Krusten auf dem Gestein beprobt. Erst nach Abschluß der experimentellen Arbeiten konnte entgegen der bisherigen Ansicht (FISCHER, 2002) auch für diesen Aufschluß ein vollständig ausgebildetes Bleichungsprofil nachgewiesen werden (vgl. Handstücke Abb. 12 [e]).

In der nördlichen Fortsetzung dieses Profils ist im Bereich des Bahneinschnittes und im angrenzenden Teil des Bleilochstausees (Wetterabucht) Ockerkalk (S_2) aufgeschlossen. Innerhalb des Ockerkalks treten Alaunschieferzwischenlagen in allen Verwitterungsstufen auf. Es wurde schwarzes, randlich gebleichtes und vollständig verwittertes Material beprobt.

Aus dem **Schwarzbürger Sattel** wurden teilweise gebleichte Alaunschiefer aus dem Oberen Graptolithenschiefer von einem Aufschluß in **Creunitz** bei Gräfenthal verwendet.

2.3.4. *Haldenmaterial*

Während der Umlagerung der ehemaligen **Nordhalde** der Wismut AG bei Ronneburg konnten Graptolithenschiefer und Material von ehemaligen Haldenbränden gewonnen werden. Durch Sulfidoxidation induzierte Selbstentzündung des Haldenmaterials trat auch während der sanierungsbedingten Umlagerung der Halden auf (Abb. 13 [a], [b] & [c]). Bei diesen Bränden werden die Schwarzpelite in ein weißes Material umgewandelt. Teilweise treten Nester mit rötlicher und gelblicher Färbung auf (Abb. 13 [d-f]). Auf diese Weise beeinflusste Gesteine lassen sich in der Regel nicht mehr eindeutig einer Ausgangslithologie zuordnen. Eine Ausnahme bilden hier Tentakulitenschiefer, die aufgrund der typischen Laminierung eindeutig bestimmt werden können (Abb. 13 [g]).

Bei dem abgebildeten Handstück tritt wie bei den geogen gebleichten Gesteinen (vgl. Abb. 12 [d]) ein weniger stark beeinflusster OM-reicher dunkler Kern im Handstück auf. Gelegentlich finden sich auf den Handstücken des Haldenmaterials mm-große Sekundärmineralisationen (Abb. 13 [h], hier Melanterit, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Bereits seit dem 17. Jahrhundert erfolgte im **Schwefelloch** bei Schmiedefeld (Schwarzburger Sattel) der Abbau von Alaunschiefer zur Gewinnung von Alaun (MÜLLER, 1993).

Im Bereich vom heutigen Schaubergwerk „Morassina“ wurden in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts Probeschürfe zum Uranabbau durch die SDAG Wismut durchgeführt. Die hiervon existierenden Halden enthalten ausschließlich Untere Graptolithenschiefer (S_1). Die verwendeten Proben wurden von der Halde des ehemaligen Schurf 7 entnommen.



a



b



c



d



e



f



g



h

Abb. 13: Halden des ehemaligen Uranbergbaus bei Ronneburg und Haldenbrandmaterial - Erläuterungen im Text.

2.3.5. *Anthraxolith*

Als Referenzmaterial für die thermische Analyse des OM hochinkohlter Schwarzpelite wurden aus folgenden Gründen Anthraxolithe ausgewählt:

- Hochinkohlte Pyrobitumina (Anthraxolithe) verändern sich während der Versenkung in ihrer Zusammensetzung ebenso wie die Kerogene allmählich zu Graphit (vgl. Abb. 3). Sie treten in der Natur in teilweise lackschwarzen kompakten mm^3 - bis cm^3 - großen Einschlüssen auf (Abb. 14).
- Eine chemische Behandlung (HF - Aufschluß) zur Gewinnung von Kerogenisolaten hat selbst bei hochinkohltem Material erhebliche Auswirkungen auf das thermische Verhalten der Proben (CEBULAK et al., 1999). Anthraxolithe lassen sich im Gegensatz zu den feinverteilt im Gestein vorliegenden Kerogenen leicht mechanisch unter dem Stereomikroskop von anhaftenden Mineralen befreien (Abb. 15). Ein chemischer Aufschluß ist nicht notwendig.
- Der Masseverlust von Anthraxolithen beträgt bei TG - Messungen unter oxidierenden Bedingungen meist über 90 % (z.B. SCHMIDT, 1997). Dies entspricht reinen Kerogenisolaten (DURAND-SOURON, 1980).

Es wurden zwei Pyrobitumina aus unterschiedlichen stratigraphischen Positionen des Untersuchungsgebiets verwendet.

Der Anthraxolith der Probe **A0007** wurde im Zuge des Uranabbaus im Tagebau Lichtenberg (Ronneburger Horst) in **devonischen** Schwarzpeliten aufgefunden. Die Vorkommen traten in nestartiger Ausbildung von 10 - 15 cm Durchmesser auf (DIETEL, pers. Mitt.). Aufgrund der stratigraphischen Nähe zu den untersuchten Schwarzschiefern ist für diese Probe eine vergleichbare thermische Vorgeschichte anzunehmen.

Die Probe **A0008** wurde aus einer Kluft im **Unterkarbon** (THEILIG, 1957) an einem Oberflächenaufschluß am Zoitzberg bei Gera entnommen. Die Kluft ist über einen Bereich von mehreren Metern aufgeschlossen und einige cm bis dm mächtig. Im gesamten aufgeschlossenen Bereich liegt Anthraxolith als Kluftfüllung vor.

Aus dem geologischen Umfeld ist für die Probe A0008 im Vergleich zu A0007 bzw. zu den untersuchten Schwarzpeliten eine geringere thermische Belastung anzunehmen.

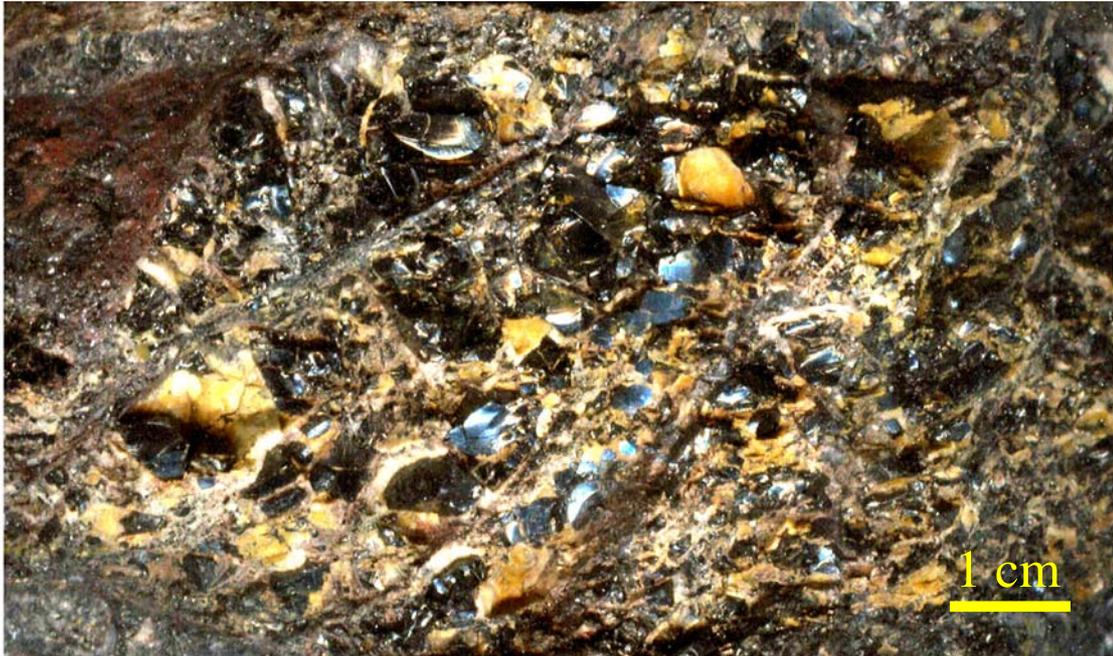


Abb. 14: Anthraxolith im Gestein, Probe A0007, Tagebau Lichtenberg.

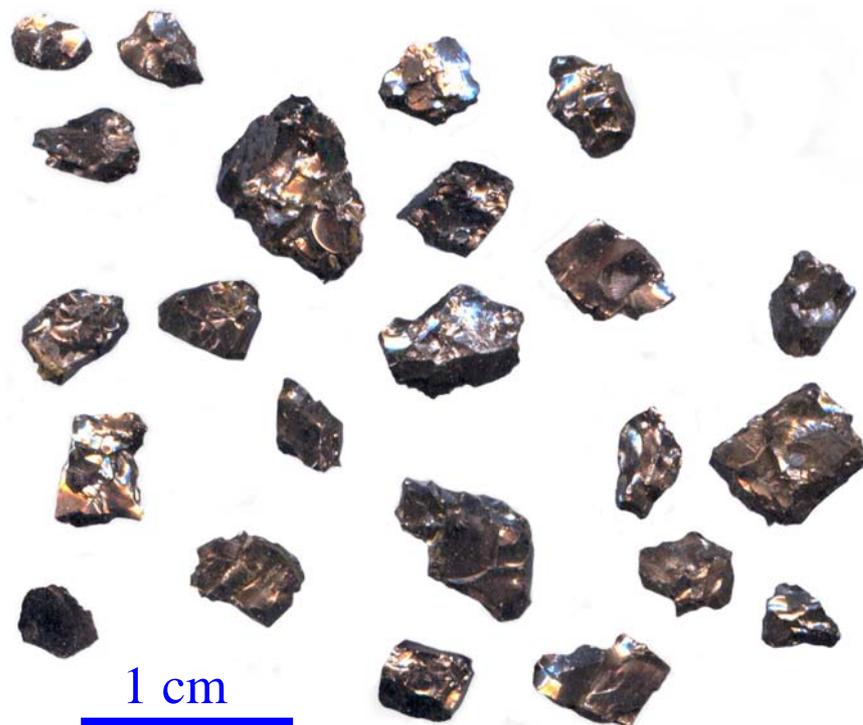


Abb. 15: Präparierte Anthraxolithkörnchen, Probe A0008, Zoitzberg b. Gera.

3. Ergebnisse

3.1. Unverwitterte Gesteine (Schacht Drosen, 600 m Sohle)

Sedimentgesteine enthalten aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung eine Vielzahl unterschiedlich gebundener volatiler Bestandteile. Für die untersuchten Schwarzpelite kommen vor allem Wasser aus Schichtsilikaten, Kohlendioxid aus Carbonaten, Schwefelverbindungen aus Sulfiden und deren Verwitterungsprodukten sowie Kohlenstoffverbindungen aus dem OM in Betracht.

Die Entgasungskurven der Proben aus dem Lederschiefer (Og₃, W0219) und aus den Unteren Graptolithenschiefern (S₁, W0222) werden beide deutlich durch die Entwässerung der Schichtsilikate dominiert (Abb. 16 [c] und [d]). Das Signal **m/z 18** ist jeweils um mehrere Größenordnungen intensiver als das aller anderen Fragmentionen. Beim Lederschiefer treten im Temperaturbereich von ca. 450 °C bis 800 °C mehrere überlagerte Signale mit Maxima bei 518 °C, 572 °C und 693 °C sowie eine kleine Schulter bei ca. 830 °C auf (Abb. 16 [c]). Beim Graptolithenschiefer ist in diesem Bereich nur ein Signal mit dem Maximum bei 590 °C vorhanden (Abb. 16 [d]). Zusätzlich zeigt die Probe W0222 im Bereich der Bitumenfreisetzung (bis 300 °C) mehrere kleinere H₂O - Peaks. Bemerkenswert ist der im Vergleich zu Leermessungen ungewöhnlich starke Anstieg der Grundlinie des H₂O - Signals bei W0222 über den gesamten Temperaturbereich bis 1000 °C (weniger intensiv auch bei W0219).

Die Freisetzung von CO₂ (**m/z 44**) erfolgt bei W0219 im Bereich von 400 °C bis 800 °C (Abb. 16 [e]). Hierbei treten zwei intensive Signale mit den Maxima bei 604 °C und 652 °C auf. Zusätzlich sind eine kleine Schulter bei 475 °C und ein Peak bei der für die Zersetzung von Carbonaten im Vakuum ungewöhnlich hohen Temperatur von 948 °C zu erkennen. Im Vergleich hierzu zeigt die Probe W0222 eine geringere Freisetzung von CO₂ mit Maxima bei 546 °C und 775 °C, sowie untergeordnet bei 629 °C und 715 °C (Abb. 16 [f]). Analog zur Entwässerung treten auch hier eine Vielzahl kleinerer Peaks im Bereich bis 300 °C auf.

Das Signal **m/z 15** (Methylfragment) tritt bei beiden Proben hauptsächlich im Temperaturbereich von 400 °C bis 800 °C auf. W0219 zeigt einen breiten Peak mit geringerer Intensität und einem Maximum bei ca. 630 °C (Abb. 16 [a]). Bei W0222 existiert ein scharfes intensives Signal mit dem Maximum bei 590 °C (Abb. 16 [b]). Dieser Peak korreliert deutlich mit der Entwässerung. Auch bei m/z 15 treten die bereits erwähnten vielen kleinen Signale bis 300 °C auf (vgl. Abb. 73).

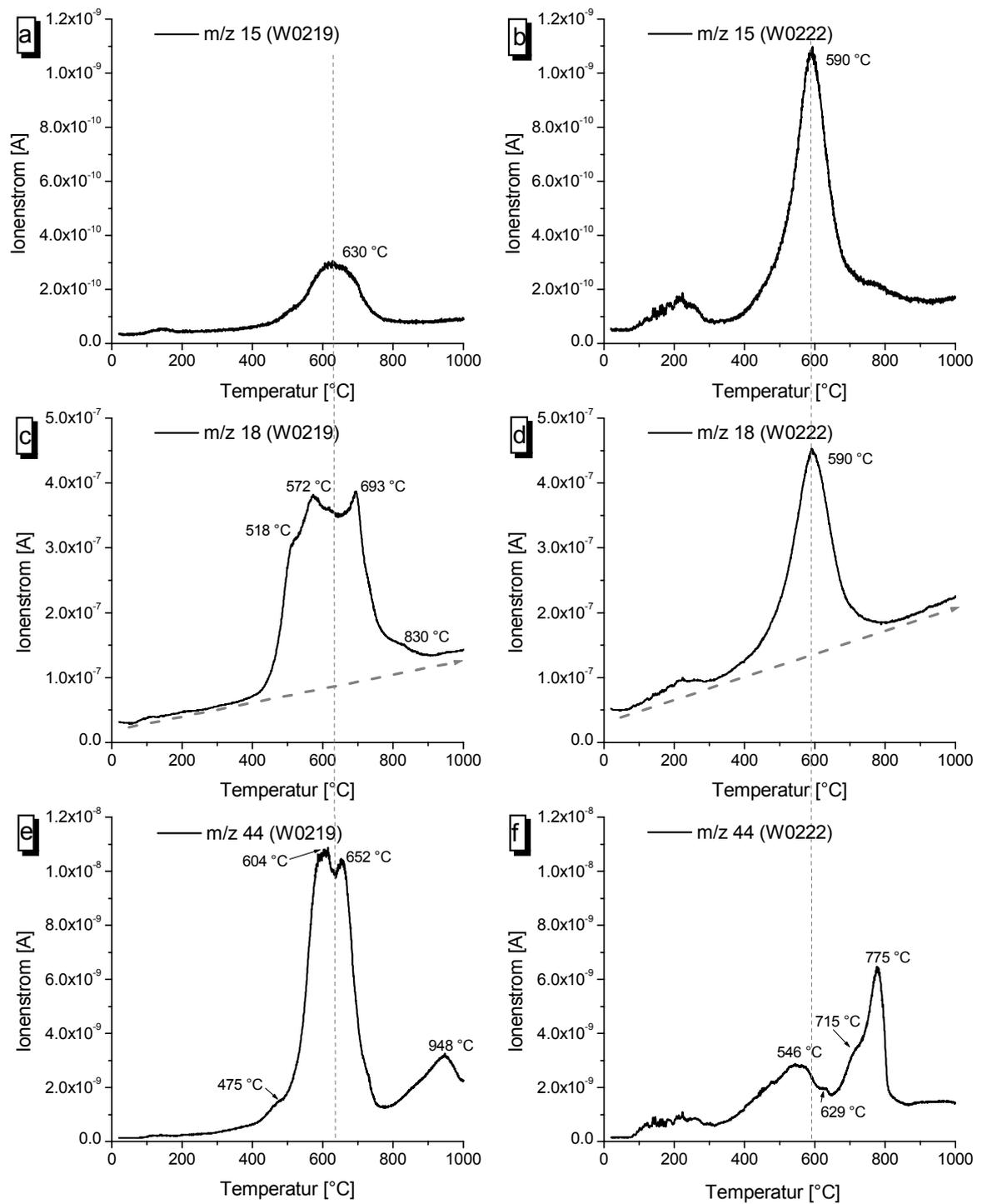


Abb. 16: Freisetzung von Methan (m/z 15), Wasser (m/z 18) und Kohlendioxid (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0219, Lederschiefer (links) und W0222, Untere Graptolithenschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

Bemerkenswert ist das Auftreten von molekularem Wasserstoff (m/z 2) bei beiden Proben oberhalb 500 °C (Abb. 17). Beim Lederschiefer verläuft dies mit geringer Intensität bis etwa 950 °C. Beim Graptolithenschiefer tritt eine wesentlich stärkere Freisetzung mit einem Maximum bei 892 °C auf. Erst oberhalb 1200 °C steigen beide Signale wieder stark an, dies ist auf Hochtemperaturreaktionen zurückzuführen (vgl. Abb. A 4 und Abb. A 5).

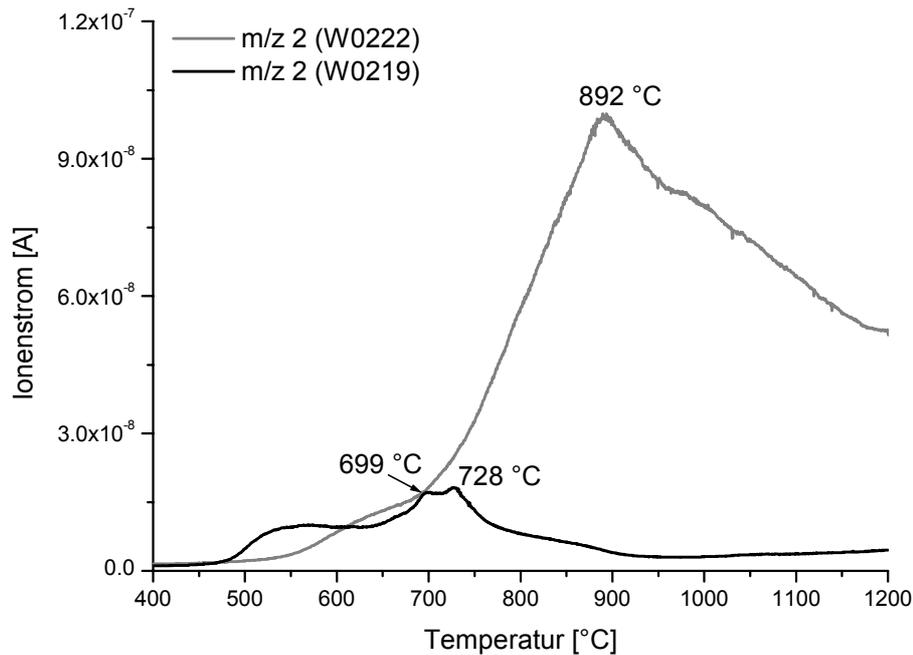


Abb. 17: Freisetzung von Wasserstoff (m/z 2) bei der Pyrolyse von Lederschiefer und Graptolithenschiefer - Turbo

Die Schwefelspezies (Abb. 18) zeigen in beiden Gesteinen gegensätzliche Trends. Während beim Lederschiefer reduzierte Schwefelverbindungen dominieren, sind dies beim Graptolithenschiefer die oxidierten Phasen. Die H_2S - Freisetzung (m/z 34) erfolgt beim Lederschiefer zwischen 400 und 800 °C mit Maxima bei 568 °C und 691 °C (Abb. 18 [a]). Die Graptolithenschieferprobe zeigt in diesem Bereich 2 Maxima mit deutlich geringerer Intensität und bei höheren Temperaturen (592 und 782 °C, Abb. 18 [b]).

Während bei der Probe W0219 keine oxidierten Schwefelverbindungen in Form von SO_2 (m/z 64) und SO (m/z 48) nachgewiesen werden können (Abb. 18 [c]), erfolgt bei der Probe W0222 eine starke Freisetzung von SO_2 zwischen 650 und 850 °C mit dem Maximum bei 775 °C (Abb. 18 [d]). Zusätzlich existieren zwei kleinere Maxima bei 536 und 718 °C.

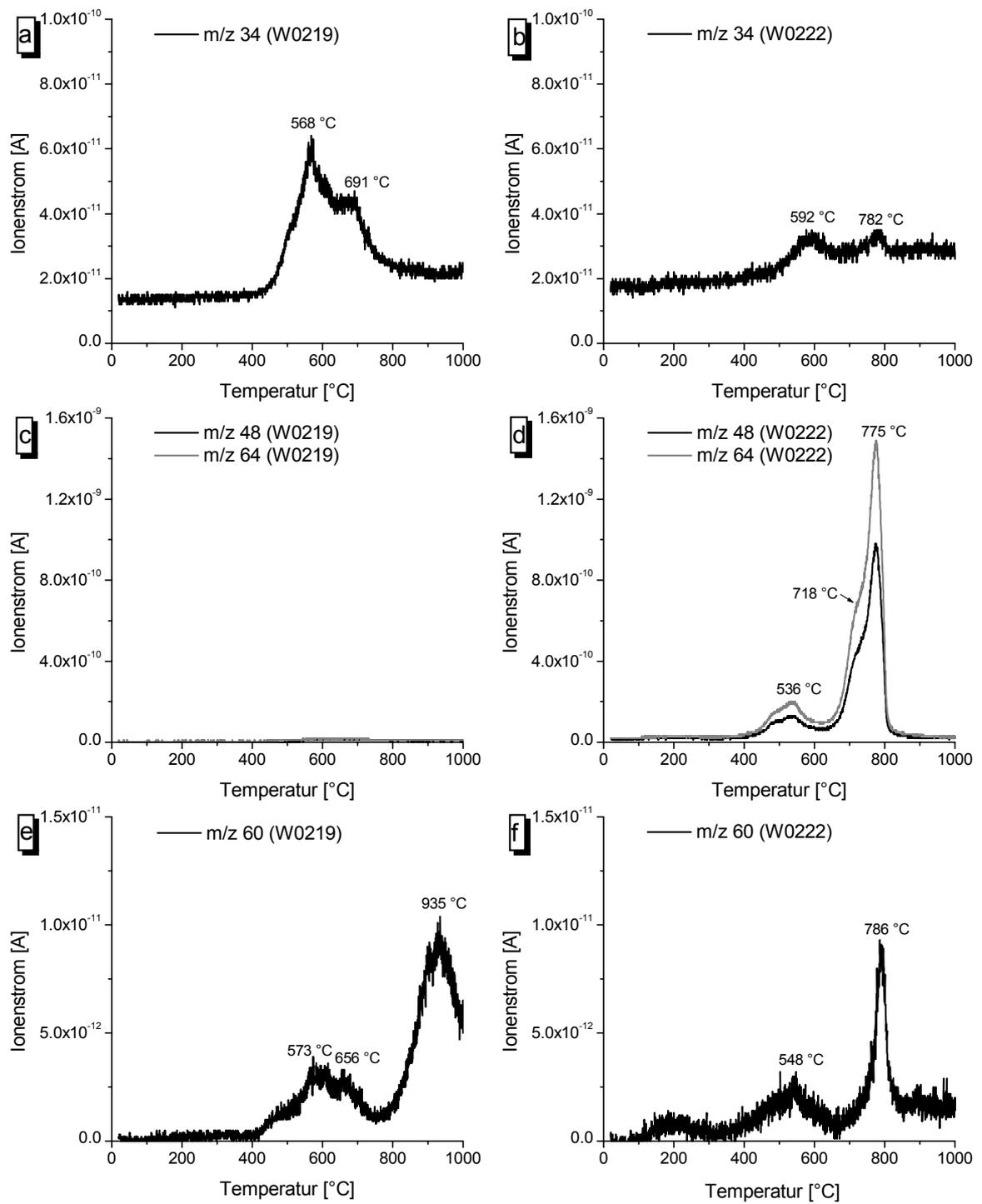


Abb. 18: Freisetzung von H₂S (m/z 34), SO₂ (m/z 64), SO (m/z 48) und COS (m/z 60) bis 1000 °C; Probe W0219, Lederschiefer (links) und W0222, Untere Graptolithenschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

Die Korrelation und das Intensitätsverhältnis von m/z 48 und m/z 64 belegen, dass es sich um einen normalen Fragmentierungsprozess im MS handelt. Elementarer Schwefel als Quelle für m/z 64 kann hier ausgeschlossen werden.

Die Ionenspur von m/z 60 dient dem Nachweis von COS und somit auch möglicherweise organisch gebundenem Schwefel. Die Intensität der Signale liegt hier beim Lederschiefer und Graptolithenschiefer nahezu gleich mit Maxima bis $1 \cdot 10^{-11}$ A. Bei der Probe W0219 erfolgt die Freisetzung von 400 bis 800 °C mit Maxima bei 573 und 656 °C. Oberhalb 800 °C erfolgt eine zweite, stärkere Entgasung mit dem Maximum bei 935 °C (Abb. 18 [e]). Eine Korrelation mit den anderen Schwefelspezies kann nicht erkannt werden.

Im Gegensatz hierzu korreliert das COS - Signal beim Graptolithenschiefer deutlich mit der Freisetzung von SO₂. Es erfolgt ebenfalls eine zweistufige Entgasung mit Maxima bei 548 und 786 °C (Abb. 18 [f]).

3.2. Geogen gebleichte Schwarzpelite

3.2.1. Alaunschiefer Hohenleuben (S_1)

Aus dem Bereich der Übergangzone gebleicht / ungebleicht wurden mit einem Abstand von 0 bis 15 mm von der verwitterten Oberfläche 5 Proben entnommen (W0551 – W0555, Abb. 19). Eine weitere Probe mit größerem Kluftabstand aus einem anderen Handstück wurde mit in die Betrachtung einbezogen (W0550). Die Beprobung erfolgte punktuell durch Entnahme einiger mg Gesteinsmaterial.

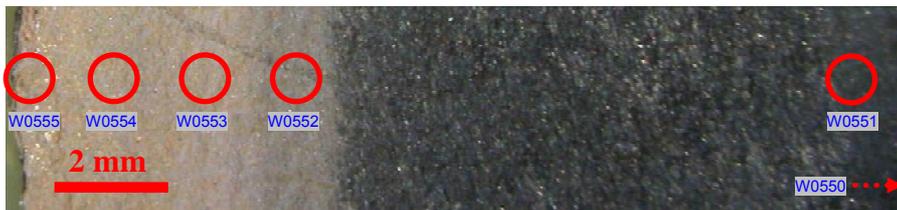


Abb. 19: Bleichungsgradient in einem Alaunschieferhandstück aus der Übergangzone (Weinbergbrüche Hohenleuben, FISCHER et al., 2004).

Die Wasserfreisetzung (**m/z 18**, Abb. 20) wird wie bei den unverwitterten Gesteinen von der Entwässerung der Illite dominiert. Der relative Gehalt an Illit steigt im Verlauf der Verwitterung an, da der OM - Gehalt abnimmt. Qualitativ läßt sich an diesem Signal keine Veränderung erkennen, die $T_{\max.}$ - Werte streuen bei relativ breit von 599 bis 649 °C um den Mittelwert von 620 °C (Tab. 4). Zusätzlich kann, wie bei den unverwitterten Proben, bei Temperaturen oberhalb 800 °C ein deutlicher Anstieg der Grundlinie beobachtet werden. Dieses Verhalten ist typisch für die Wasserabgabe von amorphen Kieselgelen (z.B. Opal). Insbesondere bei den stärker verwitterten Bereichen tritt ein intensives Maximum der Wasserfreisetzung bei 200 °C auf (Abb. 21). Die Quelle hierfür kann nicht eindeutig bestimmt werden, möglicherweise handelt es sich um Kristallwasser von Sekundärbildungen, auch amorphe Kieselgele zeigen zum Teil dieses Verhalten.

Die Methanfreisetzung (**m/z 15**) erreicht im Pyrolysebereich zwischen 300 und 850 °C bei ~ 620 °C das Maximum (Abb. 22). Bemerkenswert ist, daß mit steigender Verwitterung, also mit sinkendem OM - Gehalt, die Menge an pyrolysierbarem Methan ansteigt. Direkt an der mit Eisenoxiden belegten Kluftfläche nimmt die Methanfreisetzung geringfügig wieder ab. Die Temperatur der maximalen CH_4 - Freisetzung ($T_{\max.}$) steigt mit Ausnahme der Probe W0552 zum unverwitterten Teil des

Handstücks hin an (Tab. 5). Die Probe mit dem größten Abstand zur Bleichungsfront (W0550) entspricht mit einem $T_{\max.}$ - Wert von 630 °C exakt dem untertägig beprobten Lederschiefer (W0219) und liegt somit deutlich über der Temperatur für die unverwitterten Graptolithenschiefer (W0222, 590 °C).

Im Bereich bis 300 °C treten mehrere kleinere Peaks auf. Diese Effekte werden mit steigender Verwitterung schwächer (Abb. 23). Hierbei handelt es sich offensichtlich nicht um Methan, sondern um Fragmente von Bitumenbestandteilen mit CH_3 - Gruppen. Die Massenzahl **m/z 44** (Kohlendioxid, Abb. 24) zeigt eine Vielzahl kleinerer Signale bis ca. 450 °C sowie ein breiteres Maximum bei etwa 600 °C. Letzteres entspricht annähernd dem Pyrolysebereich des Methans (m/z 15). Auch die Peaks bei niedrigeren Temperaturen korrelieren mit dem Signal von m/z 15. Deutlich erkennbar ist dieser Zusammenhang bei Probe W0550 an dem Doppelmaximum bei ca. 200 °C (Abb. 23 und Abb. 25). Dies spricht für das Vorhandensein von organischen Säuren, bzw. bei höheren Temperaturen für die Abspaltung von CO_2 aus Carbonsäuregruppen am Kerogenmakromolekül. Diese Effekte nehmen mit steigender Verwitterung ab. Hinweise auf eine Kohlendioxidfreisetzung aus Carbonaten liegen dagegen nicht vor. Hierfür typische, deutlich ausgeprägte, Maxima im Temperaturbereich 400 - 800 °C fehlen.

Die Wasserstoffbildung (**m/z 2**) setzt wie bei den untertägigen Proben allmählich während der Methanfreisetzung ein und bildet Maxima zwischen 700 und 900 °C aus (Abb. 26). $T_{\max.}$ sowie die Intensität nehmen mit zunehmender Verwitterung ab (Abb. 27 und Tab. 7). Ebenso wie bei den $T_{\max.}$ - Werten des Methans bildet die Probe W0552 auch beim Wasserstoff eine Ausnahme.

Den deutlichsten Trend im Verlauf der Verwitterung zeigt die Fraktion des OM, die unter normalen Pyrolysebedingungen bis 1000 °C nicht analysiert werden kann. Der nichtpyrolysierbare bzw. residuale Kohlenstoff wird bei Temperaturen oberhalb 1000 °C im Vakuum durch Reaktion mit Restwasser im Wesentlichen zu CO oxidiert. Die Ionenspur **m/z 28** zeichnet deutlich die Verwitterungsprozesse nach. Bemerkenswert ist, daß der stärkste Abfall des Signals im schwarzen, scheinbar unverwitterten Bereich der Probe stattfindet (Abb. 28, vgl. Abb. 19). Neben der Intensitätsabnahme mit zunehmender Bleichung ist auch eine deutliche Abnahme der Temperatur der Maxima zu verzeichnen (Tab. 8).

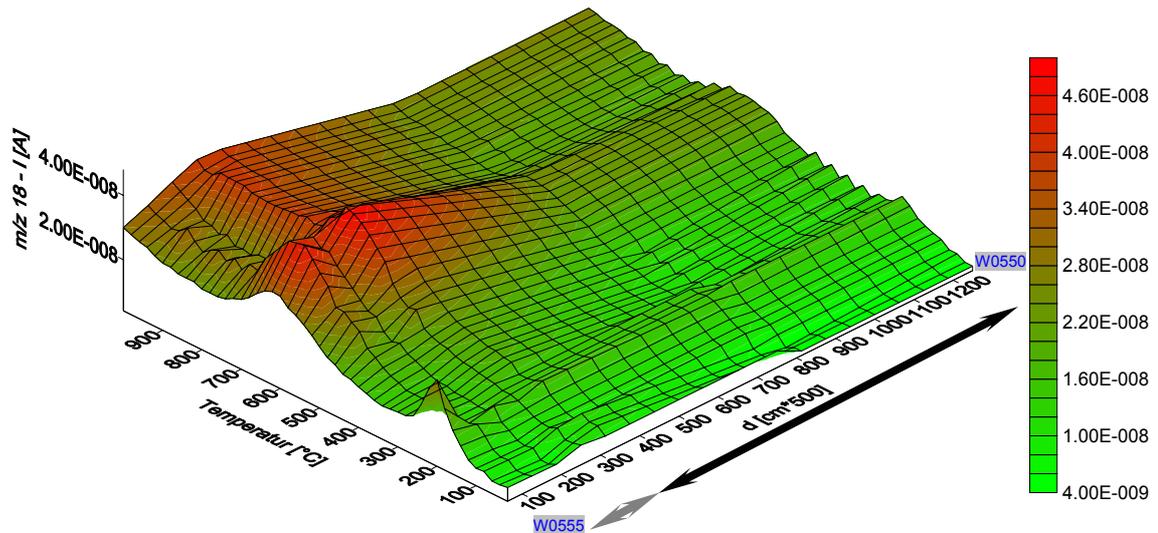


Abb. 20: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis 1000°C ; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

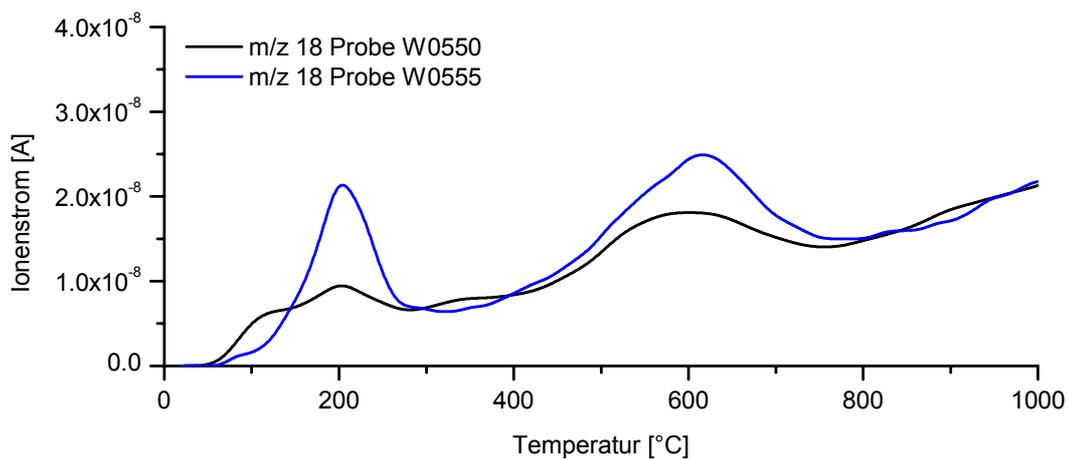


Abb. 21: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis 1000°C ; Proben W0550 und W0555

Tab. 4: Temperatur und Intensität der maximalen H_2O - Freisetzung (W0550 - W0555)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0550	25	203; 599	$9,45 \text{ E-}9$; $1,81 \text{ E-}8$
W0551	15	191; 646	$1,01 \text{ E-}8$; $1,98 \text{ E-}8$
W0552	3,75-5	191; 618	$4,57 \text{ E-}9$; $3,56 \text{ E-}8$
W0553	2,5-3,75	195; 628	$1,95 \text{ E-}9$; $3,20 \text{ E-}8$
W0554	1,25-2,5	178; 613	$7,75 \text{ E-}9$; $3,73 \text{ E-}8$
W0555	0-1,25	203; 616	$2,13 \text{ E-}8$; $2,49 \text{ E-}8$

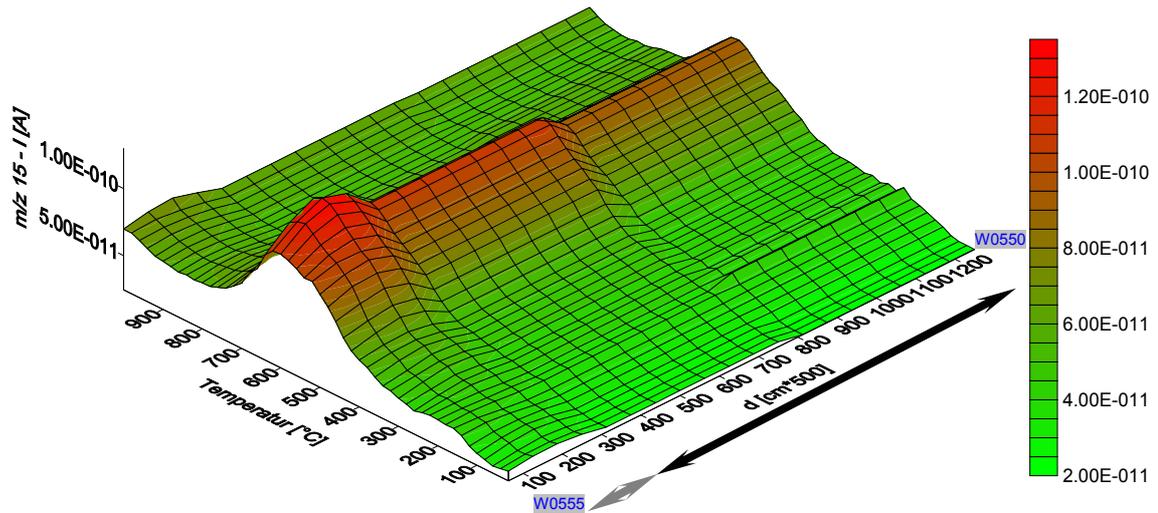


Abb. 22: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis 1000°C ; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

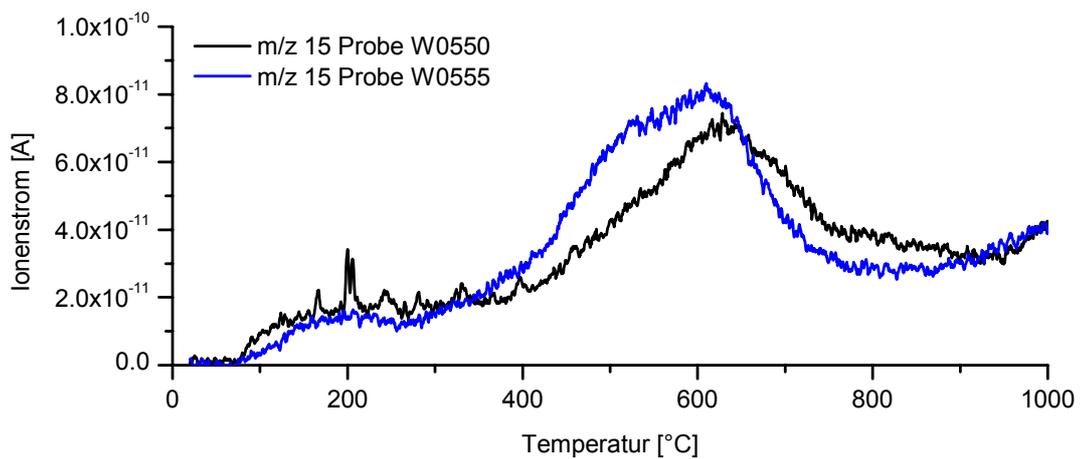


Abb. 23: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis 1000°C ; Proben W0550 und W0555

Tab. 5: Temperatur und Intensität der maximalen CH_4 - Freisetzung (W0550 - W0555)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0550	25	630	6,58 E-11
W0551	15	625	7,21 E-11
W0552	3,75-5	612	1,23 E-10
W0553	2,5-3,75	620	1,25 E-10
W0554	1,25-2,5	617	1,35 E-10
W0555	0-1,25	529; 610	1,00 E-10; 1,10 E-10

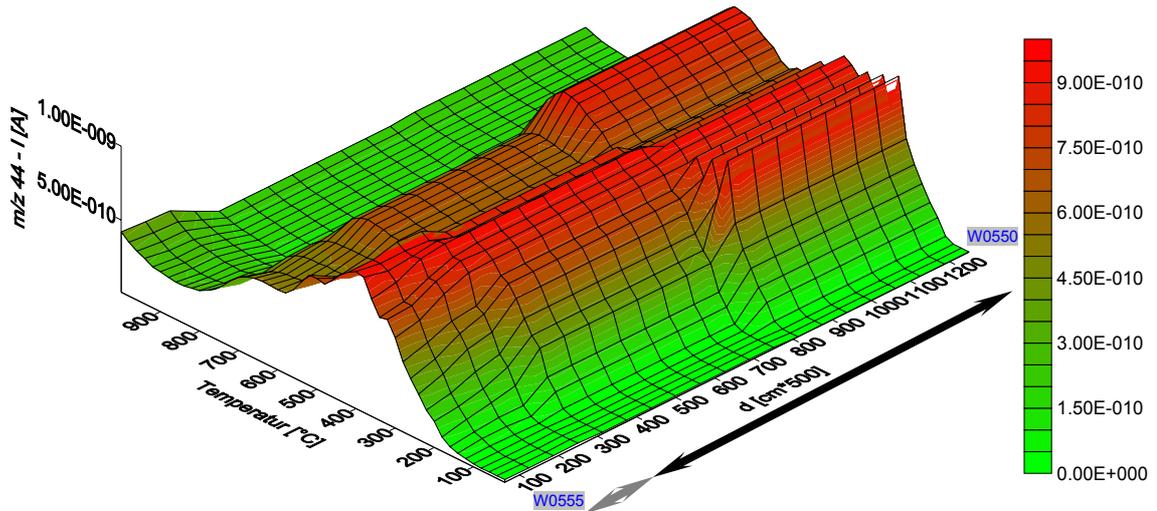


Abb. 24: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

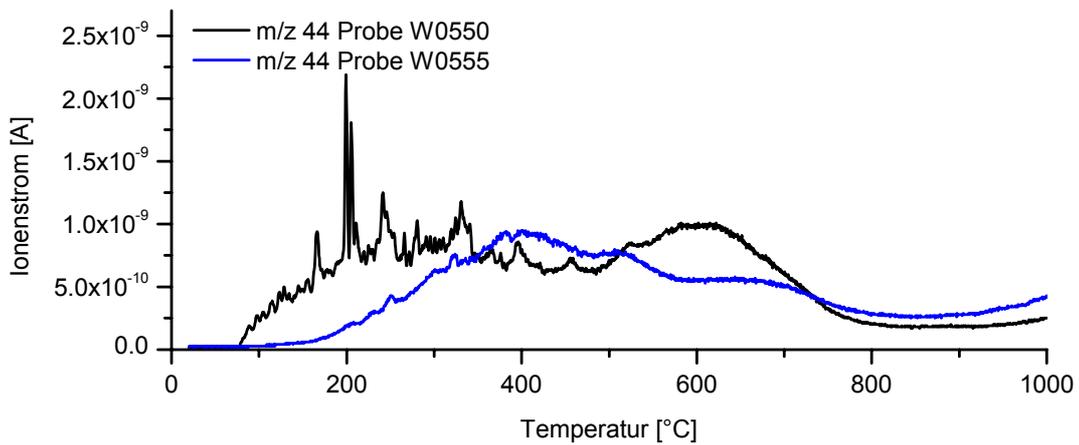


Abb. 25: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0550 und W0555

Tab. 6: Temperatur und Intensität der maximalen CO₂ - Freisetzung (W0550 - W0555)

Probe	Kluftabstand [mm]	T _{max.} [°C]	I _{max.} [A]
W0550	25	199; 241; 331; 603	2,19 E-9; 1,25 E-9; 1,18 E-9; 9,85 E-10
W0551	15	187; 269; 357; 621	6,7 E-10; 9,3 E-10; 9,9 E-10; 7,68 E-10
W0552	3,75-5	361; 424; 577	9,2 E-10; 8,7 E-10; 5,56 E-10
W0553	2,5-3,75	319; 368; 427; 660	9,9 E-10; 1,1 E-9; 1,1 E-9; 5,97 E-10
W0554	1,25-2,5	367; 419; 584	9,2 E-10; 9,0 E-10; 4,95 E-10
W0555	0-1,25	405; 506; 634	9,3 E-10; 7,8 E-10; 5,6 E-10

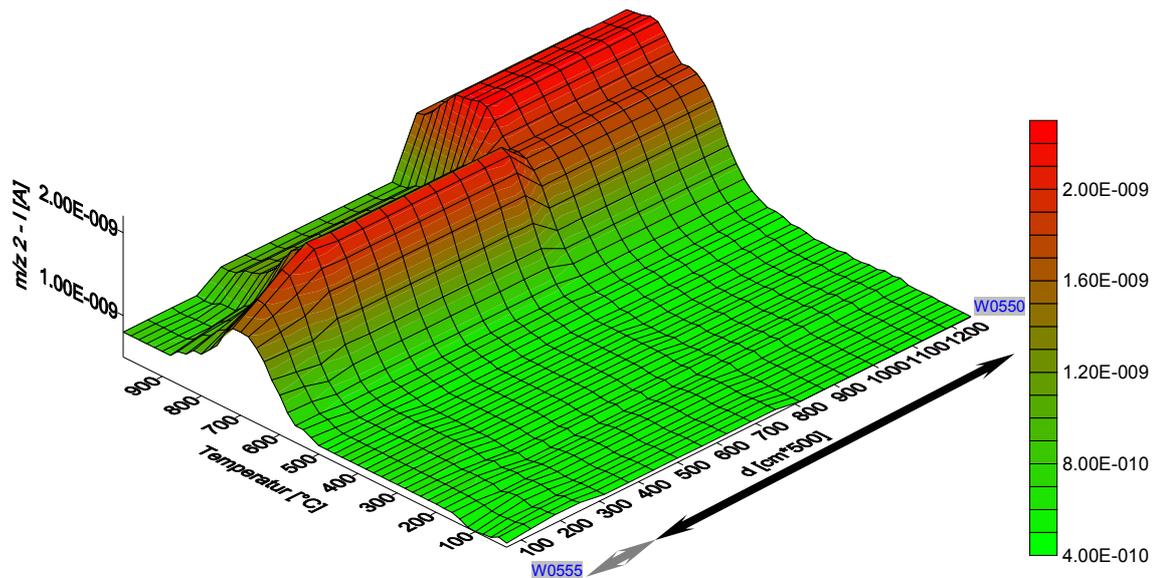


Abb. 26: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

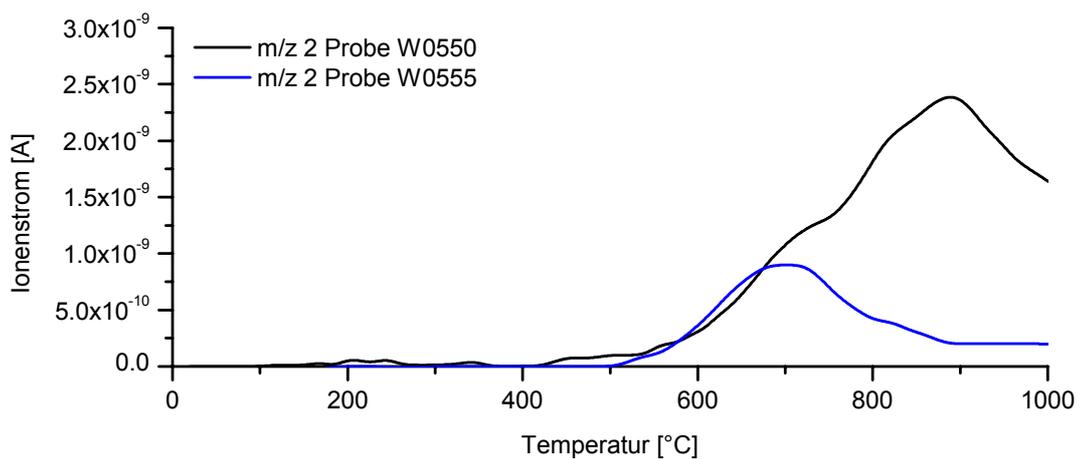


Abb. 27: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0550 und W0555

Tab. 7: Temperatur und Intensität der maximalen H_2 - Freisetzung (W0550 - W0555)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0550	25	888	2,89 E-9
W0551	15	722; 814	1,89 E-9; 1,82 E-9
W0552	3,75-5	711	2,26 E-9
W0553	2,5-3,75	714	1,94 E-9
W0554	1,25-2,5	713	1,90 E-9
W0555	0-1,25	700	1,49 E-9

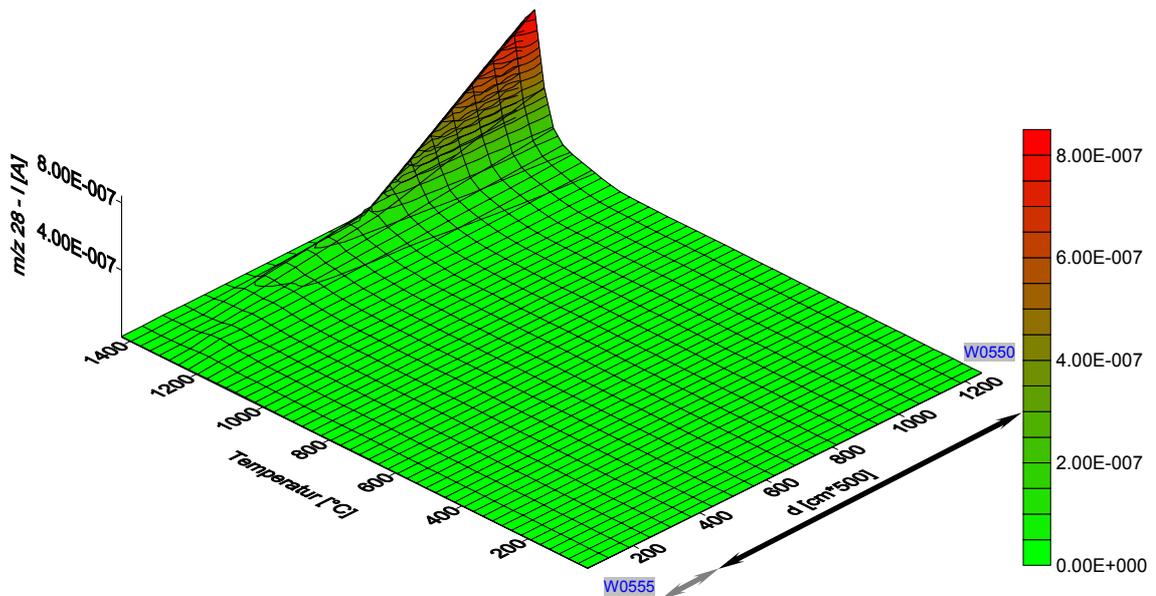


Abb. 28: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Verwitterungsgradient Hohenleuben; Proben W0550 - W0555; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

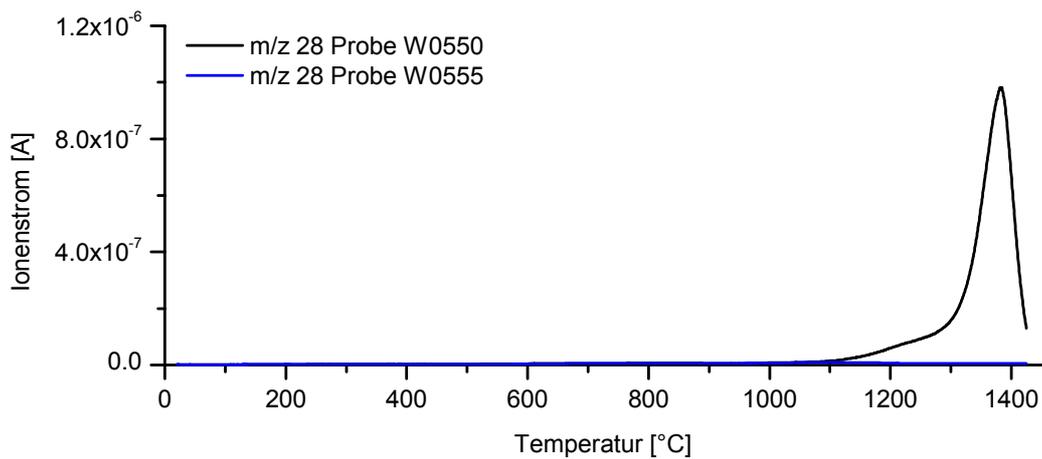


Abb. 29: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Proben W0550 und W0555

Tab. 8: Temperatur und Intensität der maximalen CO - Freisetzung (W0550 - W0555)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\max.}$ [°C]	$I_{\max.}$ [A]
W0550	25	1382	9,70 E-7
W0551	15	1356	1,53 E-7
W0552	3,75-5	1267	3,01 E-8
W0553	2,5-3,75	1254	3,42 E-8
W0554	1,25-2,5	1233	1,70 E-8
W0555	0-1,25	1084	8,00 E-9

3.2.2. Alaunschiefer Creunitz (S_3)

Vom Aufschluß Creunitz wurde ein größeres nahezu quadratisches Handstück verwendet das randlich in unterschiedlicher Intensität gebleicht war.



Abb. 30: Randlich gebleichtes Alaunschieferhandstück (Aufschluß Creunitz)

Entlang einer Linie wurden im Abstand von ca. 0,8 cm 8 Proben entnommen (W0721 - W0728, Abb. 30). Im Gegensatz zu dem Handstück aus Hohenleuben tritt hier an beiden Seiten des Profils Bleichung auf.

Die Massenzahl m/z 18, (Abb. 31) zeigt im Vergleich zu den oben diskutierten Proben eine komplexere Struktur. Die Entwässerung der Illite erfolgt annähernd im selben Temperaturbereich (500 - 800 °C), eine stärkere Abhängigkeit der Intensitäten und Temperaturen vom Bleichungsverlauf kann hier nicht nachgewiesen werden. Der Temperaturbereich stimmt gut mit Literaturwerten für Illite überein (YARIV & CROSS, 2002). Bei den Proben W0724 - W0725 tritt eine deutliche Intensitätsabnahme auf. In unmittelbarer Nähe zu dem beobachteten Minimum existiert bei 2 Proben ein zusätzliches Signal bei ~ 515 °C (Abb. 32, Tab. 9). Hierbei handelt es sich möglicherweise um Wasser aus einem Verwitterungsprodukt der Sulfide. Auffällig ist, daß im Bereich des Minimums eine gelbe bis braune Schlieren in der Probe vorliegt (Abb. 30). Erste Vermutungen, es handelt sich hierbei um Eisenoxide bzw. -hydroxide, können aufgrund des fehlenden Signals in der Ionenspur m/z 32 (Freisetzung von Sauerstoff bei der Umwandlung Hämatit > Magnetit) zunächst nicht bestätigt werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist Verbrauch des freiwerdenden Sauerstoffs zur Oxidation des residualen Kohlenstoffs. Bei einigen Proben wird tatsächlich ein zusätzliches CO_2 - Signal (m/z 44) bei ~ 1050 °C beobachtet (vgl. hierzu Abb. A 14 - Abb. A 21).

Weiterhin treten bei diesen Proben Maxima der H₂O - Freisetzung bei ~ 105 °C und zwischen ~ 250 und ~ 300 °C auf. Letztere zeigen ebenfalls die ausgeprägte Intensitätsabnahme im mittleren Bereich.

Die Methanfreisetzung (**m/z 15**) im Pyrolysebereich erfolgt im Vergleich zu den Proben aus dem Bergaer Sattel bei deutlich höheren Temperaturen ($T_{\max.} \sim 660$ °C, Abb. 33) und mit größeren Intensitäten. Wie beim Hohenleubener Graptolithenschiefer ist auch hier eine Abnahme der $T_{\max.}$ - Werte bei Proben aus den gebleichten Bereichen zu verzeichnen (Tab. 10). Eine direkte Abhängigkeit der freigesetzten Menge vom Bleichungsgrad läßt sich dagegen nicht erkennen (Abb. 34). Auch bei m/z 15 tritt eine deutliche Intensitätsabnahme bei den Proben W0724 - W0725 auf.

Die Massenzahl **m/z 44** zeigt auch bei diesen Proben viele kleinere Signale bis ~ 450 °C und ein breites Maximum zwischen 500 und 800 °C (Tab. 11). Der Zusammenhang mit dem Signal m/z 15 ist hier allerdings nicht so deutlich erkennbar. Die Abhängigkeit vom Bleichungsgrad ist sehr stark, in den dunkleren Proben steigt die Intensität an (Abb. 35). Analog zu den Proben aus Hohenleuben existieren auch hier keine Hinweise auf carbonatische Phasen (Abb. 36). Ein deutlich ausgeprägtes, scharfes Maximum im Temperaturbereich 400 - 800 °C fehlt.

Das oben diskutierte Minimum bei den Proben W0724 und W0725 ist beim CO₂ nicht so deutlich ausgebildet aber noch erkennbar.

Wasserstoff (**m/z 2**) wird wieder bei sehr hohen Temperaturen freigesetzt (Abb. 37). Die Intensität und $T_{\max.}$ nehmen mit steigender Bleichung ab (Abb. 38). Das ausgeprägte Minimum im Bereich der Braunfärbung ist auch bei diesem Signal vorhanden. Zusätzlich tritt ein kleineres Maximum bei Temperaturen zwischen ~ 250 und ~ 300 °C auf (Tab. 12), das sehr gut mit dem Maximum der Entwässerung in diesem Temperaturbereich korreliert. Möglicherweise handelt es sich hier um eine anorganische Wasserstofffreisetzung aus Hydroxiden.

Die Massenzahl **m/z 28** (CO aus residualem OM) zeigt, wie bei den Proben aus Hohenleuben, die stärkste Abhängigkeit von der Bleichungsverwitterung (Abb. 39). Das Signal ist in den gebleichten Bereichen um mehrere Größenordnungen niedriger (Abb. 40). Ebenso nehmen die $T_{\max.}$ - Werte mit steigender Verwitterung deutlich ab. Bei den meisten Proben treten bei niedrigeren Temperaturen noch zwei weitere Maxima auf (700 - 1250 °C, Tab. 12). Hierfür können unterschiedlich gebundenes OM oder unterschiedliche Oxidationsmechanismen verantwortlich sein.

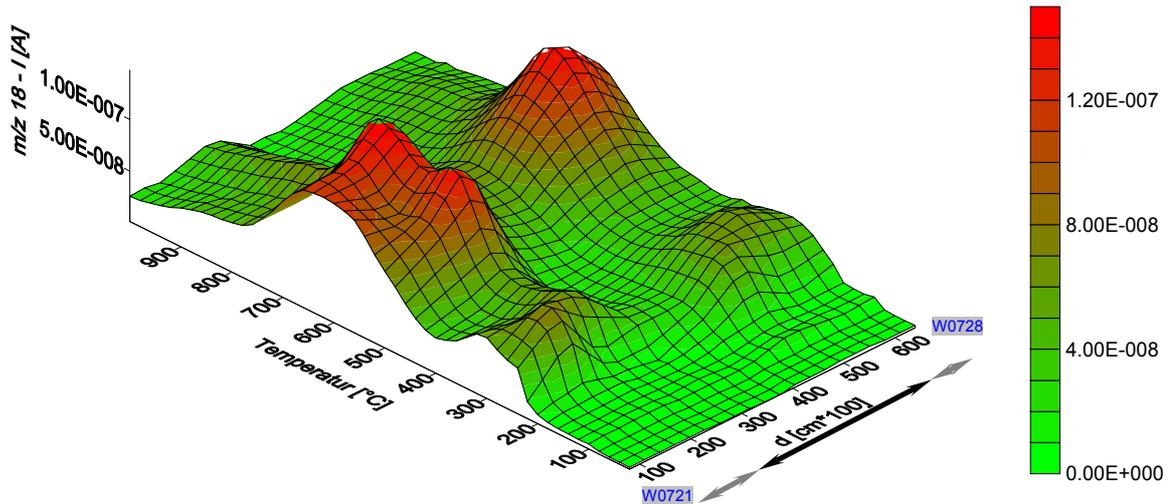


Abb. 31: Freisetzung von H₂O (m/z 18) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

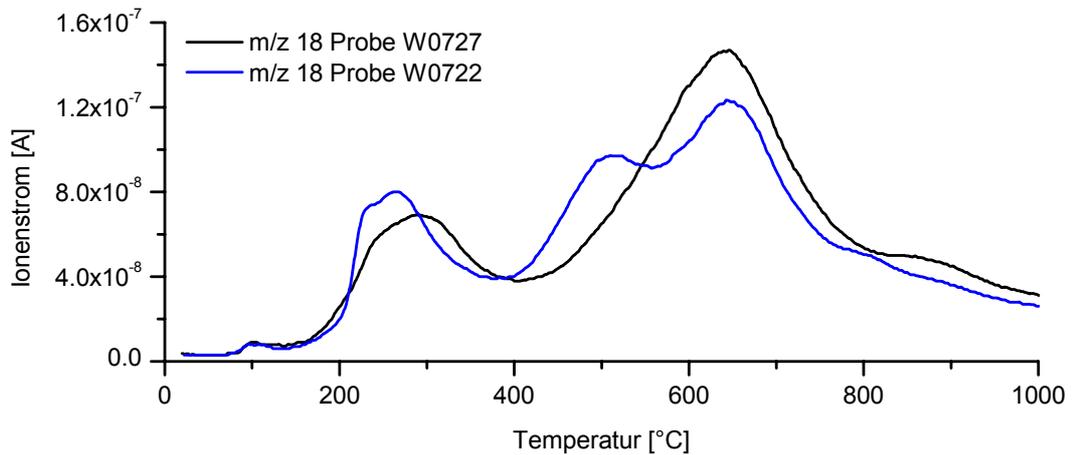


Abb. 32: Freisetzung von H₂O (m/z 18) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0727

Tab. 9: Temperatur und Intensität der maximalen H₂O - Freisetzung (W0721 - W0728)

Probe	Kluftabstand [mm]	T _{max.} [°C]	I _{max.} [A]
W0721	8	105; 305; 628	2,87 E-9; 5,67 E-8; 1,15 E-7
W0722	16	105; 264; 515; 645	4,87 E-9; 7,68 E-8; 9,40 E-8; 1,20 E-7
W0723	24	120; 297; 513; 657	4,04 E-9; 6,72 E-8; 1,41 E-7; 1,50 E-7
W0724	32	105; 274; 652	3,21 E-9; 3,10 E-8; 6,86 E-8
W0725	40	100; 255; 640; 816	4,94 E-9; 2,77 E-8; 6,10 E-8; 3,40 E-8
W0726	48	102; 235; 634	1,16 E-8; 5,98 E-8; 9,96 E-8
W0727	56	102; 289; 644; 840	8,86 E-9; 6,90 E-8; 1,46 E-7; 5,00 E-8
W0728	64	109; 261; 641	1,03 E-8; 4,74 E-8; 1,03 E-7

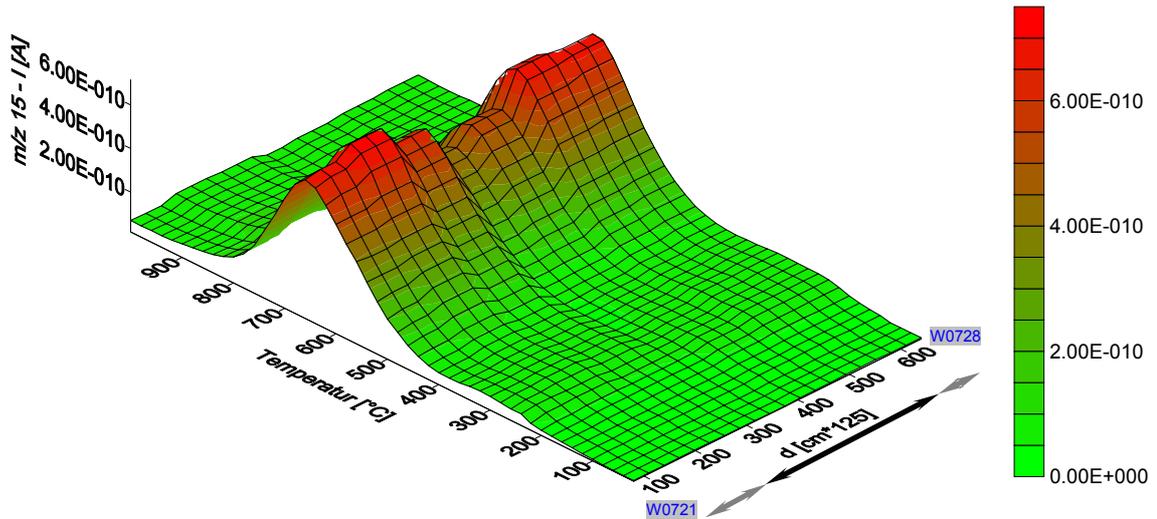


Abb. 33: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

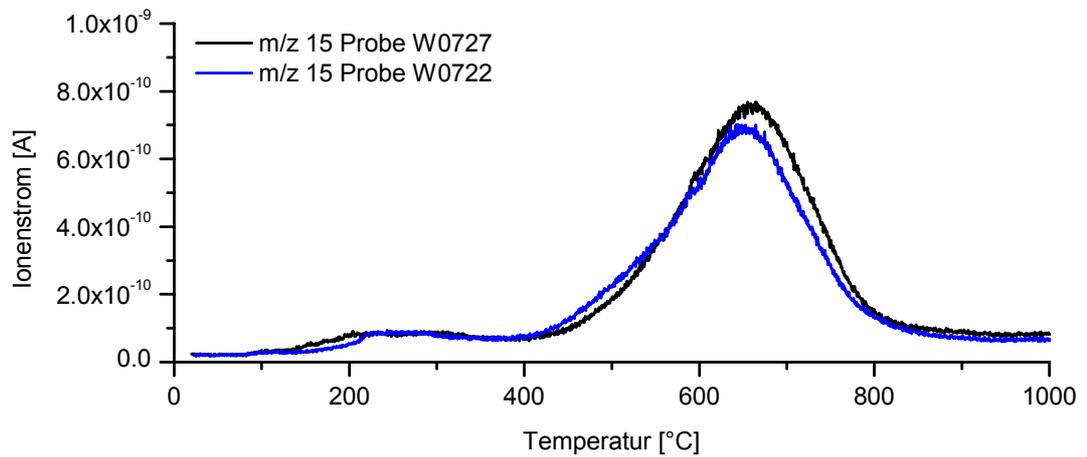


Abb. 34: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0722 und W0727

Tab. 10: Temperatur und Intensität der maximalen CH_4 - Freisetzung (W0721 - W0728)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0721	8	654	6,36 E-10
W0722	16	649	6,69 E-10
W0723	24	663	7,36 E-10
W0724	32	661	4,59 E-10
W0725	40	664	4,29 E-10
W0726	48	664	5,93 E-10
W0727	56	662	7,35 E-10
W0728	64	647	5,97 E-10

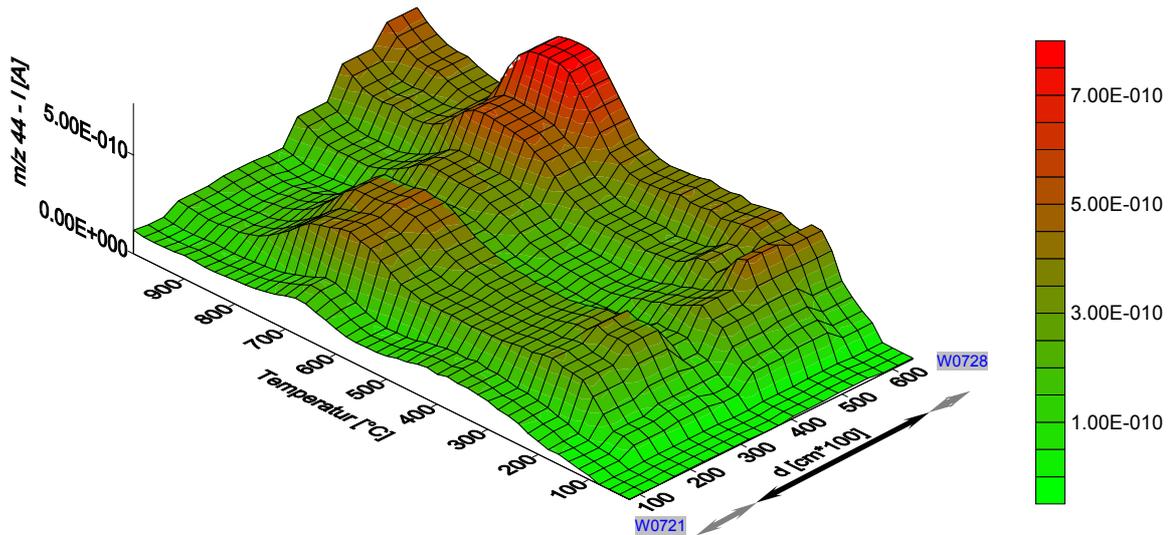


Abb. 35: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

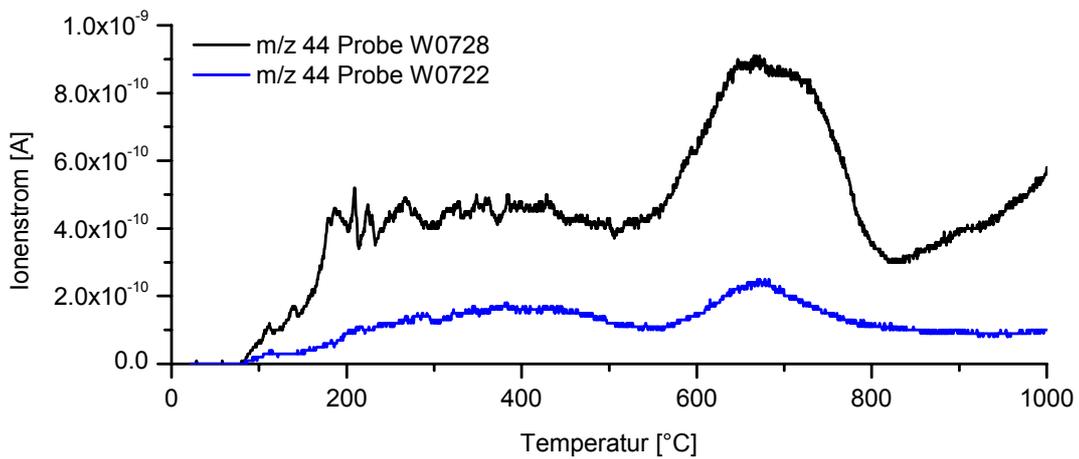


Abb. 36: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0722 und W0728

Tab. 11: Temperatur und Intensität der maximalen CO₂ - Freisetzung (W0721 - W0728)

Probe	Kluftabstand [mm]	T _{max.} [°C]	I _{max.} [A]
W0721	8	158; 378; 672; 897	5,24 E-11; 1,65 E-10; 1,80 E-10; 1,20 E-10
W0722	16	113; 382; 673; 895	3,16 E-10; 1,70 E-10; 2,40 E-10; 9,72 E-10
W0723	24	112; 271; 891; 658	1,33 E-10; 4,76 E-10; 2,09 E-10; 6,08 E-10
W0724	32	250; 657; 732	2,30 E-10; 2,91 E-10; 2,79 E-10
W0725	40	157; 214; 660; 699	2,01 E-10; 2,55 E-10; 2,98 E-10; 3,03 E-10
W0726	48	202; 669; 734; 903	4,78 E-10; 4,06 E-10; 4,35 E-10; 2,71 E-10
W0727	56	207; 293; 695; 903	4,44 E-10; 3,38 E-10; 6,56 E-10; 4,33 E-10
W0728	64	209; 668	5,20 E-10; 8,78 E-10

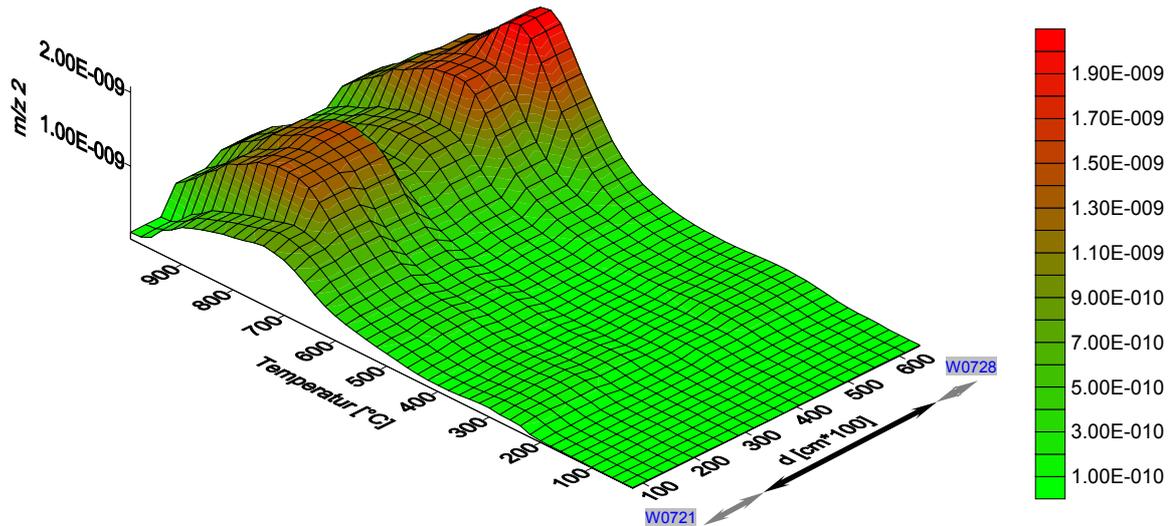


Abb. 37: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

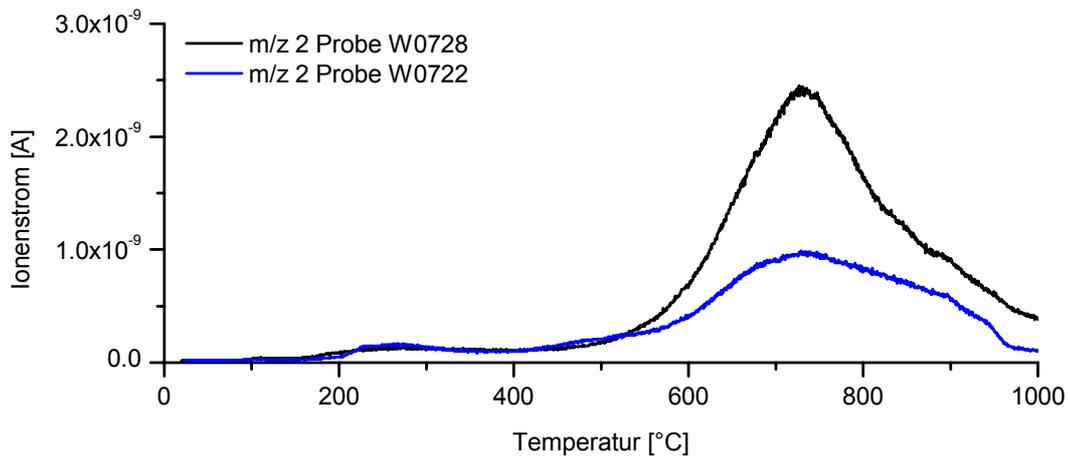


Abb. 38: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0722 und W0728

Tab. 12: Temperatur und Intensität der maximalen H_2 - Freisetzung (W0721 - W0728)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0721	8	309; 742	$1,32\text{ E-}10$; $8,08\text{ E-}10$
W0722	16	265; 733	$1,57\text{ E-}10$; $9,63\text{ E-}10$
W0723	24	297; 811	$1,47\text{ E-}10$; $1,91\text{ E-}9$
W0724	32	267; 809	$7,98\text{ E-}11$; $9,05\text{ E-}10$
W0725	40	244; 804	$7,43\text{ E-}11$; $8,37\text{ E-}10$
W0726	48	242; 800	$1,18\text{ E-}10$; $1,19\text{ E-}9$
W0727	56	295; 775	$1,67\text{ E-}10$; $1,93\text{ E-}9$
W0728	64	273; 731	$1,28\text{ E-}10$; $2,38\text{ E-}9$

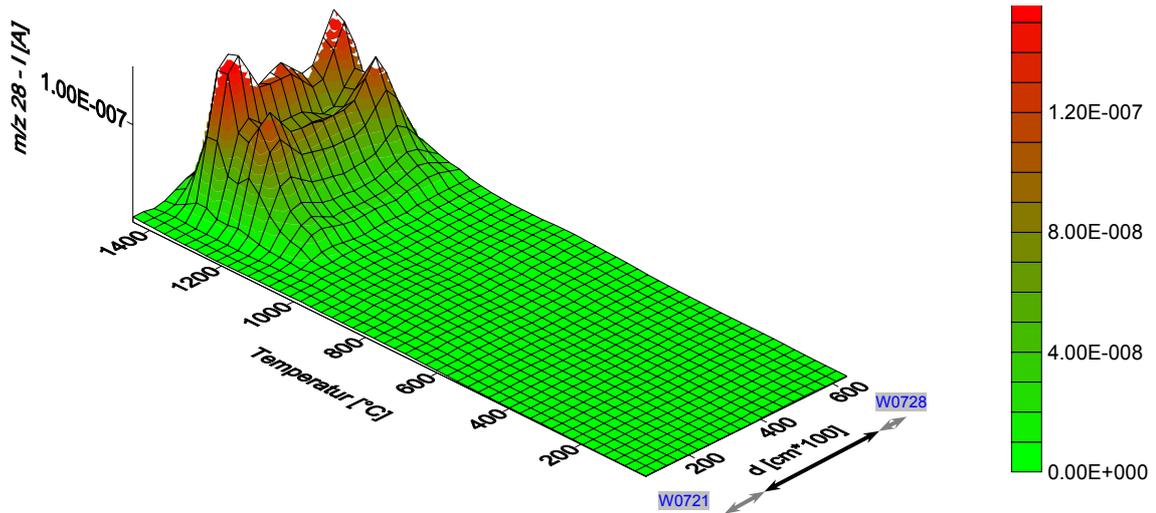


Abb. 39: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Verwitterungsgradient Creunitz; Proben W0721 - W0728; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

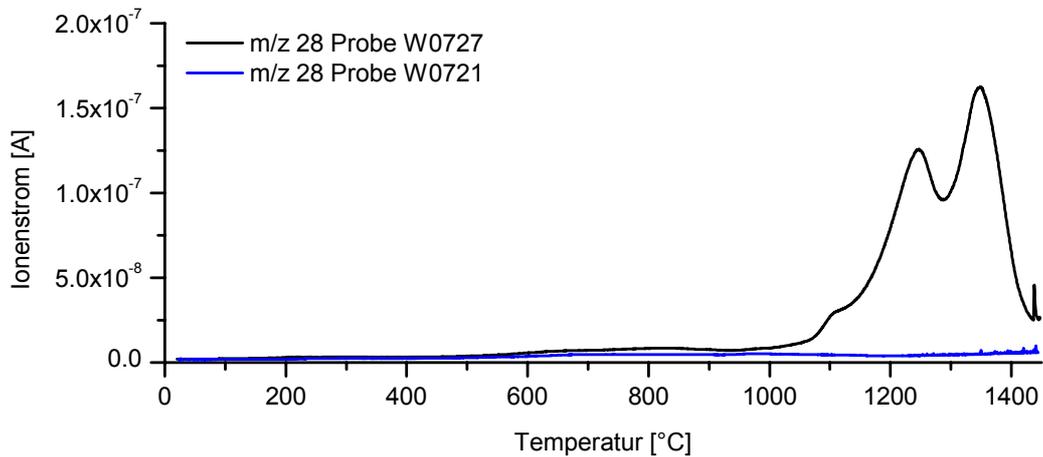


Abb. 40: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Proben W0722 und W0727

Tab. 13: Temperatur und Intensität der maximalen CO - Freisetzung (W0721 - W0728)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\max.}$ [°C]	$I_{\max.}$ [A]
W0721	8	732; 980	3,09 E-9; 3,50 E-9
W0722	16	732; 994	3,40 E-9; 4,20 E-9
W0723	24	828; 1243; 1345	6,14 E-9; 1,20 E-7; 1,78 E-7
W0724	32	834; 1244; 1340	4,51 E-9; 8,20 E-8; 1,14 E-7
W0725	40	833; 1249; 1348	4,28 E-9; 8,20 E-8; 1,22 E-7
W0726	48	838; 1248; 1349	4,82 E-9; 7,65 E-8; 9,11 E-8
W0727	56	829; 1246; 1348	6,29 E-9; 1,20 E-7; 1,55 E-7
W0728	64	785; 1214	7,44 E-9; 2,69 E-8

3.2.3. *Alaunschiefer (S₁) und Zwischenlagen im Ockerkalk (S₂) „Steinerne Rose“ bei Gräfenwarth*

Vom Bahneinschnitt an der „Steinernen Rose“ bei Gräfenwarth wurden punktuell Proben aus dem anstehenden Unteren Graptolithenschiefer (S₁), von lokal auftretenden eisenreichen Krusten auf dem Gestein, sowie von unterschiedlich stark gebleichten Alaunschieferzwischenlagen aus dem benachbarten Ockerkalk (S₂) genommen, um den Einfluß einer möglichen carbonatischen Komponente zu überprüfen. Während bei der Probe aus dem Unteren Graptolithenschiefer (W0570) keine Bleichung beobachtet wurde, läßt sich für die Zwischenlagen aus dem Ockerkalk ein Bleichungsgradient von W0572 (dunkel) bis zu W0575 (weiß) erkennen.

Alle Proben zeigen bei **m/z 18** (Wasser) das intensivste Signal (Abb. 41 - Abb. 43, jeweils [c] und [d]). Bei den Schieferproben liegt wie bei den bereits diskutierten Proben das Hauptmaximum bei ~ 600 °C und zeigt somit die Wasserfreisetzung aus dem Illit an. Zusätzlich treten bei allen Proben mehr oder weniger stark ausgeprägte Schultern und Nebenmaxima im Bereich bis 550 °C auf (z.B. Abb. 41 [c]). Abweichend hiervon tritt das Signal m/z 18 bei der Eisenoxidkruste im Temperaturbereich von ~ 70 – 250 °C mit mehreren intensiven Maxima auf (Abb. 41 [d]). Zusätzlich existiert hier ein Maximum bei 915 °C. Generell kann bei diesen Proben keine direkte Abhängigkeit der Intensität und Temperaturen der Maxima vom Grad der Bleichung erkannt werden.

Die CO₂-Freisetzung (**m/z 44**) nimmt mit steigender Bleichung der Proben ab. Intensivere Maxima bei Temperaturen > 400 °C treten nur bei der Graptolithenschieferprobe (494 °C und 611 °C, Abb. 41 [e]), der Fe - Kruste (761 °C, Abb. 41 [f]) und der dunklen Zwischenlage (819 °C, Abb. 42 [e]) auf. Dies ist bemerkenswert, da demzufolge die mm - bis cm - mächtigen Alaunschieferzwischenlagen im Ockerkalk völlig frei von Carbonatmineralen sind.

Im Temperaturbereich bis 400 °C existieren bei den Proben W0570, W0571 und W0573 mehrere Maxima, die zum Teil sehr gut mit den Signalen von m/z 15 und m/z 18 korrelieren (vgl. Abb. 41 und Abb. 42).

Die Schieferproben zeigen bei **m/z 15** einen ähnlichen Verlauf, wie das Material aus Hohenleuben. Ein deutliches Maximum im Bitumenbereich existiert nur bei der Graptolithenschieferprobe (W0570, Abb. 41 [a]). Dieses korreliert mit den Signalen von m/z 18 und m/z 44. Die Freisetzung von Methan bei der Kerogenpyrolyse erfolgt im Temperaturbereich von ~ 300 °C bis ~ 750 °C mit Maxima bei 604 °C

(Graptolithenschiefer, Abb. 41 [a]), 614 °C (dunkle Zwischenlage, Abb. 42 [a]) und ~ 580 °C (gebleichte Lagen, Abb. 42 [b] und Abb. 43 [a], [b]). Der Trend zu niedrigeren $T_{\max.}$ - Werten bei den stärker gebleichten Proben entspricht den Beobachtungen an den Proben aus Creunitz und Hohenleuben (vgl. Kap. 3.2.1 und 3.2.2).

Bei der Eisenoxidkruste treten CH_3^+ - Fragmente in enger Korrelation mit der Wasser- und Kohlendioxidfreisetzung bis ~ 250 °C auf. Zwischen 250 °C und 500 °C setzen sich diese Signale mit niedrigerer Intensität fort. Lediglich bei m/z 44 erreichen die Intensitäten hier die gleichen Werte wie im Temperaturbereich bis 250 °C (Abb. 41 [f]).

Wasserstoff (m/z 2) wird bei der ungebleichten Graptolithenschieferprobe mit einem Maximum bei 706 °C freigesetzt (Abb. 44 [a]). Daneben existieren mehrere kleine Maxima zwischen 150 °C und 300 °C. Diese korrelieren mit der Wasser- und Kohlendioxidfreisetzung. Die Eisenoxidkruste zeigt nur von 80 °C bis ~ 250 °C mehrere schwache H_2 - Peaks (Abb. 44 [c]), die mit m/z 15, 18 und 44 korrelieren. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der intensivsten Signale bei 131 °C. Die Abwesenheit des Wasserstoffmaximums bei höheren Temperaturen (~ 700 °C) zeigt deutlich, daß in der Kruste kein Kerogen enthalten ist.

Die Alaunschieferzwischenlagen im Ockerkalk zeigen beim Wasserstoff den bereits beobachteten Trend zu niedrigeren Intensitäten und $T_{\max.}$ - Werten mit zunehmender Bleichung. Bei den Proben W0573 und W0574 ist deutlich zu erkennen, daß bei Vorliegen mehrerer Maxima die Intensitätsabnahme bei höheren Temperaturen viel stärker erfolgt. Eine Abnahme der $T_{\max.}$ - Werte bei der Freisetzung von Wasserstoff ist demnach zumindest teilweise auf ein völliges Verschwinden der intensivsten Signale bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Im Gegensatz hierzu bleibt die Lage der Maxima bei 664 °C / 668 °C und 796 °C / 798 °C unter Umkehr der Intensitätsverhältnisse nahezu konstant. Die beiden anderen Zwischenlagen (W0572 und W0575) zeigen jeweils nur einen Peak bei 788 °C bzw. 676 °C.

Die Massenzahl m/z 28 (CO aus residualem OM) zeigt bei der Graptolithenschieferprobe (W0570) ein intensives Signal mit 3 Maxima (Abb. 44 [b]). Oberhalb ~ 1320 °C tritt in der Probe Schmelzbildung auf (zusätzliche Entgasung durch Blasen). Die Eisenoxidkruste zeigt nur sehr schwache Signale bis etwa 200 °C. Dabei handelt es sich offensichtlich um Fragmente der beobachteten Kohlendioxidfreisetzung. Das Fehlen des Signals oberhalb 1000 °C belegt ebenfalls die Abwesenheit von Kerogen in der Kruste. Die Zwischenlagen zeigen bei m/z 28 unterschiedlich

ausgeprägte Signale, die im Vergleich zum Graptolithenschiefer geringere Intensität aufweisen. Teilweise setzt schon bei 1000 °C Schmelzbildung ein. Ein genereller Trend in Abhängigkeit von der Bleichung läßt sich hier nicht erkennen.

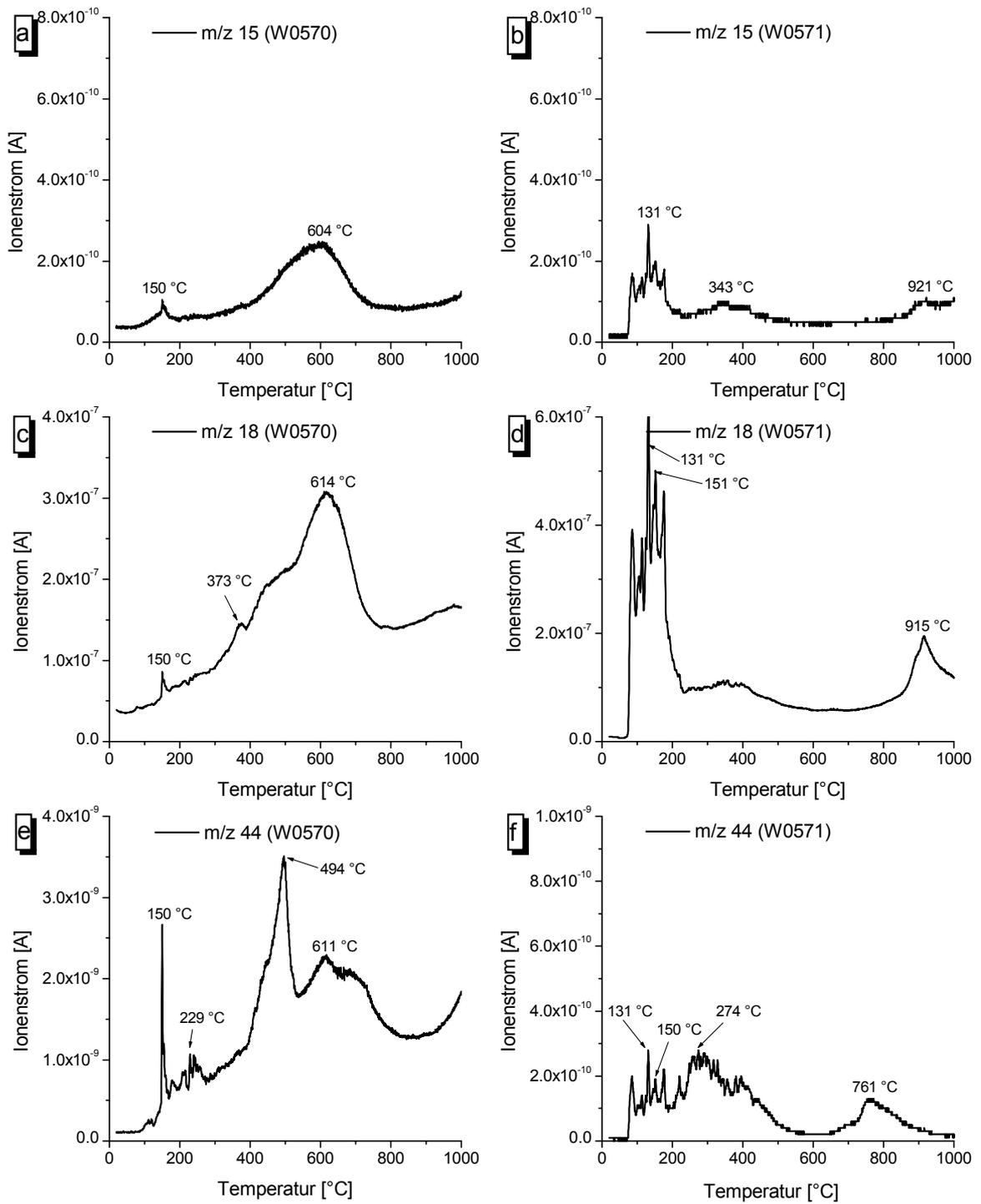


Abb. 41: Freisetzung von CH_4 (m/z 15), H_2O (m/z 18) und CO_2 (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0570 (Alaunschiefer), W0571 (Kruste auf Alaunschiefer); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [d] und [e] abweichend skaliert.

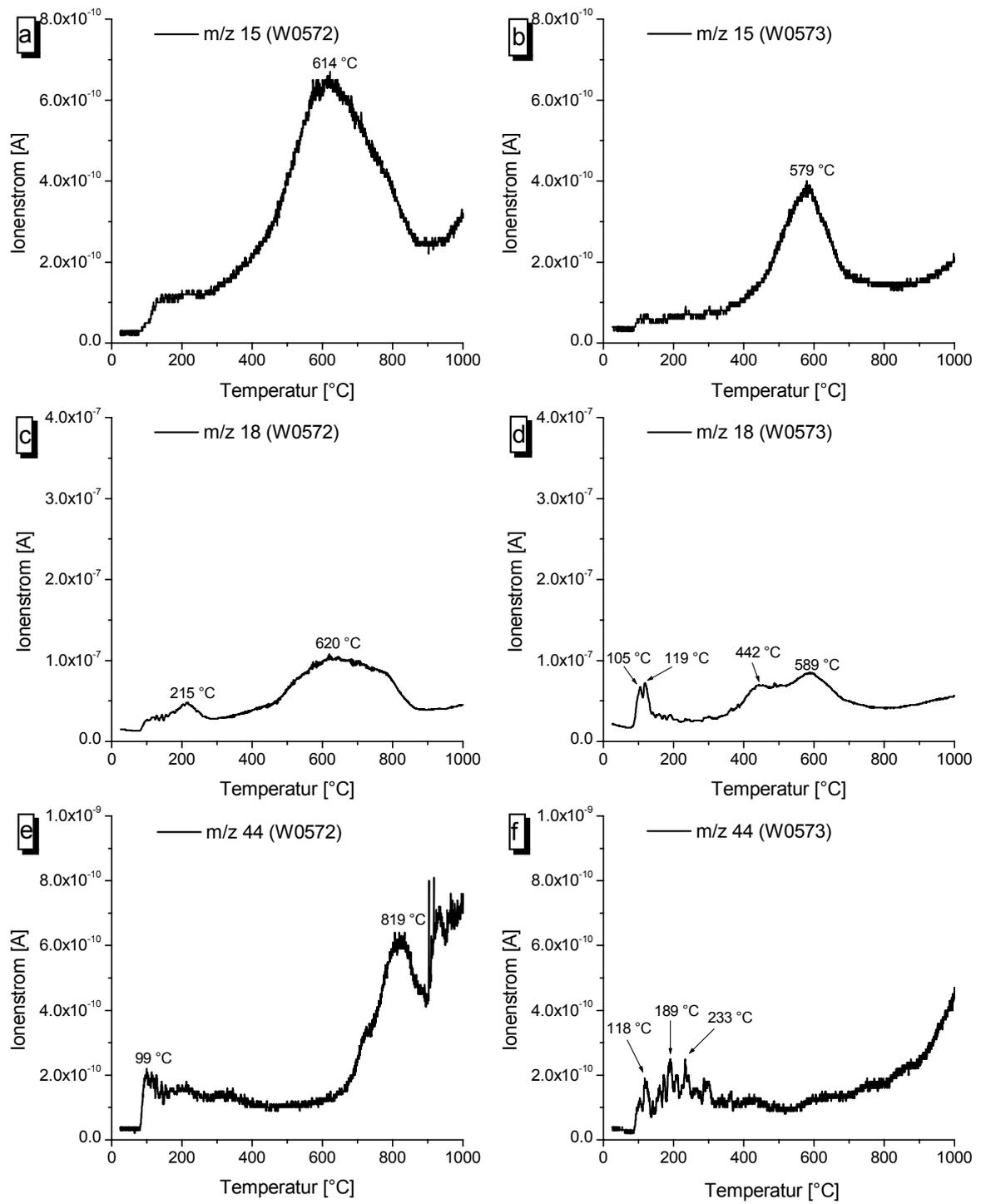


Abb. 42: Freisetzung von CH₄ (m/z 15), H₂O (m/z 18) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0572 (dunkle Zwischenlage im Ockerkalk), W0573 (Zwischenlage dunkler Kern); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

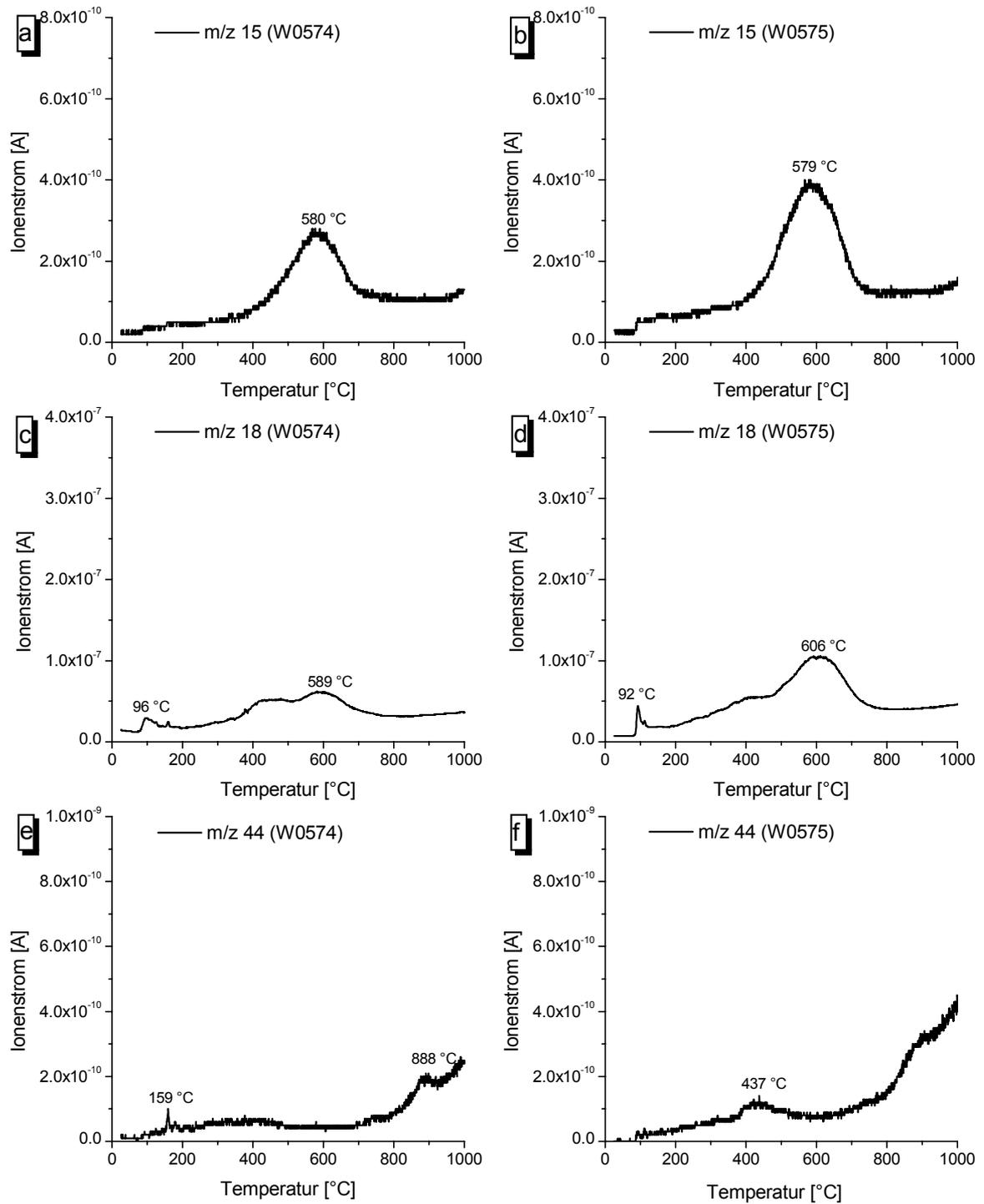


Abb. 43: Freisetzung von CH_4 (m/z 15), H_2O (m/z 18) und CO_2 (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0574 (Zwischenlage hellgrauer Rand), W0575 (weiße Zwischenlage); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

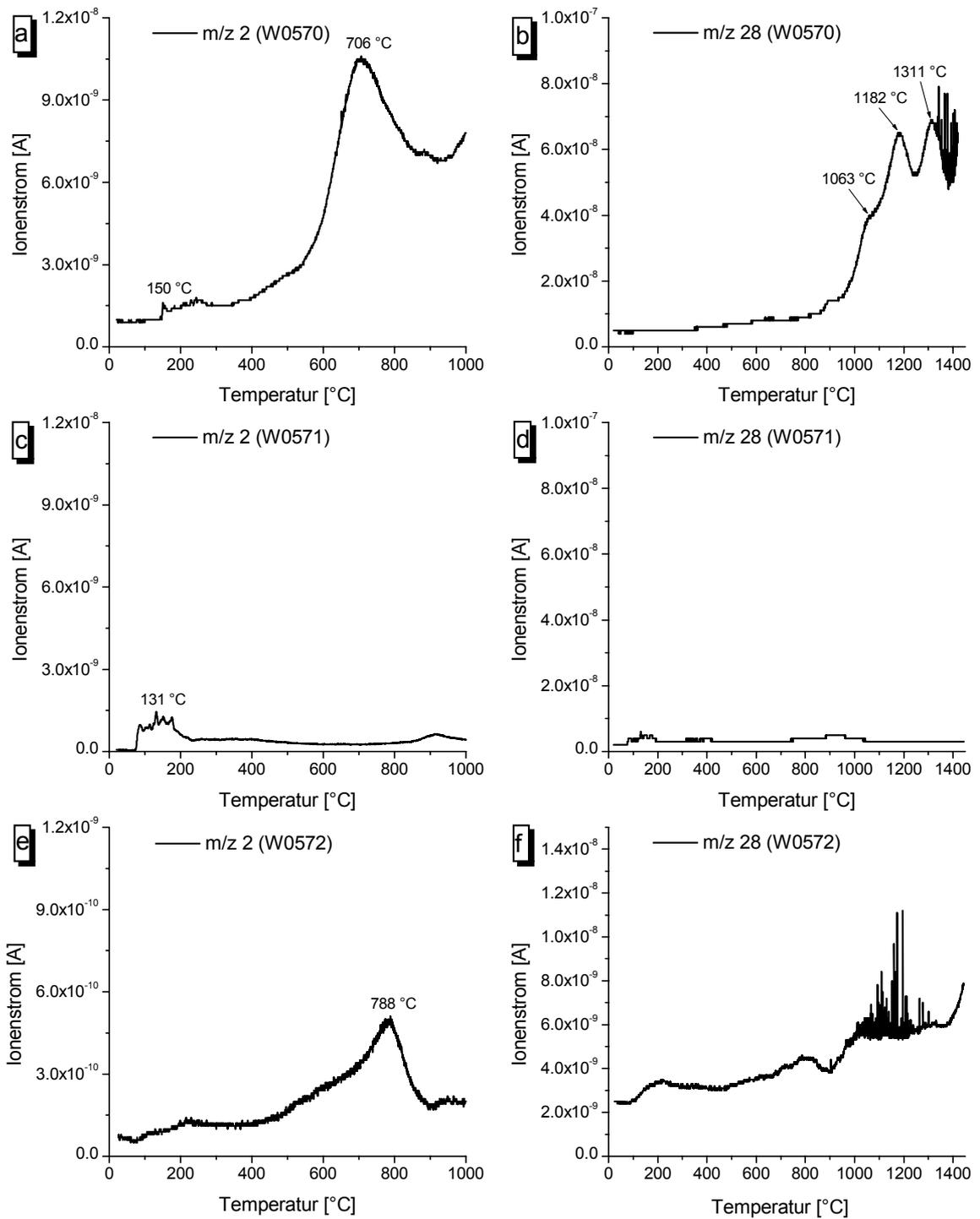


Abb. 44: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis 1000 °C und CO (m/z 28) bis 1450 °C; Probe W0570 (Alaunschiefer), W0571 (Kruste auf Alaunschiefer) und W0572 (dunkle Zwischenlage im Ockerkalk); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [f] abweichend skaliert.

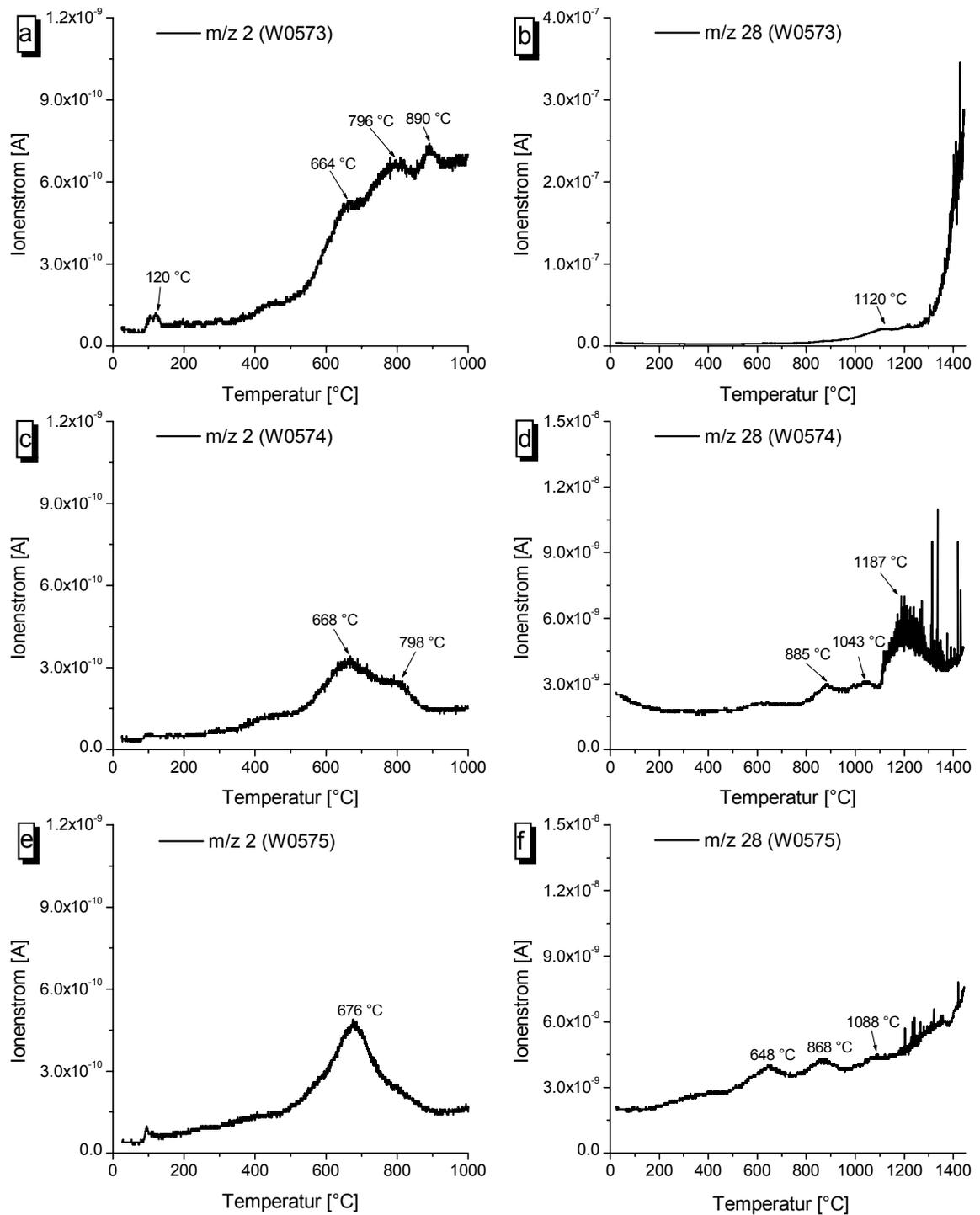


Abb. 45: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C und CO (m/z 28) bis 1450 °C; Probe W0573 (Zwischenlage dunkler Kern), W0575 (Zwischenlage hellgrauer Rand) und W0574 (weiße Zwischenlage); Gräfenwarth; Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [b] abweichend skaliert.

3.2.4. *Geblicher Kieselschiefer (S₁) Auberg bei Ronneburg*

Aus einem Steinbruch am Auberg bei Ronneburg wurde stark verwitterter Kieselschiefer analysiert. Das Gestein lag in cm - großen Bruchstücken gebleicht (W0650) sowie mit rötlicher (W0651) und violetter (W0652) Färbung vor.

Das Entgasungsverhalten bis 1000 °C wird bei allen drei Proben deutlich von einer Entwässerung (**m/z 18**) bei ~ 450 °C dominiert. Im Vergleich zur roten und violetten Probe liegt dieses Maximum bei der weißen Probe mit mehr als doppelter Intensität vor (Abb. 46 [a], [c] und [e]). Die T_{max.} - Werte der H₂O - Freisetzung (442 °C - weiß, 446 °C - rot, 450 °C - violett) unterscheiden sich nur geringfügig. Die Temperatur der Entwässerung deutet auf Kaolinit hin (vgl. hierzu auch Kap. 3.2.5), der an dieser Lokation offensichtlich als Verwitterungsprodukt der Alaunschiefer (und untergeordnet der Kieselschiefer selbst) in das Gestein eingetragen wurde. Zusätzlich hierzu kann bei der roten und bei der violetten Probe residualer Illit durch ein kleines Maximum bei 618 °C nachgewiesen werden. Bei der weißen Probe ist dieser nahezu vollständig umgewandelt. Weiterhin zeigen alle Proben ein schwach ausgeprägtes Maximum bei ~ 85 °C. Hierbei handelt es sich um die Wasserfreisetzung aus Eisenhydroxiden.

Das Signal **m/z 15** unterscheidet sich bei diesen Proben deutlich von allen bisher diskutierten Gesteinen (Abb. 46 [b], [d] und [f]). Das typische Maximum bei ~ 600 °C (Methanfreisetzung) fehlt völlig. Alle Proben zeigen ein Maximum bei ~ 120 °C. Dieses korreliert nicht mit der Wasser- und Kohlendioxidfreisetzung. Bei der weißen Probe liegen weitere Maxima bei 422 °C und 925 °C vor. Die beiden anderen Proben zeigen hier nur eine mehr oder weniger ausgeprägte Schulter.

Die Kohlendioxidfreisetzung (**m/z 44**; Abb. 47 [a], [c] und [e]) ist bei allen Proben durch ein Maximum bei ~ 220 °C gekennzeichnet. Weitere Peaks treten bei 504 °C und 609 °C (weiß), 722 °C und 908 °C (rot) sowie 522 °C und 921 °C (violett) auf. Bemerkenswert ist das intensive Maximum der weißen Probe bei 926 °C. Dieses korreliert mit der Methanfreisetzung.

Wasserstoff (**m/z 2**; Abb. 47 [b], [d] und [f]) wird im Bereich der Kaolinitdehydration freigesetzt. Die Unterschiede in den Intensitäten sind vergleichbar mit den Verhältnissen bei m/z 18. Eine Bildung von Wasserstoff aus Kerogen kann bei diesen Proben nur in sehr geringem Maße durch die Schulter bei 700 °C - 800 °C nachgewiesen werden.

Das nahezu völlige Fehlen von Kerogen in den Proben kann auch durch die Kohlenmonoxidgasung (**m/z 28**; Abb. 48 [a], [c] und [e]) belegt werden. Maxima oberhalb 1000 °C sind nur sehr schwach ausgeprägt. Im Bereich bis 1000 °C werden die Signale weitgehend durch Fragmentationen des Kohlendioxids (Abb. 47) hervorgerufen. Die unterschiedliche Färbung der Proben durch Eisenoxide kann sehr gut anhand der Sauerstoffentgasung nachvollzogen werden (**m/z 32**; Abb. 48 [b], [d] und [f]). Bei der roten und violetten Probe ist die Reduktion von Hämatit zu Magnetit (~ 1050 °C) und von Magnetit zu Wüstit (1240 °C und 1270 °C) erkennbar. Die violette Probe zeigt den höchsten Gehalt an Eisenoxiden, bei der weißen Probe fehlen diese fast vollständig. Das Signal bei ~ 920 °C ist nicht auf eine Sauerstoffentgasung aus Oxiden zurückzuführen. Das gleichzeitige Auftreten von m/z 48 (SO^+) und m/z 64 (SO_2^+) deutet auf eine Sulfatzersetzung hin (vgl. Abb. A 28 - Abb. A 30).

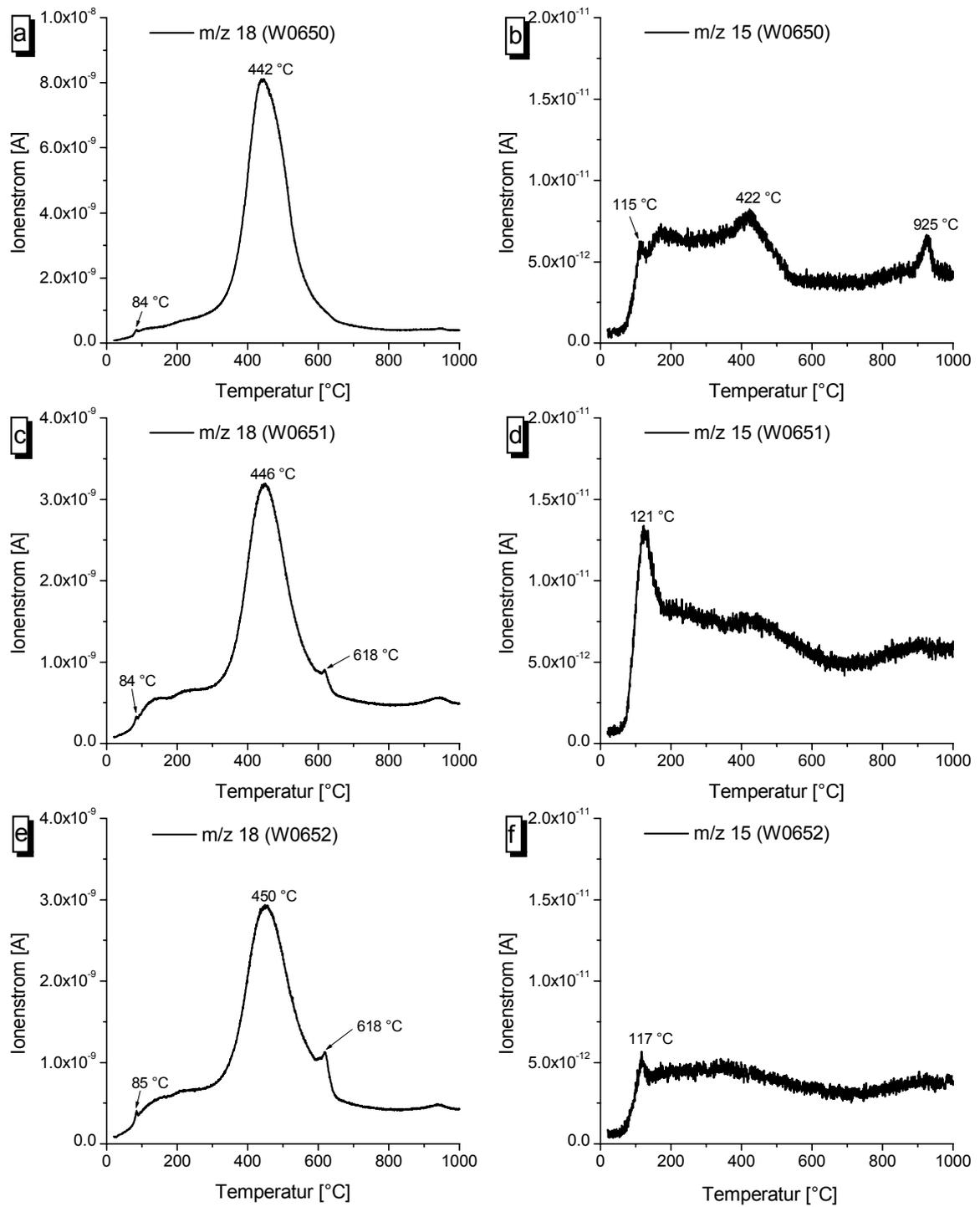


Abb. 46: Freisetzung von H₂O (m/z 18) und CH₄ (m/z 15) bis 1000 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselsteine); Steinbruch Auberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA, [a] abweichend skaliert.

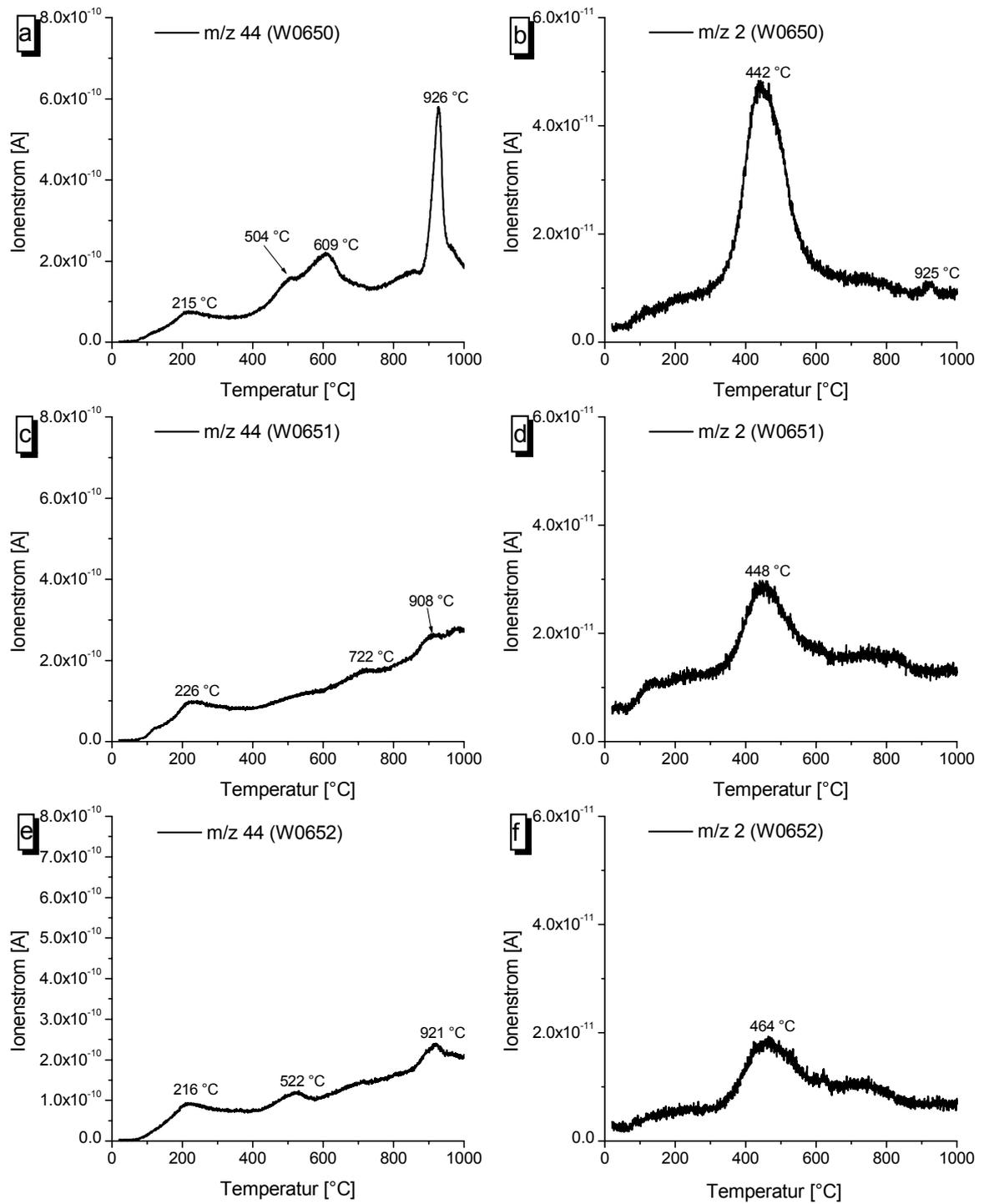


Abb. 47: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) und H₂ (m/z 2) bis 1000 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselschiefer); Steinbruch Aueberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA.

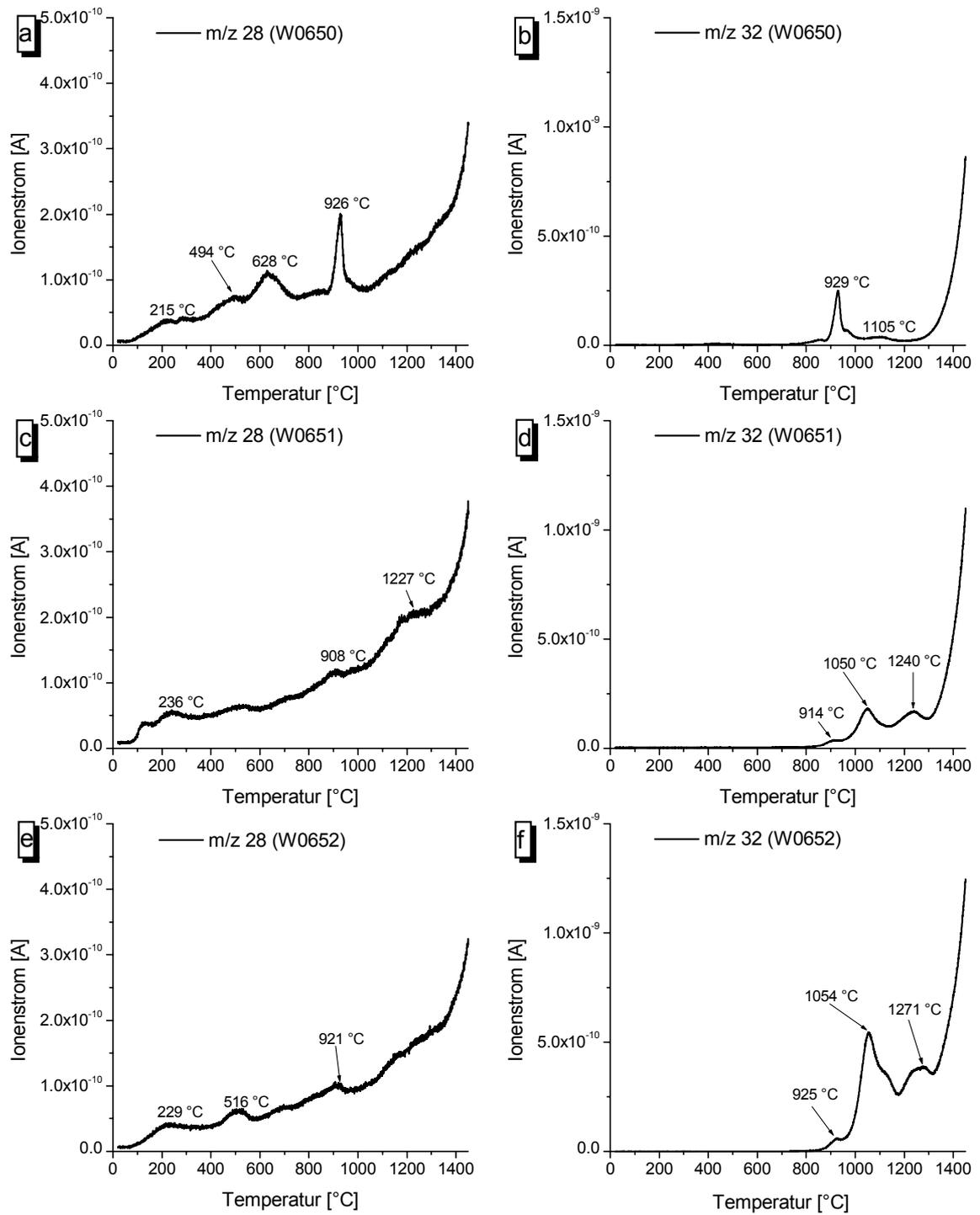


Abb. 48: Freisetzung von CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Probe W0650 (weiß), W0651 (rot) und W0652 (violett) (gebleichte Kieselschiefer); Steinbruch Aueberg bei Ronneburg; Einwaage jeweils 20 mg - STA.

3.2.5. *Kaolinitisierter Alaunschiefer (S₁) Hohenleuben*

Aus einer Rinne im gebleichten Profilteil der Weinbergbrüche bei Hohenleuben wurden umgelagerte und gebleichte Alaunschieferpartikel beprobt (W0556). Die Alaunschieferklasten sind teilweise kaolinitisiert (FISCHER et al., 2004). Zum Vergleich wird im folgenden zusätzlich auf eine Kaolinprobe aus den Eger Becken eingegangen (W0557).

Beide Proben zeigen ein deutliches Maximum der Wasserfreisetzung (**m/z 18**) bei 454 °C bzw. 451 °C (**m/z 18**; Abb. 49 [a] und [b]). Der Kaolin zeigt hierbei etwa die doppelte Intensität. Zusätzlich treten bei den Schieferklasten mehrere kleine Signale zwischen 90 °C und ~ 250 °C auf. Bei der Probe W0557 existiert nur ein kleiner Peak bei 98 °C. Residualer Illit kann nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu den oben diskutierten Proben existiert ein deutlicher Zusammenhang zwischen **m/z 15** und der Entwässerung (Abb. 49 [c] und [d]). Offensichtlich kann bei der Bildung von Kaolinit organisches Material eingebaut werden. Auch im Temperaturbereich bis 250 °C korrelieren die Signale und deuten auf freie organische Verbindungen als Quelle hin. Analog dem Material vom Auberg fehlt auch hier das typische Maximum der Methanfreisetzung bei ~ 600 °C völlig.

Kohlendioxid (**m/z 44**; Abb. 49 [e] und [f]) korreliert bei dem Kaolin mit m/z 18. Bei den Schieferklasten ist das Maximum der CO₂ - Freisetzung im Vergleich zu m/z 18 etwas zu niedrigeren Temperaturen verschoben (431 °C). Auch hier treten mehrere kleine Signale bis ~ 250 °C auf, deren Lage mit den Maxima bei m/z 18 und m/z 15 übereinstimmt. Weitere CO₂ - Peaks treten bei beiden Proben bis 1000 °C nicht auf.

Wasserstoff (**m/z 2**; Abb. 50 [a] und [b]) kann bei beiden Proben zusammen mit Wasser nachgewiesen werden. Bei der Kaolinprobe existiert ein zusätzliches Maximum bei 838 °C.

Kohlenmonoxid (**m/z 28**; Abb. 50 [c] und [d]) tritt bis ~ 700 °C als Fragment von CO₂ auf. Es existieren jedoch Hinweise für mindestens eine weitere Quelle. Zum einen stimmt bei den Schieferklasten die Lage des Maximums nicht vollständig überein (m/z 44: 431 °C; m/z 28: 452 °C). Zum anderen zeigt der Kaolin bei m/z 28 ein mit der Wasserfreisetzung korrelierendes Signal bei 96 °C. Dieses fehlt beim Kohlendioxid. Auch das Maximum der Probe W0557 bei 936 °C korreliert nicht mit der CO₂ - Entgasung. Offensichtlich handelt es sich hierbei um CO und/oder N₂ aus organischem Material.

Das Signal m/z 32 (Abb. 50 [e] und [f]) korreliert bis ~ 900 °C mit der Entwässerung. Bei höheren Temperaturen tritt bei den Schieferklasten die Freisetzung von O_2 durch Reduktion der Eisenoxide mit Maxima bei 1020 °C, 1138 °C und 1309 °C auf. Dies kann kein Kaolin aus dem Eger Becken nur untergeordnet beobachtet werden.

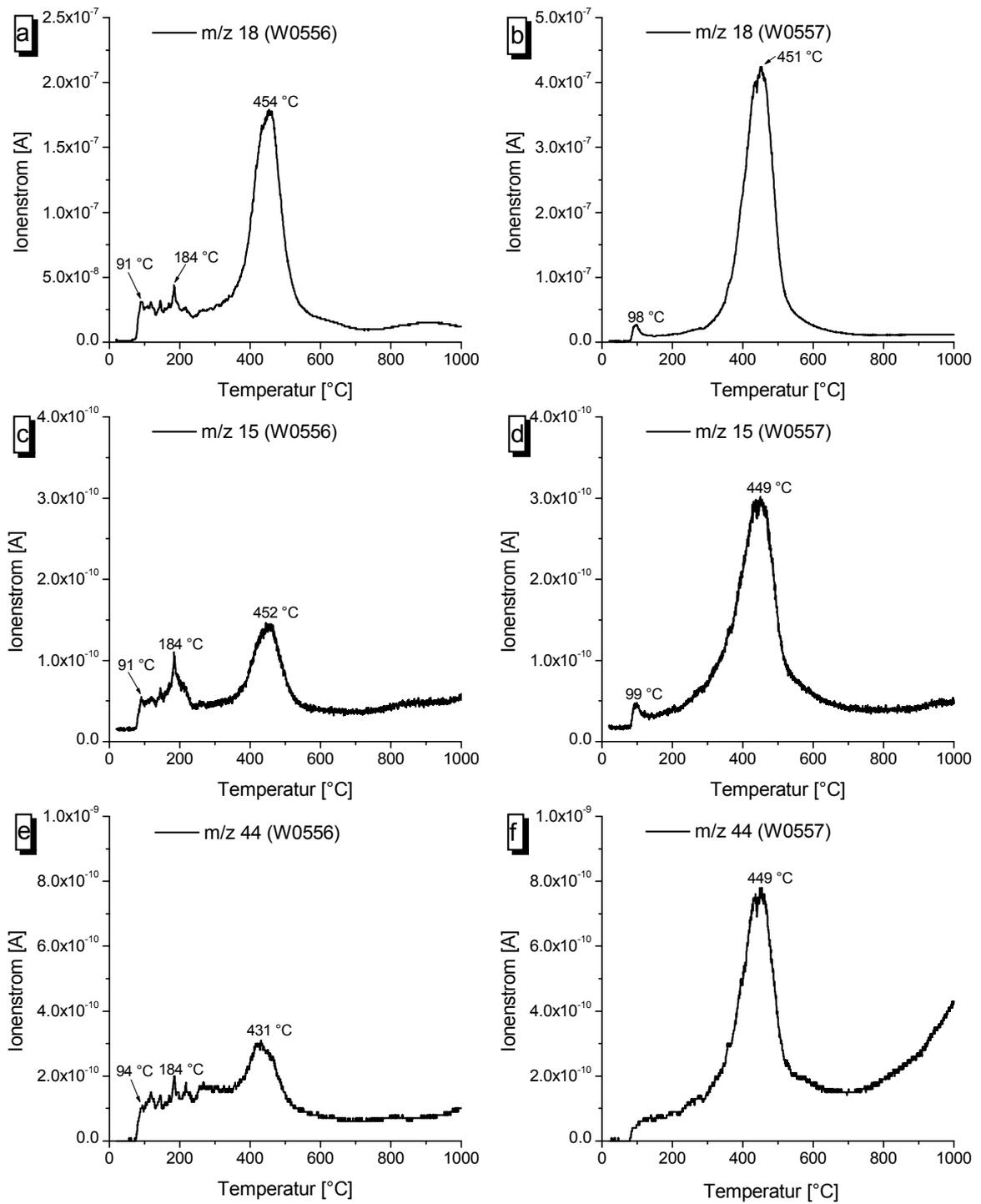


Abb. 49: Freisetzung von H_2O (m/z 18), CH_4 (m/z 15) und CO_2 (m/z 44) bis 1000 °C; Probe W0556 (kaolinitisierte Schieferklasten, Hohenleuben) und W0557 (Kaolin, Eger Becken); Einwaage jeweils 10 mg - Turbo, [a] abweichend skaliert.

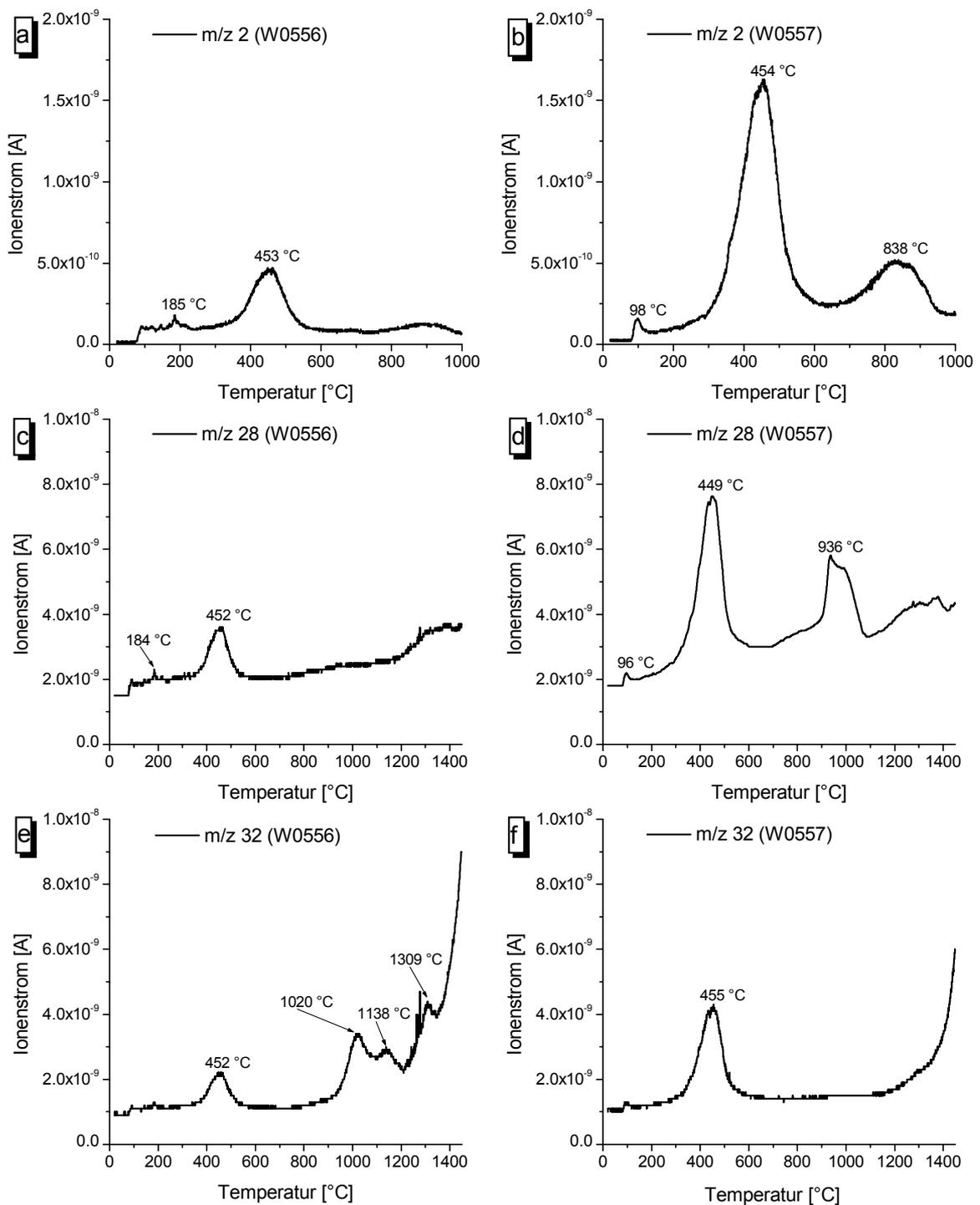


Abb. 50: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Probe W0556 (kaolinitisierte Schieferklasten, Hohenleuben) und W0557 (Kaolin, Eger Becken); Einwaage jeweils 10 mg - Turbo.

3.3. Haldenmaterial

3.3.1. Alaunschiefer (S_1) Nordhalde

Von der ehemaligen Nordhalde der Wismut AG bei Ronneburg wurde ein Graptolithenschieferhandstück mit ca. 20 cm Durchmesser gewonnen und im Abstand von 2 cm (W0215), 5 cm (W0216), 8 cm (W0217) und 11 cm (W0218) vom Rand zum Kern des Handstücks hin beprobt. Ziel dieses Experiments war es, nachzuweisen, ob durch die Aufhaldung tiefgreifende Veränderungen an einzelnen Handtücken ablaufen. Makroskopisch konnte für diese Proben kein direkter Einfluß durch Haldenbrand (Bleichung, Rötung) erkannt werden. Bis in den Kern des Handstücks zeigte sich aber eine deutlich ausgeprägte weiße Sekundärmineralisation.

Die Entgasung von Wasser (m/z 18; Abb. 51 und Abb. 52) dominiert wie bei den bisher diskutierten Proben das Entgasungsverhalten bis 1000 °C. Die Maximatemperaturen streuen von 531 °C (W0217) bis 579 °C (Tab. 14; W0216) und liegen somit im Bereich der Illitentwässerung der untertägig beprobten Graptolithenschiefer. Eine Abhängigkeit der $T_{\max.}$ - Werte vom Abstand zum Rand des Handstücks kann nicht erkannt werden. Die beobachteten Variationen sind offensichtlich primärer Natur. Im Gegensatz hierzu zeigt sich bei den Intensitäten eine signifikante Zunahme zum Rand hin. Bis auf einige Peaks mit sehr geringer Intensität im Temperaturbereich bis ~ 400 °C kann bis 1000 °C keine weitere Wasserfreisetzung in Form eines Maximums beobachtet werden. Lediglich der bereits bei den unverwitterten Gesteinen diskutierte Anstieg der Grundlinie tritt auch bei diesen Proben auf.

Das Signal m/z 15 (Abb. 53 und Abb. 54) zeigt eine Methanfreisetzung im Pyrolysebereich mit ebenfalls streuenden Maxima von 498 °C (W0217) bis 567 °C (W0216; Tab. 15). Auch hier kann keine direkte Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche erkannt werden. Mit Ausnahme der Probe W0218 korrelieren die $T_{\max.}$ - Werte von m/z 15 sehr gut mit m/z 18 zeigen aber generell etwas niedrigere Werte. Betrachtet man bei W0218 nicht das Hauptmaximum bei 501 °C sondern den $T_{\max.}$ - Wert der Schulter bei 562 °C, so zeigt auch diese Probe die genannte Korrelation. An den Intensitäten der Methanbildung läßt sich ebenfalls kein einheitlicher Trend in Abhängigkeit von der Probenposition erkennen.

Im Temperaturbereich bis 300 °C (Bitumenfreisetzung) zeigen alle Proben im Gegensatz zu dem bergfrisch gewonnenen Material (vgl. Kap. 3.1) keine Signale.

Die Entgasung von Kohlendioxid (**m/z 44**; Abb. 55 und Abb. 56) ist bis $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ insbesondere bei der Probe W0215 durch eine Vielzahl kleinerer Signale gekennzeichnet. Weiterhin zeigen nahezu alle Proben zwei Maxima bei $\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\sim 490\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tab. 16). Diese Signale könnten durch Karbonate hervorgerufen werden. Die Probe W0218 (Kern des Handstücks) zeigt einen ungewöhnlich starken Anstieg der CO_2 -Freisetzung oberhalb $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Maximum bei $906\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dies steht offensichtlich in Zusammenhang mit der Hochtemperaturoxidation des residualen Kohlenstoffs. Bei den anderen Proben ist dieser Effekt aber erst oberhalb $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu beobachten (vgl. Abb. A 31 - Abb. A 34).

Die Bildung von Wasserstoff (**m/z 2**; Abb. 57 und Abb. 58) erfolgt mit einem Maximum $\sim 840\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Proben W0216 und W0218 zeigen im Vergleich zu den beiden anderen Proben etwas stärkere Intensitäten, wobei der überhöhte Anstieg in Abb. 57 am Rand ein Interpolationsartefakt ist (vgl. hierzu auch Tab. 17). Zur Oberfläche des Handstücks hin tritt zunehmend eine Schulter bei $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Erscheinung.

Kohlenmonoxid (**m/z 28**; Abb. 59 und Abb. 60) wird erst bei Temperaturen oberhalb $\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Oxidationsprodukt des residualen Kohlenstoffs freigesetzt. Die Entgasung erfolgt bei fast allen Proben in drei Stufen (Tab. 18). Die beiden Stufen bei $\sim 960\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\sim 1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ nehmen in der Intensität zur Oberfläche hin etwas ab.

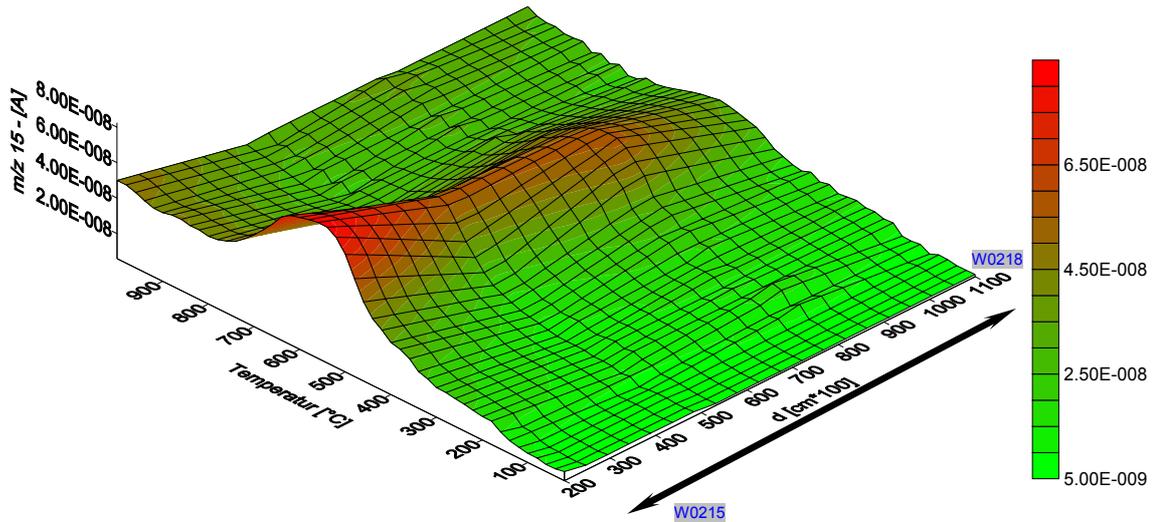


Abb. 51: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

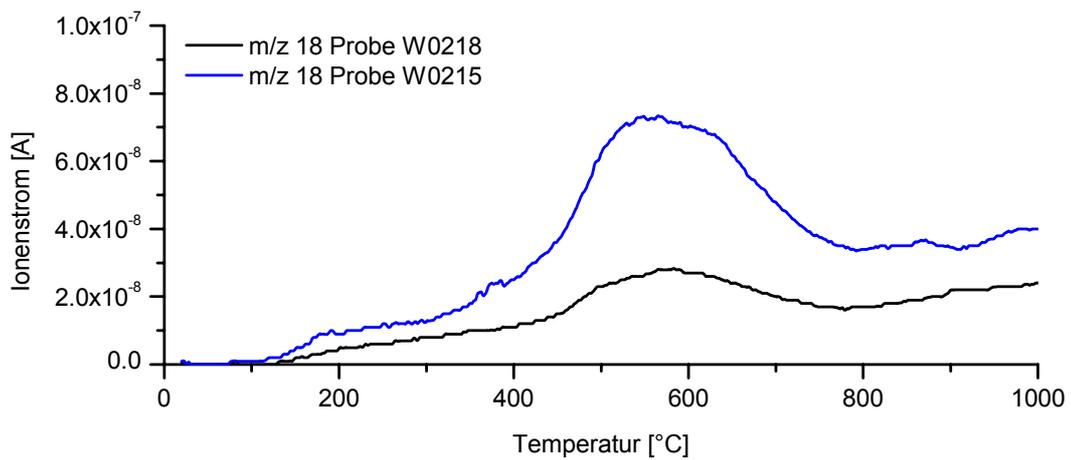


Abb. 52: Freisetzung von H_2O (m/z 18) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0215 und W0218

Tab. 14: Temperatur und Intensität der maximalen H_2O - Freisetzung (W0215 - W0216)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0215	10-20	556	7,27 E-8
W0216	20-50	579	5,18 E-8
W0217	50-80	531	5,08 E-8
W0218	80-110	578	2,79 E-8

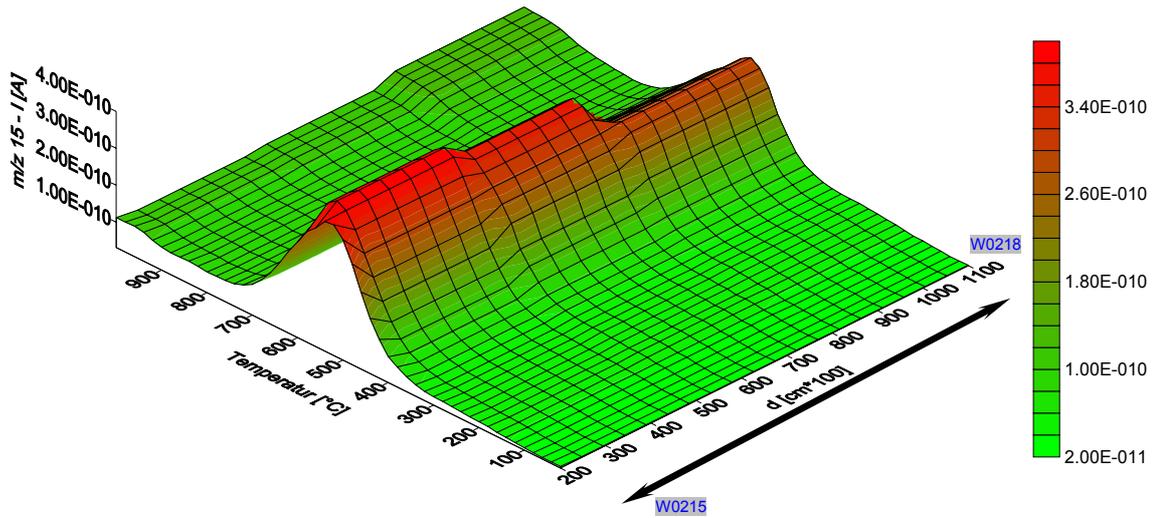


Abb. 53: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

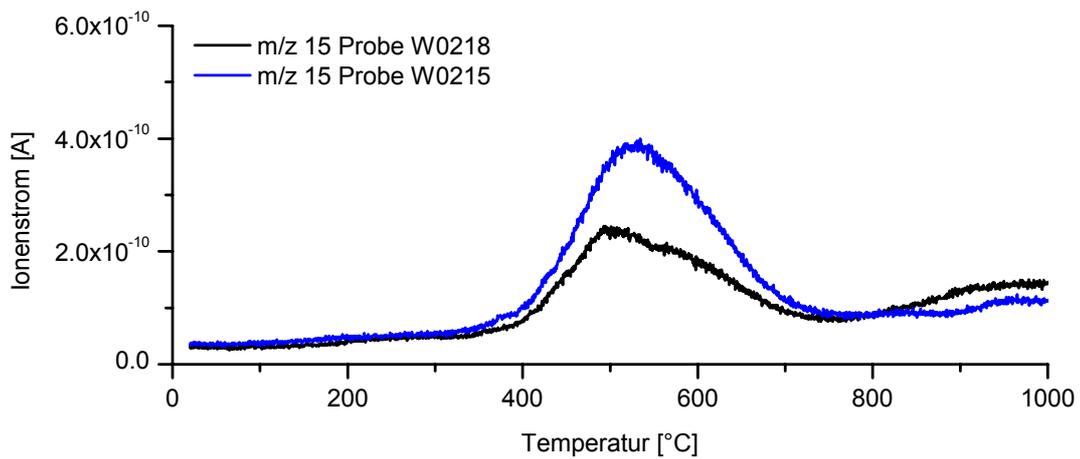


Abb. 54: Freisetzung von CH_4 (m/z 15) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0215 und W0218

Tab. 15: Temperatur und Intensität der maximalen CH_4 - Freisetzung (W0215 - W0216)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0215	10-20	529	3,53 E-10
W0216	20-50	567	4,14 E-10
W0217	50-80	498	3,36 E-10
W0218	80-110	501; 562	2,09 E-10

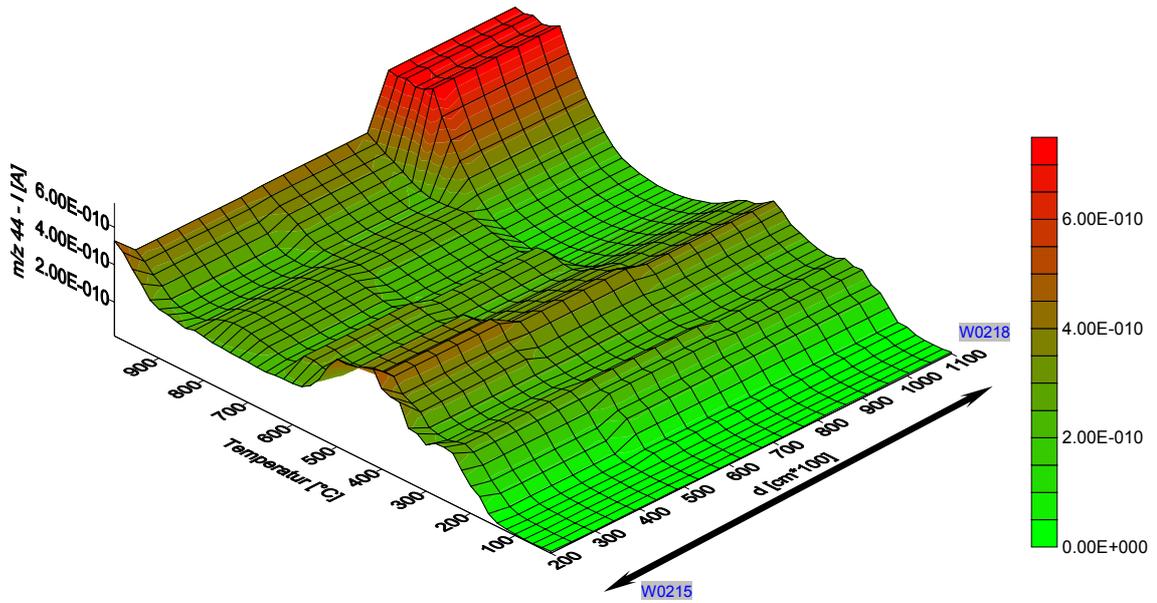


Abb. 55: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

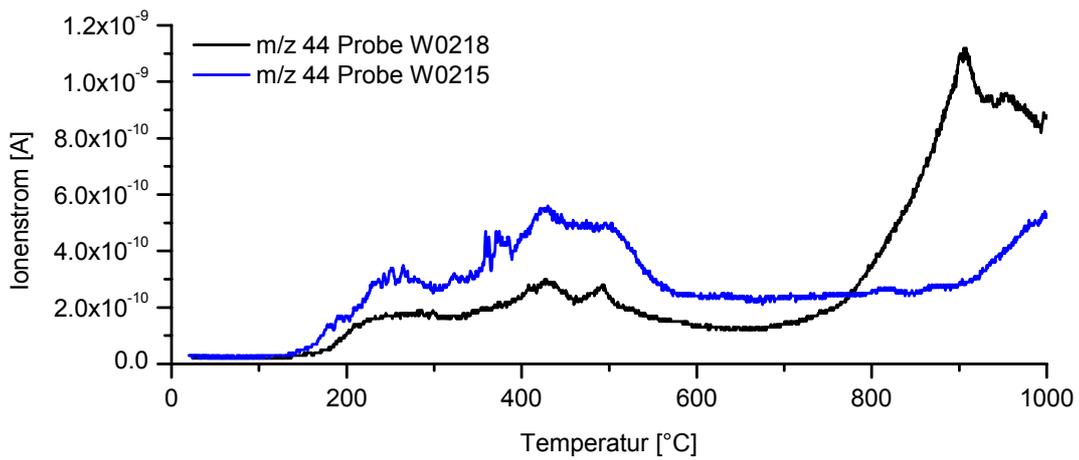


Abb. 56: Freisetzung von CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218

Tab. 16: Temperatur und Intensität der maximalen CO₂ - Freisetzung (W0215 - W0216)

Probe	Kluftabstand [mm]	T _{max.} [°C]	I _{max.} [A]
W0215	10-20	264; 359; 427 ; 491	3,36 E-10; 4,45 E-10; 5,17 E-10; 4,67 E-10
W0216	20-50	435 ; 486 ; 609; 769	3,47 E-10; 2,97 E-10; 3,80 E-10; 3,41 E-10
W0217	50-80	157; 178; 225; 415	1,82 E-10; 3,52 E-10; 3,87 E-10; 4,63 E-10
W0218	80-110	280; 428 ; 488 ; 906	1,58 E-10; 2,60 E-10; 2,33 E-10; 1,03 E-9

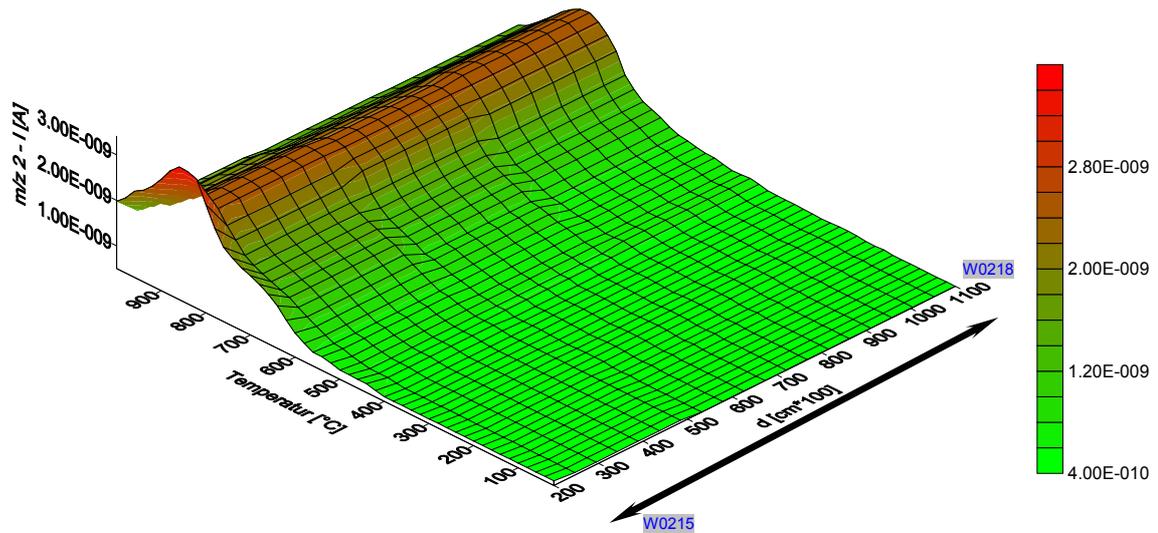


Abb. 57: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

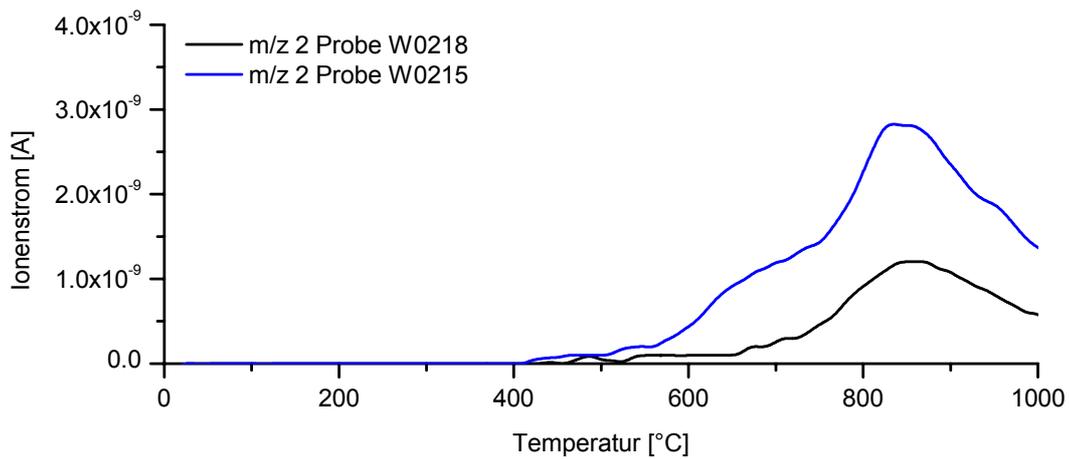


Abb. 58: Freisetzung von H_2 (m/z 2) bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$; Proben W0215 und W0218

Tab. 17: Temperatur und Intensität der maximalen H_2 - Freisetzung (W0215 - W0216)

Probe	Kluftabstand [mm]	$T_{\text{max.}}$ [$^\circ\text{C}$]	$I_{\text{max.}}$ [A]
W0215	10-20	843	2,81 E-9
W0216	20-50	839	1,09 E-9
W0217	50-80	843	2,83 E-9
W0218	80-110	858	1,18 E-9

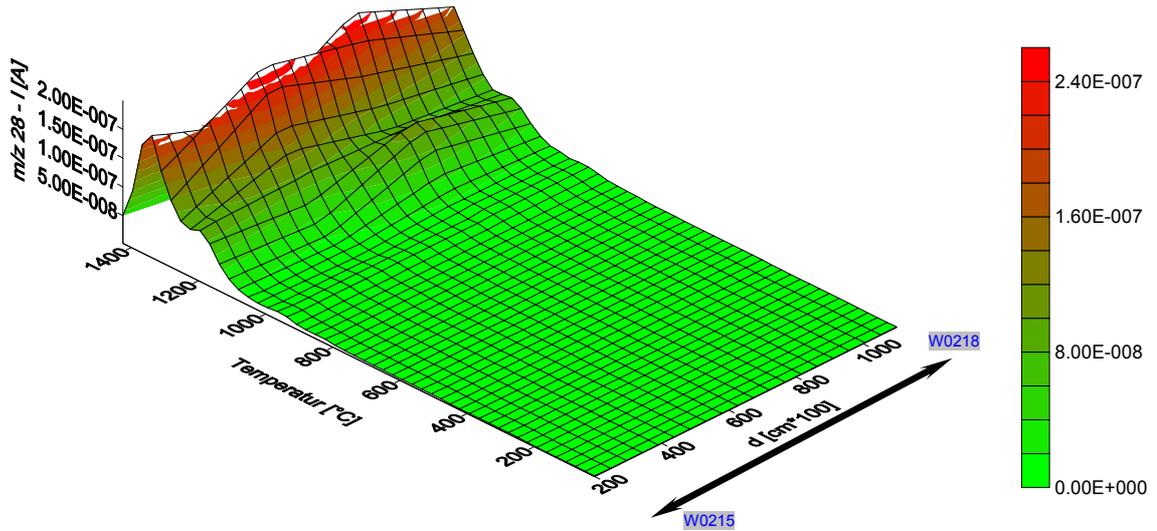


Abb. 59: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1450 °C; Handstück Nordhalde; Proben W0215 - W0218; Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

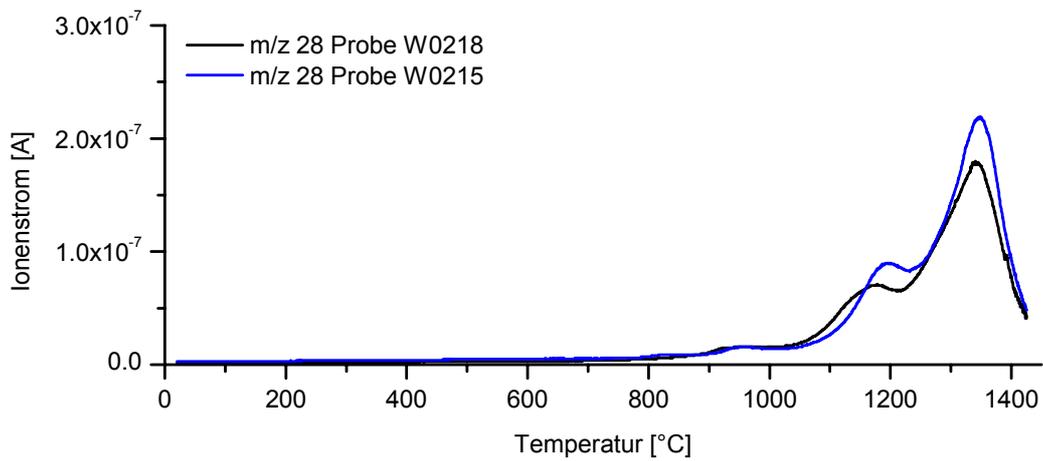


Abb. 60: Freisetzung von CO (m/z 28) bis 1000 °C; Proben W0215 und W0218

Tab. 18: Temperatur und Intensität der maximalen CO - Freisetzung (W0215 - W0216)

Probe	Kluftabstand [mm]	T _{max.} [°C]	I _{max.} [A]
W0215	10-20	995; 1197; 1347	1,29 E-8; 8,61 E-8; 2,13 E-7
W0216	20-50	946; 1304	8,95 E-9; 2,51 E-7
W0217	50-80	955; 1161; 1343	1,41 E-8; 1,08 E-7; 2,48 E-7
W0218	80-110	966; 1178; 1341	1,40 E-8; 6,73 E-8; 1,70 E-7

3.3.2. *Brandmasse*

Von der Nordhalde wurde Brandmasse aus einem größeren Brandherd (Abb. 13 [d] - [f]) beprobt. Jeweils ein Handstück vom Graptolithenschiefer (W0230 und W0231) sowie vom Tentakulitenschiefer (W0223 und W0224) zeigten eine randliche Bleichung bei unverändert dunklem Kern (Abb. 13 [g]). Dies ermöglichte vergleichende Analysen innerhalb einer Probe.

Die Wasserfreisetzung (**m/z 18**) wird beim Graptolithenschiefer nicht mehr von der Illitdehydratation dominiert. Der Hauptteil der Entgasung erfolgt im Temperaturbereich bis ~ 300 °C durch viele Signale, die jeweils mit steigender Temperatur in der Intensität abnehmen (Abb. 61 [a] und [b]). Hierbei handelt es sich offensichtlich um sekundäre Bildungen. Diese treten bei dem gebleichten Schiefer deutlich stärker in Erscheinung. Die stufenweise Abgabe des Kristallwassers von Sulfaten wie z.B. Epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ist eine mögliche Erklärung dieses Entgasungsverhaltens (HEIDE, 1969).

Bei der dunklen Probe kann zusätzlich die Entwässerung von residualem Illit bei 574 °C festgestellt werden. Daneben liegen noch weitere Maxima unter anderem bei 465 °C vor. In diesem Temperaturbereich zeigt die gebleichte Probe Maxima bei 392 °C sowie 497 °C, das Illitsignal fehlt völlig.

Die Tentakulitenschieferprobe zeigt eine bessere Erhaltung des Illits mit einem intensiven Maximum bei 623 °C im dunklen Bereich (W0224) und einem Doppelmaximum bei 591 °C und 621 °C in der gebleichten Zone (W0223, Abb. 63 [a] und [b]). Die verringerte Intensität bei W0223 deutet auf einen stärkeren Abbau des Illits im äußeren „heißen“ Bereich des Handstücks an. Dies ist auch ein Indiz für die Abschätzung der Brandtemperaturen, die hier mindestens die Temperatur der Illitentwässerung erreicht haben müssen. Daneben existieren mehrere Maxima im Temperaturbereich bis ~ 400 °C die im Gegensatz zum Graptolithenschiefer weniger intensiv ausgeprägt sind.

Das Signal **m/z 15** zeigt bei beiden Gesteinen eine deutliche Abhängigkeit von der Temperaturbelastung. Beim Graptolithenschiefer treten bei der dunklen Probe (Abb. 61 [d]) zwei Maxima der Methanfreisetzung bei 465 °C und 584 °C auf. Ersteres ist deutlich mit einer CO_2 - Freisetzung gekoppelt. Die gebleichte Probe liefert in diesem Bereich drei weniger intensive Signale bei 500 °C, 595 °C und 681 °C (Abb. 61 [c]). Mehrere kleine Signale existieren bei beiden Proben im Temperaturbereich bis

~ 400 °C. Sie korrelieren mit den Maximatemperaturen aber nicht mit der Intensität von dem Signal m/z 18. Die Tentakulitenschieferproben zeigen keine Signale in diesem Bereich (bis 400 °C, Abb. 61 [c] und [d]). Bei der dunklen Probe (W0224) erfolgt die Freisetzung von Methan ebenfalls mit zwei Maxima (490 °C und 595 °C). Die äußere Probe des Handstücks (W0223) zeigt nur ein Maximum bei der deutlich höheren Temperatur von 621 °C. Diese Erhöhung von T_{max} zeigt die höhere thermische Belastung des äußeren Teils des Handstücks an. Ähnlich würde sich in der Natur eine tiefere Versenkung oder die thermische Überprägung durch eine Intrusion auswirken. Interessant ist die Korrelation der Maxima der Methanfreisetzung und der Illitentwässerung im gebleichten Bereich (jeweils bei 621 °C). Im Kern des Handstücks liegt dies nicht vor (H_2O : 623 °C; CH_4 : 595 °C).

Die Kohlendioxidfreisetzung (m/z 44) zeigt ebenfalls deutliche Veränderungen zwischen Kern und äußerem Rand der Handstücke. Bei der dunklen Graptolithenschieferprobe treten zwei Maxima bei 465 °C und 576 °C auf (Abb. 61 [f]). Diese korrelieren mit Signalen bei m/z 15 und m/z 18. Ein weiteres Maximum liegt bei 857 °C vor. Die gebleichte Probe zeigt vier Signale mit wesentlich geringerer Intensität bei 399 °C, 500 °C, 596 °C und 688 °C (Abb. 61 [e]). Eine Korrelation kann hier nur mit m/z 15 erkannt werden.

Beim Tentakulitenschiefer treten im Kern des Handstücks 2 Maxima bei 477 °C und 595 °C auf (Abb. 63 [f]). Im selben Temperaturbereich liegt das Doppelmaximum der CH_4 - Freisetzung. Allerdings treten hier umgekehrte Intensitätsverhältnisse zwischen den beiden Signalen auf. Analog zu der dunklen Graptolithenschieferprobe existiert ein weiteres Maximum bei 818 °C. Die gebleichte Probe zeigt nur ein Signal bei 571 °C.

Die Entgasung von Wasserstoff (m/z 2) zeigt ebenso deutliche Unterschiede zwischen dem Kern und dem Rand der Handstücke. Die Graptolithenschieferproben (Abb. 62 [a] und [b]) zeigen bis ~ 500 °C eine Korrelation mit der Wasserfreisetzung. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, vergleichbare Korrelationen treten bei den Kaoliniten auf, bei der Entwässerung von Illit fehlen diese. Die Bildung des Ions H_2^+ bei der Fragmentierung von Wasser im Massenspektrometer kann demzufolge als Ursache ausgeschlossen werden. Im Temperaturbereich von 500 - 1000 °C zeigt die dunkle Probe (W0231) ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei 884 °C, bei der gebleichten Probe (W0230) existieren nur schwache Maxima bei 604 und 703 °C. Bei den Tentakulitenschiefern treten bis 500 °C keine Signale auf, bis 1000 °C ist ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Wasserstoffentgasung von der Probenposition erkennbar.

Die dunkle Probe (W0224; Abb. 64 [b]) zeigt drei intensive Maxima bei 688, 793 und 818 °C. Bei der hellen Probe (W0223; Abb. 64 [a]) tritt nur ein Maximum bei 728 °C auf.

Der stärkere Abbau des organischen Materials im äußeren Bereich der Proben kann analog zur Bleichungsverwitterung anhand der CO - Freisetzung (m/z 28) oberhalb 1000 °C nachvollzogen werden. Die gebleichte Graptolithenschieferprobe (W0230; Abb. 62 [c]) zeigt im gesamten Temperaturbereich kein Maximum. Bei der dunklen Probe (W0231; Abb. 62 [d]) treten intensive Maxima bei 966, 1169 und 1237 °C auf. Die beiden Signale bei 464 und 859 °C sind auf Fragmente von der Kohlendioxidentgasung zurückzuführen. Die Tentakulitenschieferproben zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei der dunklen Probe (W0224; Abb. 64 [d]) treten Maxima bei 818 und 991 °C sowie ein starker Anstieg des Signals oberhalb 1200 °C auf. Hierbei kann auch die beginnende Schmelzbildung durch verstärkte Entgasung über Blasen beobachtet werden. Die gebleichte Probe (W0223; Abb. 64 [c]) zeigt nur Maxima geringer Intensität bei 771 und 841 °C, oberhalb 1000 °C existiert kein Maximum.

Das Signal m/z 32 wird bei diesen Proben neben Sauerstoff (O_2^+) auch von Schwefel (S^+) verursacht. Bei der dunklen Graptolithenschieferprobe (Abb. 62 [f]) treten zwei Peaks bei 466 und 581 °C auf. Diese korrelieren mit m/z 48 und m/z 64 (vgl. Abb. A 40) und sind auf den Abbau der Sulfide (Pyrit) zurückzuführen. Oberhalb 1000 °C zeigt die deutliche Abnahme des Signals den Verbrauch von Sauerstoff für die Oxidation des residualen Kohlenstoffs an. Die gebleichte Probe (Abb. 62 [b]) zeigt im Bereich des Sulfidabbaus mehrere Signale. Das intensivste Maximum liegt bei 693 °C. Zwei weitere Maxima bei 965 und 1305 °C sind auf die Freisetzung von Sauerstoff bei der Reduktion der Eisenoxide zurückzuführen. Eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes oberhalb 1000 °C kann nicht beobachtet werden. Beim Tentakulitenschiefer liegen die Maxima der Schwefelfreisetzung bei 621, 771 und 840 °C (gebleichte Probe; Abb. 64 [e]) sowie bei 491, 601 und 690 °C (dunkle Probe; Abb. 64 [f]). Im Vergleich zum Graptolithenschiefer ist die Korrelation mit den oxidierten Schwefelspezies hier schlechter (vgl. Abb. A 35 und Abb. A 36). Vergleichbar ist das Verhalten von m/z 32 oberhalb 1000 °C. Während bei der dunklen Probe eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes auftritt, zeigt die helle Probe die Freisetzung von Sauerstoff aus Eisenoxiden mit einem Maximum bei 1321 °C.

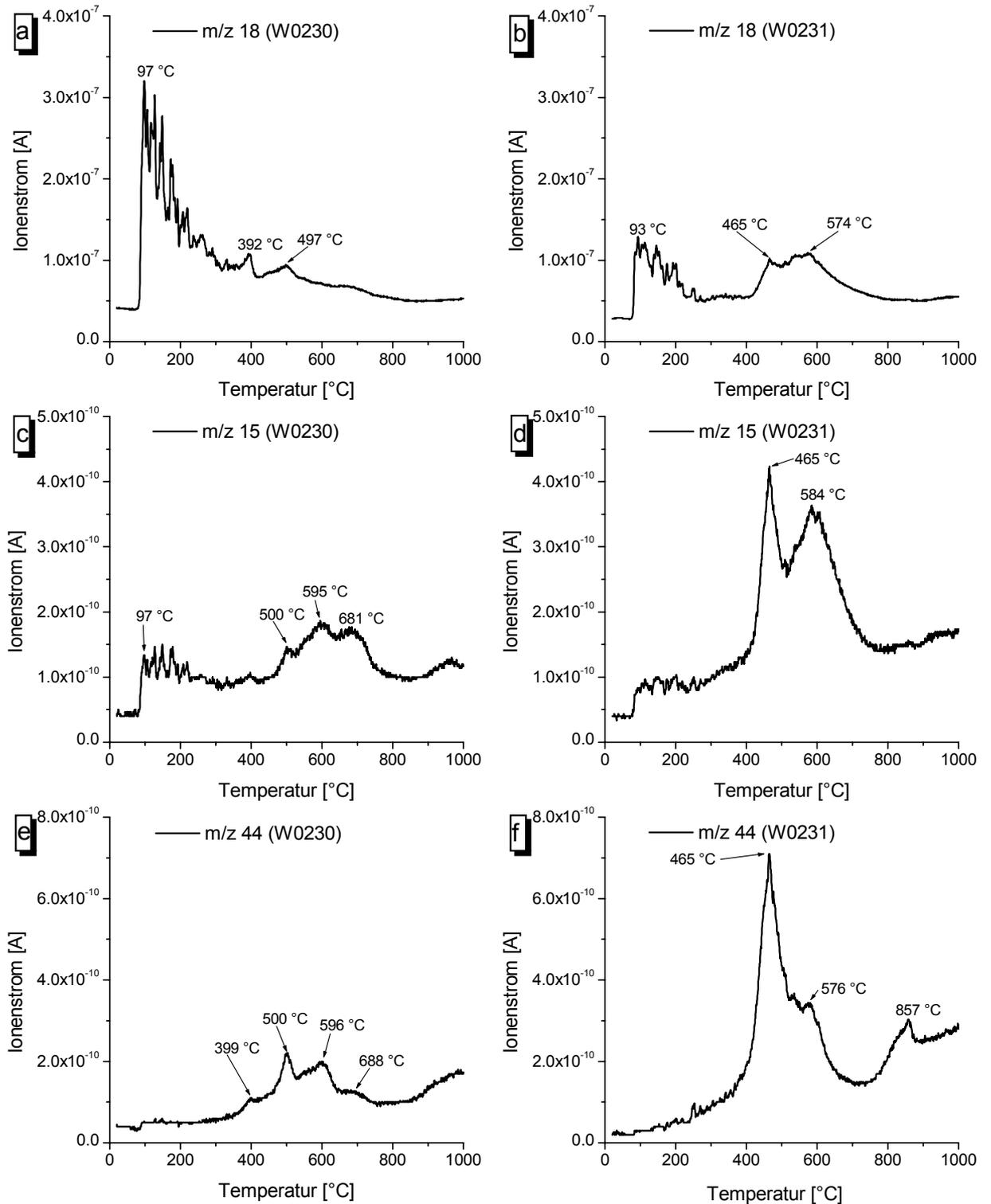


Abb. 61: Freisetzung von H_2O (m/z 18), CH_4 (m/z 15) und CO_2 (m/z 44) bis 1000 °C; Brandmaterial Nordhalde, Graptolithenschiefer, Probe W0230 (gebleichter Rand) und W0231 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,0 mg - Turbo.

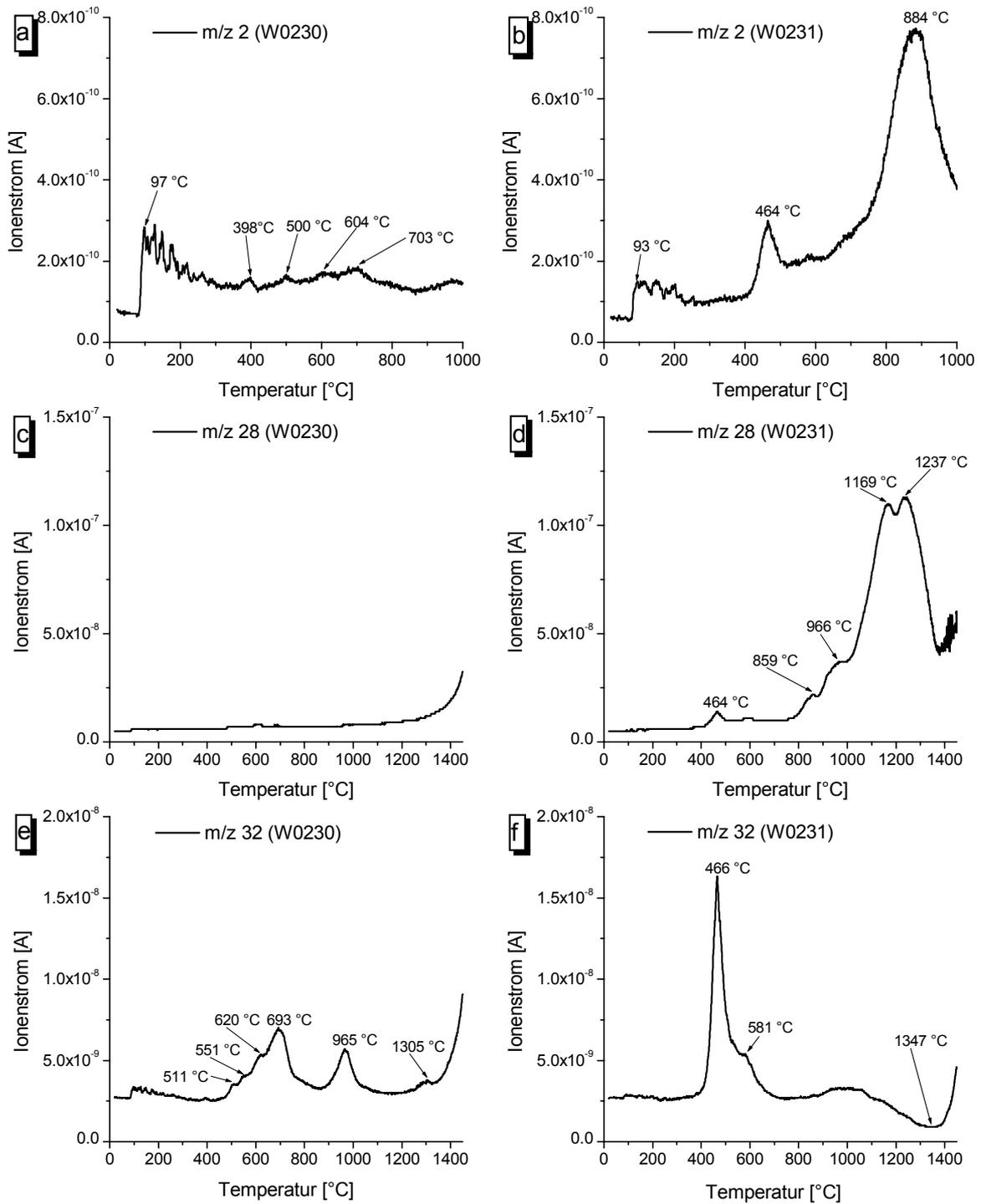


Abb. 62: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Brandmaterial Nordhalde, Graptolithenschiefer, Probe W0230 (gebleichter Rand) und W0231 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,0 mg - Turbo.

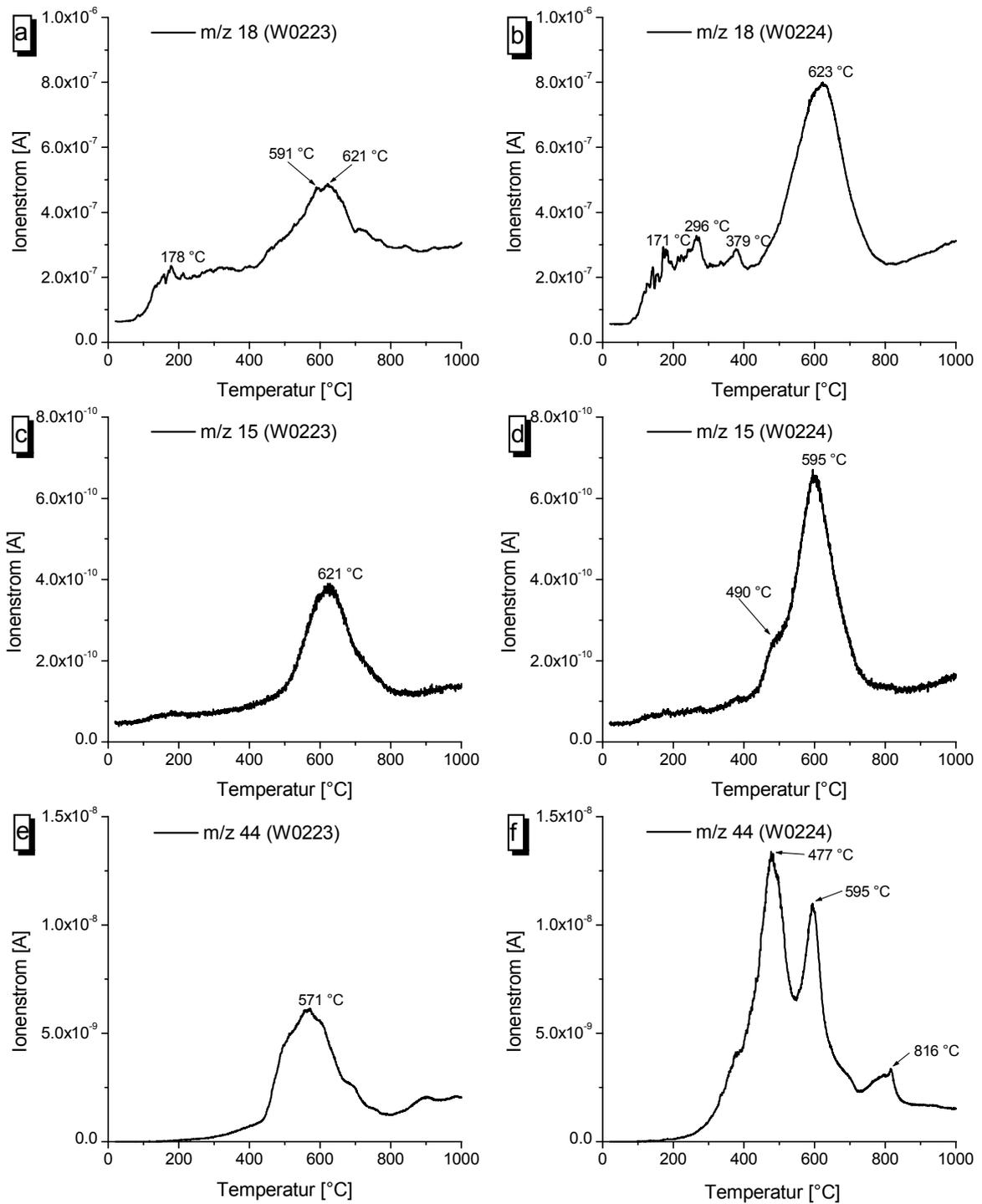


Abb. 63: Freisetzung von H_2O (m/z 18), CH_4 (m/z 15) und CO_2 (m/z 44) bis 1000 °C; Brandmaterial Nordhalde, Tentakulitenschiefer, Probe W0223 (gebleichter Rand) und W0224 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,3 mg - Turbo.

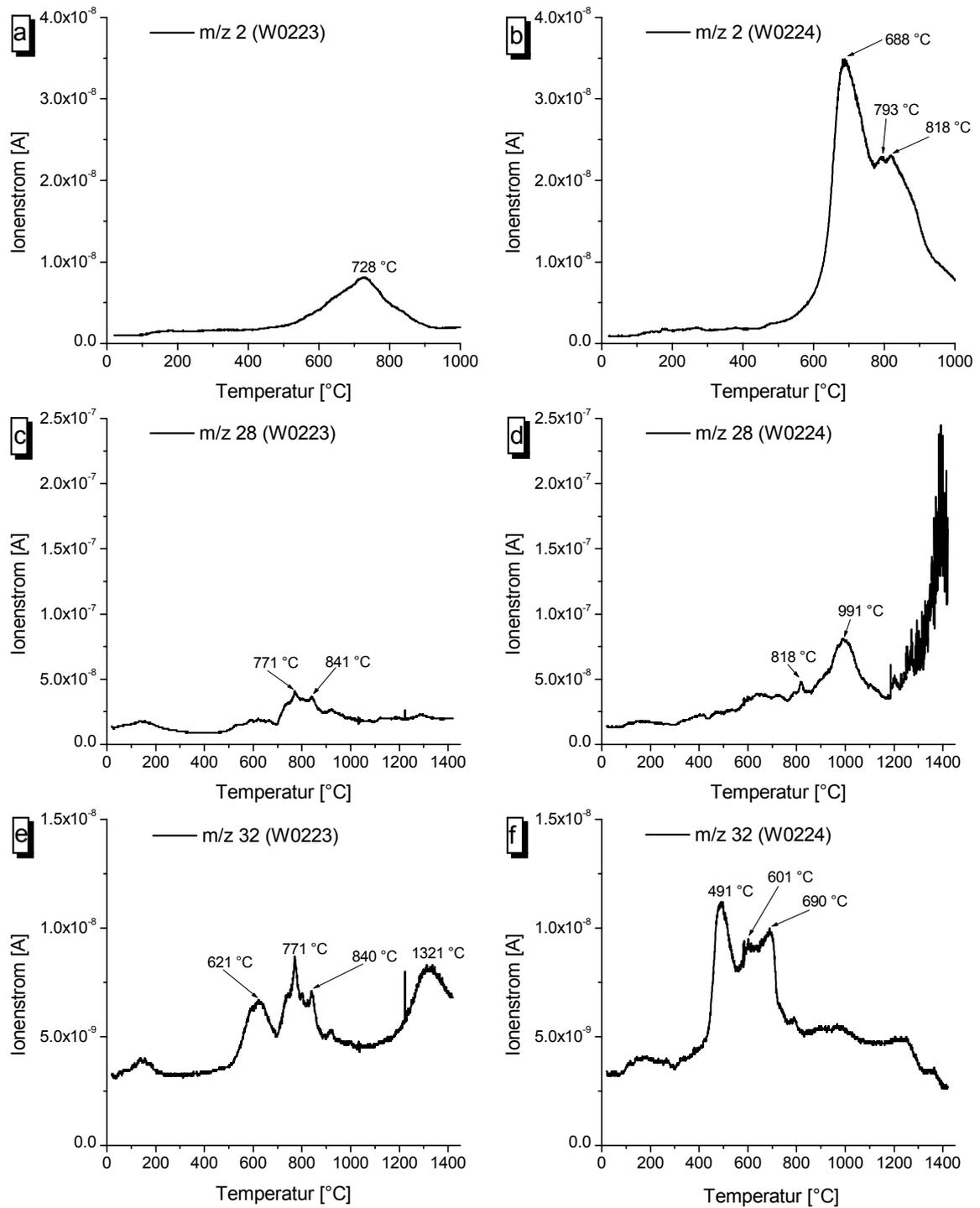


Abb. 64: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Brandmaterial Nordhalde, Tentakulitenschiefer, Probe W0223 (gebleichter Rand) und W0224 (dunkler Kern); Einwaage jeweils 5,3 mg - Turbo.

3.3.3. *Schmiedefeld*

Von der Halde zum ehemaligen Schurf 7 der SDAG Wismut im Schwefelloch bei Schmiedefeld wurde ein Handstück (Untere Graptolithenschiefer, S₁) mit beginnender oberflächlicher Bleichung verwendet. Die Aufhaldung des Materials erfolgte in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts. Ziel der Untersuchungen war es, festzustellen, welche Veränderungen durch Verwitterung in der relativ kurzen Zeitspanne von einigen Jahrzehnten auftreten. Hierzu wurde je eine Probe aus dem dunklen Kern des Handstücks (W0302) und von der grauen, leicht gebleichten, Oberfläche (W0301) analysiert.

Beide Proben zeigen eine auffallend vielgliedrige Freisetzung von Wasser (**m/z 18**). Bei der dunklen Probe (Abb. 65 [b]) tritt neben Illit (583 °C) auch residualer Muscovit (880 °C) auf. Der intensivste Peak der Wasserfreisetzung liegt bei 330 °C. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um sekundäre Bildungen, ähnliche Signale wurden auch bei den Proben von Creunitz beobachtet. Ein weiteres Signal bei 466 °C liegt im Bereich der Kaolinitdehydratation (~ 450 °C). Das Vorkommen von Kaolinit in relativ frischem Gestein erscheint zunächst unwahrscheinlich, die Bildung aus einer primär vorhandenen Feldspatkomponente kann allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden. Auch für bergfrische Proben von dieser Lokation konnte mittlerweile das Vorkommen von Kaolinit in/unter Eisenoxidkrusten röntgendiffraktometrisch nachgewiesen werden (FISCHER, pers. Mitt.). Bei der Probe von der Oberfläche (Abb. 65 [a]) tritt die Illitentwässerung bei höheren Temperaturen auf (623 °C und 658 °C). Auch bei dieser Probe existiert ein Maximum im Bereich der Kaolinitdehydratation (465 °C). Weiterhin liegt eine Wasserfreisetzung bei 215 bzw. 250 °C vor.

Das Methylfragment (**m/z 15**) korreliert bei beiden Proben bis ~ 400 °C mit der Wasserfreisetzung (Abb. 65 [c] und [d]). Ob es sich hierbei um Bitumen mit hohem Anteil an OH - Gruppen, oder um OM handelt, das in eine sekundäre Mineralphase eingebunden ist, kann anhand dieser Daten nicht geklärt werden.

Die eigentliche Methanbildung erfolgt bei annähernd gleichen Temperaturen (650 und 649 °C). Bei der gebleichten Probe korreliert diese mit der Illitentwässerung, bei der dunklen Probe liegt dies nicht vor. Beide Proben zeigen weiterhin ein schwaches, mit der Wasserfreisetzung korrelierendes Signal bei ~ 465 °C.

Deutliche Unterschiede zwischen Kern und Oberfläche des Handstücks sind bei der CO₂ - Freisetzung (**m/z 44**) zu erkennen. Die dunkle Probe zeigt nur zwei Maxima bei

436 und 566 °C (Abb. 65 [f]). Diese sind wahrscheinlich auf Carbonate zurückzuführen. Im Gegensatz hierzu zeigt die gebleichte Probe bis ~ 300 °C mehrere Signale, deren Maxima mit m/z 18 und m/z 15 korrelieren (Abb. 65 [e]). Somit ist eine organische Quelle (z.B. Carboxylsäuren) als Ursache für die CO_2 -Entgasung bis 300 °C anzunehmen. Dies spricht für das Vorhandensein einer stark oxidierten Bitumenfraktion. Die CO_2 -Freisetzung setzt sich oberhalb 300 °C mit einem Maximum bei 342 °C fort, korreliert in diesem Bereich aber nicht mehr mit m/z 18 und m/z 15. Dieses Verhalten konnte auch bei anderen Proben (z.B. Hohenleuben) beobachtet werden, und ist auf die CO_2 -Abspaltung vom Kerogen zurückzuführen. Weiterhin tritt bei der gebleichten Probe ein offensichtlich auf Carbonate zurückzuführendes intensives Signal bei 488 °C auf. Ein weiteres Maximum bei 846 °C kann nicht näher zugeordnet werden.

Wasserstoff (m/z 2) korreliert bis ~ 600 °C bei beiden Proben mit der Freisetzung von Wasser. Oberhalb 600 °C erfolgt die Entgasung von H_2 aus dem Kerogen. Diese erfolgt bei der gebleichten Probe mit einem intensiven Maximum bei 738 °C (Abb. 66 [a]). Die dunkle Probe zeigt eine weniger intensive Freisetzung mit Maxima bei 760 und 883 °C (Abb. 66 [b]).

Die Entgasung von CO (m/z 28) tritt bis ~ 1000 °C jeweils nur mit geringer Intensität auf. Die vorliegenden Maxima können zum Teil als Fragmente aus der Kohlendioxidfreisetzung interpretiert werden. Oberhalb 1000 °C erfolgt die Bildung von CO durch Oxidation des residualen Kohlenstoffs. Bei der gebleichten Probe treten zwei Maxima bei 1180 °C und 1356 °C auf (Abb. 66 [c]). Die dunkle Probe zeigt eine etwas intensivere CO -Bildung mit Maxima bei 1103 °C, 1195 °C sowie 1380 °C (Abb. 66 [d]). Beide Proben zeigen Schmelzbildung oberhalb 1150 °C. Die Intensitätsabnahme bei der gebleichten Probe ist auf die Abnahme des OM-Gehaltes durch die Verwitterung zurückzuführen.

Das Signal m/z 32 zeigt bei beiden Proben keine erkennbaren Maxima. Es erfolgt offensichtlich keine Entgasung von elementarem Schwefel und keine Freisetzung von Sauerstoff aus Eisenoxiden. Dieser wird wahrscheinlich zur Oxidation des OM oberhalb 1000 °C verbraucht.

Die Freisetzung von H_2S (m/z 34) kann bis 300 °C mit dem Signal m/z 15 korreliert werden. Als Quelle sind demnach schwefelhaltige Verbindungen in der Bitumenfraktion anzunehmen. Im Vergleich zur gebleichten Probe (Abb. 67 [a]) ist deren Anteil in der dunklen Probe (Abb. 67 [b]) etwas höher. Die Bildung von H_2S bei

der Zersetzung der Sulfide kann bei 451 °C und 648 °C (gebleichte Probe) sowie mit wesentlich höherer Intensität bei 573 °C (dunkle Probe) beobachtet werden.

Der höher oxidierte Zustand der Oberfläche des Handstücks im Hinblick auf Schwefelverbindungen kann auch bei der SO₂ / SO - Entgasung (**m/z 64** und **m/z 48**) nachvollzogen werden. Hier zeigt die gebleichte Probe (Abb. 67 [c]) intensive Signale bei 453 °C, bei der dunklen Probe (Abb. 67 [d]) fehlen diese. Im Bereich bis ~ 250 °C zeigen beiden Proben ein Maximum bei m/z 64. Diese korreliert nicht mit m/z 48 und kann somit auf schwefelhaltige Verbindungen in der Bitumenfraktion zurückgeführt werden. Das Fehlen eines entsprechenden Signals bei m/z 32 ist durch die geringe Intensität sowie den höheren Untergrund durch Luftsauerstoff im Restgas begründet.

Die Freisetzung von COS (**m/z 60**) erfolgt im Temperaturbereich von 100 - 600 °C. Die gebleichte Probe (Abb. 67 [e]) zeigt hier eine deutlich stärkere Entgasung. Bis ~ 400 °C korrelieren beide Proben mit m/z 15 bzw. m/z 44. Dies deutet wiederum auf eine organische Quelle hin. Die beiden Maxima bei 661 °C (gebleichte Probe) und 654 °C (dunkle Probe; Abb. 67 [f]) stehen im Zusammenhang mit der H₂S - Entgasung.

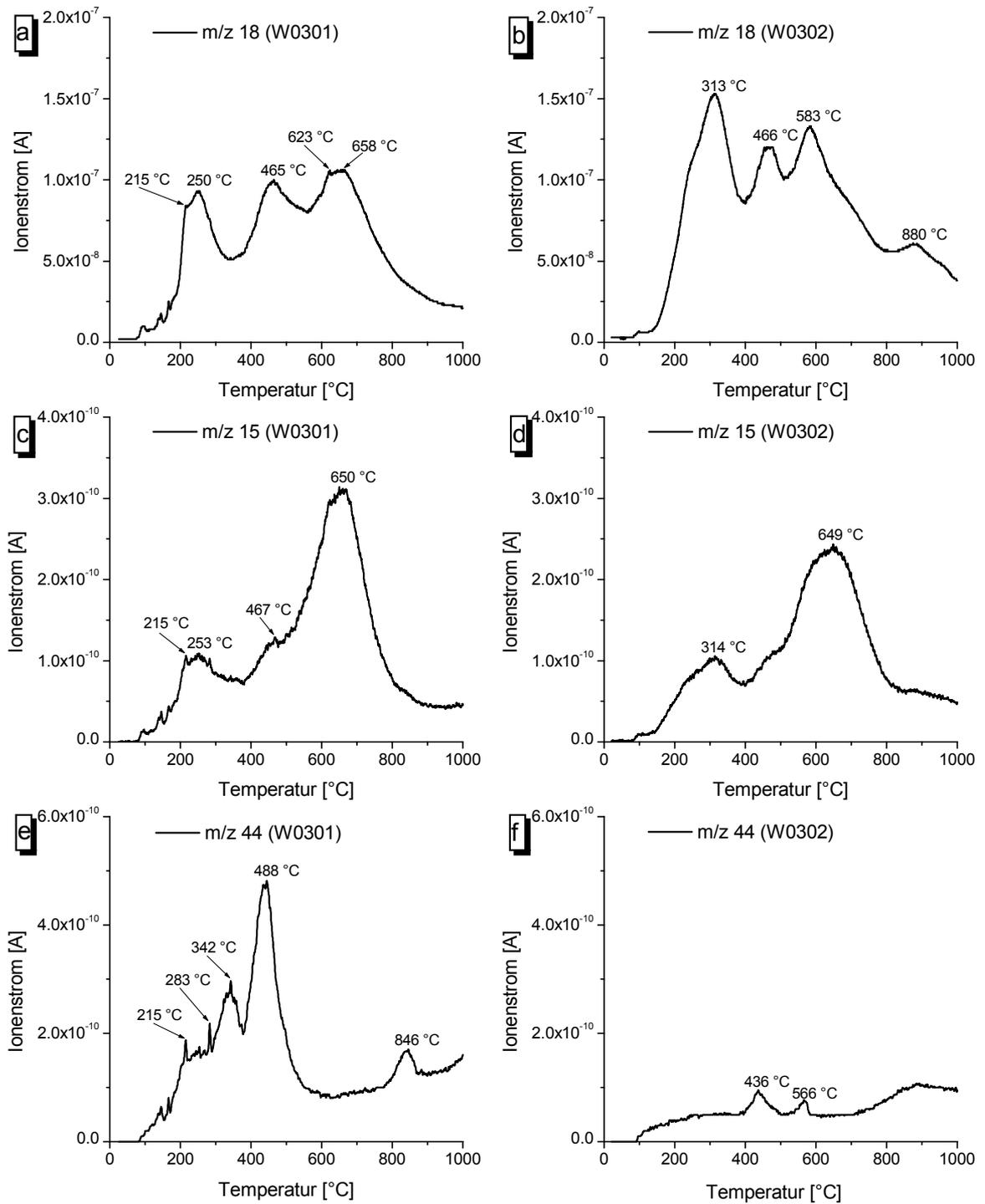


Abb. 65: Freisetzung von H₂O (m/z 18), CH₄ (m/z 15) und CO₂ (m/z 44) bis 1000 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo.

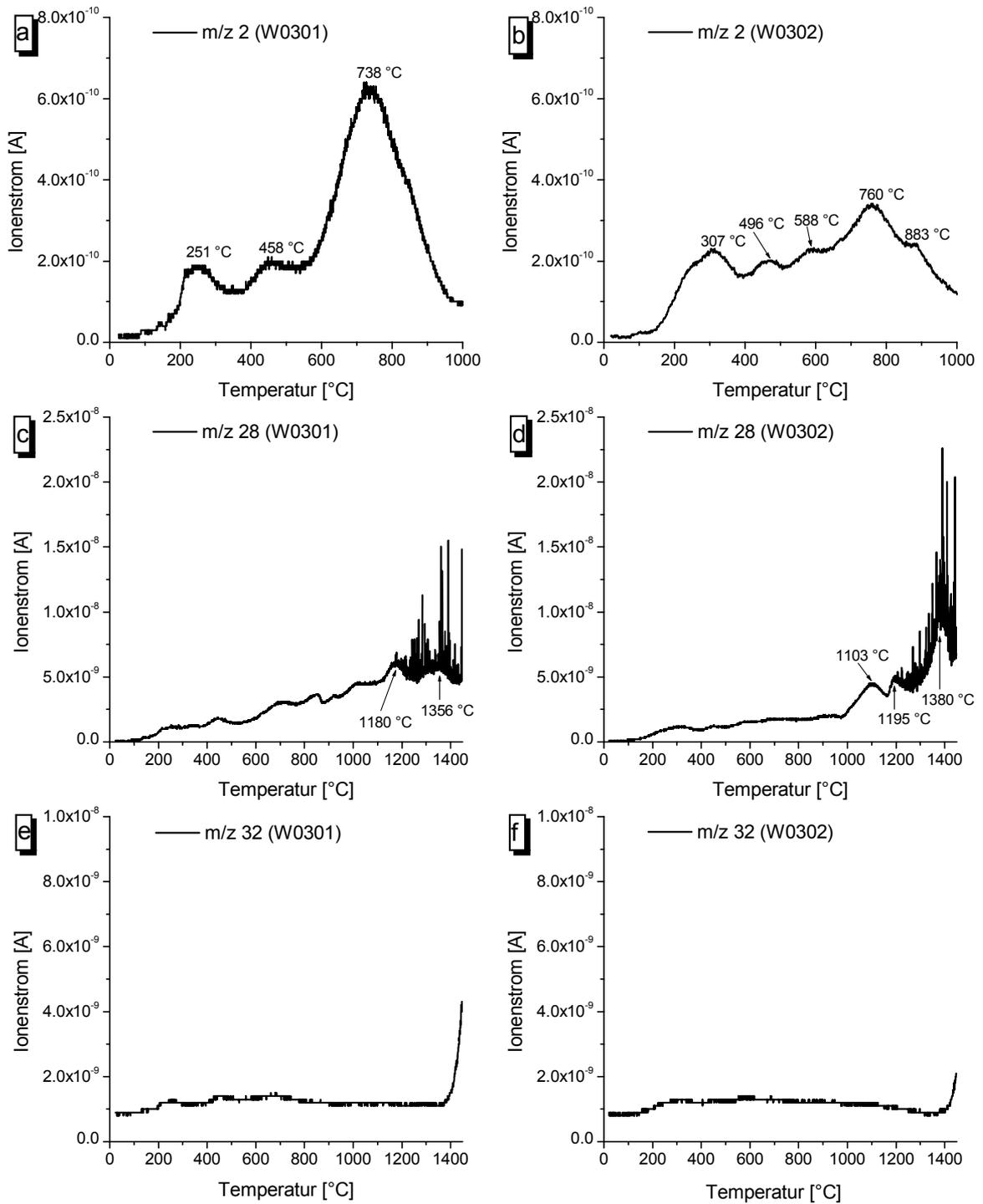


Abb. 66: Freisetzung von H₂ (m/z 2) bis 1000 °C, CO (m/z 28) und O₂ (m/z 32) bis 1450 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo.

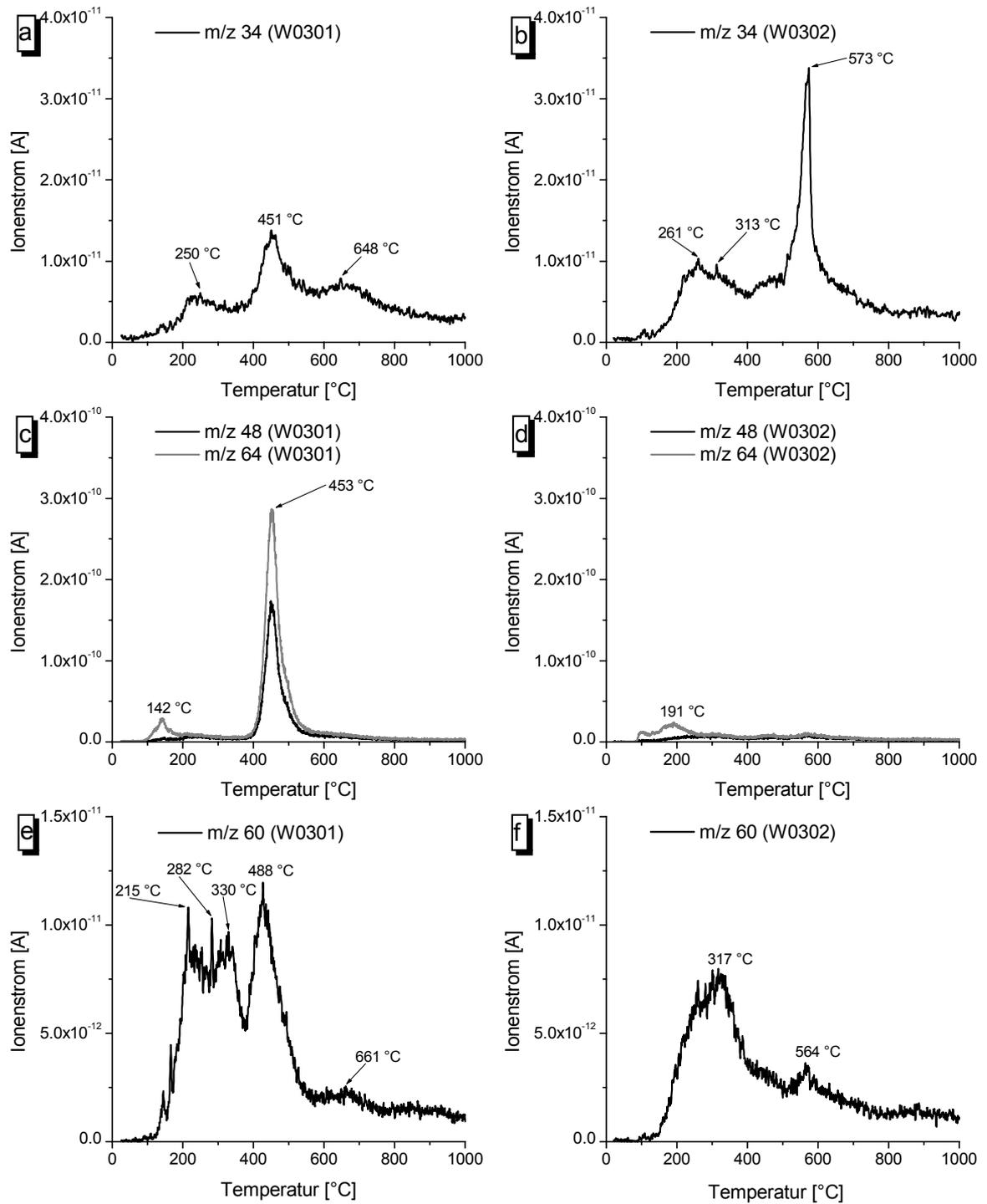


Abb. 67: Freisetzung von H₂S (m/z 34), SO₂ (m/z 64), SO (m/z 48) und COS (m/z 60) bis 1000 °C; Haldenmaterial Schurf 7, Schmiedefeld, Probe W0301 (verwitterte Oberfläche) und W0302 (unverwitterter Kern); Einwaage jeweils 10,0 mg - Turbo.

3.4. Anthraxolith

Es wurden zwei Anthraxolithproben von nestartigen Vorkommen in devonischen Schwarzpeliten (Tagebau Lichtenberg, Probe **A0007**) und von einer Kluffüllung im Unterkarbon (Zoitzberg bei Gera, Probe **A0008**) untersucht.

Die Proben unterscheiden sich beim Aufheizen im Vakuum bereits deutlich im Gesamtmasseverlust (A0007 3,3%, A0008 13,2 %; Abb. 68 [a], [b]). In keinem Fall wird Massekonstanz erreicht. Die TG - Kurven zeigen eine Vielzahl einzelner Stufen, die DTG - Kurve verdeutlicht noch stärker diese komplexen Entgasungsprozesse. Durch Vergleich mit den MS - Signalen können mehrere, teilweise überlagerte Temperaturintervalle bestimmt werden, die durch ähnliche Prozesse charakterisiert sind.

Beide Anthraxolithe zeigen **bis 400 °C** ein vergleichbares Verhalten mit ca. 2 % Masseverlust. Dieser wird bei A0007 im Wesentlichen durch die Freisetzung von Wasser (m/z 18, Abb. 68 [c]) in einer Stufe hervorgerufen. Bei ca. 85 °C ist sowohl in der DTG - Kurve als auch in der Ionenspur m/z 18 ein kleiner zusätzlicher Peak erkennbar. Mit wesentlich geringerer Intensität (in Abb. 68 aufgrund der Skalierung kaum zu erkennen) tritt bei m/z 44 ein korrelierendes Signal auf.

Bei A0008 tritt neben Wasser Kohlendioxid (m/z 44, Abb. 68 [d], [f]) in gleicher Intensität auf. In der DTG - Kurve ist deutlich erkennbar, daß die CO_2 - Entgasung getrennt von der Wasserfreisetzung abläuft. Auch bei A0008 tritt der kleine Peak bei 85 °C in der DTG - Kurve und bei m/z 18 sowie untergeordnet bei m/z 44 auf.

Mit geringerer Intensität kann bei beiden Proben in diesem Temperaturbereich organisches Material durch das Methylfragment (m/z 15, Abb. 68 [a], [b]) nachgewiesen werden.

Der Hauptbereich der Pyrolyse liegt **zwischen 500 und 1100 °C** und ist durch einen Masseverlust von 1,0 % (A0007) bzw. 7,2 % (A0008) gekennzeichnet. In den DTG - Kurven sind in diesem Temperaturbereich bei A0007 mehrere kleine, bei A0008 zwei größere Peaks erkennbar. Bei Probe A0008 tritt bei ca. 420 °C ein DTG - Signal auf, das nicht eindeutig durch die MS - Kurven zugeordnet werden kann. Offensichtlich wird dieser Masseverlust durch eine Überlagerung mehrerer Entgasungsprozesse verursacht.

Die dominierenden Pyrolyseprodukte sind bei beiden Proben Methan (m/z 15, Abb. 69 [a], [b]), Kohlendioxid (m/z 44, Abb. 68 [e], [f]), Kohlenmonoxid (m/z 28, Abb. 69 [c], [d]) und Schwefelwasserstoff (m/z 34, Abb. 69 [e], [f]).

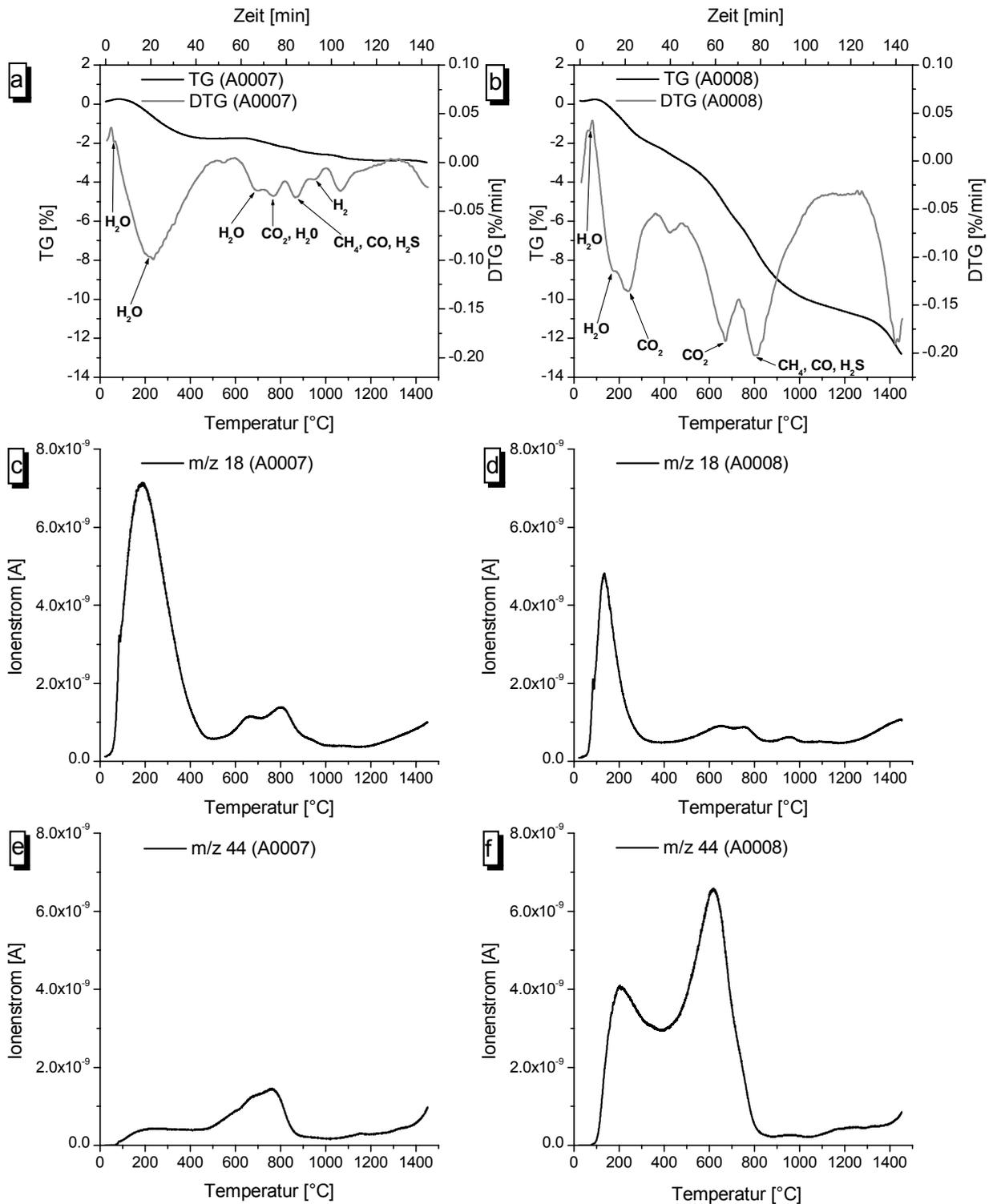


Abb. 68: Thermogravimetrie (schwarz) und DTG (grau) sowie Freisetzung von Wasser (m/z 18) und Kohlendioxid (m/z 44) - Probe A0007 (links) und A0008 (rechts) - STA 429 (Einwaage: A0007 - 10,6 mg; A0008 - 10,4 mg).

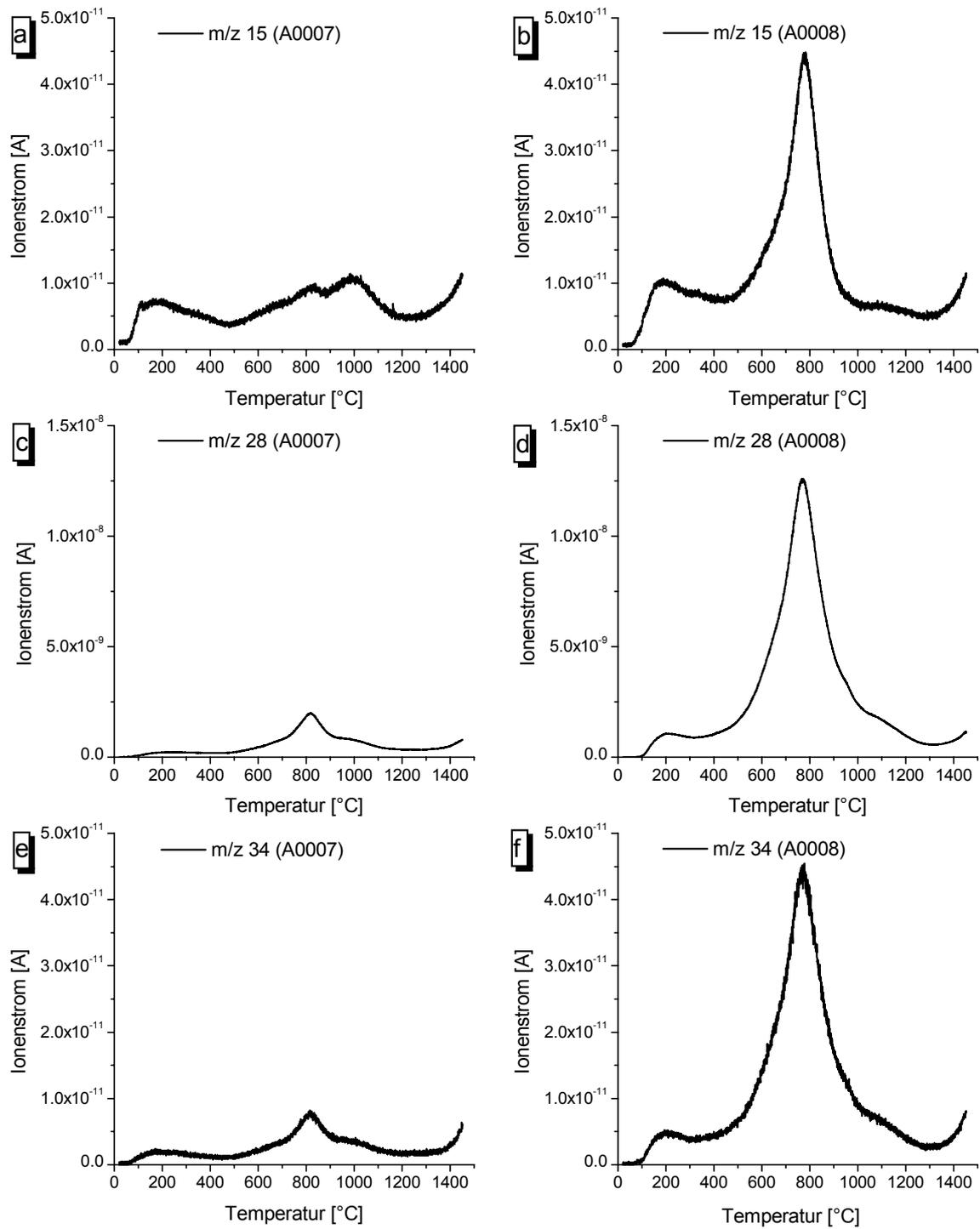


Abb. 69: Freisetzung von Methan (m/z 15), Kohlenmonoxid (m/z 28) und Schwefelwasserstoff (m/z 34) Probe A0007 (links) und A0008 (rechts) - STA 429.

Die CO₂ - Entgasung erfolgt deutlich getrennt vor der simultan ablaufenden Bildung von CH₄, CO und H₂S (Abb. 70). Sie wird bei beiden Proben von untergeordneten Entwässerungsprozessen begleitet.

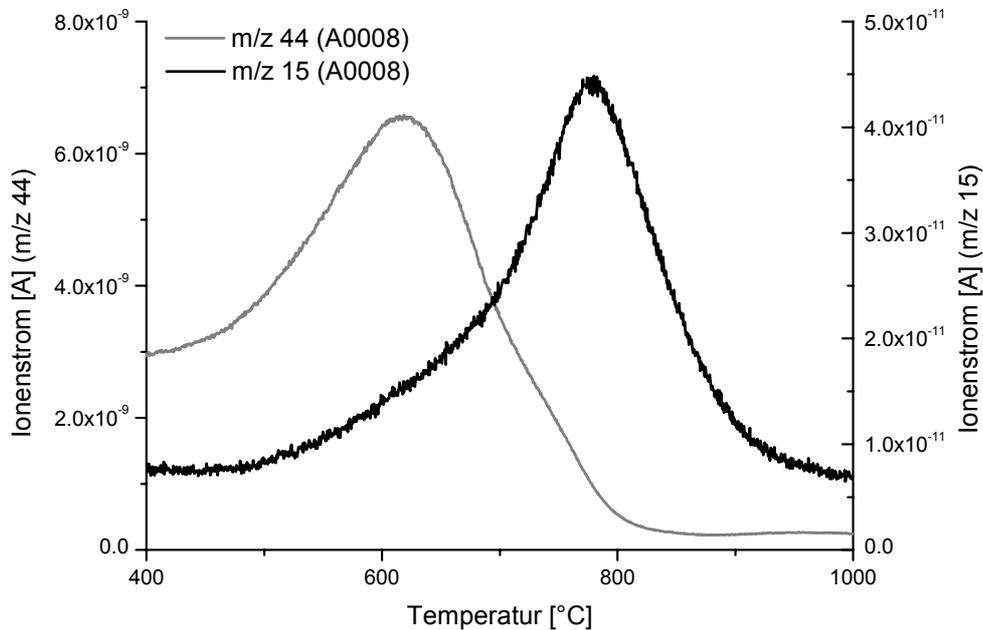


Abb. 70: Freisetzung von Kohlendioxid (m/z 44, grau) und Methan (m/z 15, schwarz) im Verlauf der Pyrolyse der Anthraxolithe, Probe A0008 - STA 429.

Der niedrigere Masseverlust der Probe A0007 zwischen 500 und 1100 °C wird durch eine geringere Freisetzung aller Pyrolyseprodukte hervorgerufen. Die Signale sind zudem im Vergleich zu Probe A0008 zu höheren Temperaturen hin verschoben.

Ab 600 °C setzen beide Proben Wasserstoff (m/z 2, Abb. 71) in annähernd gleicher Intensität frei. Dieser Prozeß dauert bis zur Endtemperatur von 1450 °C an. Die Probe A0008 zeigt ein Maximum bei 880 °C. Zusätzlich liegt eine ausgeprägte Schulter im Peak mit dem Maximum bei etwa 1110 °C vor. Der Beginn der Entgasung und die Lage des Maximums (970 °C) sind bei der Probe A0007 deutlich zu höheren Temperaturen hin verschoben (etwa 100 K Differenz).

Oberhalb 900 °C kann zudem bei beiden Proben Stickstoff (m/z 14, Abb. 72) nachgewiesen werden (zum Nachweis von Stickstoff über m/z 14 vgl. Kap. 4.1). Hierbei zeigt die Probe A0008 eine erheblich stärkere Entgasung. Das Maximum liegt bei der Probe A0007 bei 1000 °C. Probe A0008 zeigt zwar ein Nebenmaximum bei 965 °C, liegt aber mit dem Hauptmaximum bei 1073 °C deutlich über A0007. Dies ist bemerkenswert, da alle anderen Maxima der Pyrolyseprodukte im Vergleich zu A0007 bei niedrigeren Temperaturen erscheinen.

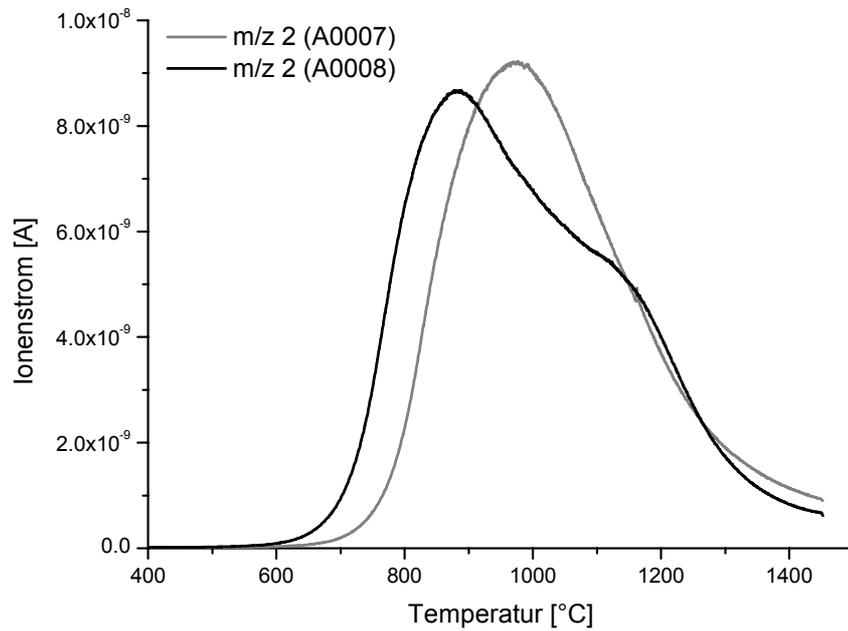


Abb. 71: Freisetzung von Wasserstoff (m/z 2) - STA 429

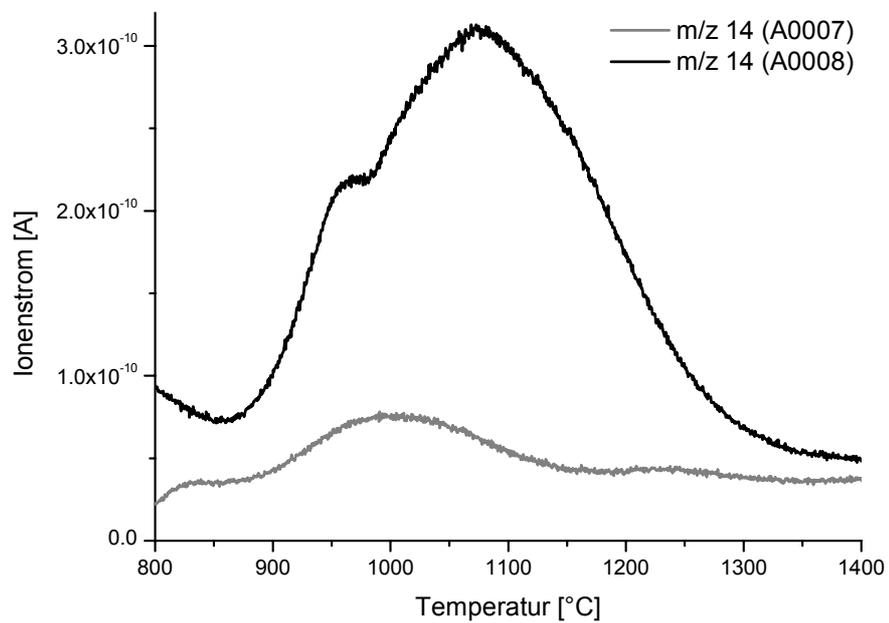


Abb. 72: Freisetzung von Stickstoff (m/z 14) - STA 429.

4. Diskussion

4.1. Entgasungsverhalten von Schwarzpeliten und Anthraxolithen

Das Entgasungsverhalten der untersuchten Schwarzpelite im Vakuum läßt sich im Wesentlichen in drei Bereiche gliedern.

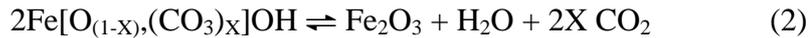
Im **Bereich I** bis ~ 300 °C (bis ~ 400 °C bei den Anthraxolithen) dominiert die Freisetzung von Wasser und Kohlendioxid neben organischen Bestandteilen. Als Quelle für diese Gase kommen mehrere Prozesse in Betracht:

- die Entwässerung von **Eisenhydroxiden** sowie von weiteren sekundär gebildeten **Hydraten** und **Hydroxiden**,
- das Verdampfen **niedermolekularer organischer Verbindungen (Bitumen)** mit hohem Anteil an Carboxyl- und Hydroxylgruppen,
- die Abspaltung von funktionellen Gruppen aus dem **makromolekularen Grundgerüst des Kerogens**.

Eisenhydroxide entwässern bei ~ 100 °C mit einem relativ scharfen Peak (STELZNER & HEIDE, 1996). Untergeordnet ist dabei auch die Freisetzung von CO₂ sowie das Auftreten des Methylfragmentes (CH₃⁺; m/z 15) zu beobachten. Die Freisetzung von CO₂ kann auf die Bildung und den Einbau einer Eisen(III) - carbonat - Phase beim Wachstum der Goethitkristalle zurückgeführt werden (YAPP, 2003). Hierbei erfolgt eine Oberflächenreaktion zwischen dem Kohlenstoffatom eines neutralen CO₂ - Moleküls und einem strukturellen O²⁻ - Ion das in Kanälen parallel zur kristallographischen c - Achse des Goethits vorliegt. Dieses O²⁻ - Ion ist an ein sechsfach koordiniertes Eisen(III) - Ion gebunden. Daraus folgt die lokale Bildung von Fe(CO₃)OH nach (1).



Läuft diese Reaktion während des Wachstums der Goethitkristalle ab, erfolgt der Einbau dieser Phase in die Goethitstruktur. Hieraus ergibt sich für Goethit die chemische Formel Fe[O_(1-X), (CO₃)_X]OH. Obwohl die Eisen(III) - carbonat - Phase instabil ist, wird diese erst bei der thermischen Umwandlung von Goethit in Hämatit zersetzt. Aus diesem Grund kann neben H₂O auch CO₂ gemäß (2) beobachtet werden.



STELZNER & HEIDE (1996) zeigten, daß die Umwandlungstemperatur von Goethit in Hämatit stark von der Korngröße bzw. der Kristallinität abhängt. Dies kann auch bei den untersuchten Proben durch schwankende $T_{\text{max.}}$ -Werte des Signals m/z 18 bei ~ 100 °C bestätigt werden. Bei den unverwitterten, bergfrisch gewonnenen Proben fehlt dieses Signal. Das Auftreten von organischen Fragmenten im Zusammenhang mit der Entwässerung von Eisenhydroxiden läßt sich auf die Beteiligung von Mikroorganismen bei deren Bildung zurückführen. Offensichtlich wird dabei ein geringer Teil organischen Materials in die Mineralphase eingebaut.

Insbesondere bei den Anthraxolithen kann gezeigt werden, daß nicht die gesamte Entgasung bis 300 °C mit der Dehydratation der Eisenhydroxide erklärt werden kann. Da hier nur sehr dünne Anflüge von Eisenhydroxiden existieren und keine Hinweise auf weitere Mineralphasen vorliegen, muß für den Masseverlust von ~ 2 % in diesem Temperaturbereich eine organische Quelle angenommen werden.

Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß bis zu einer Temperatur von 300 °C **niedermolekulare organische Verbindungen (Bitumen)** in die Gasphase übergehen (vgl. Kap. 2.1). Da in den vorliegenden Messungen CO_2 und H_2O im Vergleich zu organischen Bestandteilen wie dem Methylfragment (CH_3^+) deutlich überwiegen, ist anzunehmen, daß die Bitumenfraktion einen hohen Gehalt an entsprechenden funktionellen Gruppen (Carboxyl- und Hydroxylgruppen) hat. Gegen niedermolekulare Verbindungen spricht allerdings die hohe Endtemperatur der ersten thermischen Stufe von über 400 °C bei den Anthraxolithen.

Wenn die **Abspaltung funktioneller Gruppen aus dem makromolekularen Grundgerüst** die Quelle für die beobachteten Gase darstellt, muß es sich um vergleichsweise schwache Bindungen handeln, die bereits bei niedrigen Temperaturen gespalten werden können. Da es sich um hochinkohltes Material handelt, ist wahrscheinlich, daß solche schwachen Bindungen erst nach der Exhumierung z.B. durch Oxidationsprozesse angelegt wurden. Carboxyl- und Hydroxylgruppen an der Peripherie der Makromoleküle sind als Verwitterungsprodukte zu erwarten. Hierfür spricht auch die stärkere CO_2 -Freisetzung bei A0008 im Gegensatz zu A0007, da diese Probe aus einem Oberflächenaufschluß stammt und somit weit stärker der Atmosphäre ausgesetzt war. Offensichtlich sind beide diskutierte organische Quellen an den beobachteten Entgasungsprozessen beteiligt.

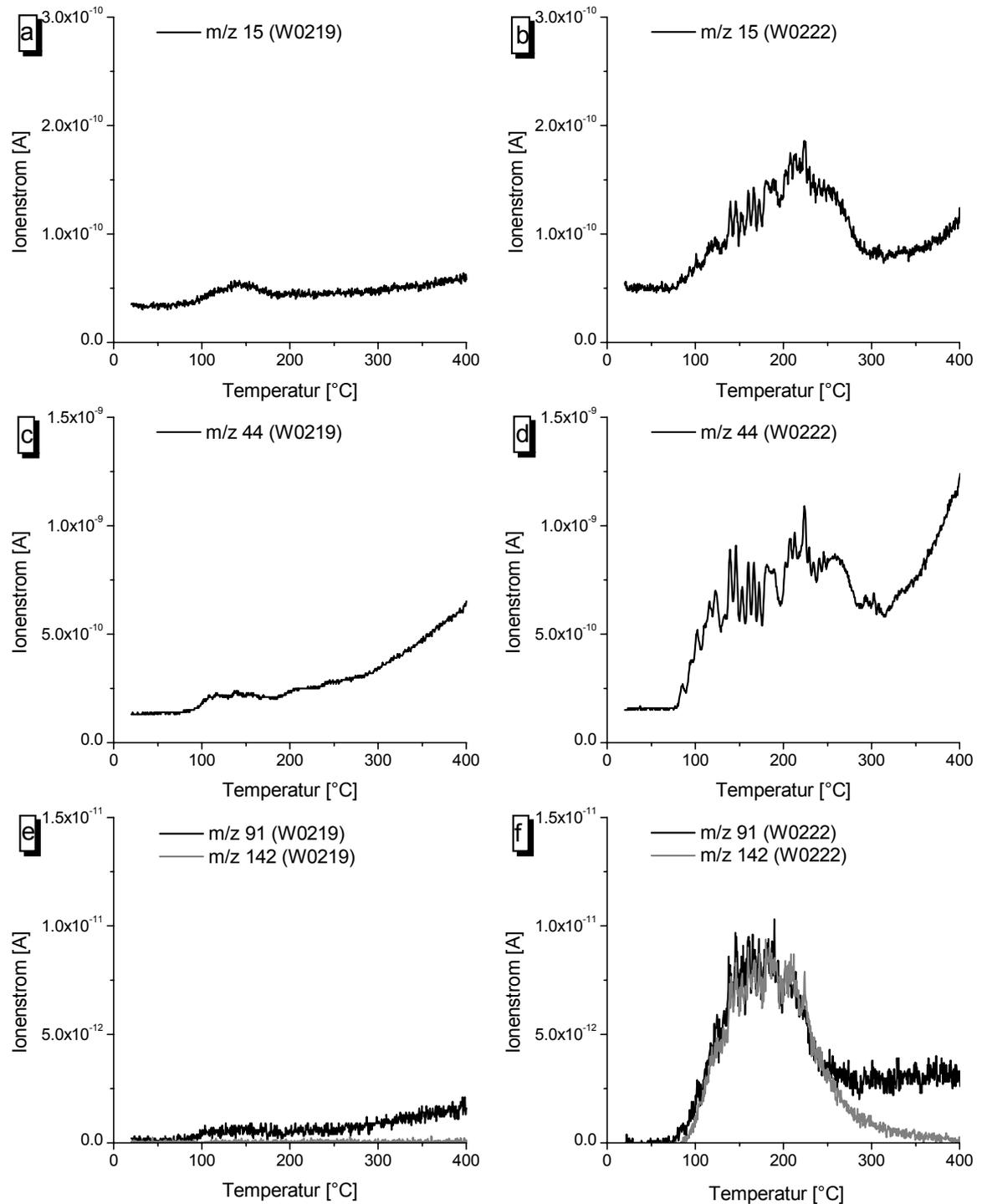


Abb. 73: Methylfragment (m/z 15), CO₂ (m/z 44) und aromatische Fragmente (m/z 91 und m/z 142) im Temperaturbereich bis 400 °C; Probe W0219, Lederschiefer (links) und W0222, Untere Graptolithenschiefer (rechts); Einwaage jeweils 5 mg - Turbo.

Bei den untertägig beprobten Gesteinen kann, insbesondere beim Graptolithenschiefer, ebenfalls die Korrelation zwischen dem Methylfragment und CO₂ (untergeordnet auch H₂O, vgl. hierzu Abb. 16) im Bitumenbereich nachgewiesen werden (Abb. 73 [a] - [d]). Die Entgasungsprofile aromatischer Fragmente (Abb. 73 [e] - [f]) zeigen diesen Trend zum Teil, sind aber insgesamt auf einen engeren Temperaturbereich begrenzt.

Im **Bereich II** (300 - 1000 °C) tritt neben den bereits erwähnten Gasen vor allem Wasserstoff auf. Daneben zeigen einige Proben die Freisetzung von Kohlenmonoxid, Stickstoff und verschiedener Schwefelspezies.

Maßgebliche Prozesse sind:

- die Entwässerung von **Illit** sowie von weiteren Mineralen (z.B. Kaolinit),
- die Freisetzung von Methan, Wasserstoff und CO₂ aus dem **Kerogen**,
- die Bildung unterschiedlicher Schwefelspezies beim Abbau der **Sulfide**.

Die Entgasung im gesamten Temperaturbereich bis 1000 °C wird bei den meisten Proben durch die Dehydratation des **Illits** bei ~ 600 °C dominiert. Dieser stellt den weitaus größten Anteil der Schichtsilikate in den untersuchten Gesteinen dar. Untergeordnet tritt bei einigen Proben die Entwässerung von residualem Muscovit (~ 800 °C) sowie Biotit (~ 1200 °C) auf. Ebenso kann das Vorhandensein von Chlorit in einigen Proben nicht ausgeschlossen werden (vgl. SMYKATZ-KLOSS, 1974). Aufgrund der röntgenographisch schwierigen Trennung von Illit und Muscovit werden diese in der Literatur meist nicht unterschieden und unter dem Begriff Hellglimmer zusammengefaßt (vgl. Tab. 3). SZUROWSKI (1985) ermittelte einen Gehalt von 17 % Hellglimmer für die Unteren Graptolithenschiefer sowie 34 % für die Oberen Graptolithenschiefer. Anhand der Entgasungsprofile kann gezeigt werden, daß es sich hierbei überwiegend um Illite handelt.

Bei einigen Proben tritt die Dehydratation von Kaolinit bei ~ 450 °C in den Vordergrund. In diesen Fällen läßt sich nahezu kein Illit mehr nachweisen.

Aus dem **Kerogen** (bzw. den Pyrobitumina) erfolgt im Temperaturbereich von 300 °C bis 1000 °C die Gasbildung durch Freisetzung von Methan aus aliphatischen Strukturen sowie durch Abspaltung der verbliebenen funktionellen Gruppen (Abb. 74). Die Zusammensetzung des Kerogens nähert sich hierdurch immer stärker dem Graphit an.

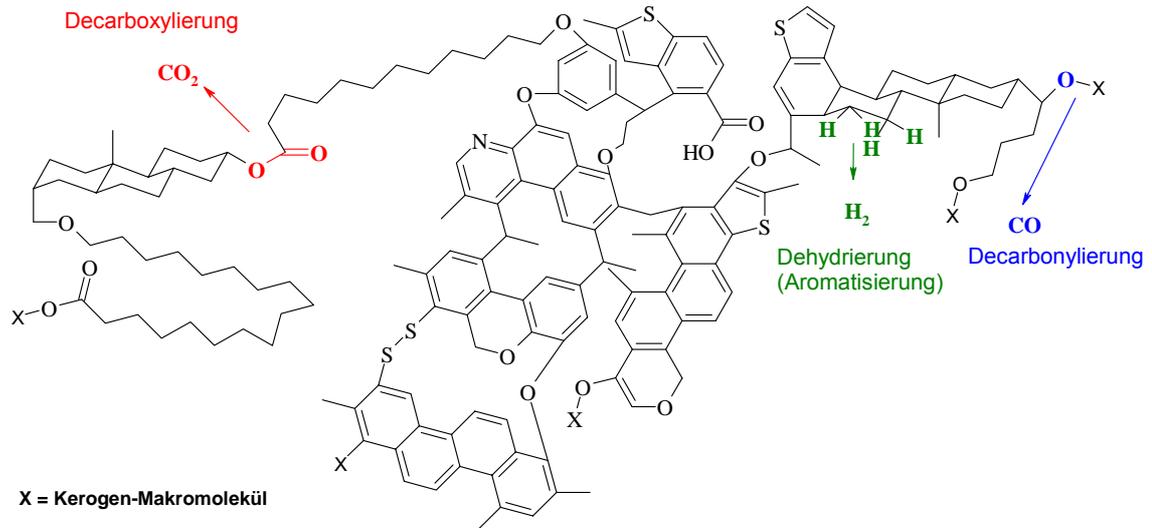


Abb. 74: Strukturelle Erklärung des Pyrolyseverhaltens anhand eines Ausschnittes der Modellstruktur für Typ II - Kerogene am Ende der Diagenese (nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Die Bildung von Methan (CH₄) aus aliphatischen Strukturen (summarisch -CH₂-) benötigt als Reaktionspartner Wasserstoff. Dieser Wasserstoff wird durch Ringschluß- und Aromatisierungsreaktionen gebildet (Abb. 75). Im Bereich der Gasbildung wird er in der Probe (wie auch in der Natur) durch verschiedene Reaktionen wieder verbraucht.

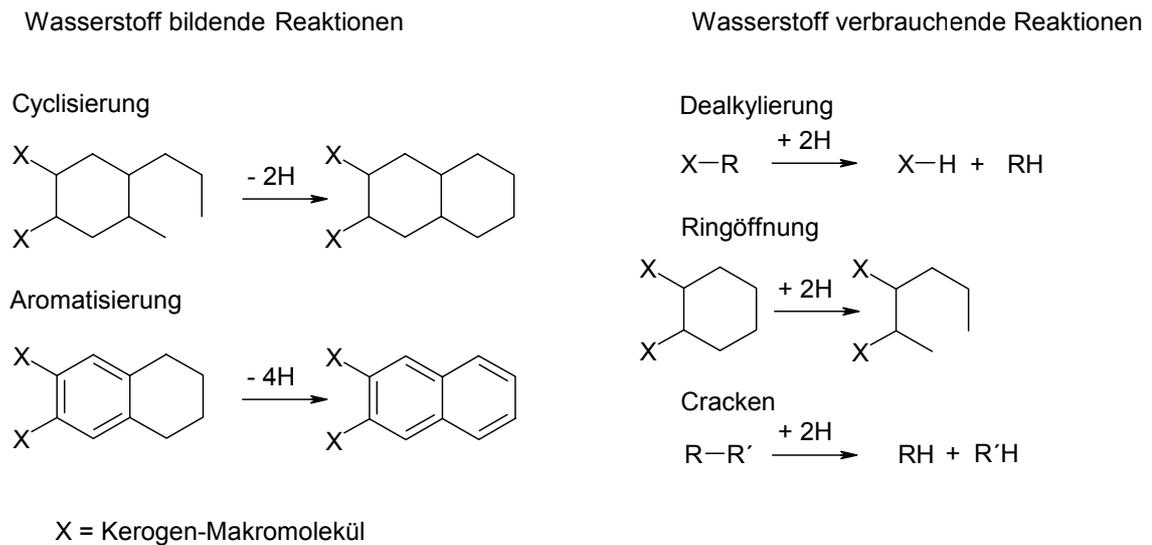


Abb. 75: Bildung und Verbrauch von Wasserstoff bei der thermischen Belastung von OM (nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Neben Methan können bei der Gasbildung organische Fragmente mit höherem Molekulargewicht (vgl. m/z 91 und m/z 142) nur untergeordnet nachgewiesen werden.

Bei den Anthraxolithen treten zusätzlich Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid als Hauptprodukte der Pyrolyse auf. Dies kann bei den Schieferproben meist nicht oder nur mit geringer Intensität beobachtet werden.

Hierbei ist unklar, aus welchen strukturellen Einheiten der Schwefel durch Reaktion mit Wasserstoff freigesetzt wird, da im Anthraxolith keine anorganischen Sulfide vorliegen. Prinzipiell kommen Sulfid - Brücken, aber auch in Ringstrukturen eingebauter Schwefel in Betracht (vgl. Abb. 5). Bei der Spaltung von Sulfidbrücken sollte aber neben H₂S auch elementarer Schwefel gebildet werden. Entsprechende Signale von m/z 32 (S⁺) bzw. m/z 64 (S₂⁺) treten bei den untersuchten Anthraxolithen nicht bzw. nur untergeordnet auf.

Die Freisetzung von Kohlenmonoxid wird in Abb. 74 als Decarboxylierung bezeichnet. Im engeren Sinne handelt es sich allerdings weniger um die Entfernung von Carbonylfunktionen. Im Verlauf des Abbaus aliphatischer Strukturen dürften überwiegend die vorhandenen Etherfunktionen als Quelle für CO dienen (Abb. 79).

Im Vergleich zu den bisher genannten Pyrolyseprodukten erfolgen die Decarboxylierung und die Freisetzung von Wasser aus den Pyrobitumina ca. 100 - 200 K früher. Als Quelle für CO₂ kommen in diesem Temperaturbereich nicht nur Carbonsäuren, sondern auch Esterfunktionen in Betracht. Ester von Carbonsäuren zerfallen beim Erhitzen auf 300 bis 500 °C unter Bildung einer ungesättigten Verbindung und einer Carbonsäure. Dieser Prozeß wird als pyrolytische Elimination bezeichnet (Abb. 76).

Die Esterpyrolyse sowie die weitere Abspaltung von CO₂ aus den entstandenen Carbonsäuren benötigt im Gegensatz zu den oben genannten Pyrolyseprodukten keinen Wasserstoff als Reaktionspartner und können demzufolge bereits vor der Wasserstoffbildung (Abb. 75) ablaufen.

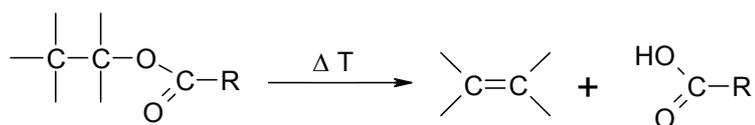


Abb. 76: Esterpyrolyse (nach CHRISTEN & VÖGTLE, 1992).

Bei den Schieferproben läßt sich die CO₂ - Freisetzung im Bereich II teilweise nicht von den Prozessen im Bereich I trennen. Der Nachweis von Wasser aus organischem Material ist aufgrund der intensiven Illitentwässerung bei Gesamtgesteinsproben im selben Temperaturbereich nicht möglich.

Mit zunehmender Temperatur ($\sim T_{\max}$. der Methanfreisetzung) sind immer weniger Bindungspartner für Wasserstoff verbrauchende Reaktionen gemäß Abb. 75 vorhanden, die Freisetzung von H₂ erfolgt in molekularer Form (Abb. 77). Dies erfolgt auch in der Natur bei sehr tiefer Versenkung (und somit hoher thermischer Belastung).

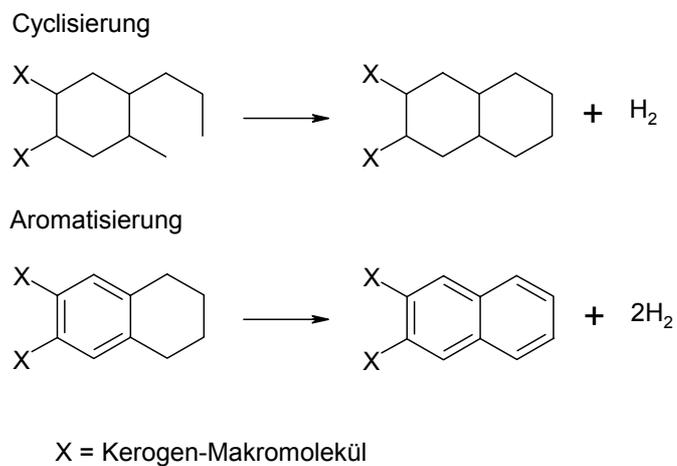


Abb. 77: Bildung von molekularem Wasserstoff bei Abwesenheit geeigneter Bindungspartner (verändert nach KILLOPS & KILLOPS, 1993).

Bei noch höheren Temperaturen laufen keine Aromatisierungsreaktionen mehr ab, es erfolgt nur die Kondensation der aromatischen Bestandteile zu größeren Einheiten (OBERLIN et al., 1980). Im Verlauf dieser Kondensationsreaktionen wird ebenfalls Wasserstoff frei. Dieser Prozeß ist zum Teil bei 1000 °C noch nicht abgeschlossen, insbesondere bei den Anthraxolithen erfolgt die Wasserstoffbildung bis zur Endtemperatur von 1450 °C.

Die Freisetzung von Schwefelspezies aus **Sulfiden** (Pyrit) erfolgt in größerem Umfang nur bei gering verwitterten Proben (unverwittert und Haldenmaterial). Die thermische Zersetzung von Pyrit sollte unter inerten Vakuumbedingungen über Zwischenstufen (z.B. Pyrrhotin) zur Dissoziation in elementares Eisen und Schwefel führen. Aufgrund der hohen Reaktivität beider Elemente erfolgt unter realen Bedingungen bei der Analyse von Gesteinsproben die Reaktion mit weiteren Bestandteilen der Probe wie Wasser und

Sauerstoff. Bei den untersuchten Gesteinen treten vor allem Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid als Reaktionsprodukte auf. Unter milden oxidierenden Bedingungen ist ebenfalls das Auftreten einer Reihe von sulfatischen Zwischenstufen denkbar (Abb. 78, DUNN, 1997).

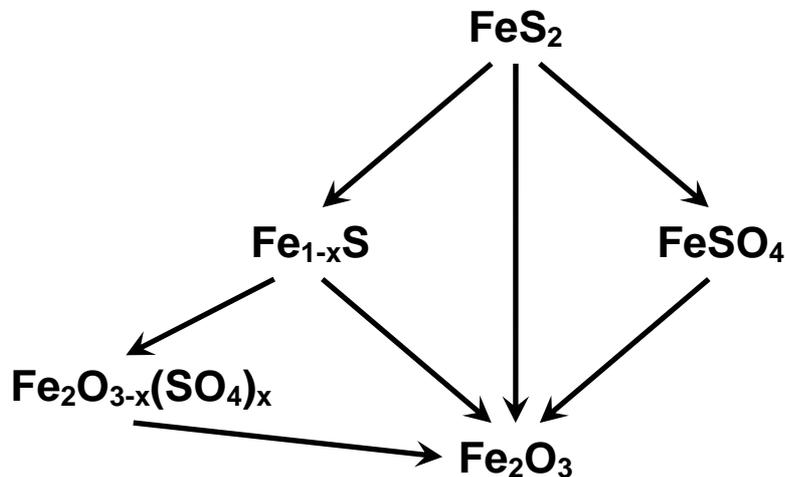


Abb. 78: Postulierte Reaktionen bei der thermischen Oxidation von Pyrit (nach DUNN, 1997).

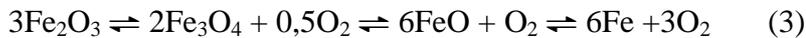
Der **Bereich III** (1000 - 1450 °C) ist ein ungewöhnlich hoher Temperaturbereich für die Pyrolyse organischen Materials. Als Entgasungsprodukte treten hier vor allem Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff auf. Daneben zeigen einige Proben die Freisetzung verschiedener Schwefelspezies sowie höhermolekularer organischer Bestandteile.

Ursache hierfür sind folgende Prozesse:

- die Bildung von **Sauerstoff** durch die Reduktion von **Eisenoxiden**,
- die Freisetzung von **N₂** aus dem **organischen Material**,
- die Bildung von **H₂**, **CH₄**, **CO** und **CO₂** durch Reaktion des **nicht pyrolysierbaren OM** mit Wasser bzw. Sauerstoff.

Bei der im Bereich I beschriebenen Dehydratation der Eisenhydroxide entsteht ebenso wie bei der thermischen Pyritoxidation Hämatit. Dieser kann auch bereits primär in den Proben vorliegen. Bei Temperaturen über 1000 °C erfolgt die Reduktion des Hämatits

(Fe₂O₃) zu Magnetit und weiter zu Wüstit (sowie von Wüstit zum elementaren Fe). Bei diesen Reaktionen wird **Sauerstoff** gemäß (3) gebildet.



Die Freisetzung von Sauerstoff tritt vor allem bei Proben mit geringen Gehalten an OM auf (z.B. Kieseliefer vom Auberg).

Bei den Anthraxolithen kann im Bereich III die Bildung von **Stickstoff** nachgewiesen werden. Die Maxima liegen für eine organische Quelle bei unerwartet hohen Temperaturen (~ 1000 °C). Dieses Verhalten kann nur mit der Einbindung des Stickstoffs in stabile aromatische Systeme erklärt werden. Porphyrine (Chlorophyll-Abkömmlinge) sind eine Möglichkeit für diese stabile organische Stickstoffquelle.

Die in Abb. 79 dargestellte Unterscheidung von Stickstoff und Kohlenmonoxid beruht auf dem Vergleich der Intensitäten einzelner Fragmentationen. Da bei der hier verwendeten Quadrupolmassenspektrometrie nur ganze Massenzahlen getrennt werden können, kommt es bei verschiedenen Gasen zu Massenüberlagerungen. In der Regel reicht der Vergleich mit weiteren Massenzahlen aus, um die Quelle zu identifizieren. Bei Stickstoff und Kohlenmonoxid gestaltet sich die Trennung schwieriger, da die Hauptfragmente m/z 28 und m/z 14 für beide Moleküle charakteristisch sind.

Ausschlaggebend für den relativen Anteil eines Fragmentions ist die Fragmentierungswahrscheinlichkeit des Ausgangsmoleküls bei der Ionisierung.

Tab. 19: Relative Ionenströme der Bruchstückionen bei 90 eV Ionisierungsenergie (Balzers QMA 125) für Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Massenzahl	N ₂	CO	CO ₂
12	-	6,3	9,7
14	14	0,8	-
16	-	2,8	16
22	-	-	2,1
28	100	100	13
29	0,7	1,2	-
44	-	-	100
45	-	-	1,2

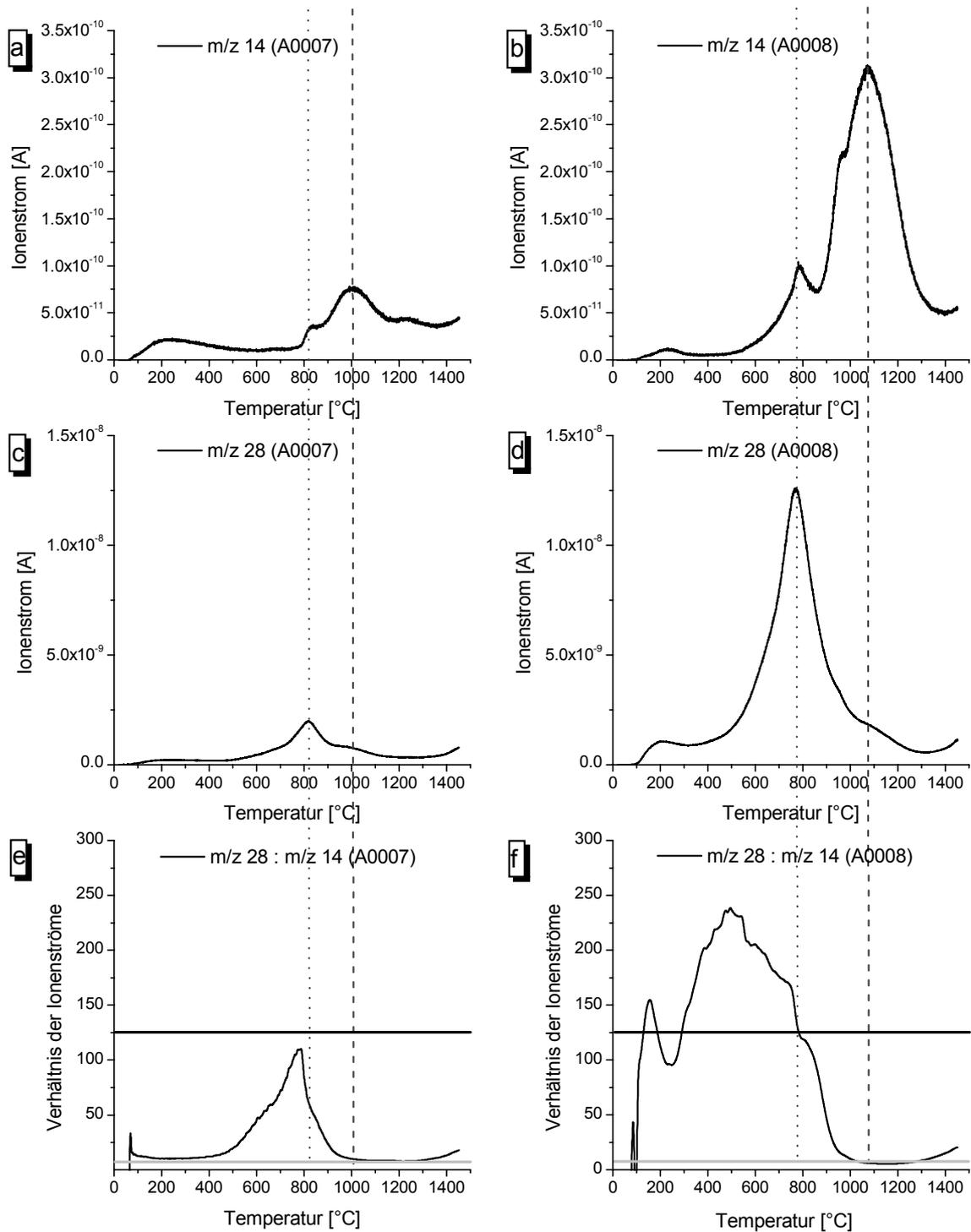


Abb. 79: Unterscheidung von Stickstoff (punktierte Linie) und Kohlenmonoxid (gestrichelte Linie) anhand der Massenzahlen 28, 14 und deren charakteristischen Verhältnissen - STA 429. Die theoretischen Verhältnisse sind für CO durch die schwarze und für N₂ durch die graue Gerade dargestellt.

In Abhängigkeit vom Massenspektrometer, der verwendeten Ionenquelle und der Ionisierungsenergie können diese Wahrscheinlichkeiten variieren. In erster Näherung wurden für CO und N₂ die Angaben des Geräteherstellers verwendet (Tab. 19).

Hieraus ergeben sich als Verhältnis von m/z 28 zu m/z 14 für N₂ 7,1 und für CO 125. Da sich diese Werte erheblich unterscheiden, sollten auch geringfügige Abweichungen in der Ionisierungsenergie keine wesentlich anderen Ergebnisse liefern. Für Stickstoff läßt sich dieses Verhältnis zudem auch zu Beginn der Messung nachprüfen, da Stickstoff naturgemäß neben Wasser den Hauptbestandteil im Restgas darstellt.

Bei den untersuchten Anthraxolithen läßt sich mit dieser Methode eindeutig die CO - von der N₂ - Freisetzung unterscheiden. In den Peakmaxima werden jeweils nahezu die theoretischen Verhältnisse für CO bzw. N₂ erreicht. Abweichungen zu höheren Verhältnissen bei niedrigeren Temperaturen (100 - 800 °C, Abb. 79 [f]), insbesondere bei A0008, zeigen das Auftreten von CO⁺ als Fragmentation aus CO₂. Da bei der Ionisierung von CO₂ die Fragmentierung zu einem CO⁺⁺ (m/z 14) vernachlässigt werden kann, treten hier entsprechend höhere Verhältnisse von m/z 28 zu m/z 14 auf.

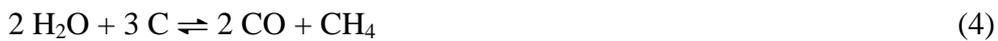
Ebenfalls kann die vielfach im Zusammenhang mit Schwarzpeliten diskutierte Bildung von Ammoniak als Stickstoffträger (z. B. KROOSS et al., 1995; LITKE et al., 1995) ausgeschlossen werden. In diesem Fall würde aus der Probe kein Fragment mit m/z 28 gebildet und das Verhältnis m/z 28 zu m/z 14 dementsprechend gering sein.

Die Reaktion des **nicht pyrolysierbaren OM** mit Wasser und Sauerstoff liefert als Hauptprodukt Kohlenmonoxid (Abb. 80). Das Signal m/z 28 liegt in diesem Temperaturbereich in der Intensität um mehrere Größenordnungen über allen anderen beobachteten Fragmenten und kann somit zur Quantifizierung des residualen OM herangezogen werden. Da diese Fraktion den weitaus größten Teil des OM darstellt, dominiert häufig die CO - Freisetzung im Bereich III das gesamte Entgasungsverhalten der Proben. Hierbei kann die Entgasung sowohl mit einem Maximum (Abb. 80, Probe Hohenleuben) als auch mit mehreren Maxima (Abb. 80, Probe Creunitz) erfolgen. Tritt in den Proben Schmelzbildung auf (zusätzliche Entgasung durch Blasen, z.B. Abb. A 38) werden die Oxidationsprozesse offensichtlich unterdrückt.

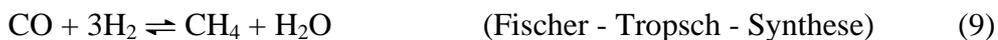
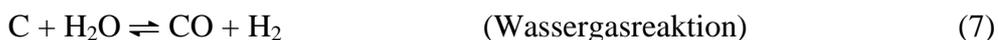
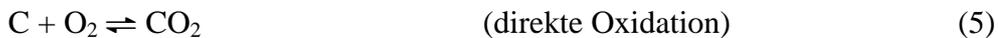
Die CO - Bildung korreliert mit einer Methanfreisetzung (m/z 15). Daneben treten Wasserstoff und Kohlendioxid als Reaktionsprodukte auf, die untereinander nur teilweise bei der Probe Hohenleuben korrelieren. Ein Zusammenhang mit CO kann hier nicht erkannt werden.

Bei der Oxidation wird Wasser und Sauerstoff verbraucht. In den Signalen von m/z 18 und m/z 32 ist jeweils eine Abnahme der Intensitäten zu beobachten.

Da bei den unter Vakuum vorliegenden Nichtgleichgewichtsbedingungen Reaktionen der freiwerdenden Gase untereinander weitgehend ausgeschlossen werden können, muß es sich hier um Reaktionen innerhalb der Probe bzw. zwischen Gasphase und Probe handeln. Die gleichzeitige Bildung von Kohlenmonoxid und Methan unter Abnahme des Wassergehaltes im Restgas deutet auf eine summarische Reaktion gemäß (4) hin.



Eine genauere Einschätzung der Mechanismen ist relativ schwierig, da die Partialdrucke der einzelnen Gase im Porenraum der Probe und der katalytische Einfluß der Mineralphase nicht bekannt sind. Die Vakuumbedingungen verhindern außerdem die Gleichgewichtseinstellung in der Gasphase. Offensichtlich sind die folgenden Reaktionen (5 - 10, HOLLEMANN & WIBERG, 1985) zumindest teilweise an der Oxidation des residualen OM beteiligt.



Als Quellen für Wasser und Sauerstoff können amorphe Kieselsäure und Eisenoxide (vgl. Gleichung 3) dienen. Ebenso liegt die bei einigen Proben beobachtete Wasserfreisetzung aus residualen Biotiten mit dem Maximum bei ~ 1200 °C im Temperaturbereich der OM - Oxidation.

Neben den gezeigten Reaktionsprodukten treten zum Teil höhere organische Fragmente (m/z 91; m/z 142) sowie unterschiedliche Schwefelspezies (H₂S, SO₂, COS) auf, deren Quelle nicht eindeutig bestimmt werden kann (vgl. hierzu auch die Entgasungsprofile im Anhang).

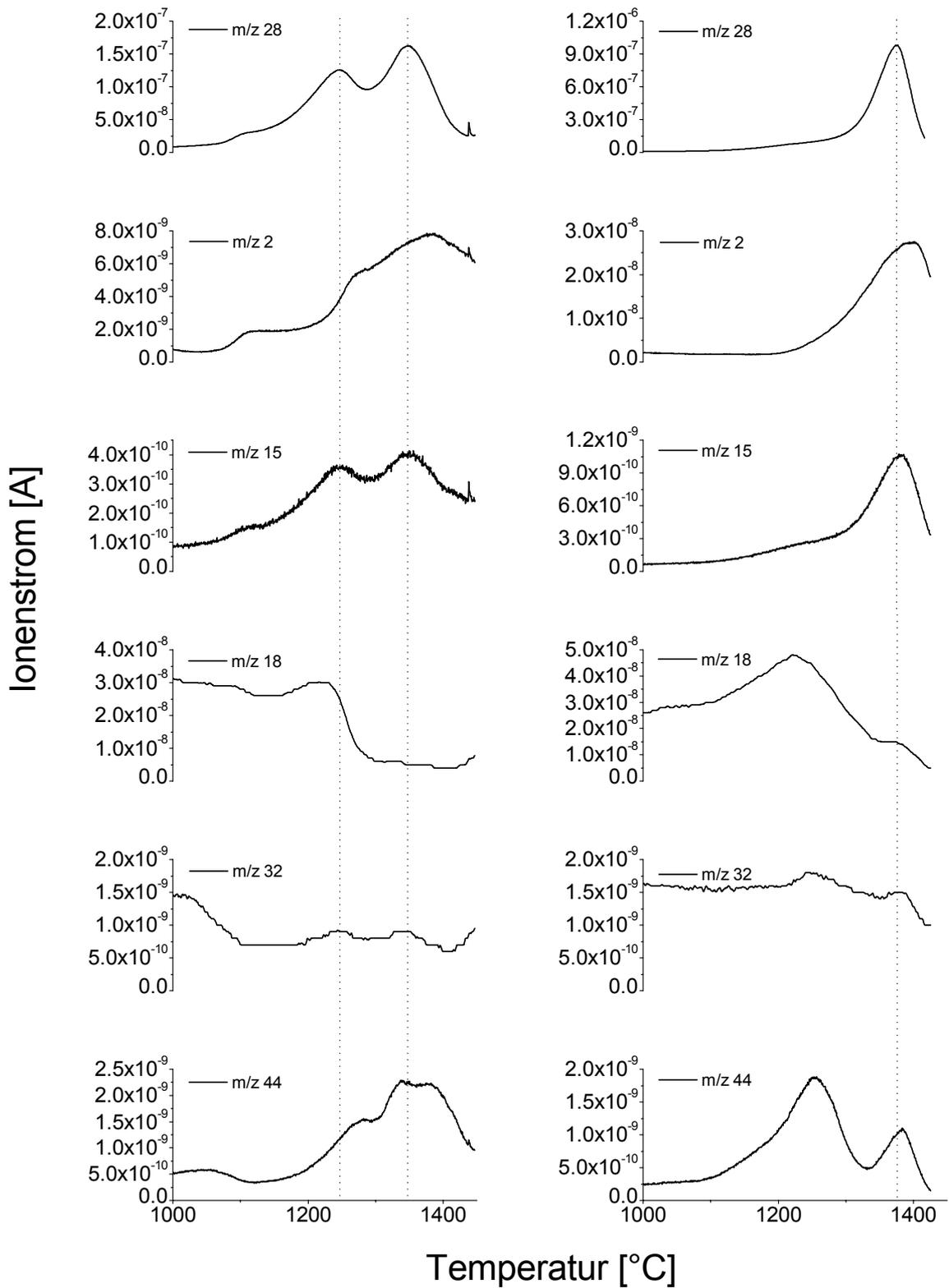


Abb. 80: Abbau des nicht pyrolysierbaren OM oberhalb 1000 °C am Beispiel der Graptolithenschiefer von Creunitz (links, W0727) und Hohenleuben (rechts, W0550), Massenzahlen 28, 2, 15, 18, 32 und 44 - Turbo.

4.2. Verwitterung

4.2.1. Paläoverwitterung

Im Thüringer Schiefergebirge treten im Bereich des Bergaer und Schwarzburger Sattels verwitterungsbedingte Bleichungserscheinungen an kohlenstoffreichen paläozoischen Schwarzpeliten auf. Die Gesteine zeigen zum Teil die Ausbildung metermächtiger Bleichungsprofile, die vermutlich im Tertiär angelegt wurden. Das Auftreten vergleichbarer Profile in jüngeren Taleinschnitten legt nahe, daß eine tiefgründige Verwitterung der Schwarzpelite auch unter dem moderaten Klima des Quartärs möglich war (FISCHER et al., 2004). In den Übergangsbereichen zwischen gebleichten und ungebleichten Profilabschnitten können auch innerhalb einzelner Handstücke Bleichungsgradienten im cm - und mm - Maßstab gefunden werden. Die Analyse dieser Gradienten erlaubt vergleichende Aussagen zwischen unterschiedlich stark verwittertem Material. Ebenso kann bei verschiedenen Proben aus einem Handstück eine weitgehend homogene Ausgangszusammensetzung angenommen werden.

In den Entgasungsprofilen kann die Verwitterung am deutlichsten an der nicht pyrolysierbaren Fraktion des OM nachvollzogen werden. Diese Fraktion stellt bei hochinkohltem OM naturgemäß den größten Teil dar.

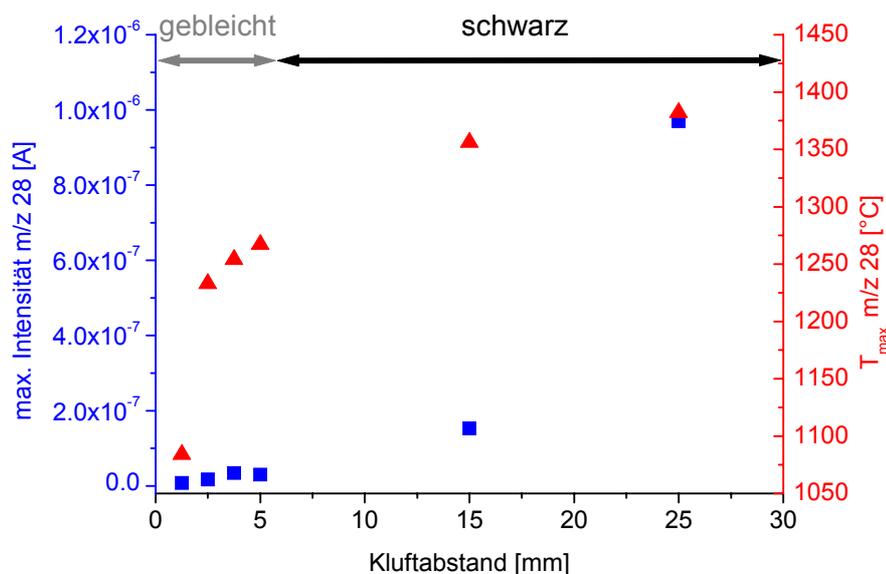


Abb. 81: Maximale Intensität und Temperatur der CO - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.

Die Freisetzung von CO als Oxidationsprodukt oberhalb 1000 °C nimmt bei beiden untersuchten Gradienten (Hohenleuben und Creunitz) deutlich mit zunehmender Verwitterung ab (Abb. 81). Die stärkste Abnahme findet dabei im Bereich des dunklen, scheinbar unverwitterten Teils der Proben statt. Für die schwarze Färbung der Gesteine ist demnach nur ein geringer Anteil an OM verantwortlich. Dies bedeutet auch, daß die Färbung der Gesteine nicht als Maß für den OM - Gehalt herangezogen werden kann. Im Gegensatz zur Intensität nimmt die Temperatur der Maxima der CO - Freisetzung innerhalb der schwarzen Bereiche nur unwesentlich ab. Eine deutliche Veränderung findet erst bei sichtbarer Bleichung statt, mit abnehmendem Abstand zur Oberfläche erfolgt eine Abnahme von $T_{\max.}$. Demnach ist der Farbwechsel von dunkel zu gebleicht weniger auf einen quantitativen Effekt (weniger OM) zurückzuführen. Offensichtlich tritt hierbei eine qualitative Veränderung (leichter oxidierbares OM) in den Vordergrund.

Die Freisetzung von Wasserstoff zeigt bei etwas schwankenden Intensitäten einen ähnlichen Trend bei den $T_{\max.}$ - Werten. Auch hier heben sich bei insgesamt abnehmenden Werten deutlich die Proben aus den gebleichten Bereichen ab (Abb. 83).

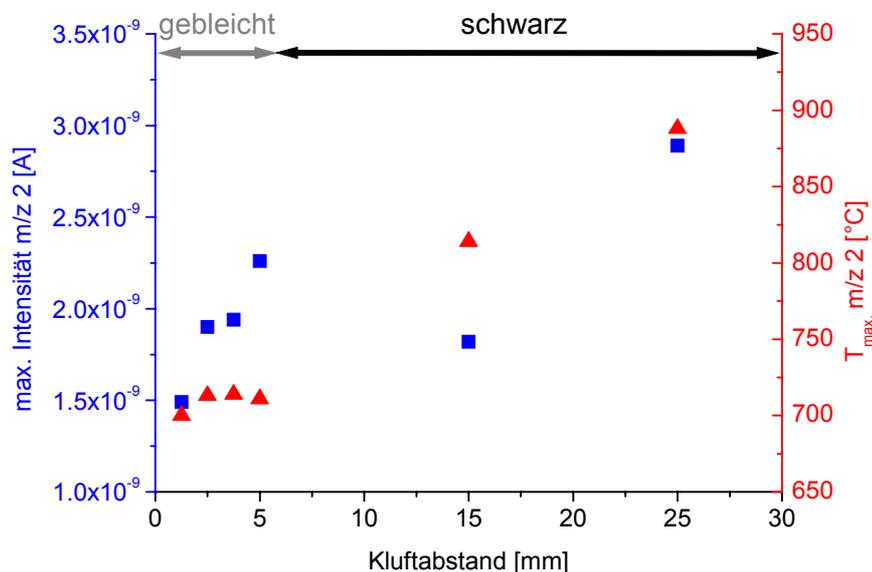


Abb. 82: Maximale Intensität und Temperatur der H₂ - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.

Im Gegensatz zur CO - Freisetzung und somit zum Gesamtgehalt an OM nimmt die Menge pyrolysierbaren Methans mit steigender Verwitterung zu (Abb. 83), obwohl die T_{\max} - Werte abnehmen.

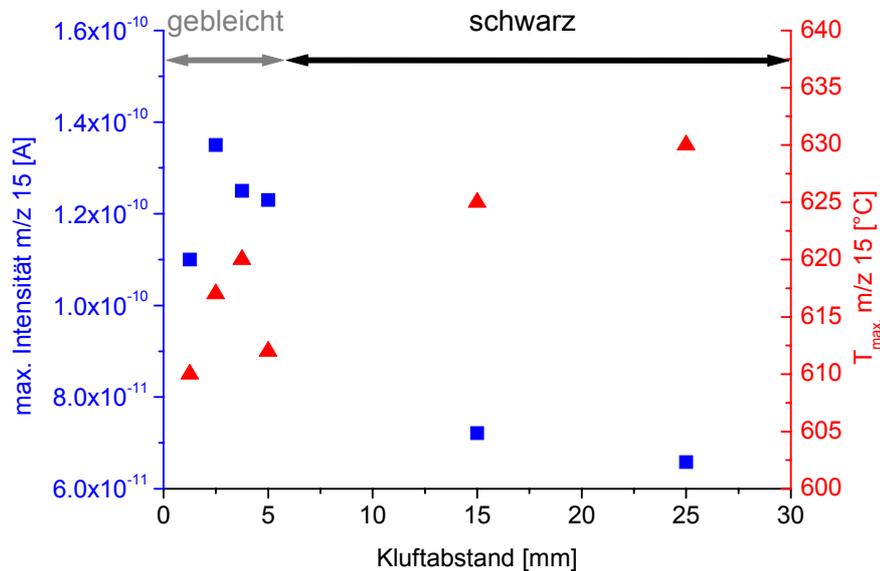


Abb. 83: Maximale Intensität und Temperatur der CH_4 - Freisetzung am Beispiel der Proben W0550 - W0555, Hohenleuben.

Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da immer geringere Mengen an OM immer größere Mengen Methan bilden müssen. Hierfür gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- Durch den Abbau der größtenteils aromatischen Einheiten des Kerogens im Verlauf der Verwitterung entstehen pyrolysierbare aliphatische Strukturen. Deren Anteil nimmt stetig zu, so daß die Abnahme des Gesamt - OM kompensiert wird und immer mehr Methan gebildet werden kann.
- Der größte Teil des gebildeten Methans wird nicht aus dem Hauptteil des Kerogens gebildet, sondern aus einer verwitterungsresistenten Phase des OM. Eine Möglichkeit, organisches Material zu stabilisieren, sind Illit - Organo - Komplexe. Hierfür spricht die zum Teil strenge Korrelation der Methanbildung mit der Illitentwässerung. Auch aus Böden ist bekannt, das ein geringer Teil ($\sim 0,2\%$) des OM mineralgebunden vorliegt und eine starke Resistenz gegen Oxidation (hier durch H_2O_2) aufweist (SCHWERTMANN & NIEDERBUDDE, 1993).

Auch eine Kombination beider Prozesse ist als Ursache für das Verhalten der Methanfreisetzung denkbar.

Ein weiteres Merkmal der Verwitterung ist das Auftreten von CO₂ in den Entgasungskurven. Dieses trifft vor allem auf die dunkleren Teile der Profile zu. In diesen Bereichen liegen sowohl in der Bitumenfraktion wie auch im Kerogen (Pyrolysebereich) Oxidationsprodukte (Carbonsäuren) des OM vor. In den gebleichten Profilabschnitten sind diese bereits weitgehend abgeführt worden. Dieses Verhalten entspricht der Anreicherung von Oxidationsprodukten in aromatischen Einheiten des Kerogens thermisch unreifer Schwarzpelite (PETSCH et al., 2001b).

Dies hat Konsequenzen für die Reaktivität der Gesteinsoberflächen im Hinblick auf Schwermetalle. Das Vorhandensein organischer Säuren sowohl in der mobilen (Bitumen), wie auch in der immobilen Form (Kerogen), beeinflusst durch die Möglichkeit der Komplexbildung erheblich das Verhalten von gelösten Metallen.

Neben den genannten Veränderungen am organischen Material der Gesteine konnten bei den meisten Proben auch Verwitterungserscheinungen an der Mineralphase festgestellt werden. Bereits im Gelände konnte beobachtet werden, daß Sulfide (Pyrit) größtenteils oxidiert wurden und der Schwefel in Form leichtlöslicher Verbindungen aus dem Gestein abgeführt wurde. Dementsprechend konnten nur untergeordnet Sulfide bzw. Sulfate nachgewiesen werden.

An einigen Lokationen treten deutliche Veränderungen der Schichtsilikate auf. Im Wesentlichen konnte hier Kaolinitisierung beobachtet werden. In diesen Fällen tritt nur noch an Kaolinit gebundenes OM auf.

4.2.2. *Rezente Verwitterung auf Bergehalden*

Als Folge des Uranbergbaus in Thüringen existieren Halden, auf denen Schwarzpelite mehrere Jahrzehnte unter oxidierenden Bedingungen gelagert wurden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Gesteinen war dieses Material nicht entlang natürlicher Grenzflächen der Verwitterung ausgesetzt, sondern wurde bereits zerkleinert abgelagert. Das Handstück von der Nordhalde zeigte trotz tiefgründiger Sekundärmineralisation nur moderate Veränderungen am organischen Material. Wesentliche Unterschiede zu untertägig beprobten Gesteinen sind das völlige Fehlen des Signals m/z 15 im Bereich der Bitumenfreisetzung sowie die Entgasung von CO_2 im Bitumen- und Pyrolysebereich. Dieser Effekt tritt im Gegensatz zu den geogen gebleichten Schwarzpeliten verstärkt an der Oberfläche des Handstücks auf. Hieran kann die beginnende Oxidation des OM nachgewiesen werden.

Bei dem Material von der Halde in Schmiedefeld konnte bereits makroskopisch die beginnende Verwitterung durch Bleichung der Oberfläche erkannt werden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit einer verstärkten CO_2 - Entgasung aus organischen Quellen. Ebenso nimmt der Gehalt des nicht pyrolysierbaren OM zur Oberfläche hin etwas ab. Offensichtlich kann das hochinkohlte organische Material bereits innerhalb weniger Jahrzehnte abgebaut werden. Im Gegensatz zu der Probe von der Nordhalde zeigen die Proben aus Schmiedefeld gut ausgeprägte Signale von m/z 15 im Bitumenbereich. Diese korrelieren an der Oberfläche mit dem CO_2 - Signal. Ursache hierfür ist entweder eine Oxidation der Verbindungen der Bitumenfraktion oder die Abspaltung bereits oxidierte Bestandteile des Kerogens (und somit eine Bitumenneubildung durch Verwitterung, vgl. LITKE, 1993).

Da bei direkt von der Gesteinsoberfläche genommenen Proben auch eine Kontamination mit biogenen Substanzen nicht völlig ausgeschlossen ist, sind hier weitere Untersuchungen auf molekularer und isotopischer Ebene notwendig. Insbesondere Mikroorganismen produzieren kleine organische Säuren (Abb. 84), die ähnliche Entgasungsprofile bei m/z 15 und m/z 44 ergeben würden.

Im Gegensatz zu den meisten geogen gebleichten Proben, kann bei dem Haldenmaterial von Schmiedefeld auch die Verwitterung der Sulfide beobachtet werden. Hier werden bei der Probe aus dem Kern des Handstücks deutlich weniger oxidierte Schwefelspezies freigesetzt, was den Rückschluß auf weitgehend intakte Sulfide erlaubt.

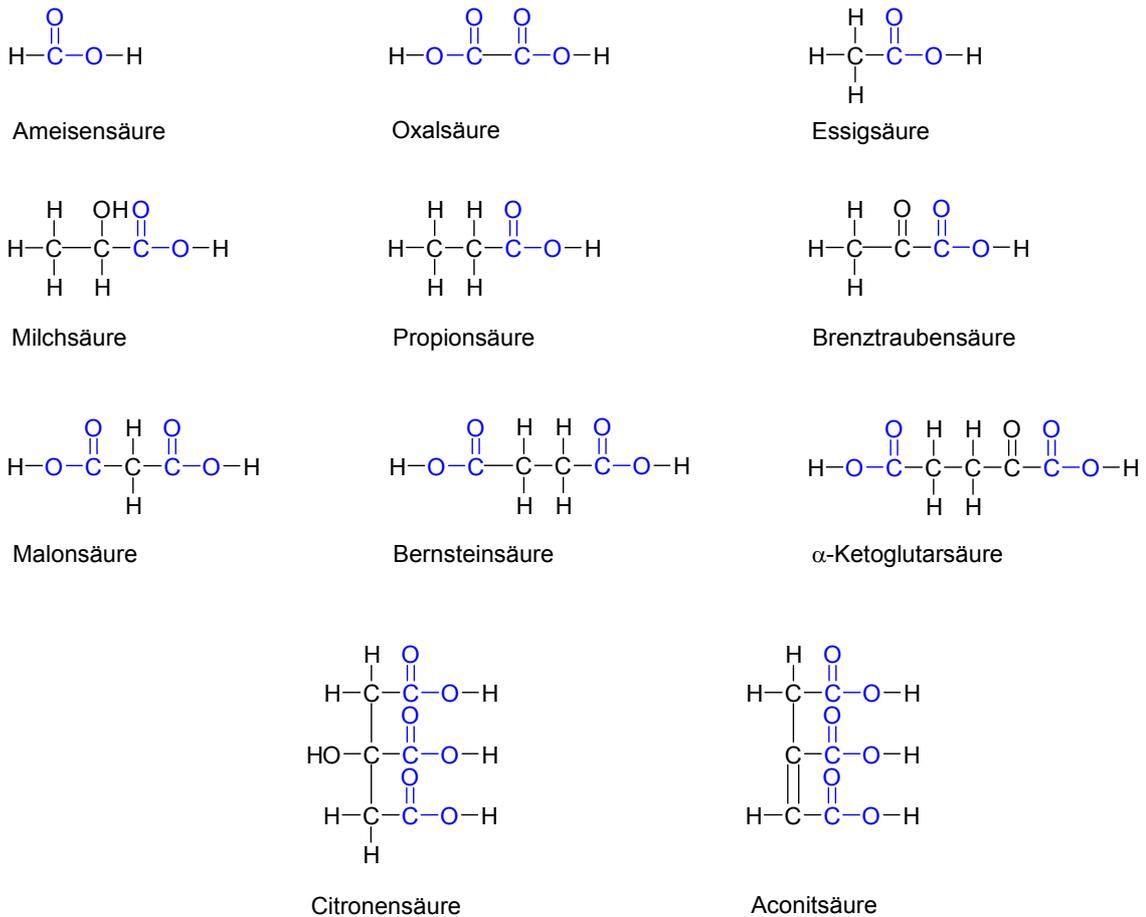


Abb. 84: Typische von Mikroorganismen produzierte Säuren. Potentielle Quellen für CO_2 sind blau dargestellt (BARKER et al., 1997).

4.2.3. Thermische Alteration durch Haldenbrand

Einen Sonderfall der Verwitterung auf Bergehalden stellen Haldenbrände dar. Unter geeigneten Umständen kann die bei der Sulfidoxidation freiwerdende Wärme ausreichen, das OM zu entzünden und Schwelbrände auszulösen. Gebranntes Haldenmaterial kann vollständig die primär schwarze Farbe verlieren und als weißes bzw. rotes Gestein vorliegen. Anhand der beiden untersuchten Handstücke konnte gezeigt werden, daß während des Brandes innerhalb einzelner Gesteinspartikel Temperaturgradienten existieren. Im äußeren Teil der Handstücke ist eine höhere thermische Belastung zu erkennen. Die Brandtemperaturen müssen mindestens die Temperatur der Illitentwässerung bei $\sim 600^\circ\text{C}$ erreicht haben, da Illit vollständig (Graptolithenschiefer) bzw. teilweise (Tentakulitenschiefer) abgebaut wurde.

Der Anteil des nicht pyrolysierbaren OM nimmt bei beiden Handstücken zum Rand hin deutlich ab. Im Vergleich zur Paläoverwitterung (x000 - x0000 Jahre) und der

Verwitterung auf Bergehalden (x0 Jahre) ist der Haldenbrand (Monate - x Jahre) der schnellste Abbau des OM der Gesteine unter oxidierenden Bedingungen.

Das zurückgebliebene OM erfährt eine thermische Reifung, die sich durch steigende T_{\max} - Werte und abnehmende Intensitäten bei m/z 15 bemerkbar macht. Dieser Effekt ist mit der höheren thermischen Belastung bei tieferer Versenkung in der Natur vergleichbar.

5. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus TG - MS - Daten (DEGAS) Parameter abzuleiten, mit deren Hilfe Verwitterungsprozesse an niedriggradig metamorphen Schwarzpeliten beschrieben werden können. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf dem hochinkohlten organischen Material der Schiefer.

Für diese Arbeiten wurden Gesteine aus der Graptolithenschieferformation des Thüringer Schiefergebirges verwendet, die unterschiedlichen Verwitterungsprozessen ausgesetzt waren. Hierzu zählen die (Paläo-) Bleichungsverwitterung sowie die Verwitterung auf Bergehalden bis hin zum Haldenbrand. Neben der Analyse von Gesamtgesteinsproben wurden auch Analysen an isoliertem organischem Material (Pyrobitumina) durchgeführt.

Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag in der punktuellen Analyse entlang von Verwitterungsgradienten im cm- und mm - Maßstab.

Es zeigte sich, daß analog zur RockEval - Technik bei den DEGAS - Analysen drei wesentliche Temperaturbereiche unterschieden werden können. Bezogen auf das OM der Gesteine erfolgt zunächst (20 - 300 °C) die Verdampfung niedermolekularer Bestandteile (Bitumen). Anschließend erfolgt bis 1000 °C die Pyrolyse des OM. Hierbei wird hauptsächlich Methan und Wasserstoff gebildet. Oberhalb 1000 °C wird der nicht pyrolysierbare Teil des OM durch Reaktion mit Wasser und Sauerstoff aus der Probe oxidiert. Hauptprodukt dieser Oxidation ist Kohlenmonoxid.

Die mineralische Matrix der Gesteine tritt bei den DEGAS - Untersuchungen überwiegend durch die Entwässerung des Illits in Erscheinung. Dieser Prozeß dominiert die gesamten Entgasungsprofile. Daneben können Sekundärbildungen wie z.B. Eisenhydroxide und Kaolinit nachgewiesen werden. Sulfide beeinflussen die Entgasung nur untergeordnet, da diese bei den meisten Proben bereits verwittert waren.

DEGAS - Analysen zeigen auch bei geringen Probemengen (~ 5 mg) deutlich Veränderungen in der Mineralzusammensetzung an. So war es z.B. möglich, in kaolinitisierten Proben noch Spuren von Illit nachzuweisen.

Veränderungen am organischen Material können im Verlauf der Verwitterung am deutlichsten an der nicht pyrolysierbaren Fraktion (Oxidation zu CO) nachvollzogen

werden. Hierbei unterscheidet sich das Verhalten der Menge (Intensität der Signale) von der Oxidationstemperatur ($T_{\max.}$). Unabhängig von der Bleichung der Gesteine nimmt die Menge an nicht pyrolysierbarem OM (und damit der größte Teil des OM) am stärksten bereits innerhalb der dunklen, scheinbar unverwitterten Partien ab. Im Gegensatz hierzu verändern sich die Maximatemperaturen der CO - Freisetzung erst mit beginnender Bleichung deutlich hin zu niedrigeren Werten.

Ein weiterer sensibler Parameter ist die Wasserstoffentgasung. Auch hier erfolgt eine Abnahme der Intensitäten und $T_{\max.}$ - Werte mit zunehmender Verwitterung. Der gebleichte Bereich der Proben zeigt wiederum die deutlichste Veränderung bei den Maximatemperaturen.

CO₂ kann als Indikator für die oxidierten Anteile (Carboxylsäuren) in der Bitumen- und Pyrolysefraktion verwendet werden. Meist liegt die stärkste CO₂ - Entgasung in den ungebleichten Partien vor. Hiermit kann die tatsächliche Oxidationsfront in den Verwitterungsgradienten bestimmt werden.

Ein unerwartetes Verhalten zeigt die Methanfreisetzung im Pyrolysebereich. Während die Maximatemperaturen analog zu CO und H₂ mit zunehmender Verwitterung abnehmen, steigt die Intensität an bzw. bleibt konstant. Es existieren Hinweise dafür, daß ein Teil des OM der Gesteine verwitterungsresistent ist. Dieser Teil hat ein höheres Methanbildungspotential als das restliche OM und wird vermutlich durch Bindung an Illit stabilisiert.

Diese Form des OM wird erst abgebaut, wenn die Illite umgewandelt werden. Bei kaolinitisierten Proben tritt die beobachtete Methanfreisetzung nicht mehr auf. Hier kann lediglich an Kaolinit gebundenes OM nachgewiesen werden.

An isolierten Pyrobitumina (Anthraxolithe) wurde die Freisetzung von molekularem Stickstoff im Verlauf der Pyrolyse nachgewiesen.

An Haldenmaterial konnte gezeigt werden, daß bereits im Verlauf weniger Jahrzehnte hochinkohltes OM verwitterungsbedingte Veränderungen aufweist. Im Gegensatz zur Paläoverwitterung wurde bei diesen Proben auch die Sulfidverwitterung in situ beobachtet. Führt die Oxidation der Sulfide zu Haldenbränden, können in den entsprechenden Handstücken Temperaturgradienten nachgewiesen werden. Das verbliebene OM zeigt Effekte einer thermischen Reifung. Das untersuchte Brandmaterial muß mindestens einer Temperatur im Bereich der Illitentwässerung bei ~ 600 °C ausgesetzt gewesen sein.

Bezogen auf den Gesamtgehalt an OM unterscheidet sich das Verhalten des organischen Materials der untersuchten hochinkohlten Schwarzpelite nicht von dem thermisch unreifer Gesteine (PETSCH et al., 2000) und läßt sich vereinfacht mit folgendem Schema beschreiben:

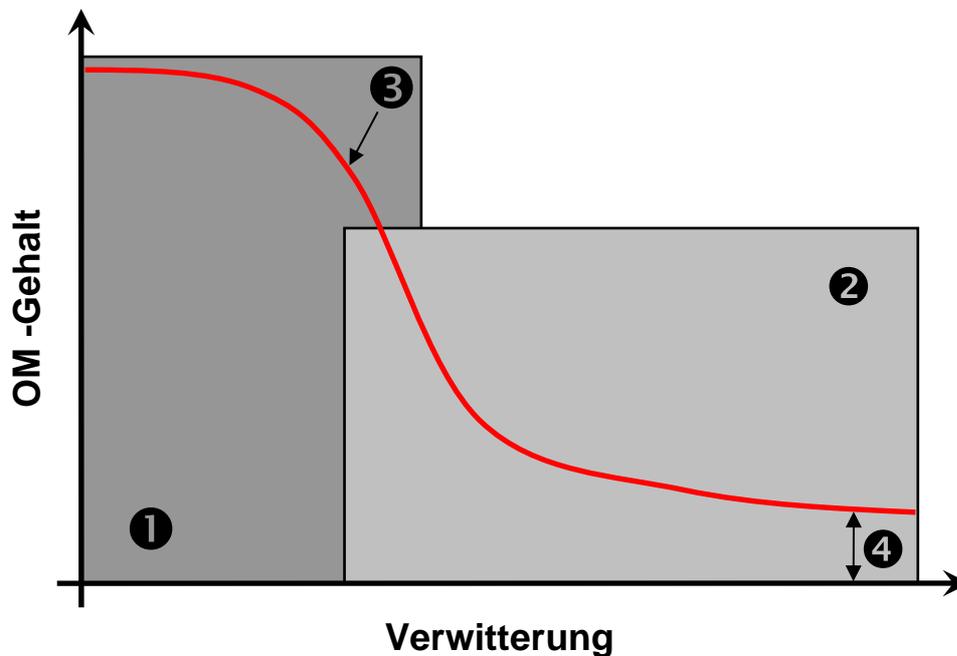


Abb. 85: Schematischer Verlauf der OM - Gehalte entlang eines Verwitterungsgradienten

Der S - förmige Verlauf des OM - Gehaltes entlang eines Verwitterungsgradienten (sowohl räumlich als auch zeitlich) wird maßgeblich durch zwei Prozesse erzeugt. Im Bereich (1) wird der Abbau des OM durch die Verfügbarkeit von Sauerstoff limitiert. Die begrenzte Verfügbarkeit von Sauerstoff liegt zum einen in der geringen Porosität im Ausgangsgestein begründet. Zum anderen erfolgt zunächst die Oxidation der Sulfide. Solange der verfügbare Sauerstoff hierfür verbraucht wird, kann OM nur untergeordnet oxidiert werden.

Im Bereich (2) steht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung. Hier wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktivität des OM eingeschränkt. Ob der OM - Gehalt am Punkt (4), z.B. an der Oberfläche der untersuchten Handstücke, vollständig auf Null zurückgeht oder auf niedrigem Niveau mehr oder weniger konstant bleibt, hängt von der Reaktivität des OM (z.B. verringert durch Komplexbildung mit Schichtsilikaten) und von der Erosionsrate ab. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben enthalten alle kein völlig unverwittertes OM. An Proben von Oberflächenaufschlüssen

konnte nur ein weniger mit einem stärker verwitterten Zustand verglichen werden. In der gezeigten Kurve bedeutet dies den Gradienten von Punkt (3) zu Punkt (4).

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation aus TG - MS - Daten (DEGAS) erarbeiteten Parameter erlauben die detaillierte Beschreibung der Verwitterungsprozesse an dem hochinkohlten organischen Material der untersuchten Schwarzpelite. Insbesondere der erstmalige Nachweis von Oxidationsprodukten (Carbonsäuren) des OM in diesen Gesteinen gestattet die genaue Lokalisierung der Oxidationsfront bei Verwitterungsgradienten sowie den Nachweis beginnender Verwitterung des OM bei aufgehaldeten Gesteinen.

6. Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit hilfreich zur Seite standen. Mein besonderer Dank gilt,

Prof. Dr. Klaus Heide für die Möglichkeit, mich in dieses spannende Thema einzuarbeiten, die immer währende Diskussionsbereitschaft und fachliche Hilfe, aber besonders für die angenehme und menschliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe,

Prof. Dr. Wolfgang Weigand für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, für sein Interesse und hilfreiche Diskussionen insbesondere in dem frühen Stadium dieser Arbeit,

Dr. Dietmar Schöps für wertvolle Diskussionen und Korrekturen und besonders dafür, daß er mir in der Schlußphase viel Arbeit am Institut abgenommen und so den Rücken freigehalten hat,

Stefan Lenk für die tatkräftige Unterstützung bei den Messungen und seine Geduld beim Reinigen der Anlagen,

Prof. Dr. Reinhard Gaupp für sein Interesse und die Diskussion im Gelände,

Dr. Cornelius Fischer für viele Diskussionen über Geologie und Geologen sowie für das Überlassen einiger Proben aus seiner Dissertation,

allen Professoren und Kollegen am IGW für die gute Zusammenarbeit,

meiner lieben Freundin Christiane Kramer für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Zuneigung, die sie mir während der nicht immer ganz leichten Zeit entgegenbrachte,

meinen Eltern Ilse und Joachim Schmidt für die Ausbildung, die sie mir ermöglicht haben

sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Friedrich - Schiller - Universität Jena für die finanzielle Unterstützung.

7. Literatur

- Alpern, B., (1980) Pétrographie du kérogène. In: B. Durand (Ed.), *Kerogen - insoluble organic matter from sedimentary rocks*, pp. 337-384. Editions Technip, Paris.
- Alpers, N., Blowes, D.W., (1994) Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. In: *ACS Symposium Series, 550*, pp. 681.
- Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., (1999) Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric study on the pyrolysis behaviour of different rank coals. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 50, 31-46.
- Barker, W.W., Welch, S.A., Banfield, J.F., (1997) Biogeochemical weathering of silicate minerals. In: J.F. Banfield, K.H. Nealson (Eds.), *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*, 35, pp. 391-428. Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- Barrick, R.C., Hedges, J.I., Peterson, M.L., (1980) Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region I: sedimentary acyclic hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1349-1362.
- Behar, F., Vandenbroucke, M., (1987) Chemical modelling of kerogens. *Organic Geochemistry*, 11(1), 15-24.
- Berner, R.A., (1989) Biogeochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over phanerozoic time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 75, 97-122.
- Burrus, J., (1986) Thermal modeling in sedimentary basins. In: *Collection Colloques et Seminaires, 44*. Editions Technip, Paris.
- Cebulak, S., Gaweda, A., Langier-Kuzniarowa, A., (1999) Oxyreactive thermal analysis of dispersed organic matter, kerogen, and carbonization products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56, 917-924.
- Cebulak, S., Karczewska, A., Mazurek, A., Langnier-Kuzniarowa, A., (1997) Kerogen as a geochemical marker of the thermal history of rocks. *Journal of Thermal Analysis*, 48, 163-175.
- Cebulak, S., Langier-Kuzniarova, A., (1997) Application of oxyreactive thermal analysis to the examination of organic matter associated with rocks. *Journal of Thermal Analysis*, 50, 175-190.
- Cebulak, S., Langier-Kuzniarova, A., Grotek, I., (2002) The application of the OTA of kerogen to the evaluation of the rockmass heating. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69, 227-235.
- Chang, S., Berner, R.A., (1998) Humic Substance Formation via the Oxidative Weathering of Coal. *Environmental Science & Technology*, 32, 2883-2886.

- Chang, S., Berner, R.A., (1999) Coal weathering and the geochemical carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3301-3310.
- Christen, H.R., Vögtle, F., (1992) *Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung*. Salle-Verlag, Frankfurt am Main.
- Clayton, J.L., King, J.D., (1987) Effects of weathering on biological marker and aromatic hydrocarbon composition of organic matter in Phosphoria shale outcrop. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2153-2157.
- Clayton, J.L., Swetland, P.J., (1978) Subaerial weathering of sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 305-312.
- Dietel, W., (2000) pers. Mitteilung, Wismut AG, Ronneburg.
- Dunn, J.G., (1997) The oxidation of sulphide minerals. *Thermochimica Acta*, 300, 127-139.
- Durand, B., (1980) Kerogen insoluble organic matter from sedimentary rocks, pp. 519. Editions Technip, Paris.
- Durand, B., Monin, J.C., (1980) Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: B. Durand (Ed.), *Kerogen - insoluble organic matter from sedimentary rocks*, pp. 133-142. Editions Technip, Paris.
- Durand-Souron, C., (1980) Thermogravimetric analysis and associated techniques applied to kerogens. In: B. Durand (Ed.), *Kerogen - insoluble organic matter from sedimentary rocks*, pp. 143-161. Editions Technip, Paris.
- Eglinton, T.I., Benitez-Nelson, B.C., Pearson, A., McNichol, A.P., Bauer, J.E., Druffel, E.R.M., (1997) Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science*, 277, 796-799.
- Eglinton, T.I., Benitez-Nelson, B.C., Pearson, A., McNichol, A.P., Goni, M.A., Ertel, J.R., (1998) A coupled molecular approach to trace sources of organic carbon preserved in the sedimentary record. In: *V. M. Goldschmidt Conference, Mineralogical Magazine*, 62A, pp. 413-414.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., (1977) Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 32, 23-42.
- Fischer, C., (2002) Oberflächenquantifizierung an Schwarzpeliten unterschiedlicher Verwitterungsgrade, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Dissertation
- Fischer, C., Schmidt, C.M., Gaupp, R., Heide, K., (2004) Oxidative weathering of low-grade metamorphous black shales - Characterisation of weathering products and U- and V-trapping. *in prep.*

- Gjurova, K.M., Ljubchev, L.A., Zargortcheva, M.K., (1999) Preliminary quantitative determination of petroleum and petroleum products in contaminated soils by using dynamic thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 335, 55-61.
- Gleixner, G., Poirier, N., Bol, R., Balesdent, J., (2002) Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry*, 33(3), 357-366.
- Hedges, J.I., (1992) Global biogeochemical cycles: progress and problems. *Marine Chemistry*, 39, 67-93.
- Heide, K., (1969) Thermochemische und kinetische Untersuchungen der endothermen Umbildungsreaktionen des Epsomits ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Thermal Analysis*, 1, 183-194.
- Heide, K., (1982) *Dynamische thermische Analysenmethoden*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Heide, K., Gerth, K., Hartmann, E., (2000) The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS). *Thermochimica Acta*, 354(1-2), 165-172.
- Heide, K., Schmidt, C.M., (2003) Volatiles in vitreous basaltic rims, HSDP 2, big island, Hawaii. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 323, 97-103.
- Heuse, T., Erdtmann, B.-D., Kraft, P., (1994) Early Ordovician microfossils (acritarchs, chitinozoans) and graptolites from the Schwarzburg Anticline, Thuringia (Germany). *Veröff. Naturhist. Mus. Schleusingen*, 9, 41-68.
- Holland, H.D., (1978) *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley Interscience, New York.
- Holland, H.D., (1984) *The chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Holleman, A.F., Wiberg, E., (1985) *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York.
- Hunt, J.M., (1961) Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 37-49.
- Killops, S.D., Killops, V.J., (1993) *An introduction to organic geochemistry*. Longman UK.
- Krooss, B.M., Littke, R., Müller, B., Frielingsdorf, J., Schwochau, K., Idiz, E.F., (1995) Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chemical Geology*, 126, 291-318.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., (1998) Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, 53(4), 421-437.

- Lal, R., (2004) Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 123, 1-22.
- Larter, S.R., Senftle, J.T., (1985) Improved kerogen typing for petroleum source rock analysis. *Nature*, 318, 277-280.
- Lasaga, A.C., Ohmoto, H., (2002) The oxygen geochemical cycle: Dynamics and stability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(3), 361-381.
- Leutwein, F., (1951) Geochemische Untersuchungen an den Kiesel- und Alaunschiefern Thüringens. *Arch. Lagerstättenf.*, 82, 1-45.
- Lewan, M.D., (1980) Geochemistry of Vanadium and Nickel in Organic Matter in Sedimentary Rocks, University of Cincinnati, Ph.D. thesis
- Leythaeuser, D., (1973) Effects of weathering on organic matter in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 113-120.
- Linnemann, U., (2003a) Die Struktureinheiten des Saxothuringikums. *Geologica Saxonica*, 48/49, 19-28.
- Linnemann, U., (2003b) Sedimentation und geotektonischer Rahmen der Beckenentwicklung im Saxothuringikum (Neoproterozoikum - Unterkarbon). *Geologica Saxonica*, 48/49, 71-110.
- Linnemann, U., Elicki, O., Gaitzsch, B., (2003) Die Stratigraphie des Saxothuringikums. *Geologica Saxonica*, 48/49, 29-70.
- Littke, R., (1993) *Deposition, diagenesis and weathering of organic matter - rich sediments*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Littke, R., Klussmann, U., Krooss, B., Leythaeuser, D., (1991) Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3369-3378.
- Littke, R., Kroos, B., Idiz, E., Frielingsdorf, J., (1995) Molecular nitrogen in natural gas accumulations from sedimentary organic matter at high temperatures. *AAPG Bulletin*, 79(3), 410-430.
- Marshall, C.P., Kamali Kannangara, G.S., Wilson, M.A., Guerbois, J.-P., Hartung-Kagi, B., Hart, G., (2002) Potential of thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry for the evaluation of kerogen in source rocks. *Chemical Geology*, 184, 185-194.
- Matuschek, G., Kettrup, A.A., (1999) Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 223-237.

- Mossman, D.J., (1999) Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 241-247.
- Müller, K., (1993) *Das Schaubergwerk >Morassina< im Schwefelloch bei Schmiedefeld*. Gemeinde Schmiedefeld.
- Oberlin, A., Boulmier, J.L., Villey, M., (1980) Electron microscopic study of kerogen microstructure. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: B. Durand (Ed.), *Kerogen - insoluble organic matter from sedimentary rocks*, pp. 191-240. Editions Technip, Paris.
- Petsch, S.T., Berner, R.A., Eglinton, T.I., (2000) A field study of the chemical weathering of ancient sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 31, 475-487.
- Petsch, S.T., Edwards, K.J., Eglinton, T.I., (2003) Abundance, distribution and $\delta^{13}\text{C}$ analysis of microbial phospholipid-derived fatty acids in a black shale weathering profile. *Organic Geochemistry*, 34, 731-743.
- Petsch, S.T., Eglinton, T.I., Edwards, K.J., (2001a) ^{14}C -dead living biomass: evidence for microbial assimilation of ancient organic carbon during shale weathering. *Science*, 292, 1127-1131.
- Petsch, S.T., Smernik, R.J., Eglinton, T.I., Oades, J.M., (2001b) A solid state ^{13}C -NMR study of kerogen degradation during black shale weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(12), 1867-1882.
- Rowland, S.J., Maxwell, J.R., (1984) Reworked triterpenoids and steroid hydrocarbons in a recent sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 617-624.
- Rullkötter, J., Michaelis, W., (1990) The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. *Org. Geochem.*, 16(4-6), 829-852.
- Russe, B., (1991) Zur Geologie und Tektonik des Schiefergebirges. In: *Veröffentlichungen Museum Gera, Naturwissenschaftliche Reihe 18*.
- Sackett, W.M., Poag, C.W., Eadie, B.J., (1974) Kerogen recycling in the Ross Sea. Antarctica. *Science*, 185, 1054-1047.
- Schmidt, C., (1997) Untersuchung der Kohlenstoffkomponenten in den paläozoischen Gesteinen des Ronneburger Raumes, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Diplomarbeit
- Schmidt, C.M., Heide, K., (2000) DEGAS - ein neues Analysenverfahren in der Organischen Geochemie. *Terra Nostra*(2), 92-94.
- Schmidt, C.M., Heide, K., (2001a) Thermal Analysis of Hydrocarbons in Paleozoic Black Shales. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 1297-1302.

- Schmidt, C.M., Heide, K., (2001b) Weathering of organic matter in palozoic black shales on waste rock dumps of a former uranium mine - a case study. In: *20th International Meeting on Organic Geochemistry*, 2, pp. 305-306, Nancy.
- Schulz, H., (1968) Zur Petrographie und Geochemie des Lederschiefers im Geraer Vorsprung (Ostthüringen). In: *Freiberger Forschungshefte, C 236*.
- Schwedt, G., (1995) *Analytische Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Schwertmann, U., Niederbudde, E.-A., (1993) Tonminerale in Böden. In: K. Jasmund, G. Lagaly (Eds.), *Tonminerale und Tone - Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt*, pp. 212-265. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Seidel, G., (1995) *Geologie von Thüringen*, pp. 556. Schweitzerbart, Stuttgart.
- Sinninghe Damsté, J.J., Rijpstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., (1989) Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulfur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1343-1355.
- Smykatz-Kloss, W., (1974) *Differential Thermal Analysis - Application and Results in Mineralogy*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Stelzner, T., Heide, K., (1996) The study of weathering products of meteorites by means of evolved gas analysis. *Meteoritics & Planetary Science*, 31, 249.
- Stelzner, T., Heide, K., Bischoff, A., Weber, D., Scherer, P., Schultz, L., Happel, M., Schrön, W., Neupert, U., Michel, R., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., Bonani, G., Haidas, I., Ivy-Ochs, S., Suter, M., (1999) An interdisciplinary study of weathering effects in ordinary chondrites from the Acfer region, Algeria. *Meteoritics & Planetary Science*, 34, 787-794.
- Szurowski, H., (1985) *Katalog der Gesteinseigenschaften Teil I und II*, pp. 165. SDAG Wismut, Gera.
- Theilig, F., (1957) *Anthraxolith im Kulm Thüringens*, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, Diplomarbeit
- Thüringer Landesanstalt für Bodenforschung, (1994) *Thüringen - Geologische Übersicht 1:400000*. Julius Perthes Verlag Gotha GmbH, Weimar.
- Thurrow, K., Koch, A., Stoll, N., (1998) Bestimmung Arsenorganischer Verbindungen in Böden mittels Thermodesorption und Headspace. In: *International Symposium on Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology*, pp. 150, Düsseldorf.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., (1984) *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.

- Van Krevelen, D.W., (1961) *Coal*. Elsevier, Amsterdam.
- Weise, W., Paul, M., Jahn, S., Hoepfner, U., (1996) Geochemische Aspekte der Haldensanierung am Standort Ronneburg. *Geowissenschaften*, 14(11), 470-475.
- Yapp, C.J., (2003) A model for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ variations in CO_2 evolved from goethite during the solid-state $\alpha\text{-FeOOH}$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1991-2004.
- Yariv, S., Cross, H., (2002) *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker Inc., New York.

DEGAS - Untersuchungen zur Verwitterung von Schwarzpeliten



seit 1558

Anhang zur Dissertation

Tab. A1: Probenbeschreibung

Probe	Beschreibung	Herkunft	Bemerkungen
C0001	Graphit	Sri Lanka	Referenz
A0007	Anthraxolith	Ronneburg	Nester
A0008	Anthraxolith	Gera	Kluftfüllung
W0219	Lederschiefer Og ₃	Schacht Drosen	600m-Sohle
W0222	Kieselschiefer S ₁	Schacht Drosen	600m-Sohle
W0550	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz, Polyedermitte	Hohenleuben	vgl. Fi 211-2
W0551	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Hohenleuben	vgl. Fi 211-1e
W0552	Alaunschiefer, S ₁ , dunkelgrau	Hohenleuben	vgl. Fi 211-1d
W0553	Alaunschiefer, S ₁ , grau	Hohenleuben	vgl. Fi 211-1c
W0554	Alaunschiefer, S ₁ , weiß	Hohenleuben	vgl. Fi 211-1b
W0555	Alaunschiefer, S ₁ , weiß, Kluftrand	Hohenleuben	vgl. Fi 211-1a
W0556	Alaunschiefer, kaolinitisiert	Hohenleuben	vgl. Fi 223
W0557	Kaolin	Eger Becken	Referenz
W0721	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	Profil über Polyeder, beidseitig Kontakt zu Kluftflächen und beidseitig am Rand gebleicht, dunkler Kern
W0722	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0723	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0724	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0725	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0726	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0727	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0728	Alaunschiefer, S ₃ , Verwitterungsgradient	Creunitz	
W0570	Alaunschiefer, S ₃ , schwarz	Gräfenwarth	Aufschl. Steinerne Rose
W0571	ockerfarbene Kruste auf S ₃	Gräfenwarth	Wetterabucht
W0572	Zwischenlage im S ₂ , schwarz	Gräfenwarth	Wetterabucht
W0573	Zwischenlage im S ₂ , dkl. Kern	Gräfenwarth	Wetterabucht
W0574	Zwischenlage im S ₂ , grauer Rand	Gräfenwarth	Wetterabucht
W0575	Zwischenlage im S ₂ , weiß	Gräfenwarth	Wetterabucht
W0650	Kieselschiefer, S ₁ , weiß	Stbr. Auberg	hart, splittrig
W0651	Kieselschiefer, S ₁ , rot	Stbr. Auberg	hart, splittrig
W0652	Kieselschiefer, S ₁ , violett	Stbr. Auberg	hart, splittrig
W0215	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Nordhalde	1 - 2 cm von Oberfl.
W0216	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Nordhalde	2 - 5 cm von Oberfl.
W0217	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Nordhalde	5 - 8 cm von Oberfl.
W0218	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Nordhalde	8 - 11 cm von Oberfl.
W0223	Tentakulitenschiefer, gebleicht	Nordhalde	Brandmasse
W0224	Tentakulitenschiefer, schwarz	Nordhalde	Brandmasse
W0301	Alaunschiefer, S ₁ , leicht gebleicht	Schmiedefeld	Halde Schurf 7
W0302	Alaunschiefer, S ₁ , schwarz	Schmiedefeld	Halde Schurf 7
W0230	Graptolithenschiefer, gebleicht	Nordhalde	Brandmasse
W0231	Graptolithenschiefer, schwarz	Nordhalde	Brandmasse

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abb. A 1: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graphit, Sri Lanka, Probe C0001 (Referenz), 1,1 mg	6
Abb. A 2: Übersichtsaufnahme (MID/STA); Anthraxolith, Tagebau Lichtenberg, Probe A0007 , 10,6 mg	7
Abb. A 3: Übersichtsaufnahme (MID/STA); Anthraxolith, Zoitzberg b. Gera, Probe A0008 , 10,4 mg	8
Abb. A 4: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Lederschiefer, Schacht Drosen, Probe W0219 , 5,0 mg	9
Abb. A 5: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Untere Graptolithenschiefer, Schacht Drosen, Probe W0222 , 5,0 mg	10
Abb. A 6: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0550 , 5,0 mg	11
Abb. A 7: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0551 , 5,0 mg	12
Abb. A 8: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0552 , 5,0 mg	13
Abb. A 9: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0553 , 5,0 mg	14
Abb. A 10: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0554 , 5,0 mg	15
Abb. A 11: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0555 , 5,0 mg	16
Abb. A 12: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, kaolinitisiert, Hohenleuben, Probe W0556 , 10,0 mg	17
Abb. A 13: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Kaolin, Eger Becken, Probe W0557 (Referenz), 10,0 mg	18
Abb. A 14: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0721 , 10,0 mg	19
Abb. A 15: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0722 , 10,0 mg	20
Abb. A 16: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0723 , 10,0 mg	21
Abb. A 17: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0724 , 10,0 mg	22
Abb. A 18: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0725 , 10,0 mg	23

Abb. A 19: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0726 , 10,0 mg.....	24
Abb. A 20: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0727 , 10,0 mg.....	25
Abb. A 21: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0728 , 10,0 mg.....	26
Abb. A 22: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Gräfenwarth, Probe W0570 , 10,0 mg.....	27
Abb. A 23: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer (Krusten), Gräfenwarth, Probe W0571 , 5,0 mg	28
Abb. A 24: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); schwarze Zwischenlage im S ₂ , Gräfenwarth, Probe W0572 , 5,0 mg	29
Abb. A 25: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Zwischenlage im S ₂ (dunkler Kern), Gräfenwarth, Probe W0573 , 5,0 mg	30
Abb. A 26: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Zwischenlage im S ₂ (grauer Rand), Gräfenwarth, Probe W0574 , 5,0 mg	31
Abb. A 27: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); weiße Zwischenlage im S ₂ , Gräfenwarth, Probe W0575 , 5,0 mg	32
Abb. A 28: Übersichtsaufnahme (MID/STA); weißer Kieselschiefer, Auberg, Probe W0650 , 20,0 mg.....	33
Abb. A 29: Übersichtsaufnahme (MID/STA); roter Kieselschiefer, Auberg, Probe W0651 , 20,0 mg.....	34
Abb. A 30: Übersichtsaufnahme (MID/STA); violetter Kieselschiefer, Auberg, Probe W0652 , 20,0 mg.....	35
Abb. A 31: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe W0215 , 5,0 mg.....	36
Abb. A 32: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe W0216 , 5,0 mg.....	37
Abb. A 33: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe W0217 , 5,0 mg.....	38
Abb. A 34: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe W0218 , 5,0 mg.....	39
Abb. A 35: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Tentakulitenschiefer, Brandmasse, gebleichter Rand, Nordhalde, Probe W0223 , 5,3 mg.....	40
Abb. A 36: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Tentakulitenschiefer, Brandmasse, dunkler Kern, Nordhalde, Probe W0224 , 5,3 mg.....	41
Abb. A 37: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, Halde Schurf 7, Schmiedefeld, verwitterte Oberfläche, Probe W0301 , 10,0 mg.....	42

Abb. A 38: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, Halde Schurf 7, Schmiedefeld, unverwitterter Kern, Probe W0302 , 10,0 mg	43
Abb. A 39: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Brandmasse, heller Rand, Probe W0230 , 5,0 mg.....	44
Abb. A 40: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Brandmasse, dunkler Kern, Probe W0231 , 5,0 mg	45

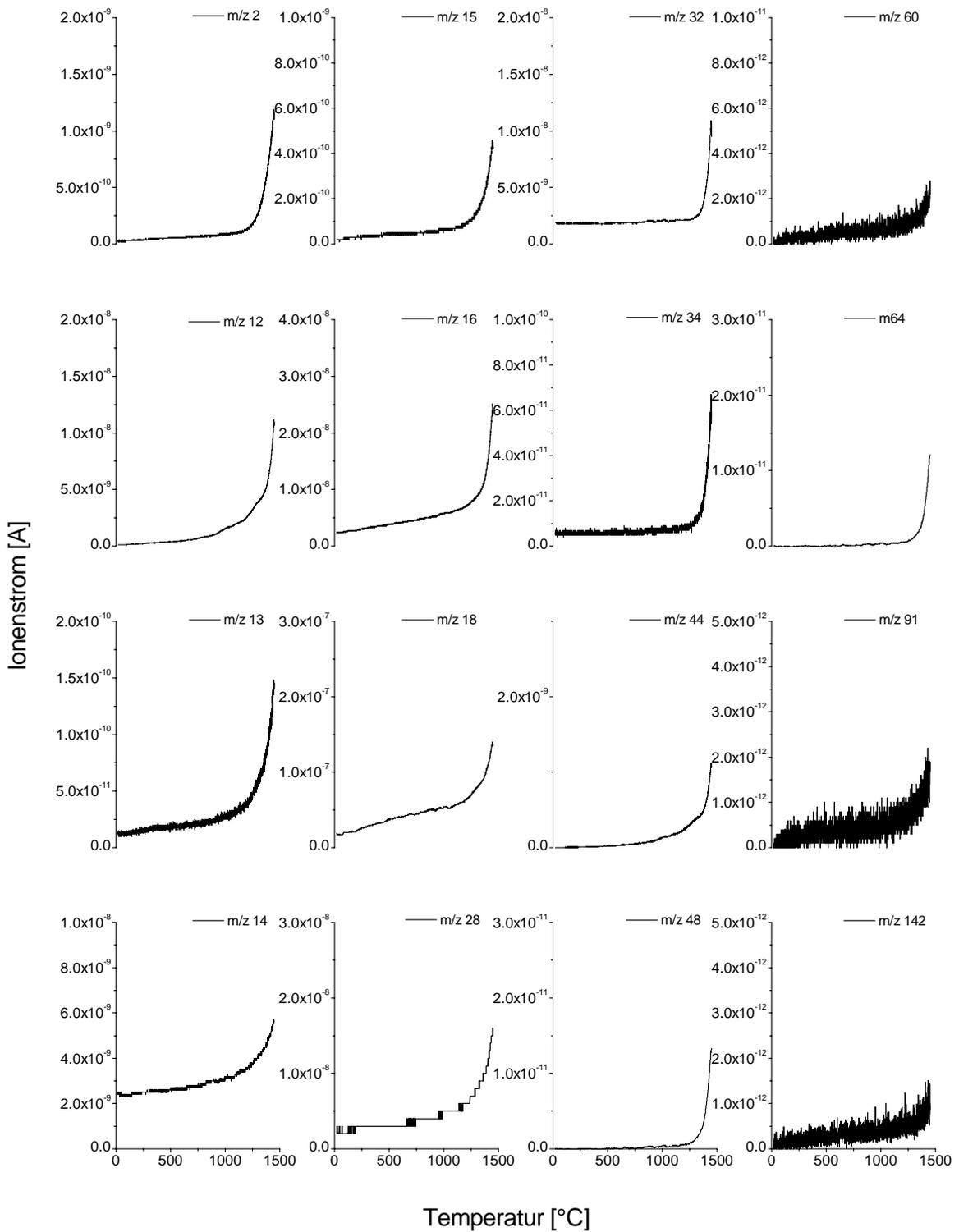


Abb. A 1: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graphit, Sri Lanka, Probe C0001 (Referenz), 1,1 mg

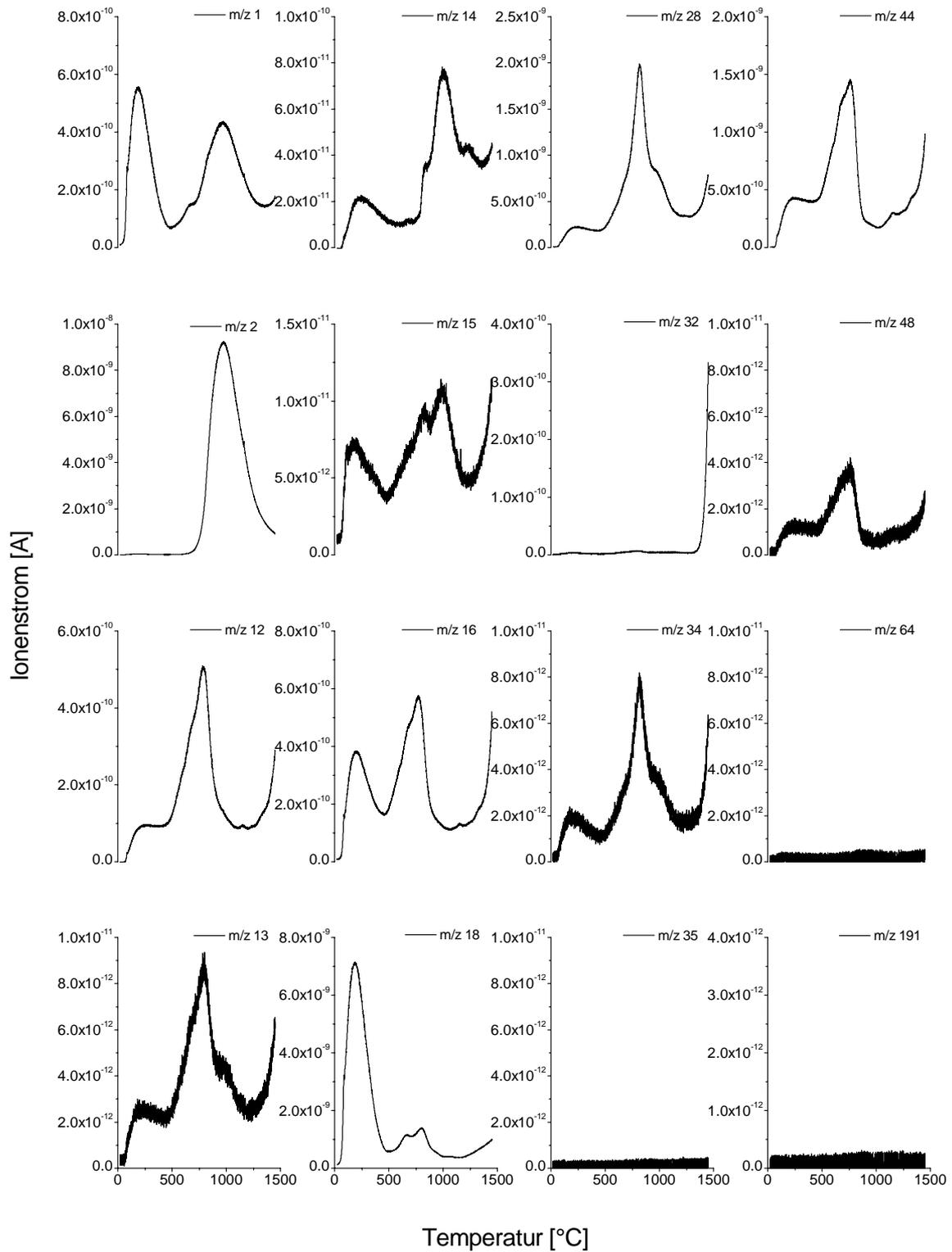


Abb. A 2: Übersichtsaufnahme (MID/STA); Anthraxolith, Tagebau Lichtenberg, Probe A0007, 10,6 mg

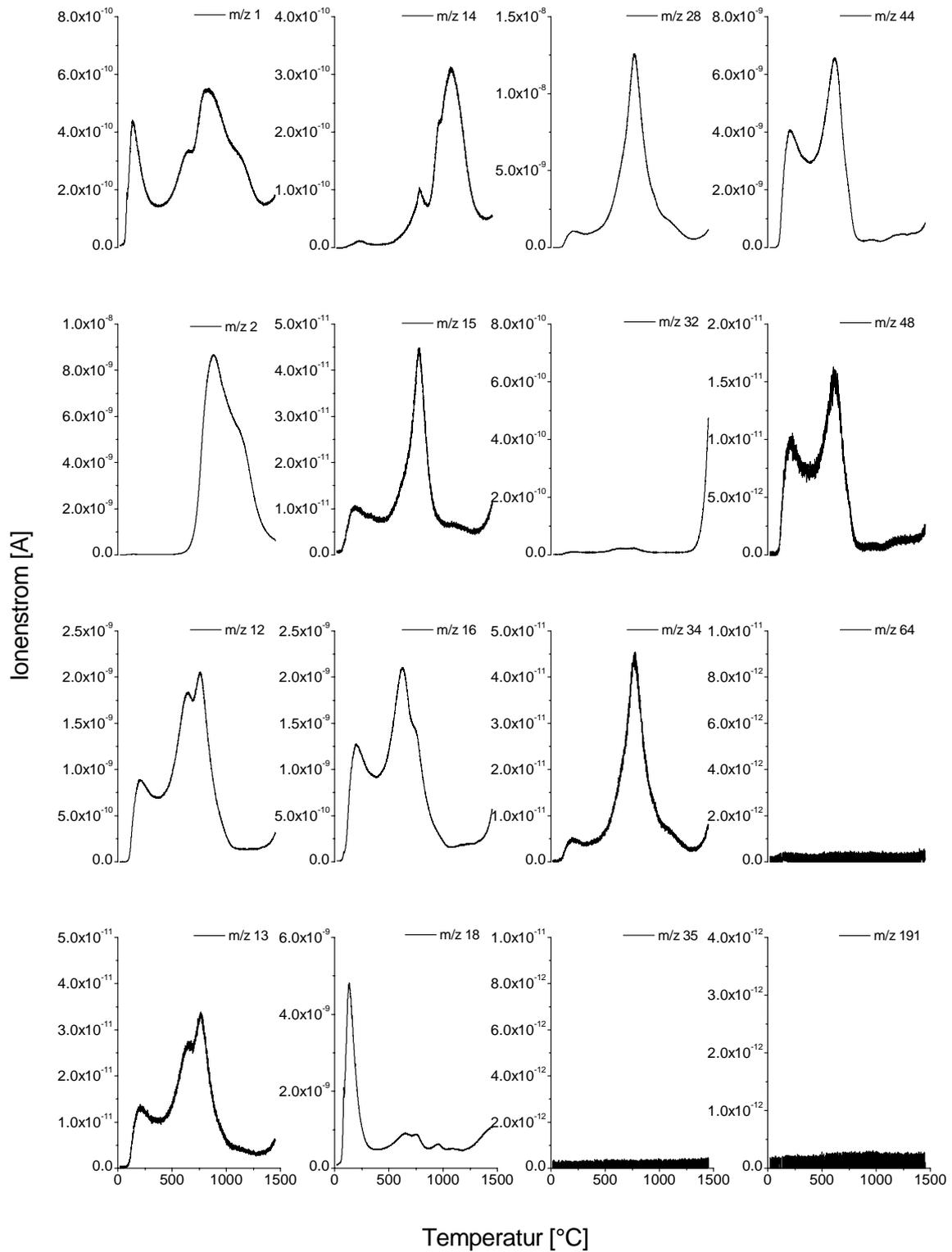


Abb. A 3: Übersichtsaufnahme (MID/STA); Anthraxolith, Zoitzberg b. Gera, Probe A0008, 10,4 mg

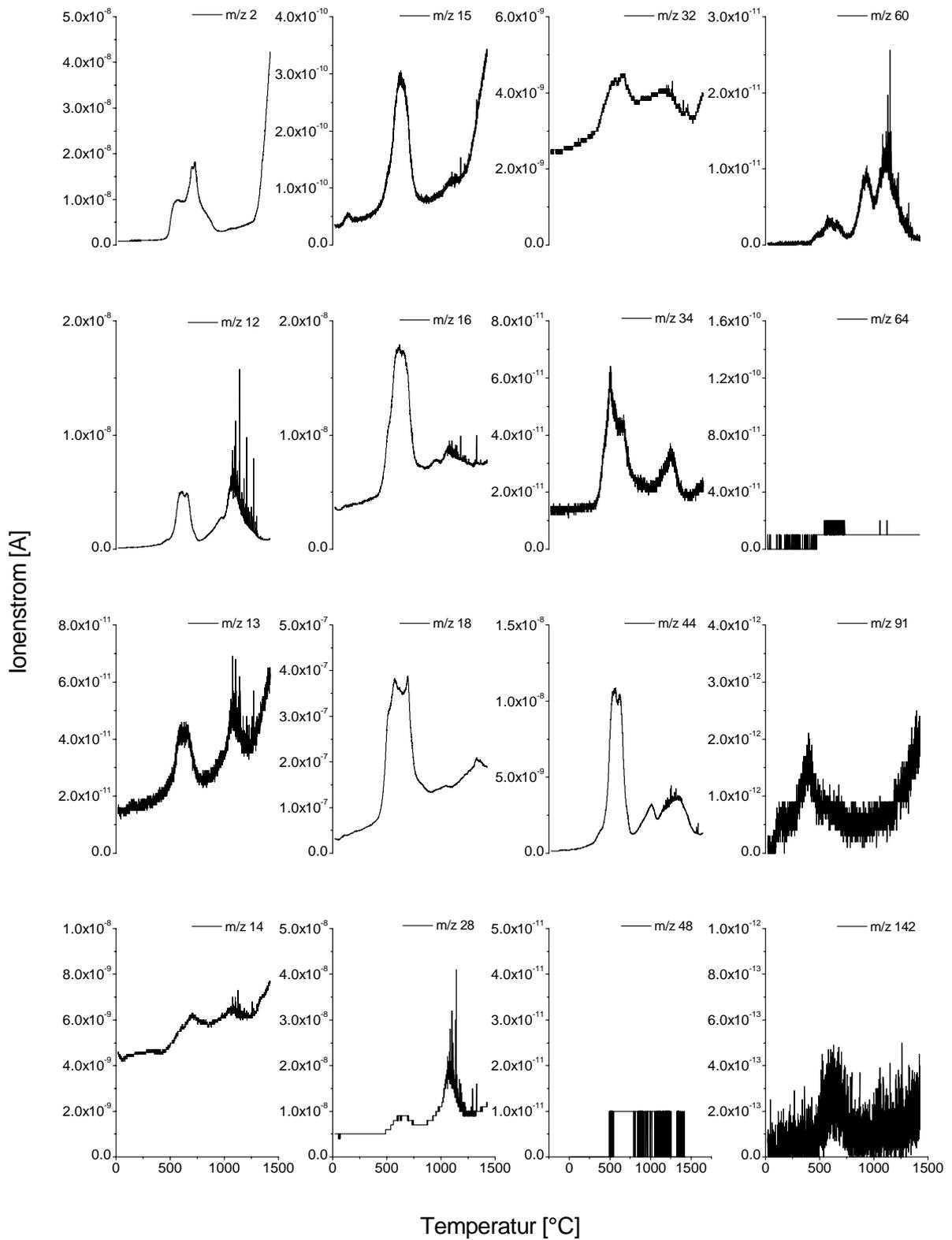


Abb. A 4: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Lederschiefer, Schacht Drosen, Probe W0219, 5,0 mg

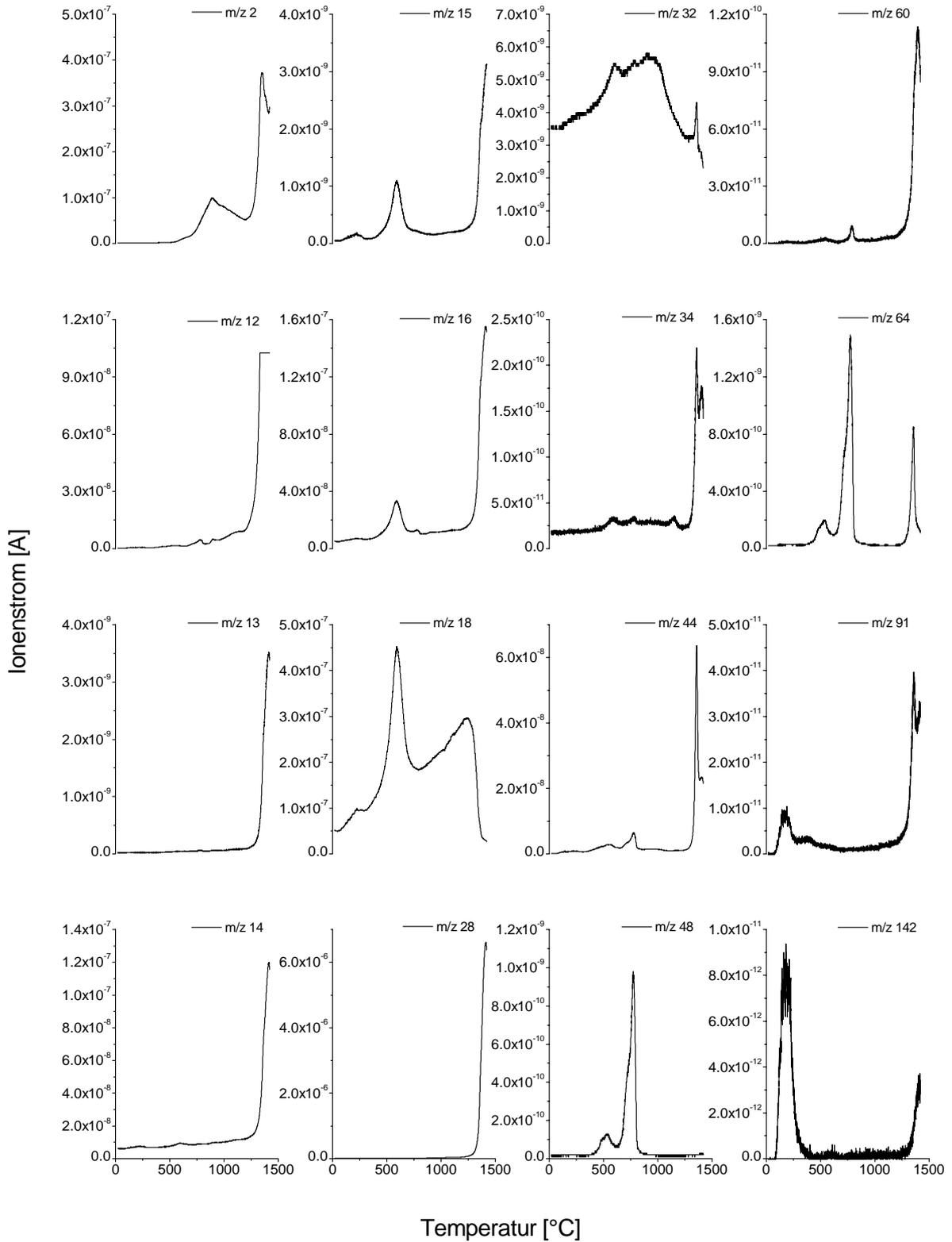


Abb. A 5: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Untere Graptolithenschiefer, Schacht Drosen, Probe **W0222**, 5,0 mg

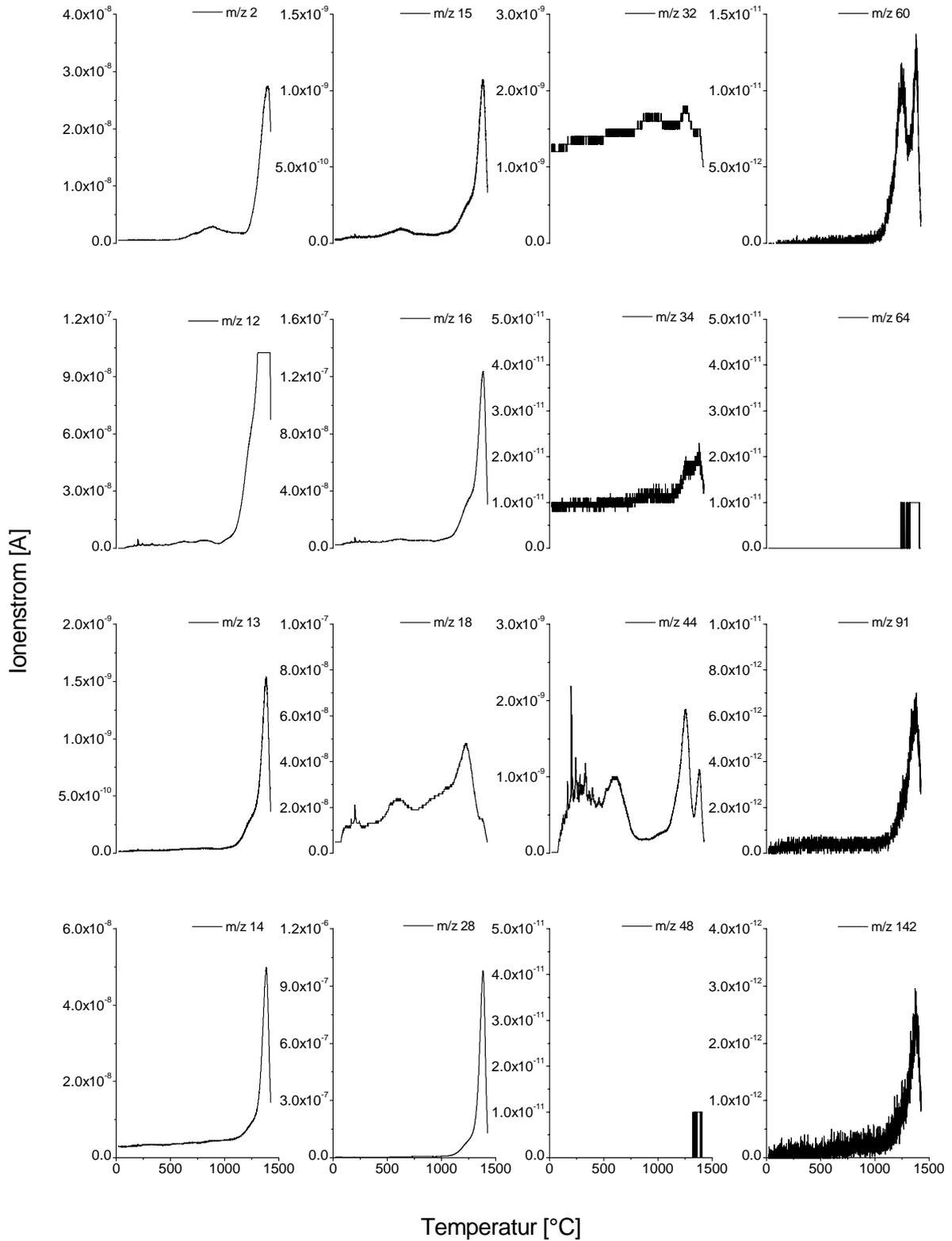


Abb. A 6: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe **W0550**, 5,0 mg

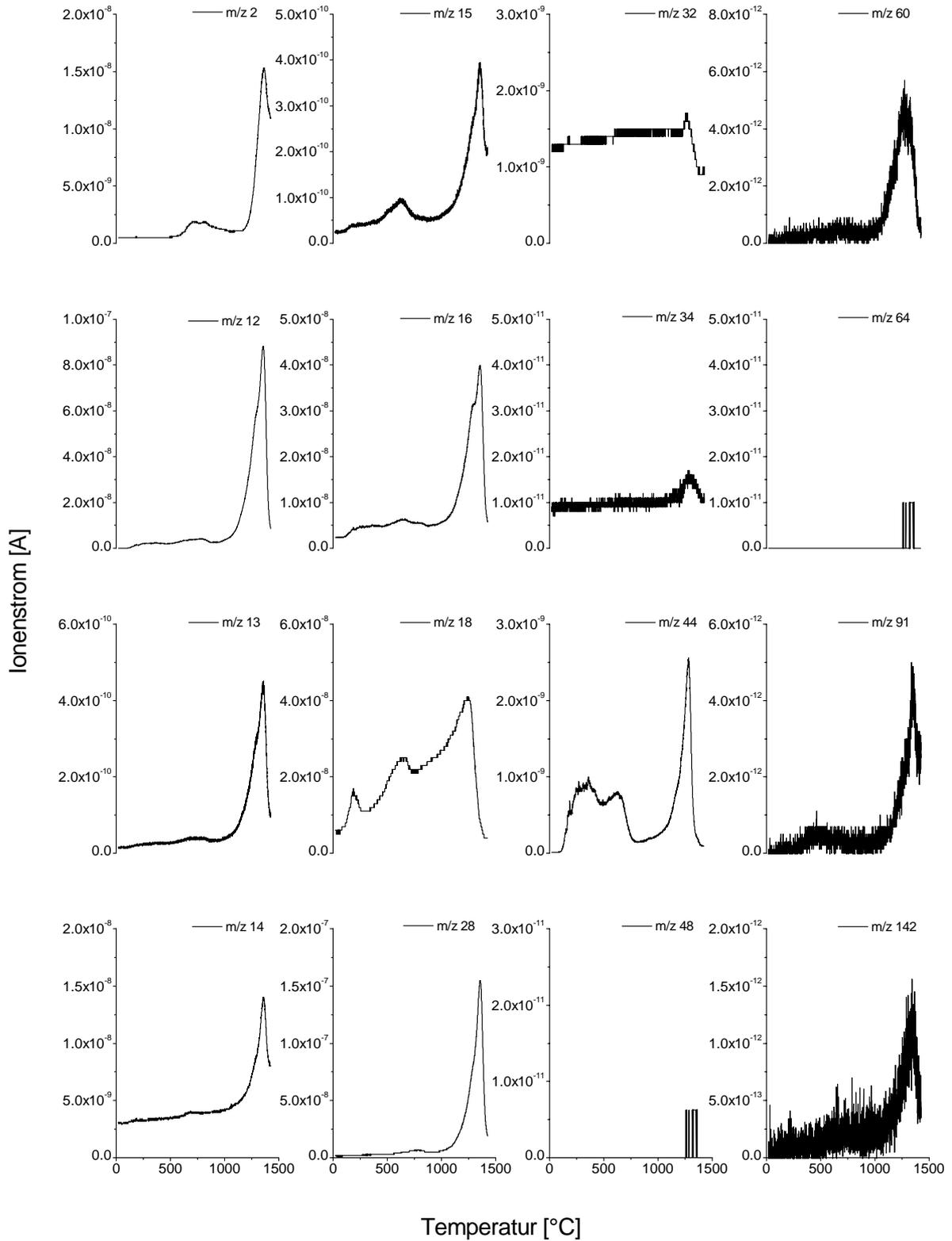


Abb. A 7: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe **W0551**, 5,0 mg

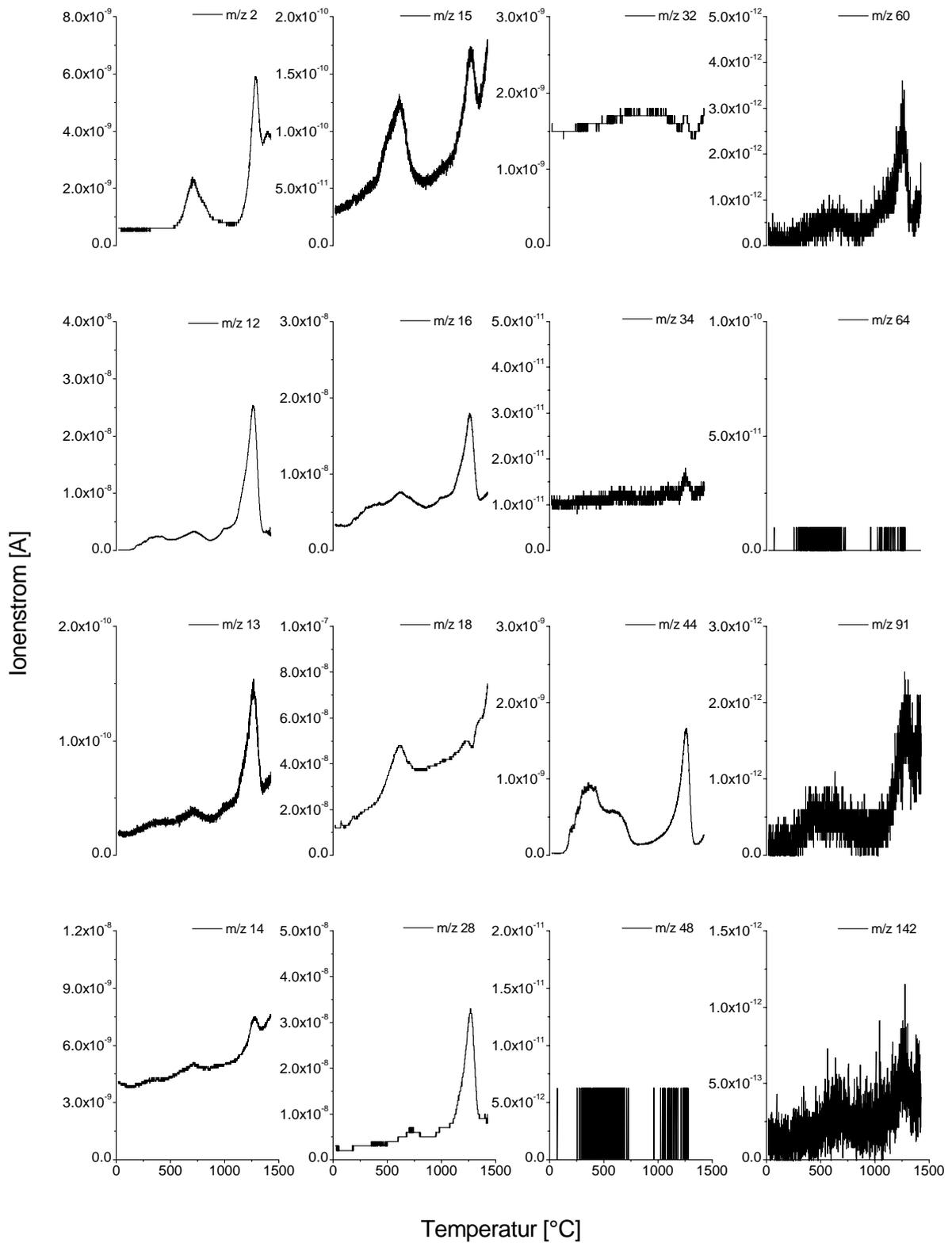


Abb. A 8: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe **W0552**, 5,0 mg

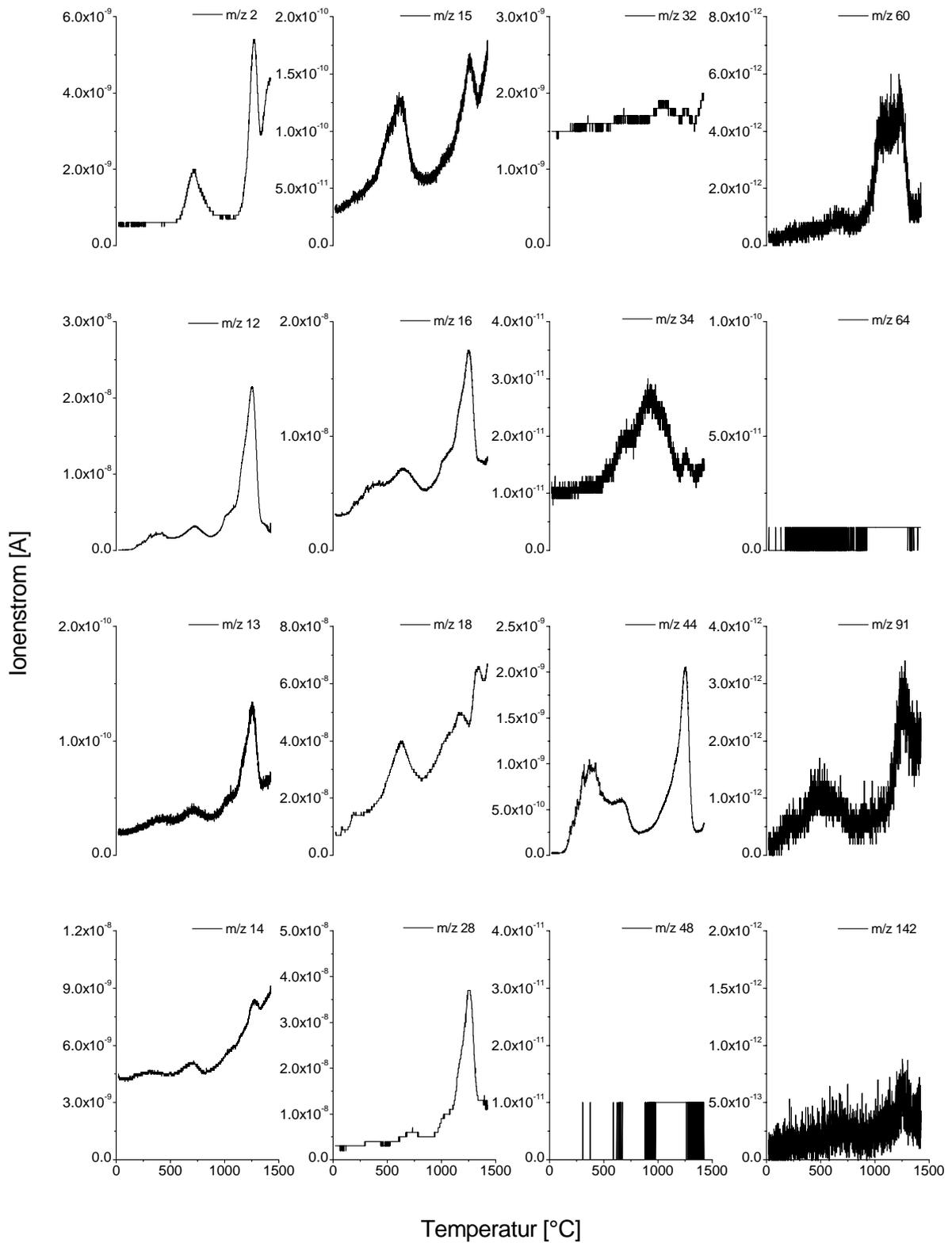


Abb. A 9: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe **W0553**, 5,0 mg

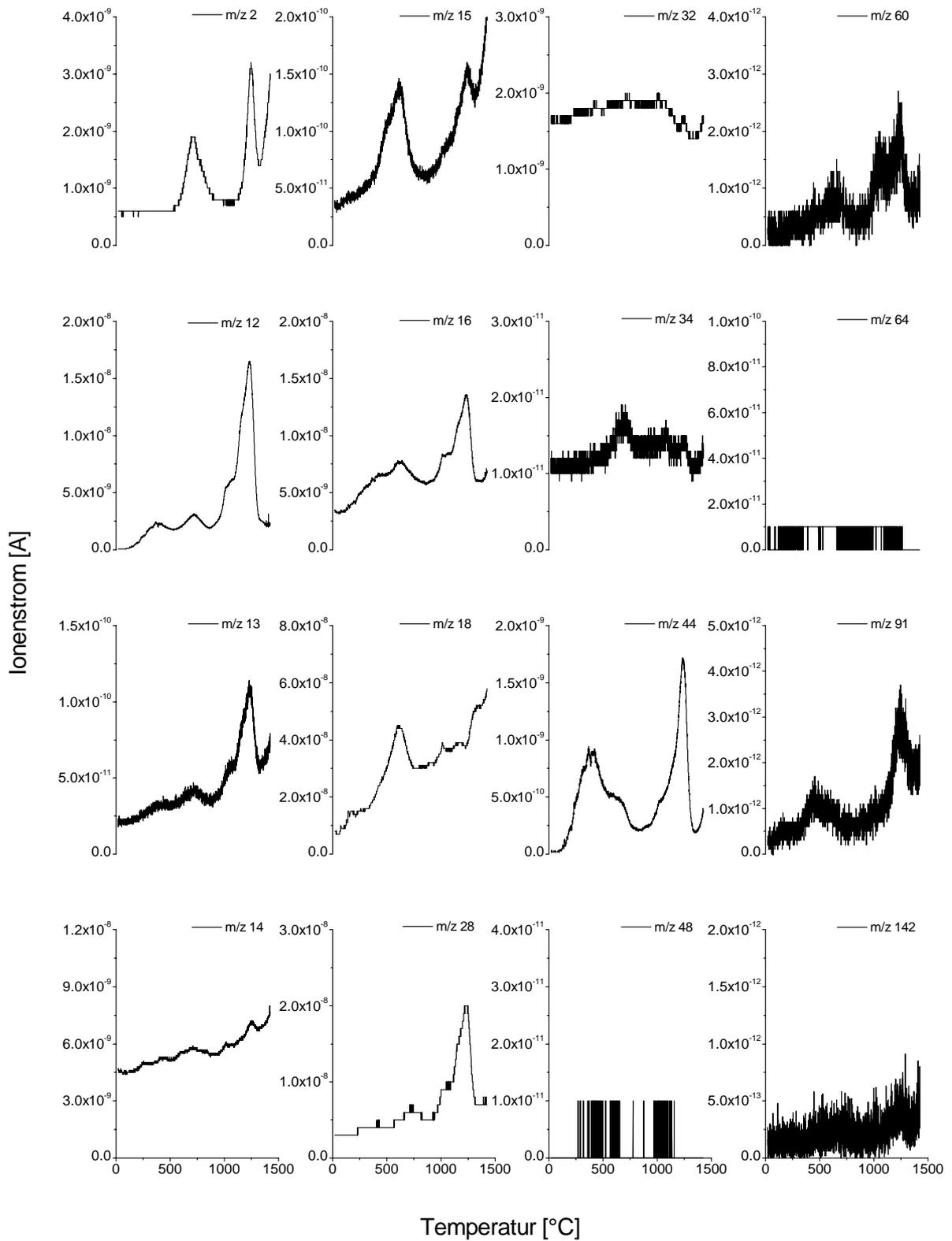


Abb. A 10: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe **W0554**, 5,0 mg

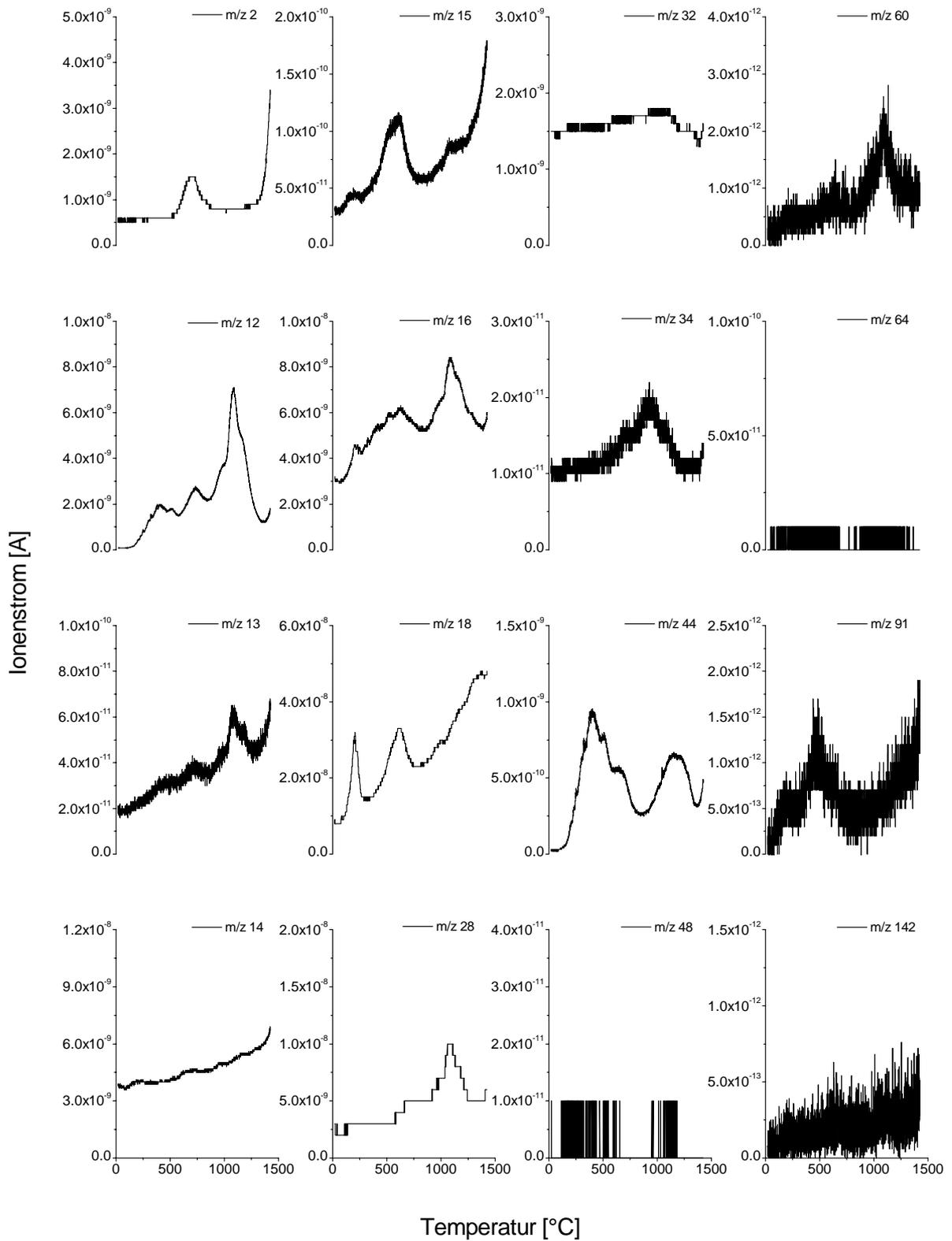


Abb. A 11: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Hohenleuben, Probe W0555, 5,0 mg

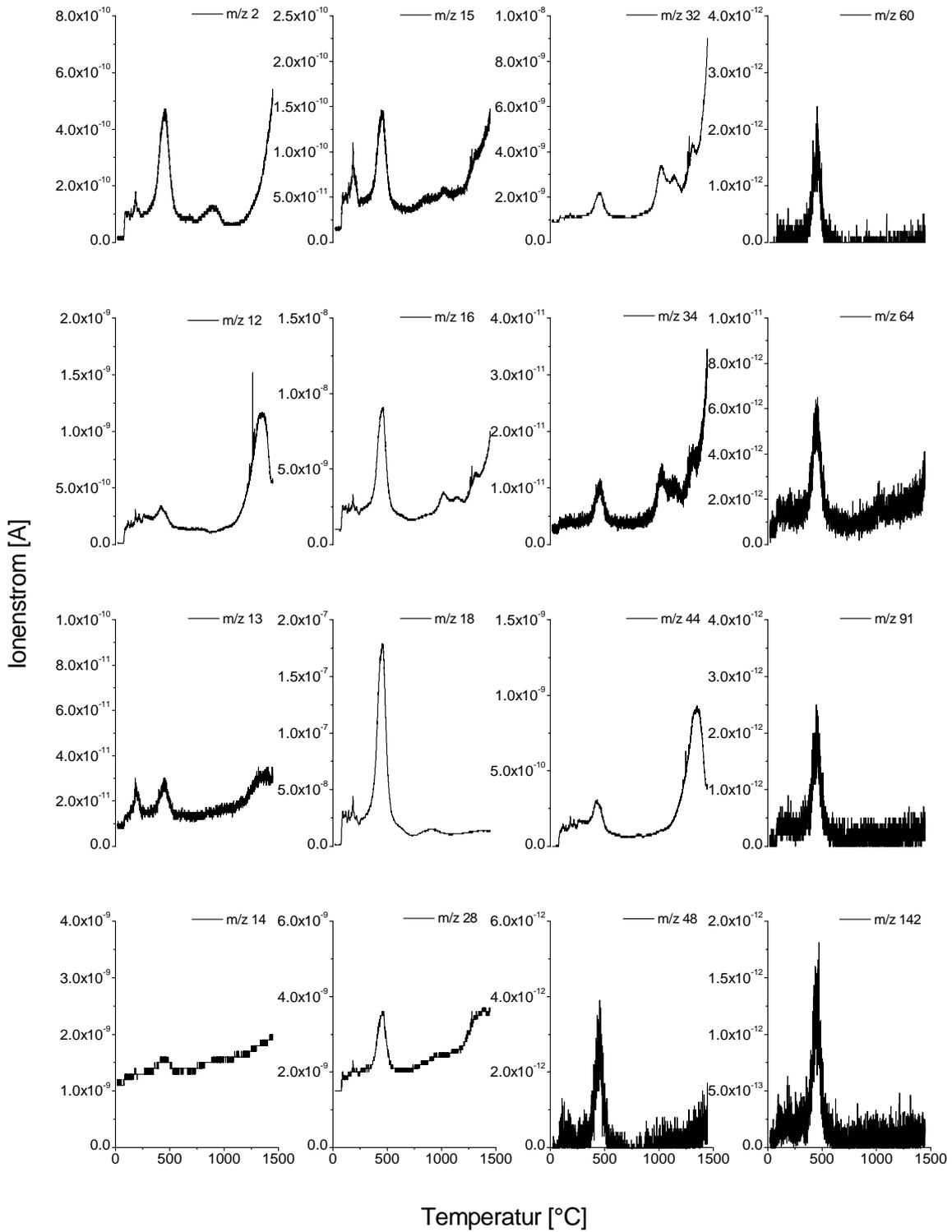


Abb. A 12: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, kaolinitisiert, Hohenleuben, Probe **W0556**, 10,0 mg

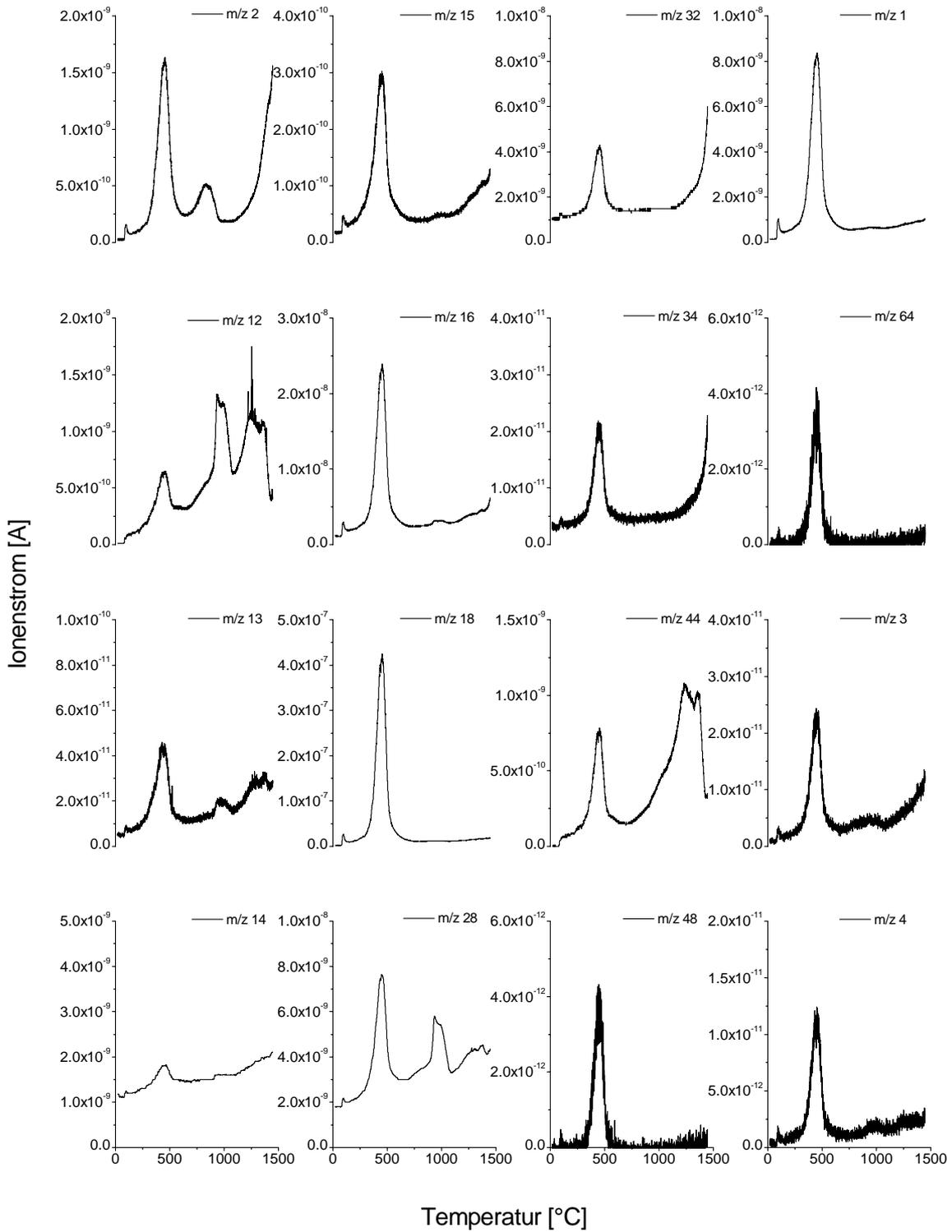


Abb. A 13: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Kaolin, Eger Becken, Probe **W0557** (Referenz), 10,0 mg

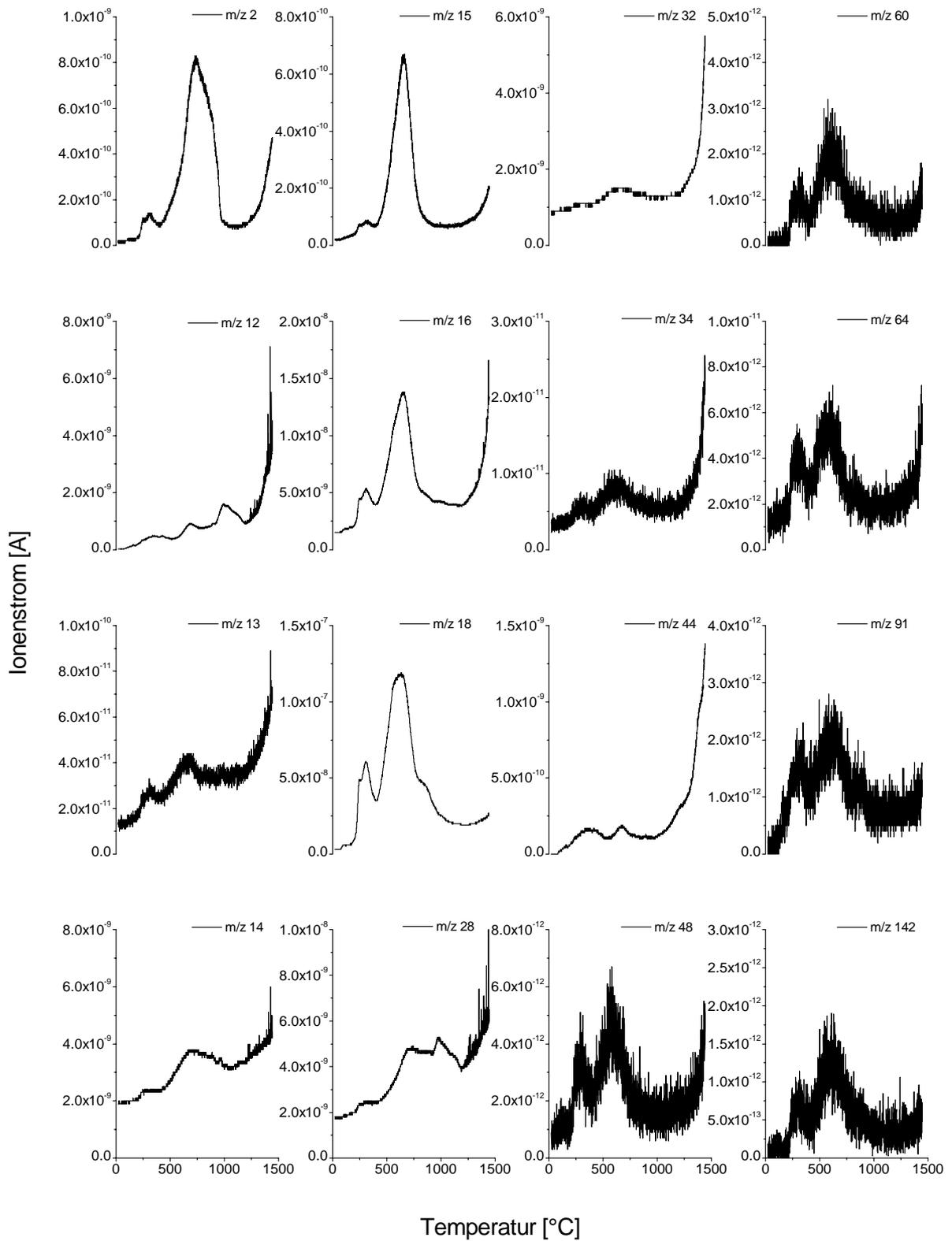


Abb. A 14: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0721, 10,0 mg

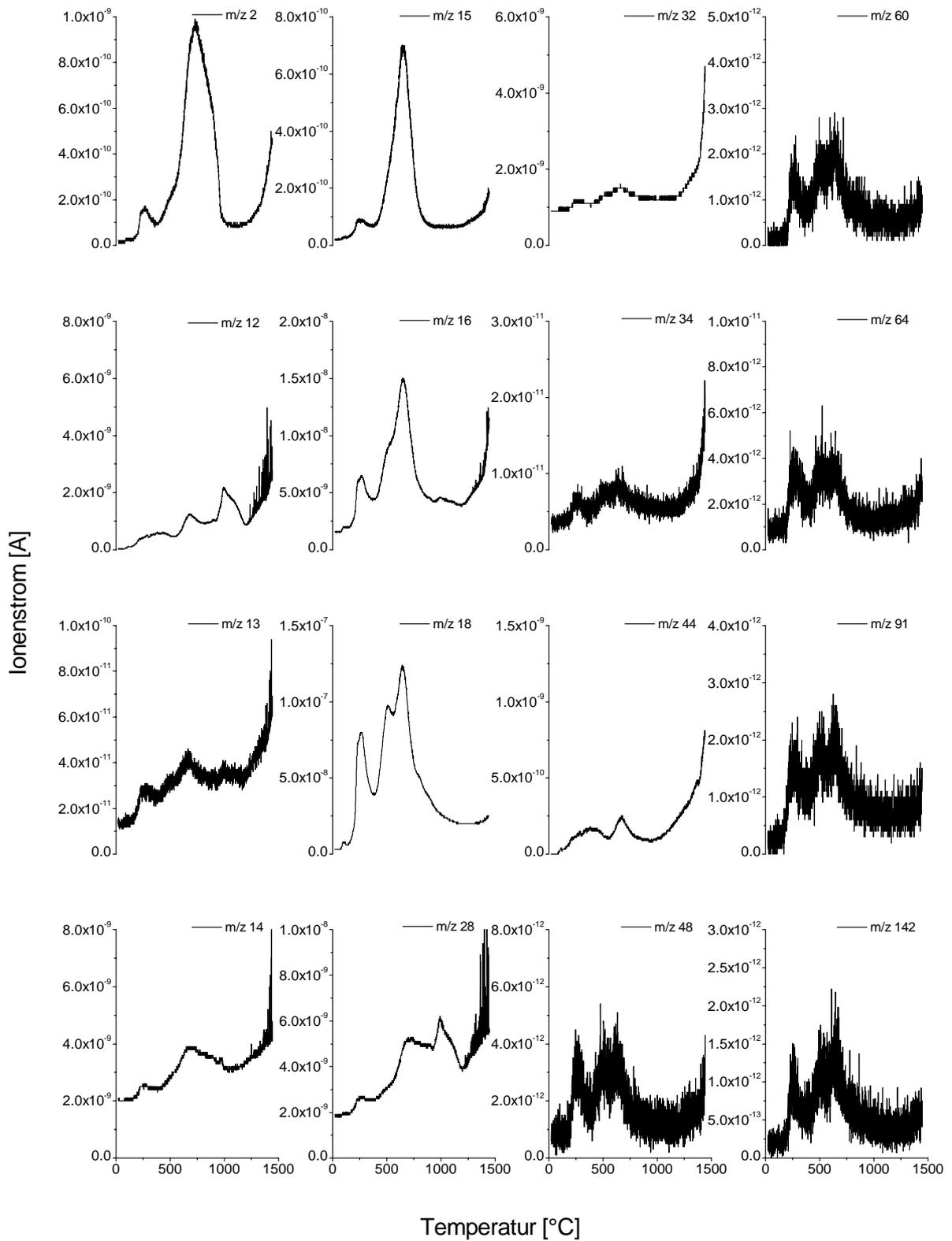


Abb. A 15: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0722, 10,0 mg

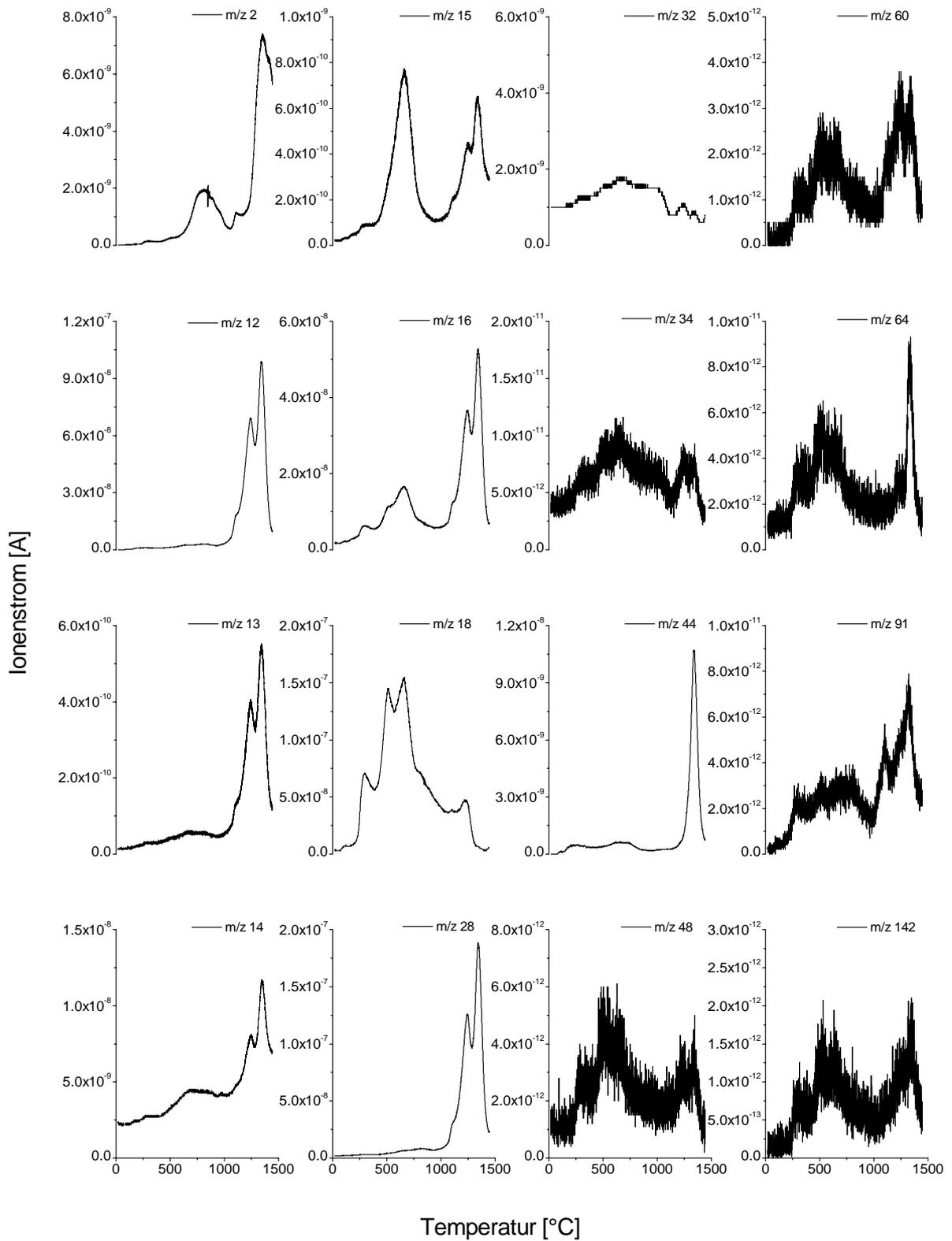


Abb. A 16: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe **W0723**, 10,0 mg

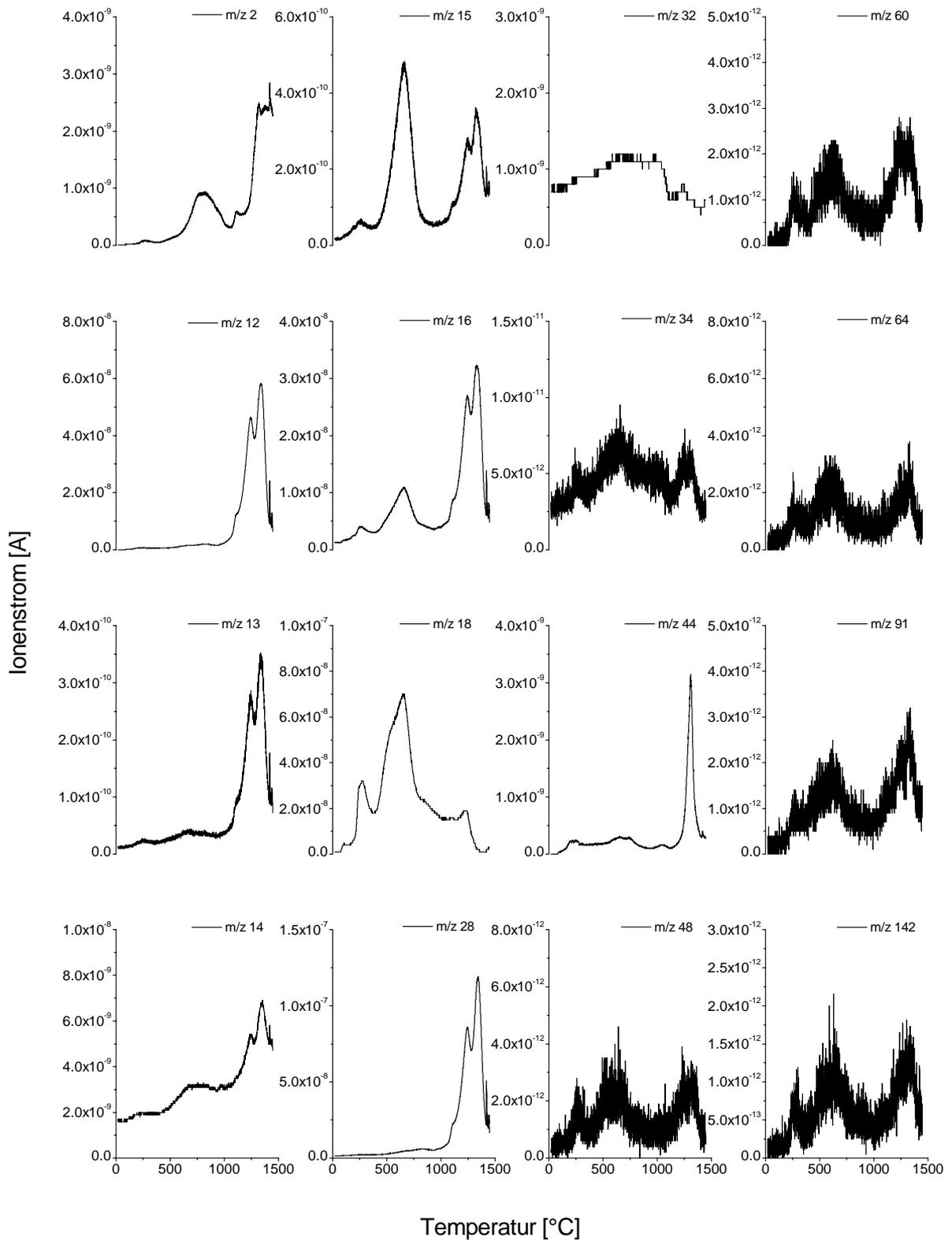


Abb. A 17: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe **W0724**, 10,0 mg

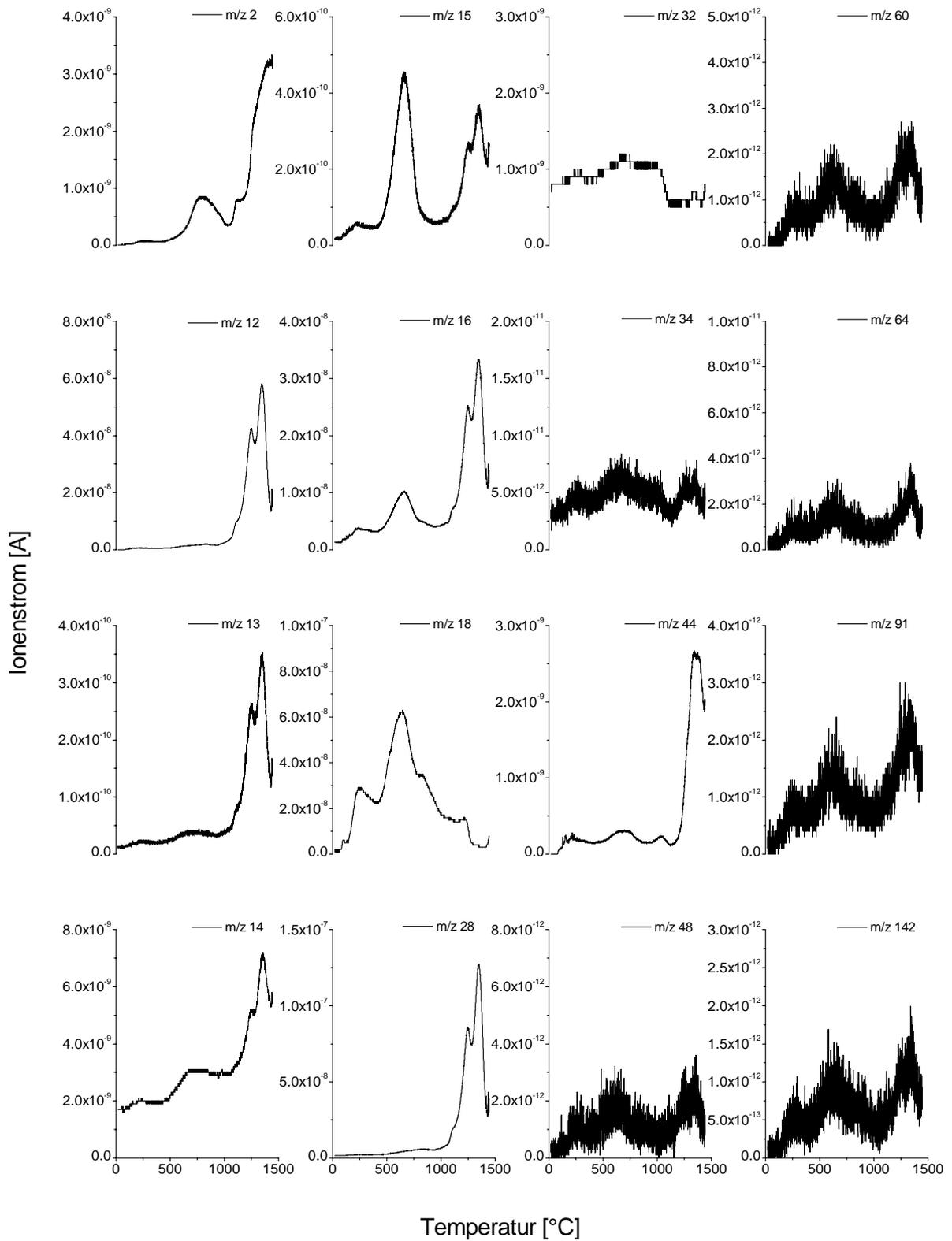


Abb. A 18: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0725, 10,0 mg

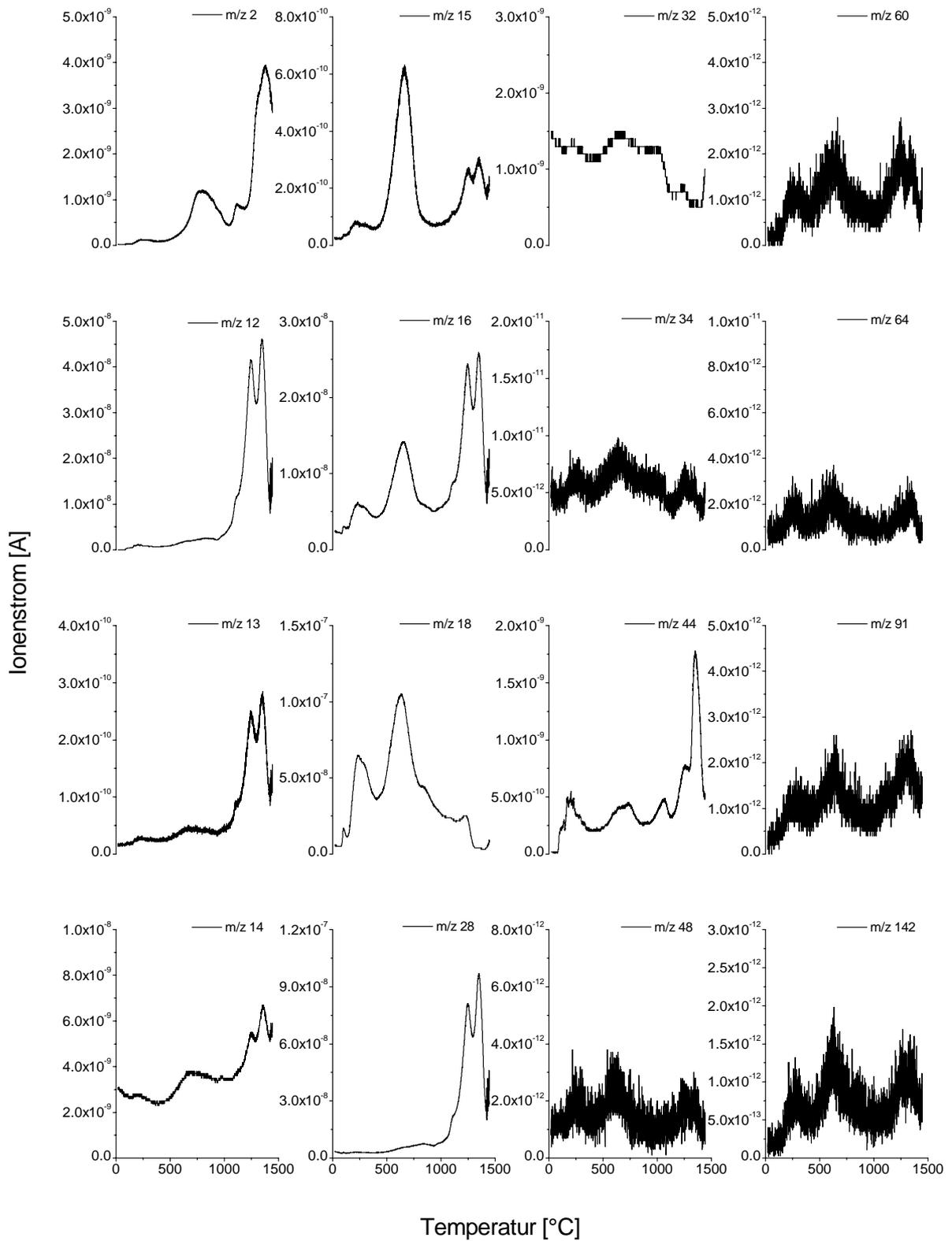


Abb. A 19: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0726, 10,0 mg

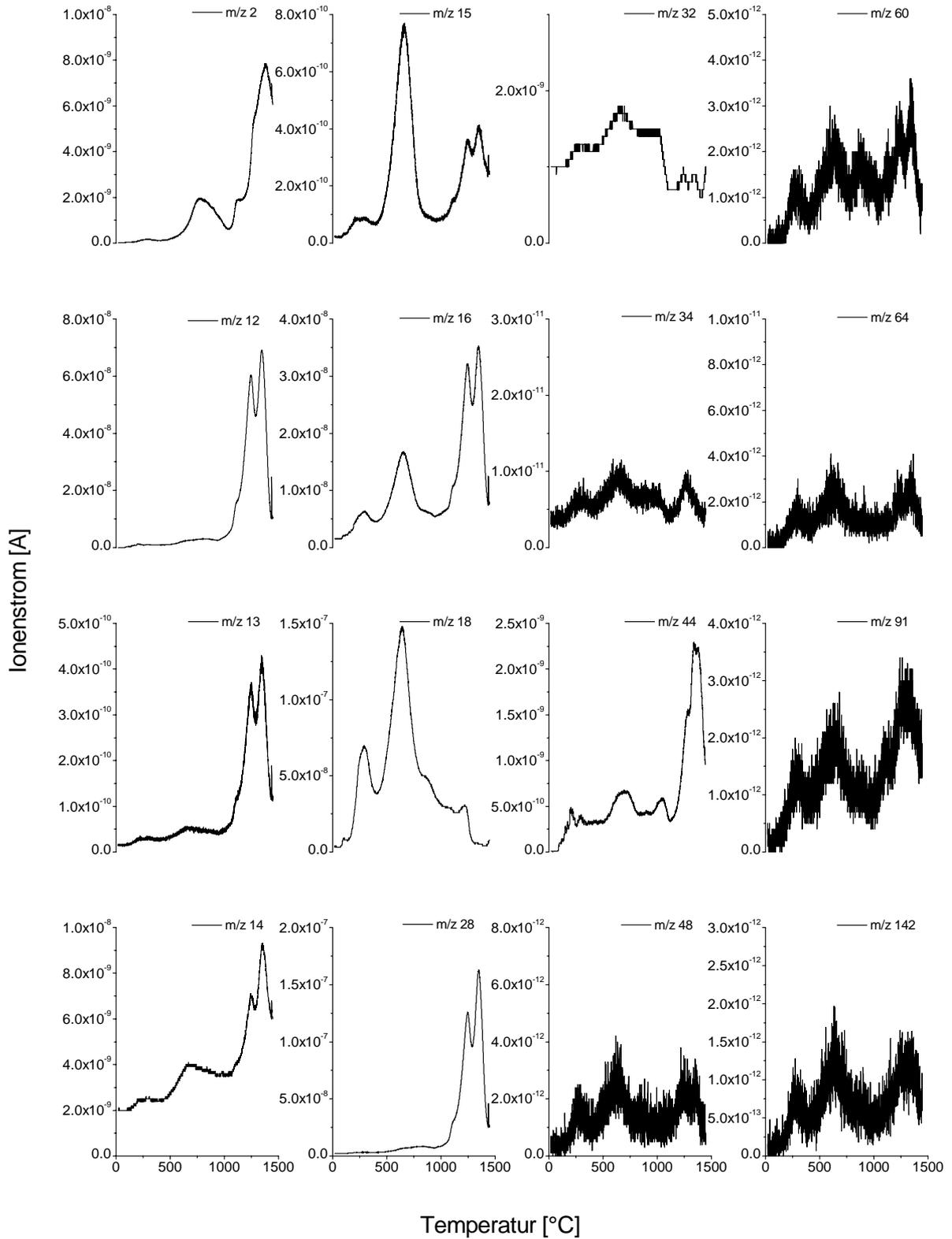


Abb. A 20: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe W0727, 10,0 mg

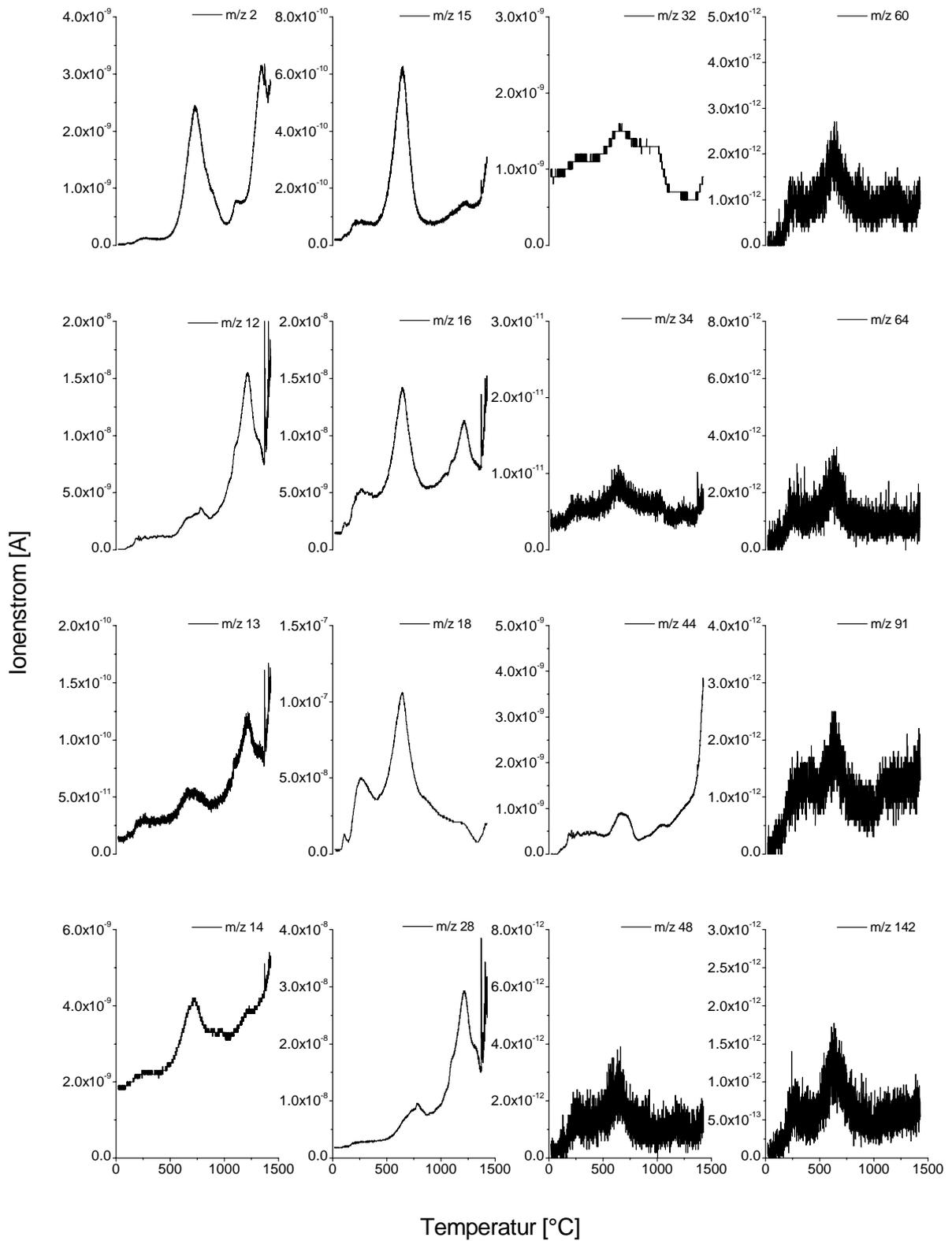


Abb. A 21: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Creunitz, Probe **W0728**, 10,0 mg

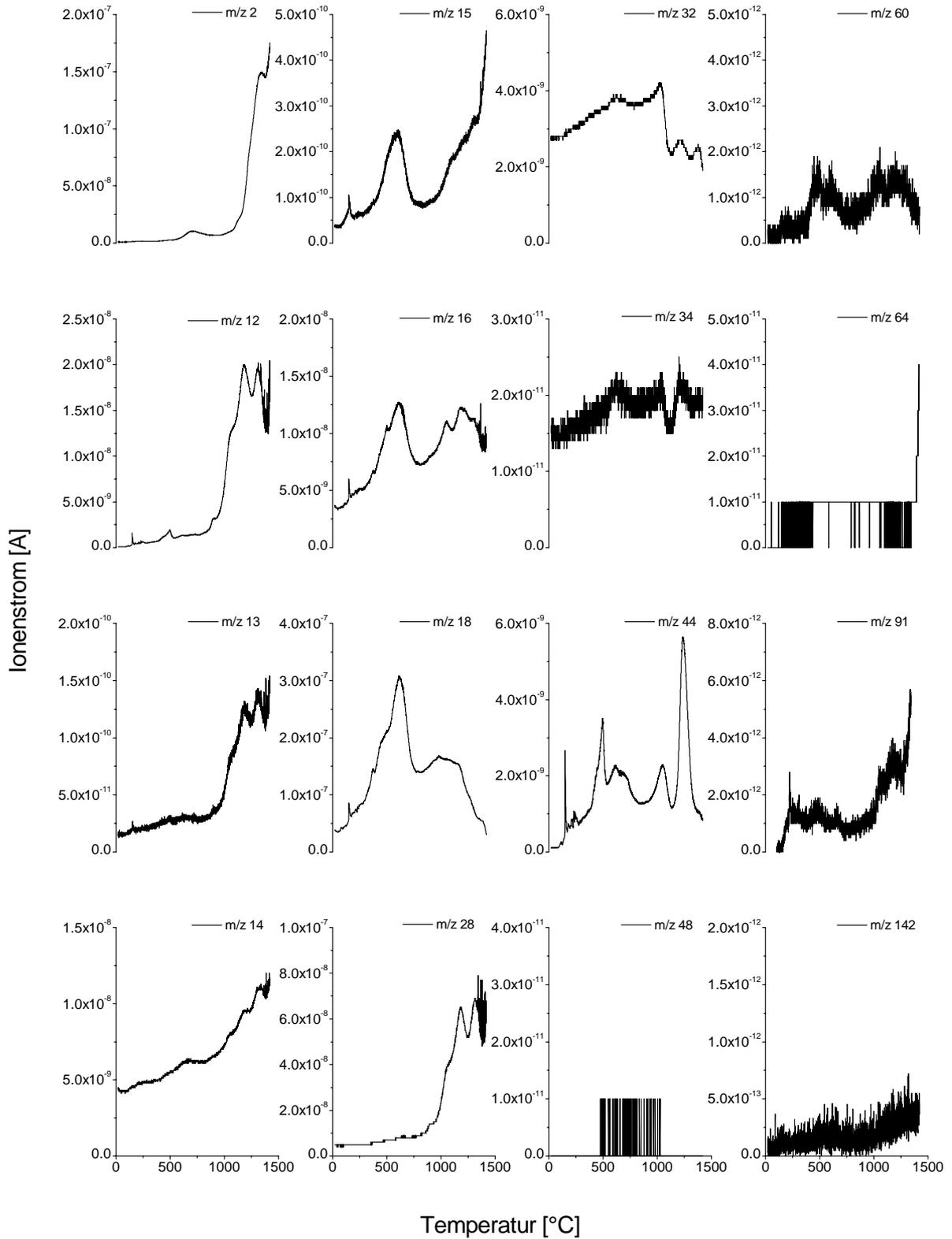


Abb. A 22: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Gräfenwarth, Probe **W0570**, 10,0 mg

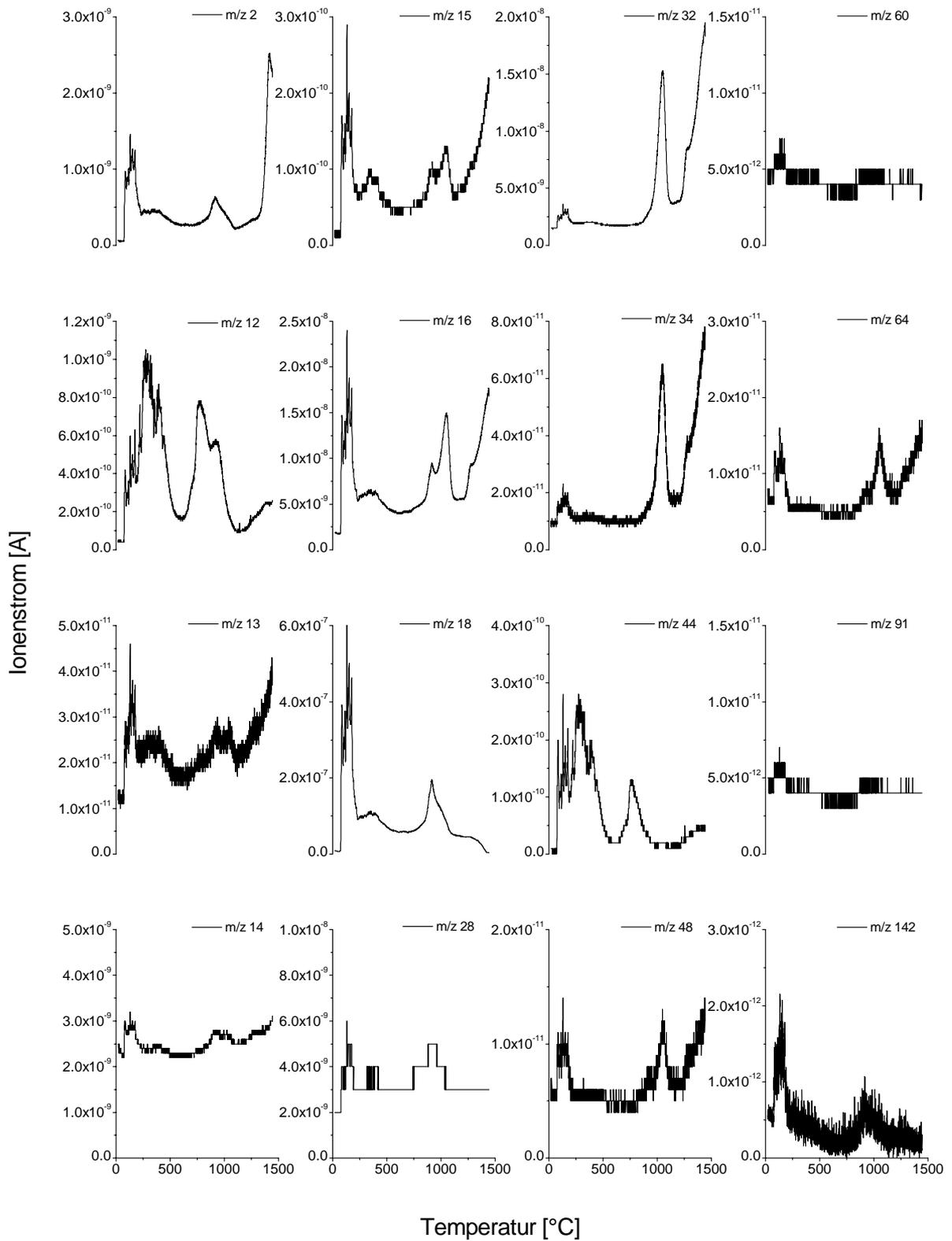


Abb. A 23: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer (Krusten), Gräfenwarth, Probe **W0571**, 5,0 mg

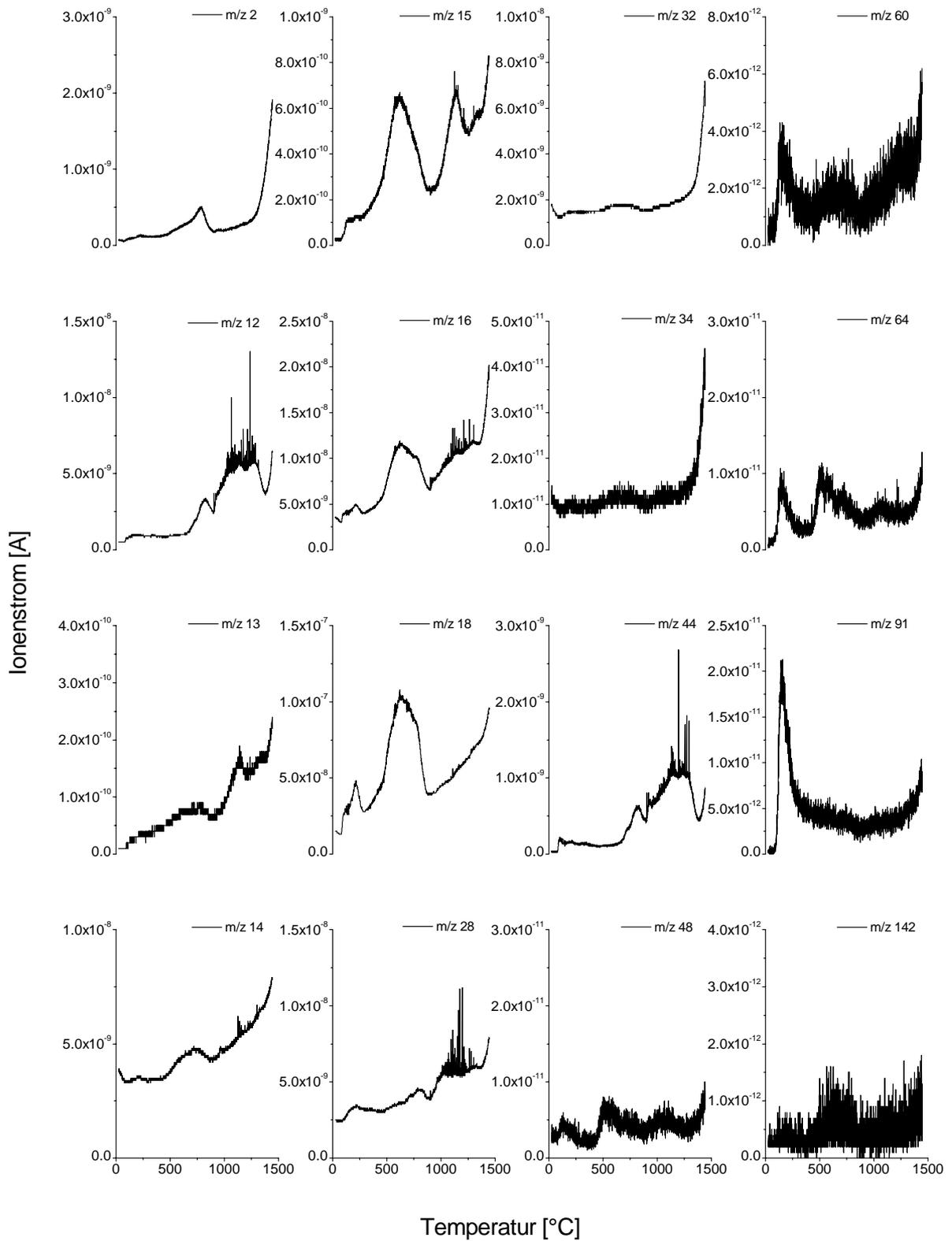


Abb. A 24: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); schwarze Zwischenlage im S₂, Gräfenwarth, Probe **W0572**, 5,0 mg

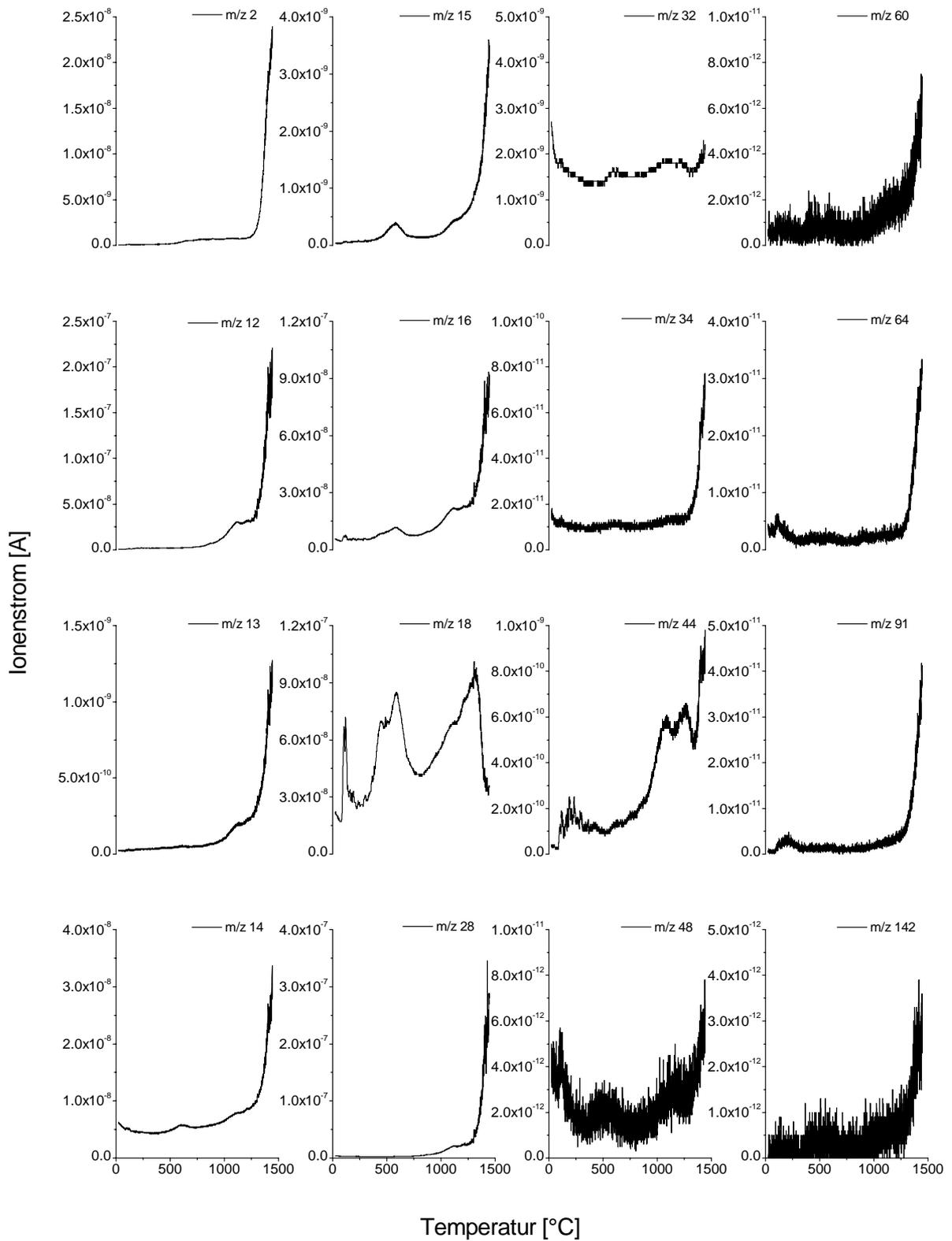


Abb. A 25: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Zwischenlage im S₂ (dunkler Kern), Gräfenwarth, Probe **W0573**, 5,0 mg

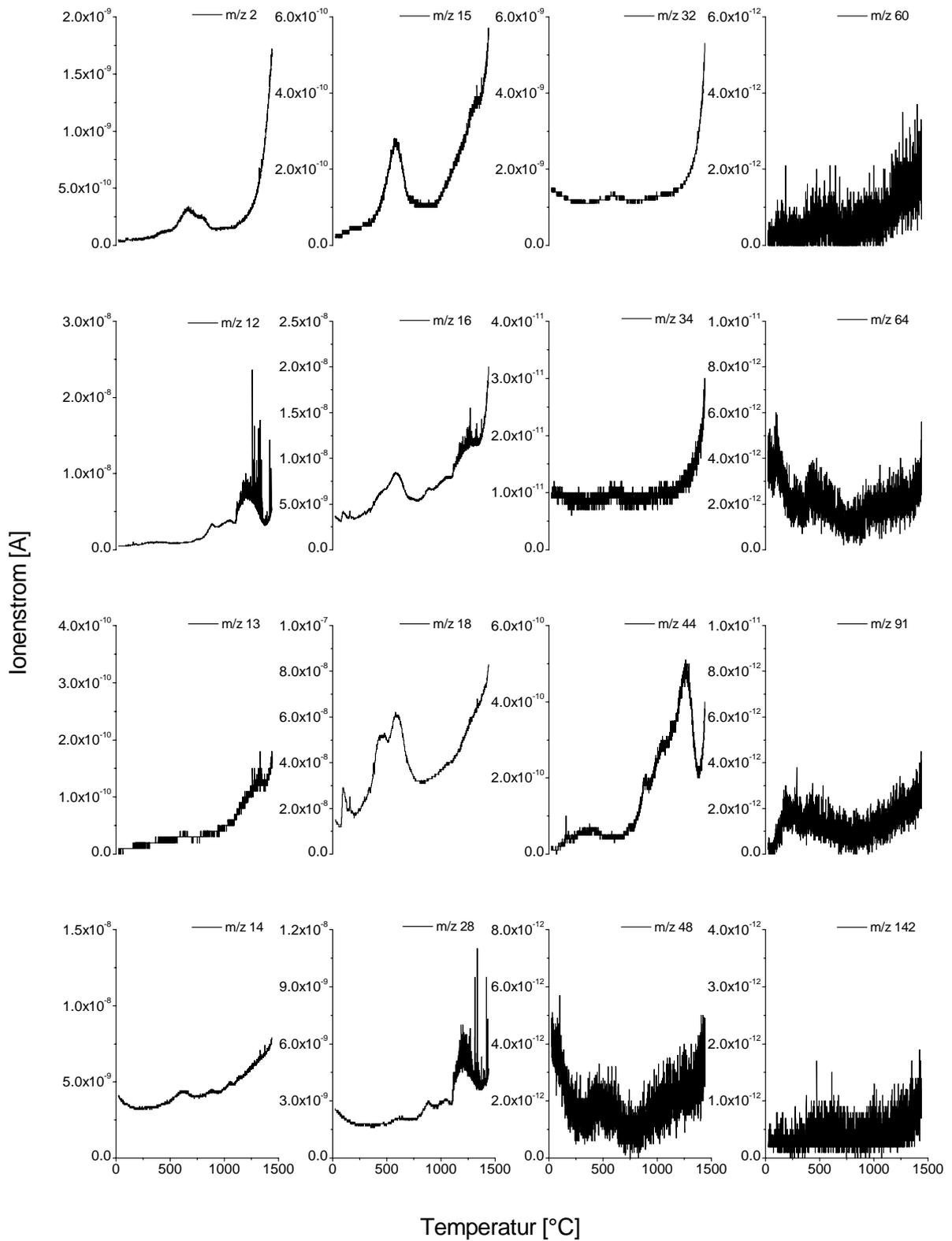


Abb. A 26: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Zwischenlage im S₂ (grauer Rand), Gräfenwarth, Probe **W0574**, 5,0 mg

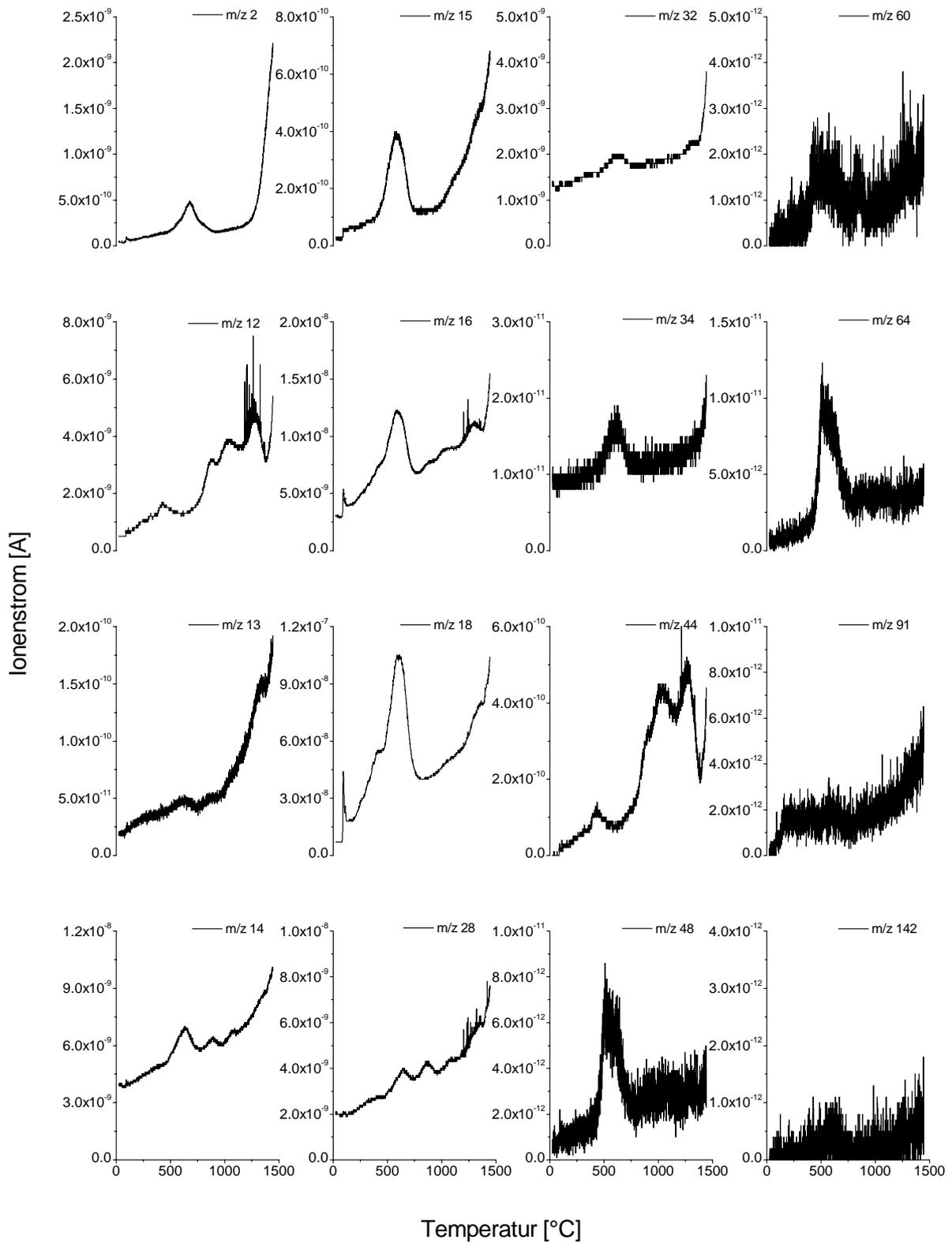


Abb. A 27: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); weiße Zwischenlage im S₂, Gräfenwarth, Probe **W0575**, 5,0 mg

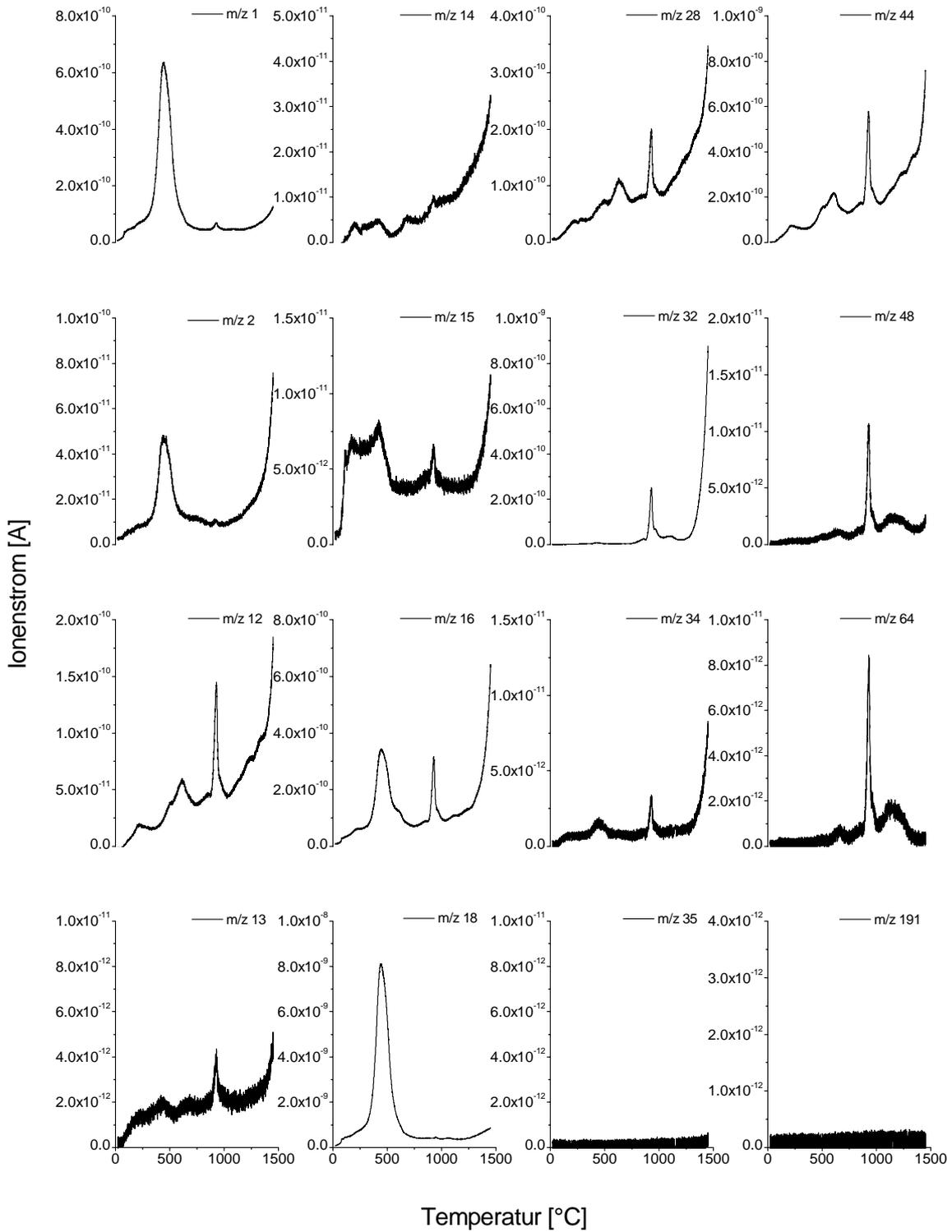


Abb. A 28: Übersichtsaufnahme (MID/STA); weißer Kieselsteiner, Aueberg,
Probe **W0650**, 20,0 mg

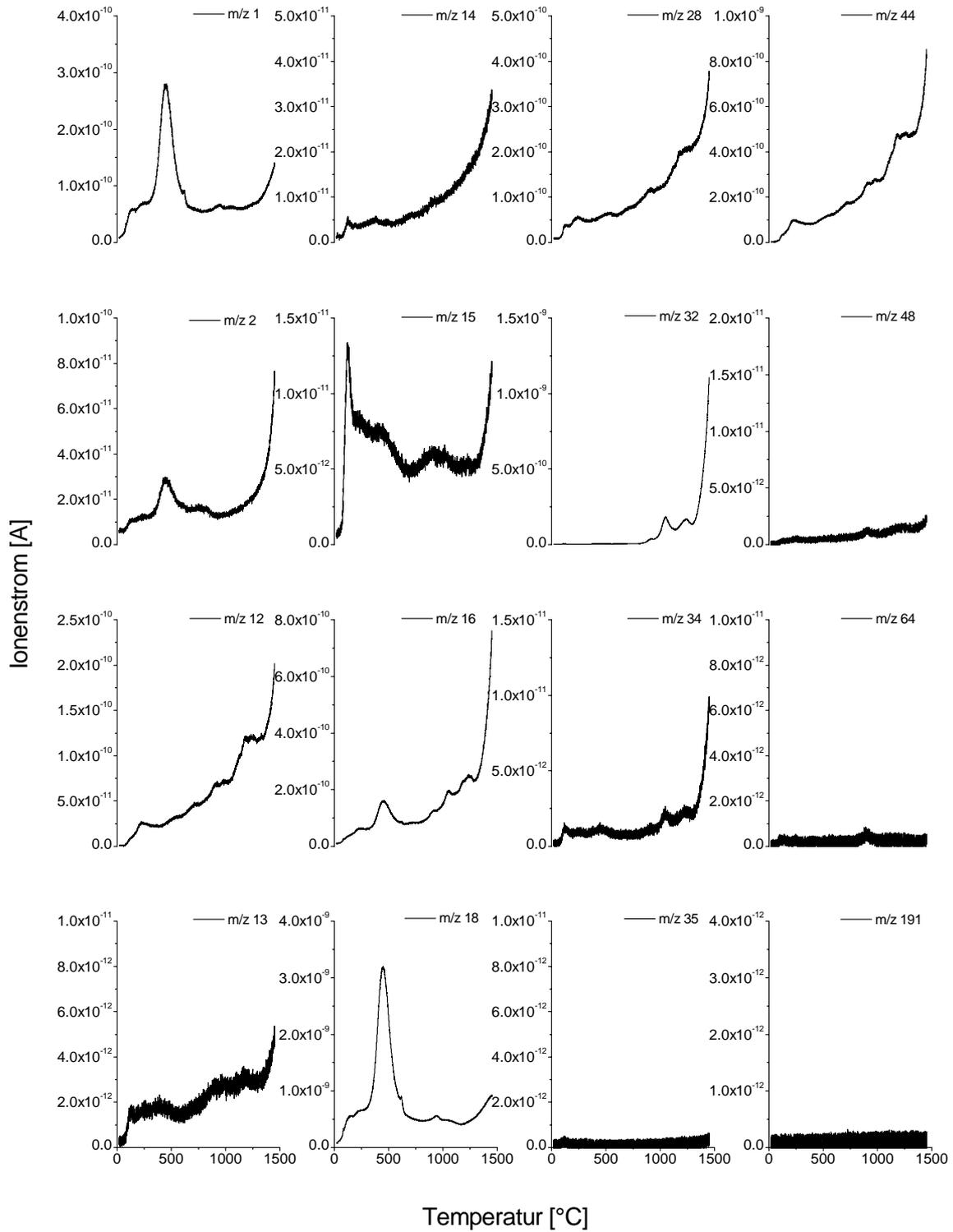


Abb. A 29: Übersichtsaufnahme (MID/STA); roter Kieselstein, Aueberg,
Probe **W0651**, 20,0 mg

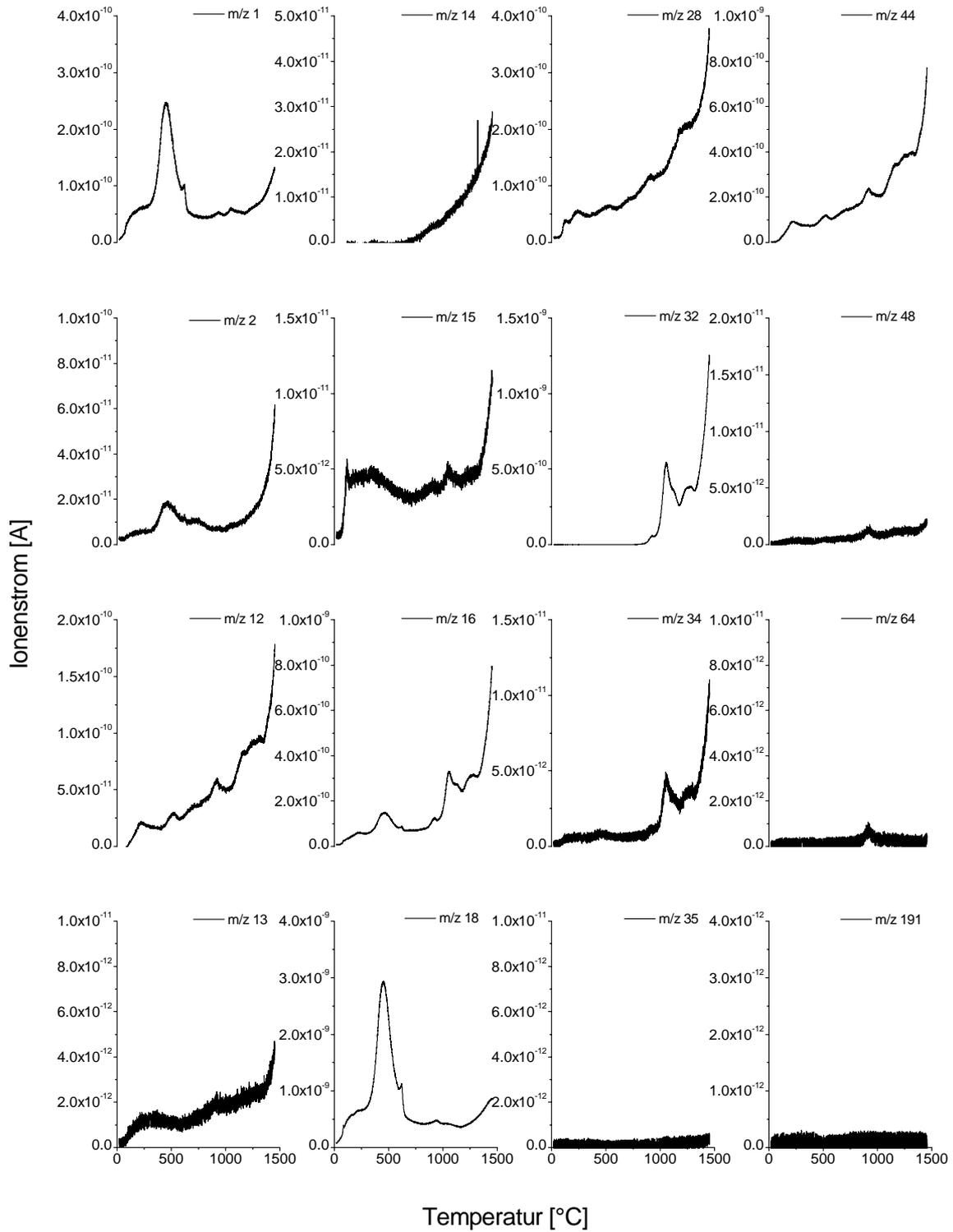


Abb. A 30: Übersichtsaufnahme (MID/STA); violetter Kieselsteinschiefer, Auberg, Probe **W0652**, 20,0 mg

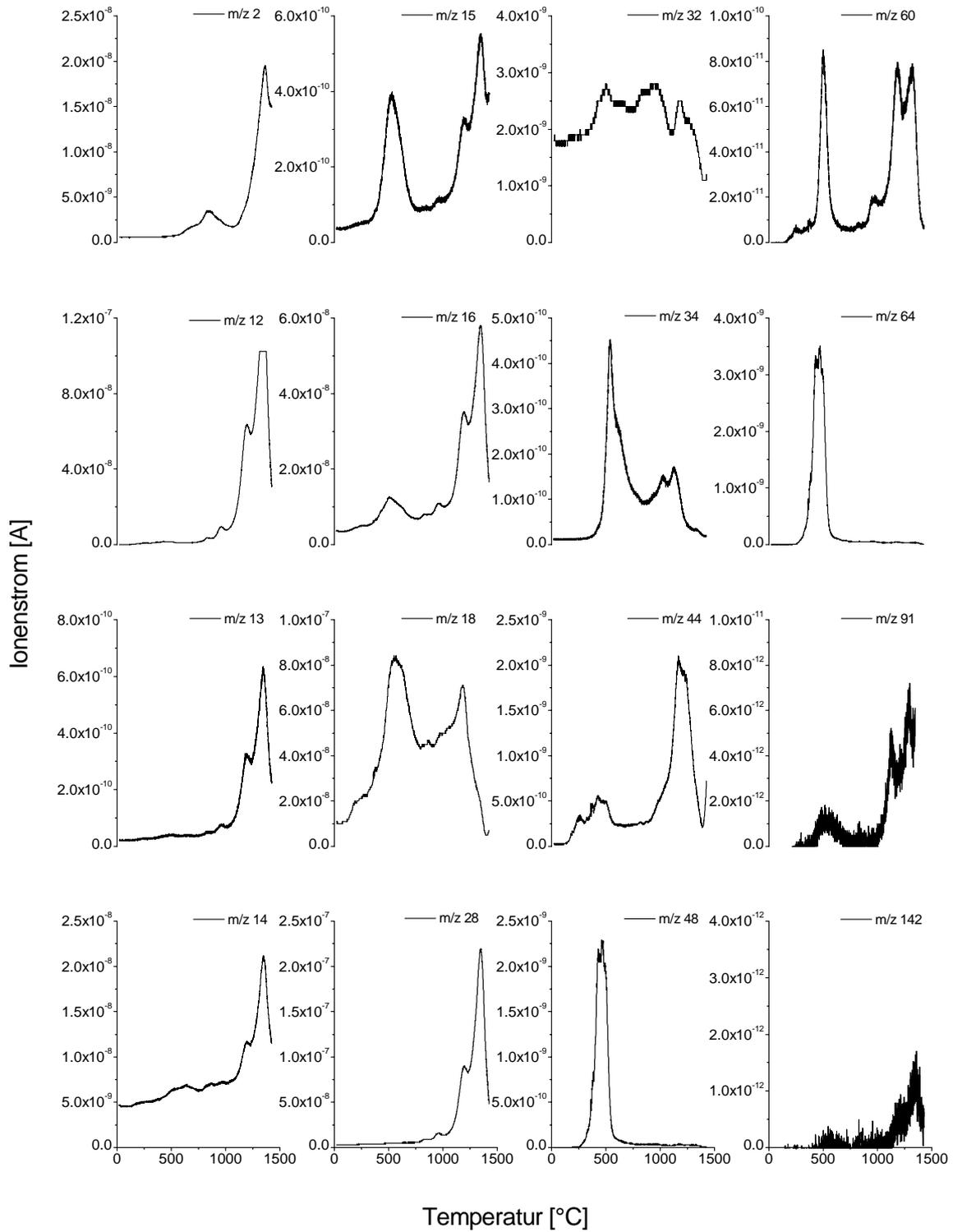


Abb. A 31: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe **W0215**, 5,0 mg

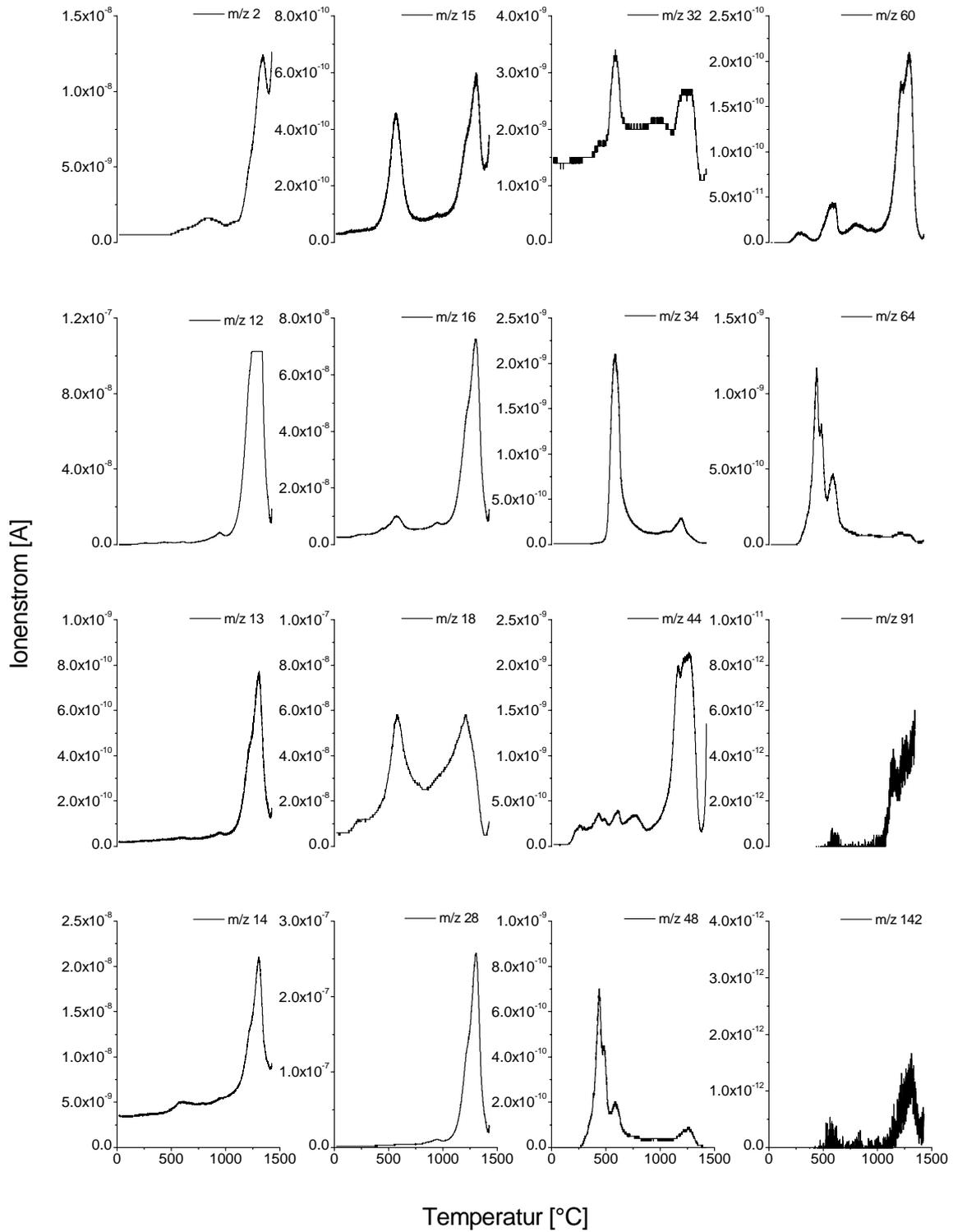


Abb. A 32: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe **W0216**, 5,0 mg

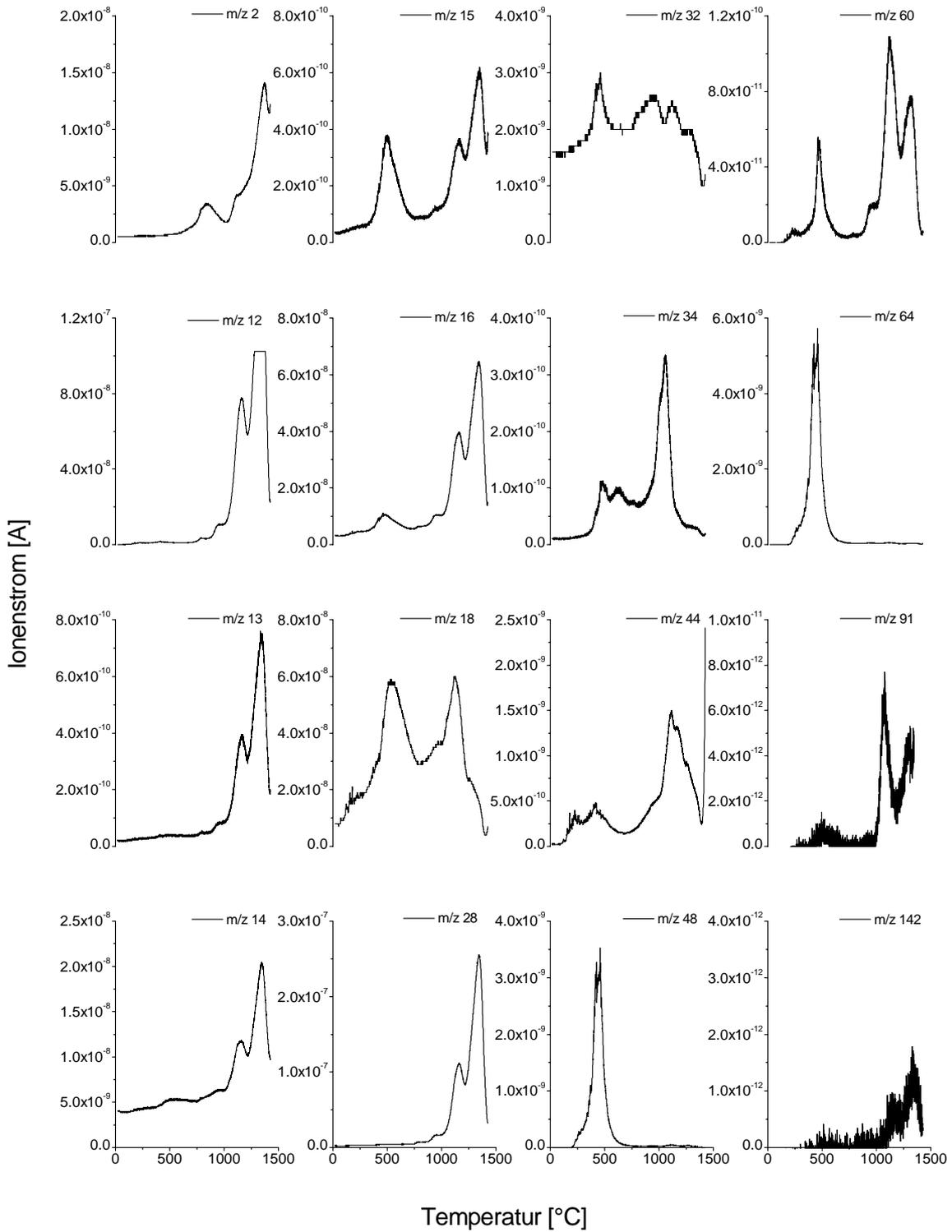


Abb. A 33: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe **W0217**, 5,0 mg

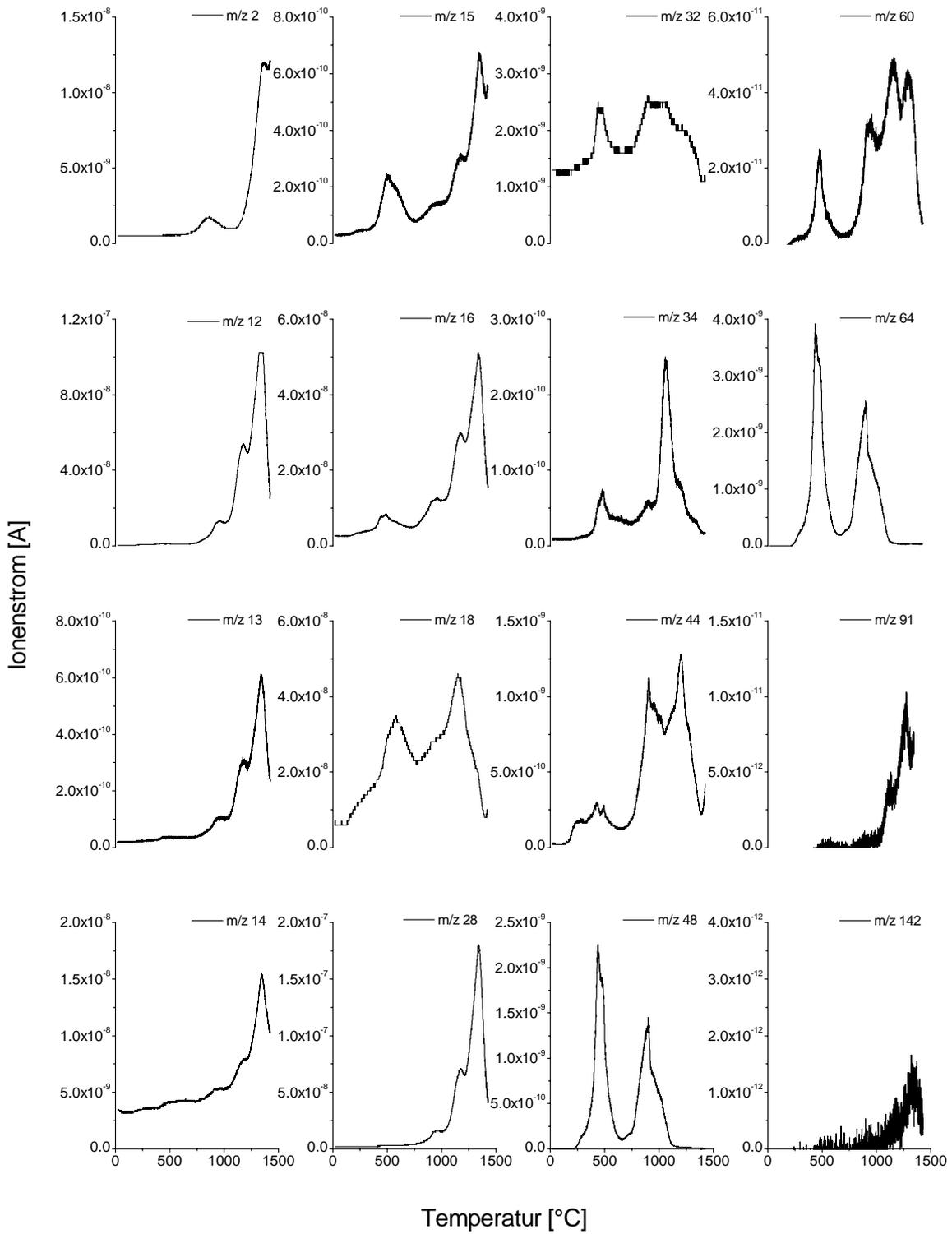


Abb. A 34: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Probe **W0218**, 5,0 mg

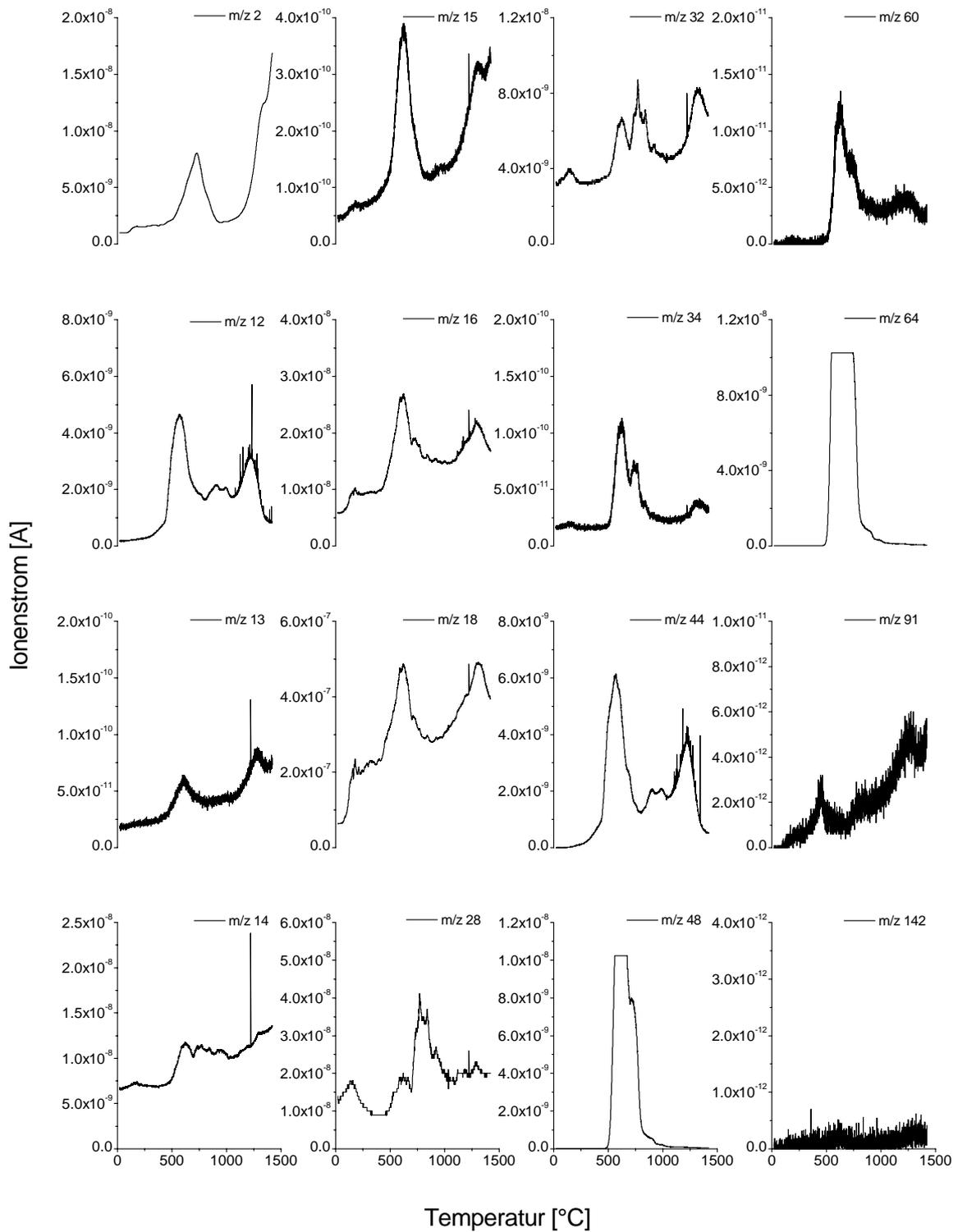


Abb. A 35: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Tentakulitenschiefer, Brandmasse, gebleichter Rand, Nordhalde, Probe **W0223**, 5,3 mg

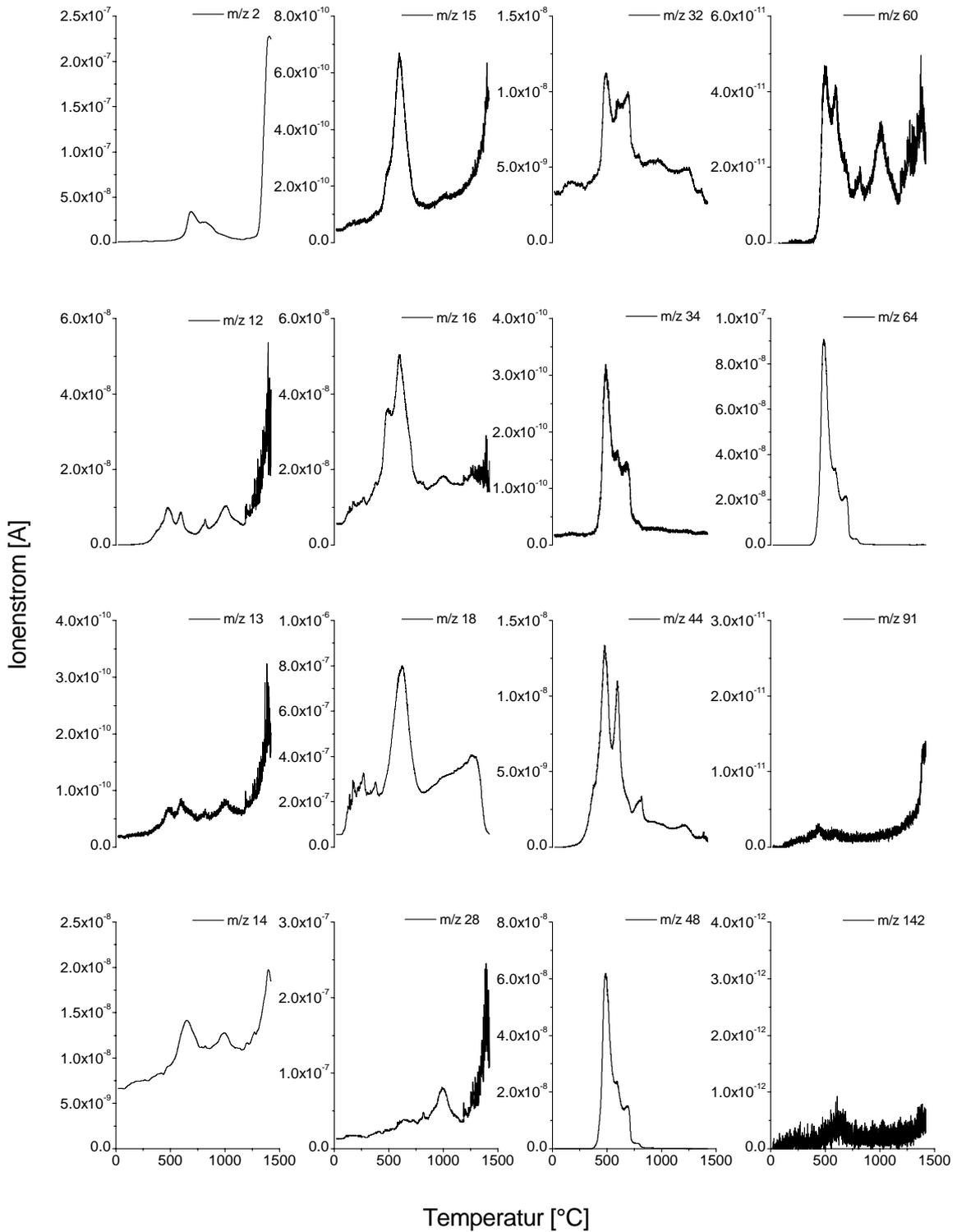


Abb. A 36: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Tentakulitenschiefer, Brandmasse, dunkler Kern, Nordhalde, Probe **W0224**, 5,3 mg

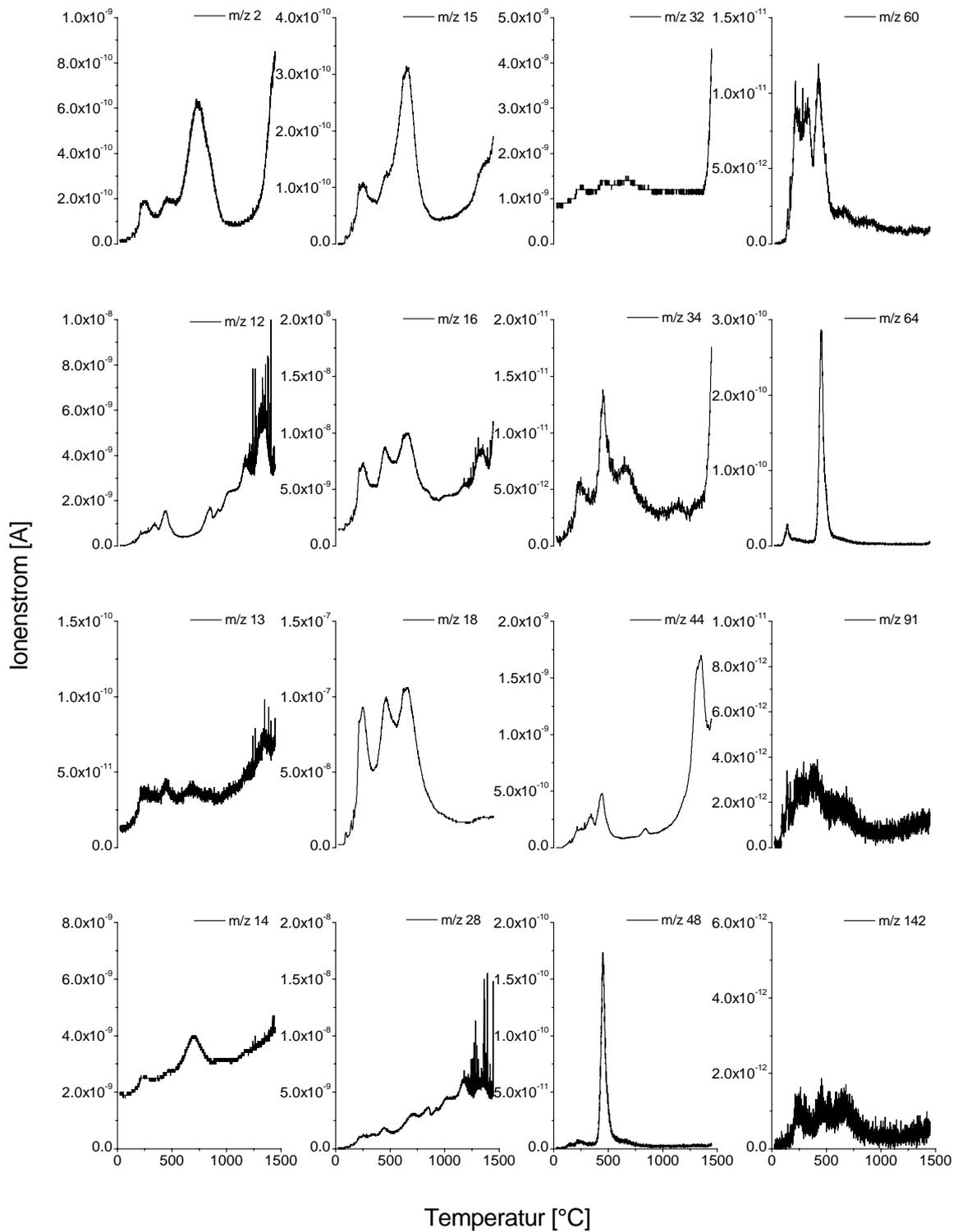


Abb. A 37: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, Halde Schurf 7, Schmiedefeld, verwitterte Oberfläche, Probe **W0301**, 10,0 mg

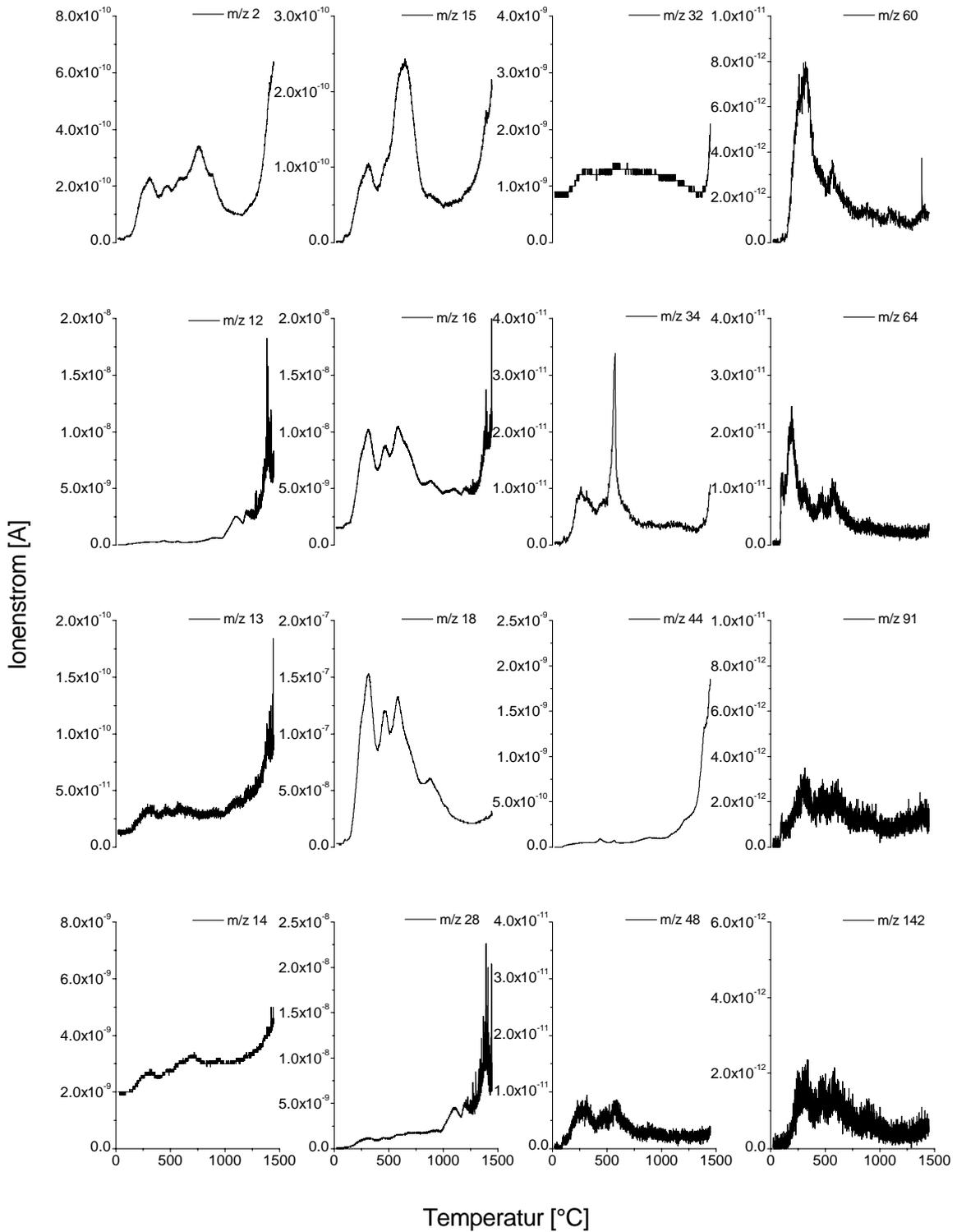


Abb. A 38: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Alaunschiefer, Halde Schurf 7, Schmiedefeld, unverwitterter Kern, Probe **W0302**, 10,0 mg

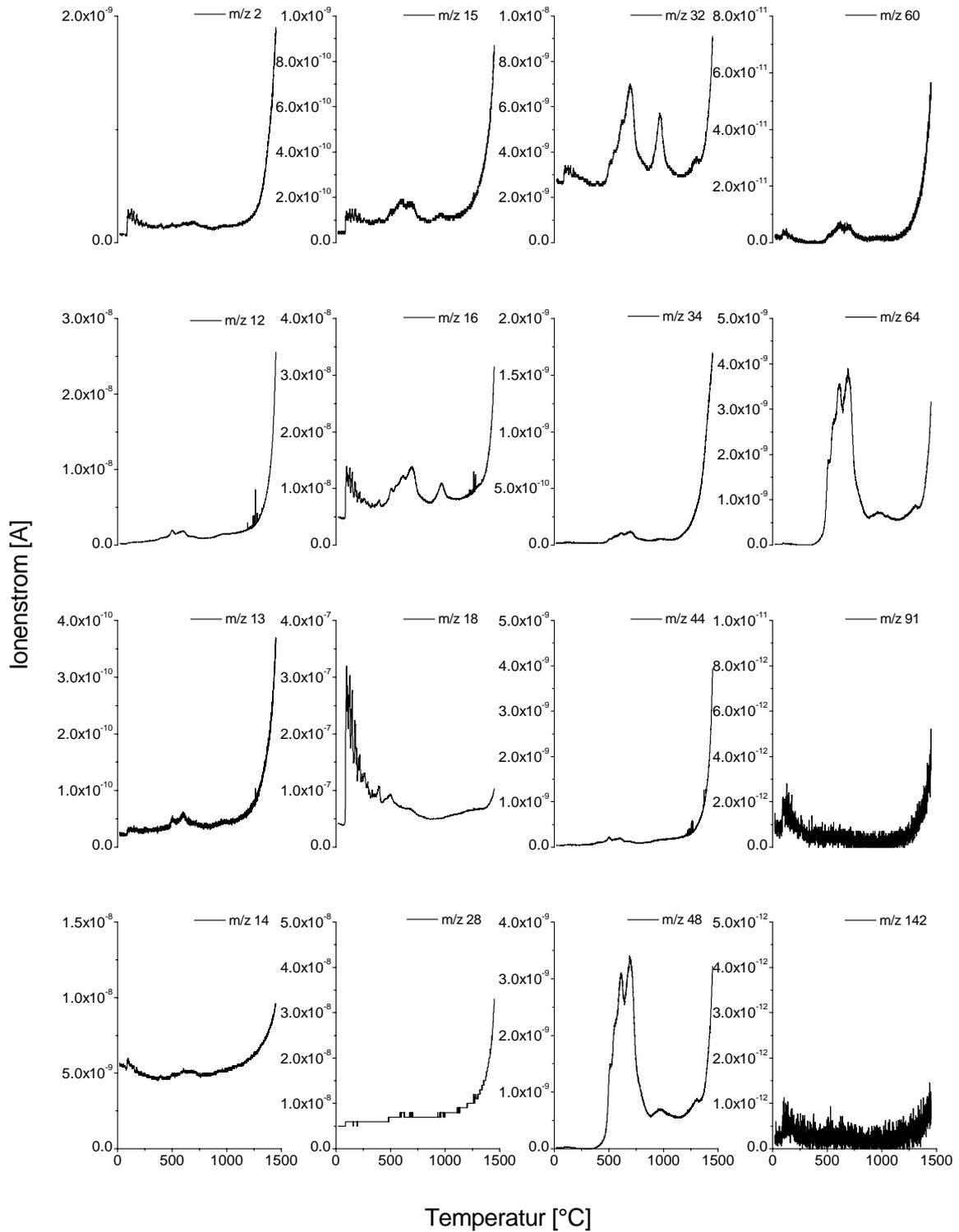


Abb. A 39: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Brandmasse, heller Rand, Probe **W0230**, 5,0 mg

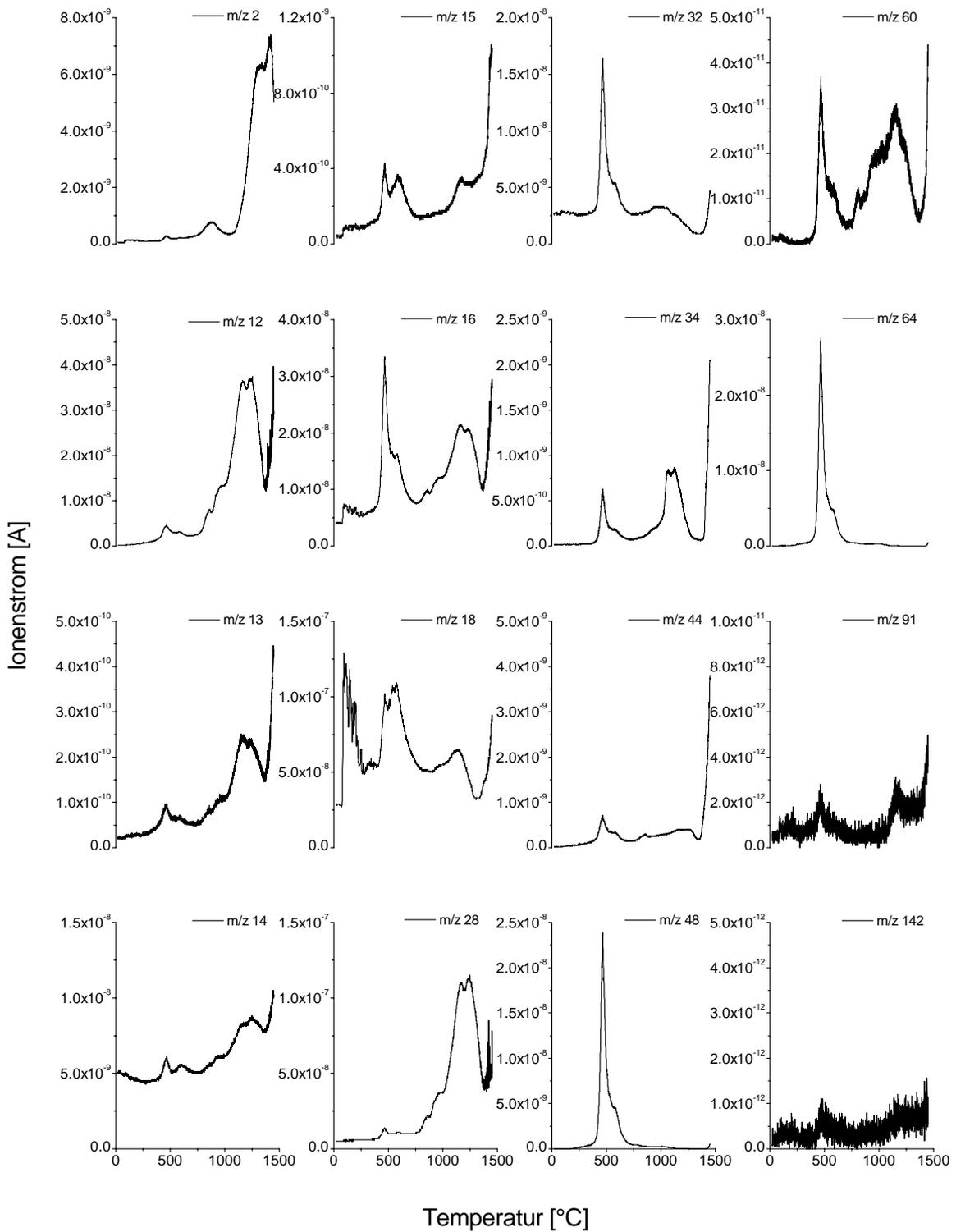


Abb. A 40: Übersichtsaufnahme (MID/Turbo); Graptolithenschiefer, Nordhalde, Brandmasse, dunkler Kern, Probe **W0231**, 5,0 mg

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Jena, den 21. Dezember 2004

.....
Christian M. Schmidt

Curriculum Vitae

Name: Schmidt, Christian Martin
Geboren am: 19.11.1972 in Schleiz, Thüringen
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

9/1979 - 6/1989 Polytechnische Oberschule Gefell i. Vogtland
9/1989 - 6/1990 Erweiterte Oberschule Schleiz
8/1990 - 5/1991 Krankenhausaufenthalt nach Unfall
9/1991 - 6/1992 Gymnasium „Dr. Konrad Duden“ Schleiz, Abitur 1,6
10/1992 - 11/1997 Studium der Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
8/1994 Vordiplom
11/1997 Diplom in Chemie (Umweltchemie) 1,6

Praktika

7/1996 - 8/1996 Praktikum bei Labor- und Umwelttechnik (LUT) in Jena

beruflicher Werdegang

seit 5/1998 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena
01/2000 - 12/2002 Mitarbeit im DFG-Projekt „Schwarzpelite“
seit 09/2003 Bearbeitung des AiF-Projekts „Simultane und quantitative
Analyse von “ H₂O, CO₂, SO₂, O₂ und N₂ in silicatischen
Gläsern“.

Jena, den 21. Dezember 2004

.....
Christian M. Schmidt