

**Experimentelle Untersuchungen zu Reaktionen von  
Erdölverbindungen (n-Alkanen) mit Hämatit-Kutanen  
in klastischen Erdölspeichergesteinen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Geol. Angela Meier

geboren am 13. Mai 1978 in Zeulenroda

Gutachter:

1. Prof. Dr. Reinhard Gaupp, Jena
2. Prof. em. Dr. Dörte Stachel, Jena

Tag der öffentlichen Verteidigung: 01.02.2012

## Kurzfassung

Rotsandsteine sind wichtige Speichergesteine. Im Norddeutschen Becken (NDB) wurden Sandsteine der Permtrias in Tiefen von etwa 3500-5200 m versenkt. Die diagenetische Entwicklung dieser Gesteine ist die Folge von Fluid-Gesteins-Interaktionen, die nach der Ablagerung der Sedimente und während der Versenkung ablaufen. Obwohl die Diagenese des Rotliegenden bereits früher Gegenstand von Untersuchungen war, sind die Wechselwirkungen zwischen organischen Reifungsprodukten und Rotsandsteinen bisher nur unzureichend verstanden. Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkung zwischen Erdölverbindungen (n-Alkanen) und Hämatit-Kutanen an Mineraloberflächen in Erdöl-speichergesteinen experimentell nachzustellen und die Auswirkungen auf Mineralogie, Porosität und Permeabilität zu untersuchen.

In dieser Arbeit soll die Hypothese geprüft werden, ob bei der Oxidation von n-Alkanen und gleichzeitiger Bleichung durch Reduktion von Fe(III)-Mineralen (Hämatit) in Rotsandsteinen signifikante Mengen Carbonsäuren und CO<sub>2</sub> entstehen. Eisenoxide wirken als Katalysatoren der stufenweisen n-Alkan-Oxidation, in dessen Verlauf Carbonsäuren als Zwischenprodukte entstehen. Diese verursachen oder beeinflussen weitere diagenetische Reaktionen, wie die Lösung von Klasten und Zementen (z.B. Feldspat, Carbonat). Die Folge ist die Bildung von sekundärem Porenraum, welcher die Speichereigenschaften von Erdöl- oder Erdgasreservoirs wesentlich verbessern kann.

Im Rahmen der experimentellen Studie wurden Versuche in einer Durchflusszelle, in Druckautoklaven (CSPV) und in Kieselglasampullen mit verschiedenen katalytisch wirksamen Eisenoxiden wie Hämatit-Kutanen (Rotsandstein) und Hämatiterz, den Modellsubstanzen n-Hexadecan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) und DI-Wasser bei verschiedenen Temperaturen (200°C; 350°C), Drücken (max. 70 bar; 400 bar) und mit verschiedenen Reaktionszeiten (3-96 Tage) durchgeführt. Die Mineralreaktionen wurden durch die petrographisch-geochemisch-mineralogische Charakterisierung der Feststoffe (Rotsandstein und Hämatit) sowie durch die hydro- bzw. organochemische Analyse der Porenfluide im prä- und postexperimentellen Vergleich nachgewiesen.

Während der *Durchflusseexperimente* in einer triaxialen Druckzelle mit Rotsandstein und DI-Wasser wurden vor allem authigene Calcite sowie detritische Feldspäte gelöst und damit die Fluidwegsamkeiten durch Ansteigen der Permeabilität erweitert. In den Experimenten im *Druckautoklaven (CSPV)* wurden die beiden temperaturabhängigen Reaktionsmechanismen, die zum Abbau der n-Alkane führen, unter Reservoirbedingungen getestet. Die n-Alkan-Oxidation verläuft bei 200°C, während bei 350°C die Pyrolyse überwiegt. In den Versuchen mit Rotsandstein bei 200°C verlief die n-Alkan-Oxidation über einen Zeitraum von drei Monaten sehr langsam mit Änderung des Oxidationsstatus des eisenoxidischen Katalysators von Fe<sup>3+</sup> (Hämatit) in Richtung Fe<sup>2+</sup> (Magnetit) und schwacher Bleichung der initial roten Sandsteinprobe. Analoge Versuche bei 350°C verliefen deutlich beschleunigt unter Bildung von Reaktionsprodukten der Pyrolyse und deutlicher Bleichung des Rotsandsteins. Die Konzentration des eisenoxidischen Katalysators ist vor allem bei der n-Alkan-Oxidation entscheidend. Durch den 200-fach erhöhten Hämatitanteil des Hämatiterzes im Vergleich zum Rotsandstein, wird die Reaktion mit Hämatit beschleunigt, während der Oxidationsstatus des Eisens sich nicht veränderte. Die Experimente in *Kieselglasampullen* verdeutlichen die Druckabhängigkeit der n-Alkan-Oxidation. Bei vergleichsweise niedrigem Druck von max. 70 bar verläuft sie mit beiden Katalysatoren deutlich schneller als bei 400 bar. Die Reaktion mit Rotsandstein ist nach 25 Tagen fast vollständig verlaufen, mit nahezu vollständigem Abbau aller n-Alkan-Stufen. In den organischen Fluiden treten alle Zwischenprodukte der n-Alkan-Oxidation (Alkene, Alkohole, Aldehyde und Ketone) außer Carbonsäuren auf. Diese wurden nicht nachgewiesen, weil sie sich mit Fe- und Al-Ionen, die aus den Hämatit-Tonmineral-Kutanen gelöst wurden, zu organischen Komplexen verbunden haben. In dieser Form können sie keine signifikanten Mengen Feldspäte oder Carbonate lösen, was Voraussetzung für die Bildung sekundärer Porositäten und Verbesserung der Speichereigenschaften von Sandsteinreservoirs ist. Die Oberflächen der Hämatit-Tonmineral-Kutane wurden dennoch während der Versuche signifikant gelöst. Die organischen Fluide sind durch die eisenorganischen Komplexe [Eisen(III)-Carboxylate] deutlich gefärbt von initial farblos zu gelb, orange und braun. Eisen-Ionen wurden aus dem Rotsandstein mobilisiert, eine zweite Form der Bleichung neben der Reduktion des rot färbenden Hämatits zum grau färbenden Magnetit. Die n-Alkan-Oxidation mit Hämatiterz verläuft sehr schnell, innerhalb von drei Tagen vollständig bis zum stabilsten Reaktionsprodukt CO<sub>2</sub>. Die Hämatitoberfläche wird bis dahin im geringeren Maße als die Hämatit-Kutane gelöst. Durch partielle n-Alkan-Oxidation entsteht elementarer Kohlenstoff, der sich allmählich auf der reaktiven Katalysatoroberfläche abscheidet und weitere Reaktionen unterbindet. Die Ergebnisse dieser Studie können dazu beitragen, die Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen von Rotsandsteinreservoirs besser zu verstehen.

## Abstract

Red bed sandstones are important reservoir rocks. In the North German Basin (NGB) Rotliegend sandstones were buried to about 3500-5200 m depth. The diagenetic evolution of these rocks is the result of fluid-rock interactions proceeding subsequently to deposition and during burial. Although Rotliegend diagenesis has been studied previously, the interactions of organic maturation products and red bed sandstones are still not well understood. Main objective of this study is to simulate the interaction of petroleum compounds (n-alkanes) with hematite coatings on mineral surfaces in reservoir rocks experimentally and to investigate the effects on mineralogy, porosity, and permeability.

This study will examine the hypothesis that oxidation of n-alkanes and simultaneous bleaching by reduction of ferric iron minerals (hematite) in red bed sandstones provides carboxylic acids and carbon dioxide. Iron oxides act as catalysts in the stepwise oxidation of n-alkanes. Carboxylic acids were produced in this reaction mechanism and cause or control further diagenetic reactions, e.g. dissolution of cements and clasts like feldspar and carbonates. These reactions lead to secondary porosity and an enhancement of reservoir quality.

Within the scope of this study experiments were carried out in a triaxial flow cell, cold seal pressure vessels (CSPV), and silica glass tubes with a hematitic sandstone and pure iron ore as catalysts, n-hexadecane ( $C_{16}H_{34}$ ) as a model substance for petroleum compounds, and deionized water at different temperatures (200°C; 350°C), pressures (<70 bar; 400 bar), and reaction times (3-96 days). Mineral reactions were determined by petrographical, geochemical, and mineralogical characterization of solid materials (red bed sandstone and hematite) as well as hydro- and organochemical detection of the pore fluids prior and after experimental treatment.

During *flow through experiments* in a triaxial flow cell with sandstone and deionized water authigenic calcites and detrital feldspar were leached, so fluid flow pathways expanded slightly by permeability enhancement. Temperature dependent reaction mechanisms leading to decomposition of n-alkanes were performed in *cold seal pressure vessels (CSPV)* under reservoir conditions. In these experiments n-alkane oxidation proceeds at 200°C, pyrolysis at 350°C. In experiments with red bed sandstone at 200°C decomposition of n-alkanes proceeded very slowly in a period of three months. The oxidation state of hematite coatings changed from ferric to ferrous with a slight bleaching of the initial red sandstone. Analog experiments at 350°C ran with higher reaction rate producing pyrolysis products and causing significant bleaching of the red bed sandstone material. The amount of the iron oxide catalyst is essential for n-alkane oxidation. Caused by the 200 times higher hematite concentration in comparison to hematite coatings in the red bed sandstone, experiments with hematite ran with higher reaction rates without changing the oxidation state of iron. Pressure dependence of n-alkane oxidation was represented by *experiments in silica glass tubes*. The reaction runs with both catalysts at moderate pressure of <70 bar significantly faster than with high pressure of 400 bar. Experiments with red bed sandstone processed completely after 25 days with decomposition of all n-alkane stages. Post experimental organics contain all intermediate products of n-alkane oxidation (e.g. alkenes, alcohols, aldehydes, and ketones) except carboxylic acids. They were not detectable because of their complexation with iron- and aluminum ions leaching from hematite-illite-coatings. In this chemical state carboxylic acids are not able to dissolve significant quantities of feldspars or carbonates which are required for creating of secondary porosities and reservoir quality enhancement. Surfaces of hematite coatings were leached significantly. Post experimental organics show significant changes in color from initial colorless to yellow, orange, and brown caused by iron-organo complexes [iron(III) carboxylates] which indicates that iron was mobilized from red bed sandstone material. This is the alternative bleaching process to the reduction of red hematite to grey magnetite. The n-alkane oxidation with pure hematite proceeds more rapidly within three days to the most stable reaction product carbon dioxide in comparison to experiments with hematite coatings. Hematite surfaces were leached more insignificantly in this period. Afterwards thin layers of graphene were deposited gradually on reactive surface of the catalyst which inhibits further reactions. The results of this study can give a better understanding to fluid-rock interactions in red bed sandstone reservoirs.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation und Ziele	1
1.2	Konzeption und Ablauf der Studie	2
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Stand der Forschung	5
2.1.1	Frühdiagenetische Bildung von Eisenoxiden	5
2.1.2	Bleichung von Rotsandsteinen	5
2.1.3	Reaktionen von Eisenspezies und organischen Reifungsprodukten	6
2.1.4	Entstehung von sekundärer Porosität durch organische Spezies	7
2.2	Reaktionsmechanismen	9
2.2.1	Pyrolyse	9
2.2.2	Aquatische n-Alkan-Oxidation & Eisen-Reduktion	12
2.3	Experimentelle Studien von Shebl & Surdam	15
2.3.1	Ausgangsstoffe und Versuchsparameter	15
2.3.2	Ergebnisse	15
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>17</b>
3.1	Proben- und Ausgangsmaterial	17
3.1.1	Probenherkunft	17
3.1.2	Probenaufbereitung	18
3.2	Experimentelle Durchführung	19
3.2.1	Durchflusseexperimente & Permeabilitätsbestimmung	19
3.2.2	Experimente in extern beheizten Druckautoklaven (CSPV)	22
3.2.3	Experimente in Kieselglasampullen	24
3.3	Mess- und Analysemethoden	27
3.3.1	Mikroskopie im Auf- und Durchlicht	28
3.3.2	Kathodolumineszenzmikroskopie (KL)	29
3.3.3	Oberflächenmikroskopie (LSM)	29
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33

3.3.5	Elektronenstrahlmikrosonde (EMS).....	33
3.3.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	34
3.3.7	Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) .....	35
3.3.8	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES).....	36
3.3.9	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	37
3.3.10	Raman-Spektroskopie .....	38
3.3.11	Bestimmung der BET-Oberflächen .....	40
3.3.12	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) .....	40
3.3.13	Gaschromatographie (GC-WLD, -FID, -MS) .....	41
3.3.14	Massen- / Optische Emissionsspektrometrie (ICP-MS/-OES) .....	43
3.3.15	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie).....	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>45</b>
4.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe.....	45
4.1.1	Petrographisch-geochemische Charakterisierung des Sandsteins.....	45
4.1.1.1	Textur.....	45
4.1.1.2	Detritischer Mineralbestand.....	46
4.1.1.3	Authigener Mineralbestand .....	47
4.1.1.4	Diagenetische Abfolge .....	57
4.1.1.5	Porosität, Permeabilität, IGV und Diagenese-Typen .....	58
4.1.1.6	Geochemie .....	62
4.1.1.7	Kohlenstoffgehalt .....	63
4.1.2	Charakterisierung des Eisenerzes .....	64
4.1.2.1	Phasenanalyse (XRD, Raman-Spektroskopie).....	64
4.1.2.2	BET-Oberflächen .....	65
4.1.2.3	Geochemie .....	66
4.1.2.4	Kohlenstoffgehalt.....	66
4.1.3	Hexadecan (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> ).....	67
4.1.4	Pentan (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ).....	68
4.1.5	Wasser (deionisiert).....	68
4.2	Postexperimentelle Veränderungen der Ausgangsstoffe .....	69
4.2.1	Durchflussexperimente .....	69
4.2.1.1	Experimentelle Parameter.....	69
4.2.1.2	Kontrollversuch ohne Sandsteinprobe.....	69
4.2.1.3	Experimente parallel und senkrecht zur Schichtung .....	70
4.2.2	Experimente im Druckautoklaven (CSPV) .....	76
4.2.2.1	Experimentelle Parameter.....	76

4.2.2.2	Vorversuche.....	77
4.2.2.3	Kontrollversuche .....	78
4.2.2.4	Experimente mit Hämatit.....	81
4.2.2.5	Experimente mit Rotsandsteinmaterial .....	87
4.2.3	Experimente in Kieselglasampullen .....	92
4.2.3.1	Experimentelle Parameter.....	92
4.2.3.2	Kontrollversuche .....	92
4.2.3.3	Experimente mit Hämatit.....	93
4.2.3.4	Experimente mit Sandstein .....	100
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>108</b>
5.1	Durchflusseexperimente mit deionisiertem Wasser .....	108
5.2	Experimente im Druckautoklaven .....	109
5.3	Experimente in Kieselglasampullen .....	112
5.4	Stadien der stufenweisen n-Alkan-Oxidation .....	116
5.5	Graphit-Bildungsmechanismus .....	117
5.6	Neuerungen und Ausblick.....	119
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>125</b>
	<b>Anhang: Tafeln.....</b>	<b>A1</b>
	<b>Anhang: Tabellen.....</b>	<b>A22</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	- Abbildung
Abschn.	- Abschnitt
Abt.	- Abteilung
ADM	- Aussendurchmesser
AG	- Arbeitsgruppe
ARS	- Alizarinrot-S
AU	- Airy Units, Durchmesser der konfokalen Blende PH (Pinhole) bei LSM
BET	- Spezifische innere Oberfläche (nach den Erfindern: Brunauer, Emmett und Teller)
BGR	- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover
BSE	- Back Scattered Electrons (Rückstreuelektronen)
CAS	- Chemical Abstracts Service (Registrierungsnummer chemischer Stoffe)
CEB	- Zentraleuropäisches Becken (Central European Basin)
CGS	- CGS-Einheitensystem: Centimetre Gram Second, Anwendung in der Elektromagnetik
CNT	- Carbon Nanotube
cps	- Zähler pro Sekunde (counts per second)
Diff.	- Diffraktogramm
DFG	- Deutsche Forschungsgemeinschaft
$\Delta E$	- Energiedifferenz (bei ESR-Spektroskopie)
$\Delta H$	- Bildungsenthalpie
EDX	- Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
EMS	- Elektronenstrahlmikrosonde
engl.	- englisch/englischer Fachbegriff
ESR	- Elektronenspinresonanz
ESRF	- European Synchrotron Radiation Facility
Fe <sub>(t)</sub>	- Eisen gesamt
Fa.	- Firma
FSU Jena	- Friedrich-Schiller-Universität Jena
G	- Gauss (Einheit der magnetischen Feldstärke H)
g	- gyromagnetischer Faktor, Landé-Faktor (bei ESR-Spektroskopie)
(g)	- Aggregatzustand: gaseous (lat.) = gasförmig
GC-MS	- Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GC-FID	- Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor
GC-WLD	- Gaschromatographie mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Gew-%	- Gewichtsprozent
Gl.	- Gleichung
GRK	- Graduiertenkolleg
GZG	- Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen
H	- magnetische Feldstärke
h	- Höhe
$h$	- Plancksches Wirkungsquantum (ESR-Spektroskopie)
ICP-MS	- Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	- optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IDM	- Innendurchmesser (z.B. bei Glasrohren)
IGV	- Intergranularvolumen
IGW	- Institut für Geowissenschaften
IMT	- Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie
insg.	- insgesamt
IPC	- Institut für Physikalische Chemie



ITUC	- Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
KL	- Kathodolumineszenzmikroskop(ie)
KW	- Kohlenwasserstoffe
(l)	- Aggregatzustand: liquid (lat.) = flüssig
$\lambda$	- Wellenlänge
Mol-%	- Molprozent
LSM	- Laser-Scanning-Mikroskop(ie)
$\mu_B$	- Bohrsches Magneton
n.b.	- nicht bestimmt
NDB/NGB	- Norddeutsches Becken (North German Basin)
NWG	- Nachweisgrenze
OSI	- Otto-Schott-Institut für Glaschemie
OZ	- Oxidationszahl
PHI	- Petroleum-Hematite-Interactions (Forschungsprojekt)
REM	- Rasterelektronenmikroskop(ie)
RFA	- Röntgenfluoreszenzanalytik
RWTH	- Rheinisch Westfälische Technische Hochschule Aachen
s.	- siehe
(s)	- Aggregatzustand: solid (lat.) = fest
SE	- Sekundärelektronen
SPP	- Schwerpunktprogramm
$T_g$	- Transformationstemperatur
$T_{max}$	- maximale Temperatur
$T_{SM}$	- Schmelzpunkt
$T_{SP}$	- Siedepunkt
Tab.	- Tabelle
TC	- Gesamtkohlenstoffgehalt (Total Carbon)
TDS	- Gesamtlösungsinhalt (Total Dissolved Solids)
TOC	- Gesamtgehalt des organischen Kohlenstoffes (Total Organic Carbon)
TIC	- Gesamtgehalt des anorganischen Kohlenstoffes (Total Inorganic Carbon)
TSR	- thermochemische Sulfatreduktion
$\nu$	- Frequenz (bei ESR-Spektroskopie)
Vgl./vgl.	- Vergleich/vergleiche
Vol-%	- Volumenprozent
VSI	- Vertical-Scanning-Interferometrie (Weißlicht-Interferometrie)
WD	- Wandstärke (z.B. bei Glasrohren)
WTW	- Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH (Gerätehersteller)
XAFS	- Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (X-ray Absorption Fine Structure)
XANES	- Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray Absorption Near Edge Structure)
XPS	- Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	- Röntgenpulverdiffraktometrie

Abkürzungen von detritischen und authigenen Mineralphasen sind in *Tab. A4 (Anhang)* erläutert.



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Ziele

Rotsandsteine sind wichtige Speichergesteine für Erdöl und -gas. Im Norddeutschen Becken (NDB) wurden Sandsteine der Permtrias in Tiefen von etwa 3500-5200 m versenkt. Die diagenetische Entwicklung dieser Gesteine ist die Folge von Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen, die nach der Ablagerung der Sedimente und während der Versenkung ablaufen. Die diagenetischen Prozesse werden hauptsächlich gesteuert von: (1) der mineralogischen und granulometrischen Zusammensetzung der Gesteine, (2) der Art der interagierenden Fluide, (3) dem Zeitraum der Fluidmigration und (4) der Temperatur des Systems. Obwohl die Diagenese des Rotliegenden im Norddeutschen Becken bereits früher Gegenstand von Untersuchungen war (z.B. [Boigk, 1981](#); [Bender & Hedemann, 1983](#); [Glennie, 2001](#)), sind die Wechselwirkungen zwischen organischen Reifungsprodukten und Rotsandsteinen bisher nur unzureichend verstanden. Die Bedeutung der Porenfluidentwicklung für diagenetische Reaktionen in Rotliegendesandsteinen wurde durch multidisziplinäre Ansätze (Petrographie, Mineralchemie, Fluid Inclusion Analysen, K-Ar-Datierung und Beckenmodellierung) bestätigt ([Lee et al., 1989](#); [Gaupp et al., 1993](#); [Platt, 1993](#); [Ziegler, 1993](#); [Platt, 1994](#); [Lanson et al., 1996](#); [Zwingmann et al., 1999](#) und [Wolfgramm & Schmidt-Mumm, 2002](#)). Diskussionen über den Einfluss organischer Fluide von Erdölmuttergesteinen auf die Rotsandsteindiagenese gab es in der Vergangenheit. [Gaupp et al. \(1993\)](#) haben den zunehmenden Einfluss saurer Fluide auf Rotliegendesandsteine im NDB in Abhängigkeit von der Entfernung zu karbonischen Kohlen verdeutlicht. Zahlreiche Fallstudien anderer Gebiete zeigen, dass die Sandsteindiagenese von organischen Fluiden beeinflusst wird, wenn sich die Sandsteine in der Nähe von Erdölmuttergesteinen befinden ([Burley, 1986](#); [Parnell & Eakin, 1987](#); [Saigal et al., 1992](#); [Macaulay et al., 1998](#) und [van Keer et al., 1998](#)). Weitere Diskussionen über die Rolle der organischen Reifungsprodukte in der Sandsteindiagenese konzentrieren sich auf sekundäre Porosität und Metall-Organik-Interaktionen (*Abschn. 2.1*). Trotz zahlreicher Studien wird die Bedeutung der Organik-Anorganik-Reaktionen während der Versenkung der Sandsteine kontrovers diskutiert.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Wechselwirkung zwischen Erdölverbindungen (n-Alkanen) mit Hämatit-Kutanen an Mineraloberflächen in Erdölspeichergesteinen experimentell nachzustellen und die Auswirkungen auf Porosität und Permeabilität zu untersuchen.

Hypothese dieser Arbeit ist, dass die Oxidation von n-Alkanen und die gleichzeitige Reduktion (Bleichung) von Fe(III)-Mineralen (Hämatit) in Rotsandsteinen Carbonsäuren und Kohlendioxid erzeugen ([Seewald, 2003, 2006](#)). Diese sauren Spezies verursachen oder beeinflussen weitere diagenetische Reaktionen, wie die Lösung von Klasten und Zementen (Feldspat, Carbonat). Die Folge ist die Bildung von sekundärem Porenraum, der die Speichereigenschaften von Erdöl- oder Erdgasreservoirs wesentlich verbessern kann.

Die wichtigsten Schritte dieser Studie sind:

- (1) Auswahl und Charakterisierung der Ausgangsmaterialien (Feststoffe und Fluide): petrographische, mineralogische, geochemische und oberflächenanalytische Charakterisierung der Sandstein- und Hämatitproben mit Feststellung der Oxidationszustände der

Eisenphasen sowie die chemische Analyse der eingesetzten organischen und anorganischen Fluide (n-Alkane und deionisiertes Wasser; *Abschn. 4.1*);

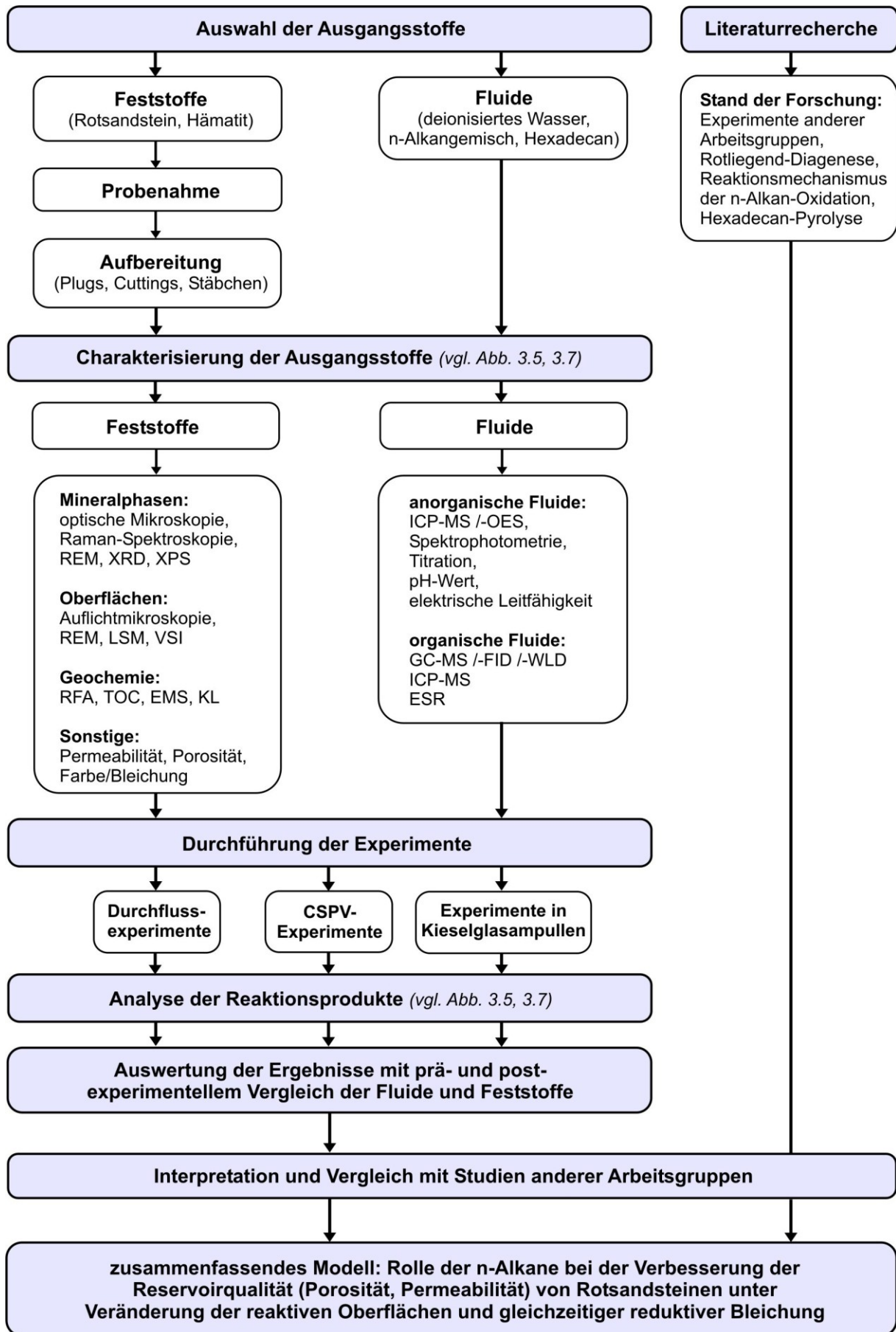
- (2) Durchführung der Experimente unter simulierten Reservoirbedingungen (*Abschn. 3.2*):
  - (a) Durchflusseperimente in einer Druckzelle
  - (b) Experimente in Wasser- und Gasdruckautoklaven (CSPV)
  - (c) Experimente in Kieselglasampullen;
- (3) Untersuchung und Teilinterpretation der postexperimentellen Stoffe im Vergleich zum Ausgangszustand (*Abschn. 4.2*);
- (4) Diskussion der Ergebnisse aus Kapitel 4 hinsichtlich der Reaktionsmechanismen, p-T-Bedingungen und Reaktionsprodukte, vor allem evtl. entstandener Carbonsäuren, die als Zwischenprodukt der n-Alkan-Oxidation durch Feldspat- und Carbonatlösung neuen Porenraum schaffen und damit die Reservoirqualität entscheidend verbessern können (Kapitel 5).

Diese Arbeit ist mit dem Projekt „Erdöl-Hämatit-Interaktionen“ (PHI) Teil des Schwerpunktprogrammes SPP 1135 der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Ausgewählte Ergebnisse wurden bei verschiedenen Tagungen vorgestellt ([Meier et al., 2006](#), [2007a](#), [b](#), [2008a-e](#), [2009](#), [2010](#)).

### 1.2 Konzeption und Ablauf der Studie

Erdöl ist chemisch gesehen eine extrem komplexe Mischung aus überwiegend gesättigten, zyklischen und wenigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und einem geringen Anteil heterozyklischer Verbindungen mit NSO-Komponenten ([Levorsen, 2001](#)), wobei die jeweiligen Anteile in den weltweiten Lagerstätten stark schwanken können ([Grellert, 1982](#)). Nach dem bekannten, aber noch nicht bis ins Detail geklärten Reaktionsmechanismus der n-Alkan-Oxidation, dessen aktueller Kenntnisstand in *Abschn. 2.2.2* beschrieben wird, wird davon ausgegangen, dass vor allem die n-Alkane im Erdöl durch Bildung von Carbonsäuren und Lösung von Carbonaten und Feldspäten die Speichereigenschaften von klastischen Gesteinen (z.B. Rotsandsteine) verbessern können. In dieser Studie konzentrieren sich die Experimente daher ausschließlich auf die Verbindungsgruppe der n-Alkane. Zahlreiche petrologische Studien bestätigen, dass neben der Änderung der Poro-Perm-Eigenschaften der Rotsandsteine auch eine reduktive Bleichung auftritt ([Surdam et al., 1993](#); [Shebl & Surdam, 1995](#); [Foxford et al., 1996](#); [Beitler et al., 2003](#); [Parry et al., 2004](#); [Haszeldine et al., 2005](#)). Konzept dieser Arbeit ist, die Oxidation der n-Alkane und gleichzeitige Reduktion von Eisenoxiden unter erhöhten Temperatur- und Druckbedingungen im Laborexperiment zu simulieren sowie die petrographisch-mineralogisch-geochemischen Veränderungen der hämatitischen Sandsteine und organo- und hydrochemischen Veränderungen der Fluide im prä- und postexperimentellen Vergleich darzustellen.

Eine schematische Übersicht zum Ablauf dieser Studie ist in *Abb. 1.1* zusammengestellt.



**Abb. 1.1:** Schematische Übersicht zum Arbeitsablauf dieser Studie. Detaillierte Darstellungen der angewandten Methoden befinden sich in den Übersichten der Abb. 3.5 und 3.7.

Nach Auswahl der Ausgangsstoffe (Rotsandstein, Hämatit, Organika) und Literaturrecherche zu deren Eigenschaften und zu erwartenden Reaktionen, wurden diese mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Vor Versuchsbeginn wurden die Feststoffe für den jeweiligen Versuchsaufbau aufbereitet (*Abschn. 3.1.2*). Goethit wurde vor dem Einsatz im Experiment durch Temperung in Hämatit transformiert, da die Hämatit-Kutane im Rotsandstein vermutlich aus einer goethitischen Ausgangsphase entstanden sind (*Abschn. 2.1.1*). Um eine den Hämatit-Kutanen vergleichbare Eisenphase zu erhalten, wurden die Versenkung und Phasenumwandlung des an der Oberfläche entnommenen Goethits durch Temperung simuliert.

Erste Vorversuche in einer *triaxialen Durchflusszelle* wurden mit zylinderförmigen Proben (Plugs) aus Rotliegendesandstein durchgeführt. Als durchströmendes Fluid wurde deionisiertes Wasser gewählt, das im Kurzzeitexperiment ( $t = 10$  h), bei Hochdruck ( $p = 400$  bar) und stufenweiser Temperaturerhöhung ( $T = 25$ - $200^{\circ}\text{C}$ ) eingesetzt wurde (*Abschn. 3.2.1*). Bei Langzeitexperimenten ab wenigen Tagen versagte die Teflonabdichtung, so dass diese Versuche abgebrochen werden mussten. Die Probenahme der Experimente mit n-Alkan-Wasser-Gemisch war schwierig, weil entstehende Gase nicht aufgefangen werden konnten. Daher wurde ein anderer experimenteller Aufbau für Langzeitexperimente mit spezieller Beprobungstechnik der Gasphasen gewählt. Als inerter und temperaturbeständiger Reaktionsbehälter, der keine katalytischen Reaktionen hervorruft, eignet sich *Kieselglas*, einem Glas aus reinem Siliciumdioxid. Aus einem Kieselglasrohr wurden kleine Reaktionsgefäße (Ampullen) hergestellt (*Abschn. 3.2.3*), mit den Reaktanden bestückt, evakuiert und abgeschmolzen, so dass ein geschlossenes System entsteht. Die ersten Experimente wurden mit polierten Hämatiten als Katalysator durchgeführt, um ein möglichst einfaches chemisches System zu erhalten und um andere Reaktionen auszuschließen, die durch die verschiedenen Komponenten im Sandstein hervorgerufen werden könnten. Weiterhin um eine möglichst glatte Ausgangsoberfläche für die oberflächenanalytischen Methoden zu gewähren, so dass Änderungen der Rauheit leichter im prä- und postexperimentellen Vergleich quantifizierbar sind. Die Langzeitexperimente mit Hämatit- und Rotsandsteinproben wurden über einen Zeitraum von 3-25 Tagen, bei Niedrigdruck (max. 70 bar) und  $200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Ein dritter Versuchsaufbau, mit dem Hochdruckexperimente durchgeführt werden können, ist ein *extern beheizbarer Druckautoklav* (Cold Seal Pressure Vessel = CSPV), der in *Abschn. 3.2.2* beschrieben ist. Die Versuche wurden bei 400 bar und verschiedenen Reaktionszeiten (3-96 Tage) und Temperaturen ( $200$ - $350^{\circ}\text{C}$ ) mit gebrochenem Material (Rotsandsteinen, Hämatit) durchgeführt.

Nach der Durchführung der Experimente wurden die Reaktionsprodukte analysiert und die Veränderungen im Vergleich zum Ausgangsmaterial dokumentiert und interpretiert. Die Ergebnisse wurden mit Studien anderer Arbeitsgruppen verglichen und somit eine neue Ansicht zur Rolle der n-Alkane bei der Verbesserung der Speichereigenschaften (Porosität, Permeabilität) von Rotsandsteinen bei gleichzeitigem Auftreten reduktiver Bleichung und Veränderung der Oberflächenrauheiten der reagierenden Minerale entwickelt.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Stand der Forschung

#### 2.1.1 Frühdiagenetische Bildung von Eisenoxiden

Eisenoxide und -hydroxide entstehen im kontinentalen Bereich bei der Zersetzung instabiler eisenhaltiger Minerale, wie Pyroxen, Amphibol, Biotit und Olivin sowie Schwermineralen und Eisenerzen (Walker, 1967; Folk, 1976). Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) scheidet sich durch zyklisches Austrocknen und Wiederbefeuchtung im semiariden Milieu direkt an Kornoberflächen ab (Walker, 1967; Walker, 1976; Walker et al., 1978; van Houten, 1968; Folk, 1976; Turner, 1980, Mücke, 1994; Metcalfe et al., 1994). Häufig ist Hämatit mit Tonmineralen in Form von Hämatit-Tonmineralkrusten (Kutane) assoziiert. Bevorzugt entstehen Tonminerale, wie Smektit, Illit, Vermikulit und Wechsellagerungstonminerale (Velde, 1995; Deer et al., 1992; Eberl et al., 1986), wobei Smektit und Smektit-Illit-Wechsellagerungsminerale im Zuge fortschreitender Diagenese in Illit übergehen. Die Eisenoxid-Kutane verursachen die Rottfärbung von Sandsteinen (Torrent & Schwertmann, 1987), wobei ein Eisengehalt von weniger als 1% ausreichend ist (Hartmann, 1963). Die Bildung von Hämatit-Kutane ist durch das relativ frühe Auftreten in der Zementabfolge bei geringem Kompaktionsgrad der Sedimente ein früher, eodiagenetischer Prozess. Verschiedene Eisenhydroxide werden bei höheren Temperaturen durch Dehydratation in Hämatit umgewandelt (Cornell & Schwertmann, 2003; Walker, 1976; Larson & Walker, 1975; Turner, 1980; van Houten, 1973). Der Übergang von Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) zu Hämatit beginnt bereits bei 40°C ohne Anwesenheit von Wasser (Berner, 1969). Mit zunehmender Versenkungstiefe setzen bei 56-75°C erste Umwandlungsreaktionen ein, so dass bei 105°C die Umwandlung zu Hämatit nahezu vollständig ist (Weibel & Grobety, 1999). Unter Laborbedingungen erfolgt die Phasentransformation von Goethit zu Hämatit bei 250°C (Gualtieri & Venturelli, 1999; Cornell & Schwertmann, 2003). Im ariden bis semiariden oberflächennahen Grundwasserbereich wird Eisen vorwiegend als Goethit, amorphes Eisenhydroxid [ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ] oder Ferrihydrit ( $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) und untergeordnet als  $\text{Fe}^{2+}$  transportiert (Langmuir, 1971; Scheffer & Schachtschabel, 2002) bei Eh-Werten von 0,3 bis -0,1 V und pH-Werten zwischen 5 und 8 (Metcalfe et al., 1994; Turner, 1980). Der Transport von Fe-Ionen in Lösung über weite Distanzen ist nur im sauren Milieu möglich. Eine signifikante Mobilität von  $\text{Fe}^{3+}$  wird erst bei pH-Werten <4 erreicht.  $\text{Fe}^{3+}$  kann durch Reduktion in das mobilere  $\text{Fe}^{2+}$  umgewandelt und transportiert werden (Drever, 1997). Dies ist im Kontakt mit reduzierenden Fluiden, Kohlenwasserstoffen, organischen Säuren, Schwefelwasserstoff oder organischem Material möglich (Garden et al., 1997). Die initial rot gefärbten Sandsteine erfahren durch diesen Kontakt eine Bleichung (Chan et al., 2000; Walker, 1967).

#### 2.1.2 Bleichung von Rotsandsteinen

Bleichung von Rotsandsteinen durch Reduktion von Eisenoxidkrusten wurde in zahlreichen Studien beschrieben (Hartmann, 1963; Almon, 1981; Burley, 1984; Foxford et al., 1996; Weibel, 1998; Chan et al., 2000; Gaupp et al., 2004). Besonders häufig tritt die Bleichung in der Nähe von Störungen und hochpermeablen Gesteinen auf (Almon, 1981; Foxford et al., 1996). Es gibt Hinweise darauf, dass die Eisenreduktion nach der Bitumenimprägnierung

und zeitgleich mit tektonisch aktiven Phasen während der Bildung von Störungen stattfand (Gaupp et al., 1993; Foxford et al., 1996; Haszeldine et al., 2005). Störungen erleichtern den Zustrom von reduzierenden Fluiden zu Rotsandsteinen. Die Bildung von Hämatit und Manganoxiden in darüber liegenden Sedimenten in Störungsnähe deuten auf eine Reduktion und auf den Transport von signifikanten Eisenmengen hin (Chan et al., 2000). Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffe wirken als Reaktanden in diesem Prozess, der zur Bleichung führt. Obwohl Hämatit-Kutane auf Kornoberflächen typisch für Rotliegendesandsteine am Südrand des Zentraleuropäischen Beckens sind, treten sie in zahlreichen Erdölspeicherhorizonten nicht auf, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bitumen. Gewöhnlich tritt Bleichung in Zonen mit intensiver Bitumenimprägnierung auf. Dennoch finden sich immer Spuren von Hämatit in den grauen oder weißen Sandsteinabfolgen, z.B. zwischen Quarzkörnern und frühen Quarzzementen, welche die Hämatit-Kutane von den Porenfluiden abschirmen und weitere Mineralreaktionen verhindern. Diese Beobachtungen bestätigen, dass initial rote Sandsteine durch den Kontakt mit reduzierenden Fluiden und die Reduktion von Hämatit gebleicht werden. Petrographische Studien an Rotliegendesandsteinen im Norddeutschen Becken liefern Hinweise darauf, dass sich die Bleichung relativ früh, noch vor der Bildung von Maschenilliten vollzog. Dennoch muss Eisen während der Mesodiagenese in mobiler Phase vorgelegen haben, z.B. als  $\text{Fe}^{2+}$  in eisenreichen Schichtsilicaten und Eisencarbonaten. Relativ späte eisenreiche Zemente wurden sowohl in gebleichten als auch in roten Sandsteinen nachgewiesen (Schöner & Gaupp, 2005).

### 2.1.3 Reaktionen von Eisenspezies und organischen Reifungsprodukten

Eisenhaltige Minerale in Reservoirsandsteinen sind ein Schlüssel zum Verständnis von Redoxreaktionen während der Entwicklung von Sedimentbecken. Basierend auf theoretischen Überlegungen und Laborexperimenten wurden bisher verschiedene Wechselwirkungen von Eisenphasen und organischen Reifungsprodukten postuliert. Nach thermodynamischen Modellierungen werden in sehr tief versenkten Sandsteinsequenzen Reaktionen von Hämatit zu Magnetit in der Gegenwart von Methan vermutet (Barker & Takach, 1992). Thermodynamische Berechnungen sind meist nur gültig für Modellierungen mit angenommenen Tiefen größer als 7000-8000 m und Gleichgewichtsbedingungen, die vermutlich nicht in großen Tiefen erreicht werden, da die meisten Reaktionen kinetisch kontrolliert sind (Barker & Takach, 1992).

Hämatit wandelt sich unter hydrothermalen Bedingungen in alkalischen Lösungen und Anwesenheit eines Anti-Oxidanten in Magnetit um (Cornell & Schwertmann, 2003). Experimente zeigen, dass sich die Bildung von Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) aus Hämatit erst bei höheren Temperaturen ( $>400^\circ\text{C}$ ) weit über denen des diagenetischen Regimes vollzieht (De Boer & Dekkers, 2001). Petrographische Studien und Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität können bisher nicht die Anwesenheit von Magnetit in gebleichten oder teilweise gebleichten Rotliegendesandsteinen im Zentraleuropäischen Becken (CEB) belegen. Durchströmen kohlenwasserstoffreiche Fluide den Porenraum von Reservoirsandsteinen bei Temperaturen von  $100\text{-}140^\circ\text{C}$  und gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfaten, führt das gemäß dem Mechanismus der thermochemischen Sulfatreduktion (TSR) immer zur Pyritbildung (Machel, 2001), die jedoch bisher kaum in den permischen Rotsandsteinen des CEB beobachtet wurde. Obwohl Eisenoxidkutane keine volumetrische Bedeutung haben, beeinflussen sie stark die Fluidchemie. Redoxpotenziale werden stark von den Wechsel-



wirkungen zwischen Gesteinen und Fluiden mit di- und trivalentem Eisen beeinflusst (Giggenbach, 1997; Eggleston et al., 2003). Studien zur Zusammensetzung natürlicher Gasvorkommen deuten darauf hin, dass Kohlenwasserstoffe mit redoxaktiven Komponenten in Reservoirsandsteinen interagieren (Barker & Takach, 1992; Giggenbach, 1997). Nach Seewald (2003) sind Wasser und Minerale die Quelle für Wasserstoff und Sauerstoff während der Organik-Anorganik-Wechselwirkungen im Porenraum von klastischen Speichergesteinen. Reduzierende organische Fluide können vor, während und nach der Hauptphase der Erdölbildung entstehen. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen tritt generell während der Erdölreife in Sedimentbecken auf (Seewald, 2001). In Rotsandsteinen stellen Eisenoxidkutane im Kontakt mit Porenfluiden oxidierende Agenten zur Verfügung. Die Oberflächenstruktur von Hämatit scheint wichtig zu sein bei der Interaktion von organischen Fluiden und Mineralen (Eggleston et al., 2003; Hochella et al., 1989). Bei niedrigen Temperaturen bildet Eisen mit natürlichen organischen Substanzen Komplexe (Kallay & Metjevic, 1985; Taillefert et al., 2000).

#### 2.1.4 Entstehung von sekundärer Porosität durch organische Spezies

Sekundäre Porosität ist die Erweiterung des Porenraumes in Sedimenten nach ihrer Ablagerung. Sie entsteht bei der Interaktion von Kohlenwasserstoffen und Sandsteinen durch Lösung von detritischen Komponenten und Zementen (z.B. Feldspat oder Carbonat). Dieses Thema ist seit Ende der 70iger Jahre Gegenstand intensiver Forschung, weil es einen Prozess beschreibt, der die Speichereigenschaften von klastischen Gesteinen verbessern kann. Dieser Prozess ist von großer ökonomischer Bedeutung für die Erdöl- und Erdgasindustrie, so dass bis heute kontinuierlich daran geforscht wird (z.B. Schmidt et al., 1977; Curtis, 1983; Bjørlykke, 1984; Kharaka et al., 1986; Surdam et al., 1989; Hansley & Nuccio, 1992; Surdam, 1997; Ehrenberg & Jakobsen, 2001). Die Löslichkeit der meisten Minerale hängt stark vom pH-Wert des durchströmenden Porenfluids ab. Entscheidend ist die Anwesenheit von schwach saurem Kohlendioxid und Carbonsäuren, die bei der thermischen Reifung von Kerogenen im Temperaturintervall von 80-120°C entstehen. Sie werden in vielen Studien als die verursachenden Spezies sekundärer Porosität beschrieben (Surdam & Crossey, 1985; Franks & Forester, 1984; Schmidt & McDonald, 1979; Surdam et al., 1989).

Viele Diskussionen führten zu der Frage, wie groß die benötigten Mengen Kohlendioxid und Carbonsäuren sein müssten, um die in Reservoirn beobachtete sekundäre Porosität zu schaffen, im Vergleich zu den Mengen, die ein Kerogen erzeugen kann. Massenbilanzierungen, die davon ausgehen, dass der für die Bildung von Kohlendioxid und Carbonsäuren notwendige Sauerstoff allein vom Kerogen stammt, zeigen unzureichende Mengen dieser chemischen Spezies, die die beobachteten sekundären Porositäten verursacht haben können (Lundegard et al., 1984; Lundegrad & Land, 1986; Pittman & Hathon, 1994; Surdam, 1997). Sauerstoff ist in großen Mengen im terrestrischen, gasgenerierenden Typ III-Kerogen und in Kohlen enthalten, aber nur gering im ölgenerierenden Typ II- und I-Kerogen (Béhar & Vandenbrouke, 1986). Darüber hinaus besteht die Wahrscheinlichkeit der frühen Deaktivierung von Carbonsäuren im Kerogen, so dass kein Reaktionspotenzial für Reservoirsandsteine besteht (Giles & Marshall, 1986; Giles et al., 1994 und Berger et al., 1997). Die Bindungsstellen der organischen Säuren zur Komplexbildung könnten durch andere, häufigere Ionen besetzt sein (Harrison & Thyne, 1994). Dieser Prozess wurde z.B. für Aluminium

diskutiert, das nahezu unlöslich in Wasser, aber wesentlich besser in wässrigen aluminiumorganischen Komplexen ist (Fein, 1991a, b). Carbonsäuren können somit die Löslichkeit von Alumosilicaten erhöhen (Crossey et al., 1986). Frühe, thermisch generierte, organische Säuren sind anfällig für Neutralisierung entlang der Migrationspfade.

Ein weiterer Reaktionsmechanismus wird diskutiert, der die beobachteten Volumina entstandener sekundärer Porositäten rechtfertigt. Die Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit eisenhaltigen Mineralen zeigt einen anderen Mechanismus, der den Gehalt an Kohlendioxid und Carbonsäuren weit über den der Bildung durch Kerogene allein entstehen lassen kann. Die chemische Interaktion von Erdöl mit Wasser und Eisenmineralen kann Kohlendioxid und Carbonsäuren in Speichergesteinen erzeugen. Erdöl kann korrosive Bedingungen schaffen, was während großräumiger Anorganik-Organik-Interaktionen zur Erhöhung der Porosität führt. Die Bleichung von roten (hämatitischen) Speichersandsteinen deutet darauf hin, dass die Prozesse auch im natürlichen Umfeld ablaufen (Surdam et al., 1993). Die Rolle von Redoxreaktionen als Mechanismus zur signifikanten Porositätszunahme ist Gegenstand kontroverser Diskussion (z.B. Surdam et al., 1993, Xia et al., 1999 und Surdam et al., 1999). Allerdings werden Carbonsäuren häufig in Ölfeldwässern gefunden, was ein Hinweis darauf ist, dass sie unabhängig vom Sauerstoffgehalt des Kerogens entstehen (Eglinton et al., 1987; Surdam, 1997 und Seewald, 2001).

In Laborexperimenten zur künstlichen Reifung von Kerogenen in Anwesenheit von Limonit wurden signifikante Mengen wasserlöslicher organischer Säuren erzeugt (Eglinton et al., 1987). Seewald (2001, 2003) und McCollom & Seewald (2003) wiesen die Bildung von Carbonsäuren durch Oxidation von n-Alkanen in wässriger Lösung nach. Sie weisen darauf hin, dass die Oxidation von Kohlenwasserstoffen generell während der Reifung von Kerogenen in verschiedenen Milieus auftritt. Sie gehen davon aus, dass eisenhaltige Alumosilicate, Oxide und Hydroxide, Pyrit und Sulfatminerale sowie Wasser als oxidierende Spezies reagieren können. In Bezug auf die Zeit und der Menge generierter Carbonsäuren scheinen diese nicht durch die Zusammensetzung des Kerogens begrenzt zu sein, was bei bisherigen Modellen angenommen wurde. Das setzt voraus, dass die Oxidation von Ölkomponenten und die Bildung von Carbonsäuren nicht nur auf Kerogene begrenzt sind, sondern auch entlang der Migrationspfade und in Reservoiren stattfinden.

Zusammenfassend sind die Wechselwirkungen von CO<sub>2</sub>, Methan und Kohlenwasserstoffen mit Mineralphasen in klastischen Speichergesteinen bisher fragmentär und kaum verstanden.

## 2.2 Reaktionsmechanismen

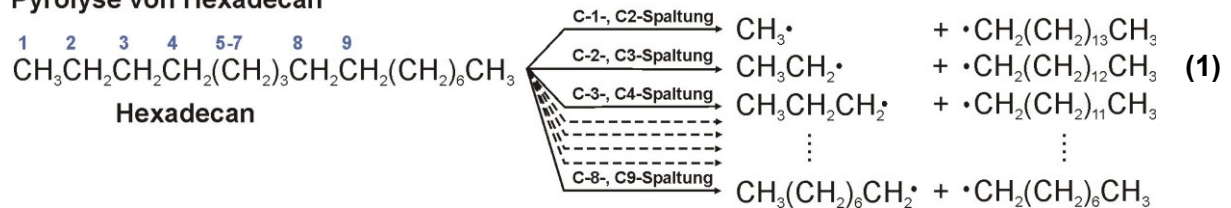
Der detaillierte Ablauf von Reaktionen wird als Reaktionsmechanismus bezeichnet. Im Folgenden werden die Grundlagen und experimentellen Ansätze von zwei Hauptmechanismen beschrieben, in denen thermisch und katalytisch langkettige in kurzkettige Alkane überführt werden.

### 2.2.1 Pyrolyse

#### Grundlagen

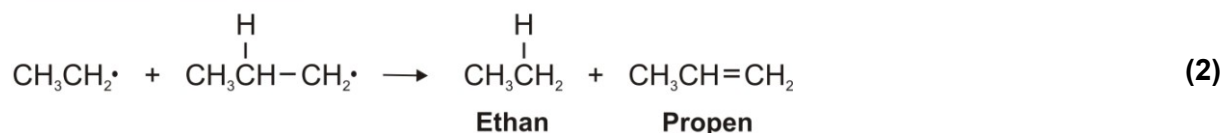
Erhitzt man Alkane auf hohe Temperaturen, werden C-C- und C-H-Verbindungen aufgebrochen. Diesen thermochemischen Prozess bezeichnet man als *Pyrolyse*, die zur Homolyse chemischer Verbindungen führt. Dabei wird die kovalente Bindung zweier Atome gespalten. Ein Bindungselektron verbleibt nach der Spaltung beim vorherigen Bindungspartner, so dass Radikale entstehen (Vollhardt & Schore, 2000). Pionierarbeit auf dem Gebiet des Radikal-ketten-Mechanismus leisteten Rice (1931) und Rice & Hertzfeld (1934), die in einem einfachen zweistufigen Modell die Initiierungsreaktion durch homolytische Spaltung der C-C-Bindung und die Kettenfortpflanzungsreaktion beschreiben. Bei der Pyrolyse von z.B. Hexadecan, einem langkettigen n-Alkan mit 16 C-Atomen, entstehen bei acht möglichen C-C-Spaltungspositionen 16 Radikale verschiedener Kettenlängen (Gl. 1).

#### Pyrolyse von Hexadecan



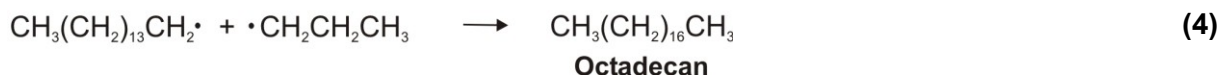
Ein Radikal kann ebenso von einem dem radikalischen Zentrum benachbarten Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom abspalten (Wasserstoff-Abstraktion). Der Bruch der C-H-Bindung führt zur Bildung von Alkenen (Gl. 2). Aufgrund der höheren Bindungsenergie der C-H-Bindungen, treten Bindungsbrüche nicht bzw. nur bei sehr hohen Temperaturen auf. Nach Safarik & Strausz (1996) ist für den Bruch der C-H-Bindung ein höherer Energiebetrag von  $E = 385\text{--}410 \text{ kJ/mol}$  notwendig als für den Bruch der C-C-Bindungen mit nur  $335\text{--}356 \text{ kJ/mol}$ .

#### Wasserstoff-Abstraktion



In Abwesenheit von Sauerstoff können sich die entstandenen Radikale durch Rekombination miteinander zu neuen niederen ( $<C16$ ; Gl. 3) oder höheren Alkanen ( $>C16$ ; Gl. 4) verbinden.

### Rekombination von Radikalen



### Reaktionsbedingungen

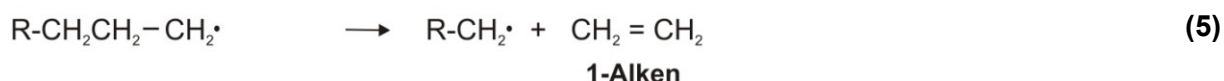
Die Aufspaltung eines Alkans in kleinere Bruchstücke wird als *Cracken* bezeichnet. Bei der Raffination von Erdöl werden die höher siedenden Öle z.B. pyrolytisch gecrackt, um mehr von der begehrten Benzinfraktion zu erhalten. In den 20iger Jahren wurde dieser Prozess bei sehr hohen Temperaturen (800-1000°C) und Drücken durchgeführt. Moderne katalytische Crackverfahren unter Verwendung von mineralischen Oberflächen (Zeolithe) oder Metallen laufen bei niedrigeren Temperaturen (350-550°C) und Drücken ab. Die Reaktion wird durch die Beteiligung eines Katalysators über einen anderen Weg geführt, in dem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als der ursprüngliche Prozess.

### Stand der Forschung der Hexadecan-Pyrolyse

Studien zur thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen gehen auf die späten 1920er Jahre zurück und führten zur Entdeckung von reaktiven Zwischenprodukten, freien Kohlenstoffradikalen und Kettenreaktionen in der organischen Chemie. Im Folgenden werden theoretische Ansätze und Experimente zum thermischen Abbau von Kohlenwasserstoffen ohne Beteiligung von Katalysatoren dargestellt.

Erste theoretische Ansätze zur Vorhersage der Produktverteilung nach der Pyrolyse von kurz- und langkettigen Kohlenwasserstoffen wurden von [Kossiakoff & Rice \(1943\)](#) unter der *Rice-Kossiakoff-Radikalketten-Theorie* veröffentlicht. Diese beschreibt und prognostiziert die Entstehung von primären Produkten in der Anfangsphase der Thermolyse bei geringen Drücken. Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass die Wahrscheinlichkeiten der C-C-Bindungsspaltung gleich wären. Kossiakoff & Rice nahmen an, dass aufgrund des langsameren Prozesses der Wasserstoff-Abspaltung alle großen Radikale durch Spaltung der C-C-Bindungen in  $\beta$ -Position schnell zersetzt werden. Das führt zur Bildung eines 1-Alkens und eines neuen kleineren Radikals (Gl. 5), das wiederum zersetzt wird bis keine C-C-Bindungen mehr in  $\beta$ -Position zur Radikalseite vorhanden sind.

### Radikal-Abbau (Spaltung der C-C-Bindung in $\beta$ -Position)

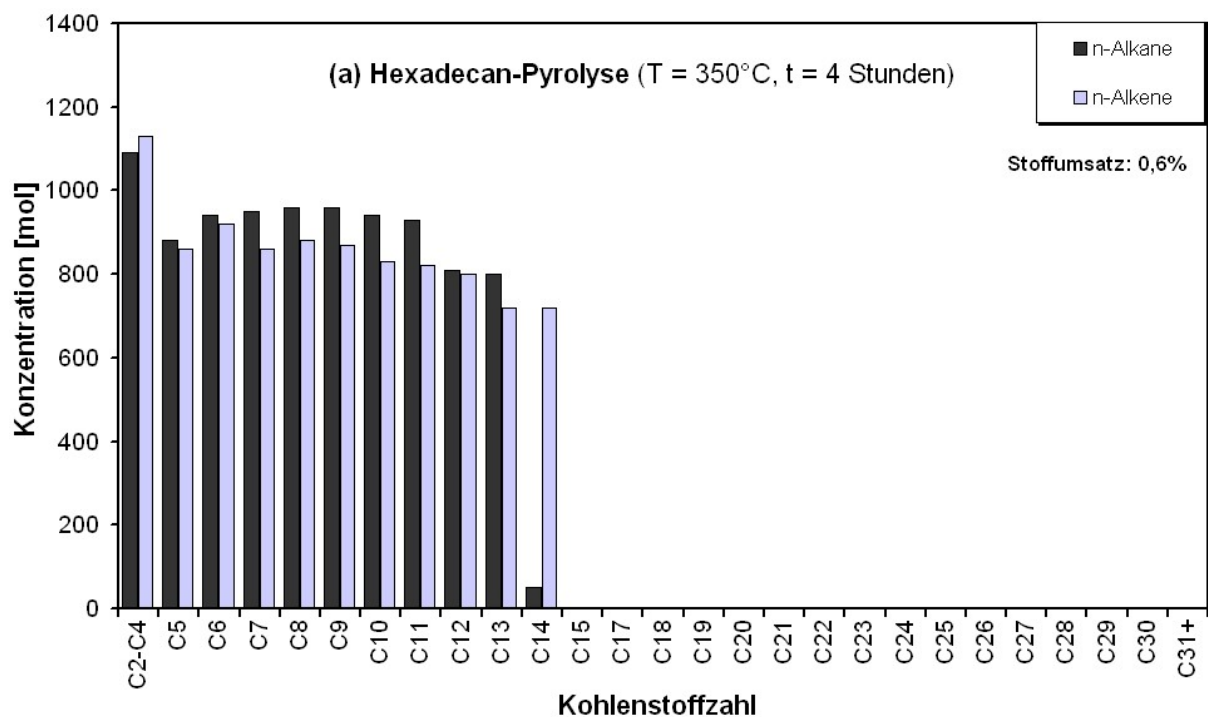


Die kleinen Radikale (z.B. Methyl, Ethyl) stabilisieren sich selbst durch Abstraktion eines Wasserstoffs vom Substrat. Durch diesen Mechanismus treten keine Alkane schwerer als Ethan im Produkt auf.

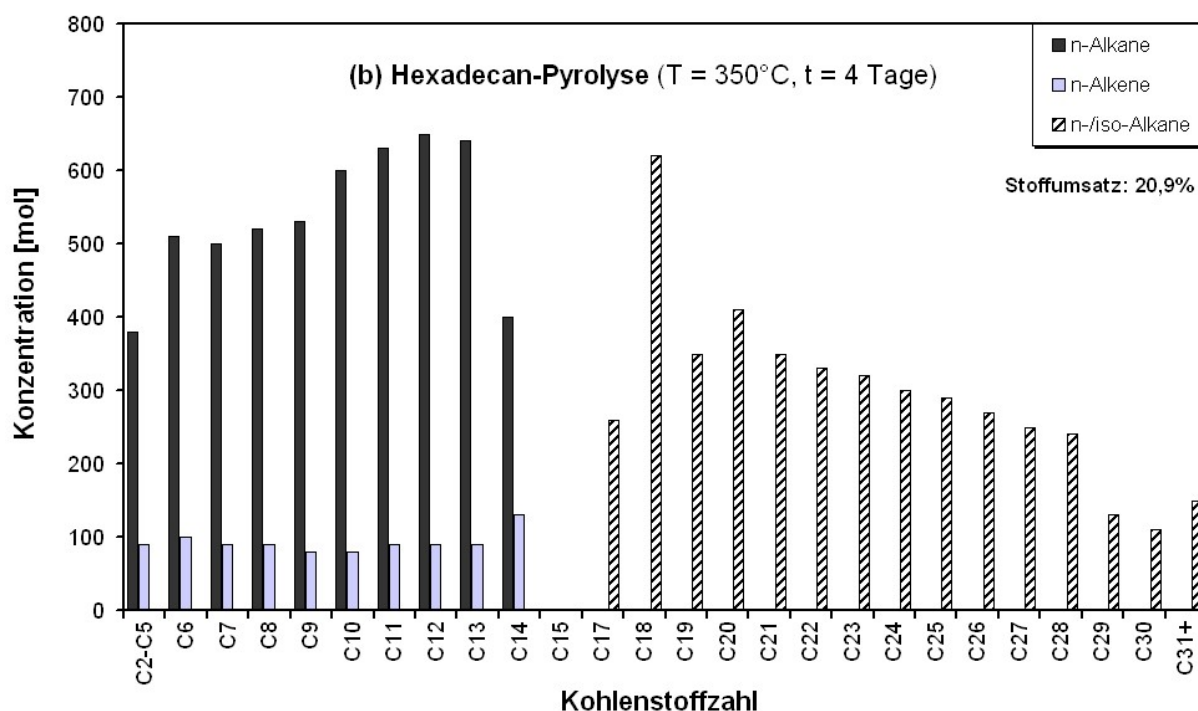
Für höhere Drücke wurde der *Einstufen-Radikal-Zersetzungsprozess* von [Fabuss et al. \(1964\)](#) eingeführt. Dieser besagt, dass große freie Radikale zunehmend durch Wasserstoff-Abstraktion vom Substrat stabilisiert werden bevor sie durch C-C-Bindungsspaltung abgebaut werden. Bei sehr hohen Drücken tritt nur noch eine C-C-Spaltung im freien Radikal auf. Das kleinere sekundäre Radikal wird durch Wasserstoff-Abstraktion in ein Alkan umgewandelt bevor es sich erneut in ein 1-Alken und ein kleineres Radikal spalten kann. Kennzeichnend für diesen Mechanismus ist die zunehmende Bildung höherer Alkane als Hauptreaktionsprodukte.

Experimentelle Untersuchungen zur Hexadecan-Pyrolyse wurden unter verschiedenen Temperatur- ( $T = 300\text{-}850^\circ\text{C}$ ) und Druckbedingungen ( $p = 1\text{-}600$  bar) in unterschiedlichen Reaktoren durchgeführt. Überwiegend wurden Durchflussreaktoren aus rostfreiem Stahl eingesetzt, die meist eine Innenbeschichtung aus Glas besaßen, um katalytische Wechselwirkungen mit den Reaktorwänden auszuschließen ([Voge & Good, 1949](#); [Fabuss et al., 1962](#); [Groenendyk et al., 1970](#); [Mushrush & Hazlett, 1984](#); [Blouri et al., 1985](#); [Ford, 1986](#); [Zhou et al., 1987](#); [Depeyre et al., 1985](#); [Fairburn et al., 1990](#); [Korasheh & Gray, 1993](#)), aber auch Glasampullen ([Doue & Guiochon, 1968](#)) und Goldsackreaktoren ([Jackson et al., 1995](#)). Eine Übersicht zu einigen experimentellen Ansätzen befindet sich in *Tab. A1 (Anhang)*.

Ein repräsentatives Beispiel für die Hexadecan-Pyrolyse im Niedertemperatur- und Hochdruckbereich ist ein Experiment von [Ford \(1986\)](#). Bei kurzer Reaktionszeit von vier Tagen entstehen niedere n-Alkane (C1-C14) und 1-Alkene (C2-C14), wobei die Alkan-Alken-Verhältnisse nahezu gleich sind (*Abb. 2.1a*). Nach längeren Reaktionszeiten von vier Tagen nehmen die Alken-Konzentrationen deutlich ab. Die Alken-Alkan-Verhältnisse sinken auf etwa 1 : 5. Höhere geradkettige sowie verzweigte Alkane (C17-C31+) entstehen durch die Reaktion von C16-Radikalen mit 1-Alkenen (*Abb. 2.1b*).



**Abb. 2.1a:** Produktverteilung der entstandenen Kohlenwasserstoffe einer n-Hexadecan-Pyrolyse bei  $T = 350^\circ\text{C}$  und vier Stunden Reaktionszeit mit geringem Stoffumsatz: Alkene und geradkettige Alkane von C2 bis C14 (Daten aus [Ford, 1986](#)).



**Abb. 2.1b:** Produktverteilung der entstandenen Kohlenwasserstoffe einer n-Hexadecan-Pyrolyse bei  $T = 350^\circ\text{C}$  und vier Tagen Reaktionszeit mit hohem Stoffumsatz: Alkene und geradkettige Alkane von C2 bis C14 sowie geradkettige und verzweigte Alkane von C17 bis C31+ (Daten aus Ford, 1986).

## 2.2.2 Aquatische n-Alkan-Oxidation & Eisen-Reduktion

Zahlreiche Laborexperimente haben gezeigt, dass in Wasser gelöste Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperatur- und Druckbedingungen hochreaktiv sind (Siskin & Katritzky, 1991; Shebl & Surdam, 1996; Seewald, 1994; McCollom et al., 2001; Seewald, 2001a). In Experimenten mit eisenhaltigen Mineralphasen, die die Wasserstoffaktivität puffern, erreichen n-Alkane sowie die entsprechenden Zwischenprodukte (Alkene, Ketone und Alkohole) den schnellen Status eines reversiblen, metastabilen thermodynamischen Gleichgewichtes nach folgenden Reaktionen:

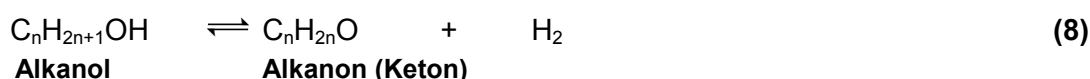
### Stufe 1: Dehydrierung ( $\beta$ -Eliminierung), geschwindigkeitsbestimmend



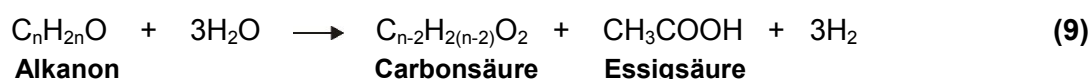
### Stufe 2: Hydratisierung ( $A_E$ -Reaktion)

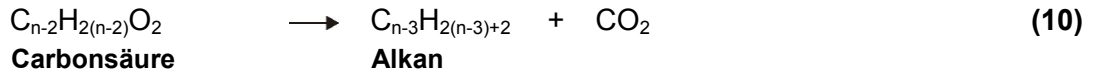
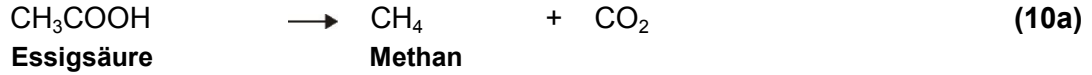


### Stufe 3: Oxidation

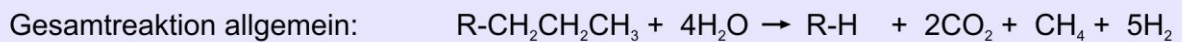
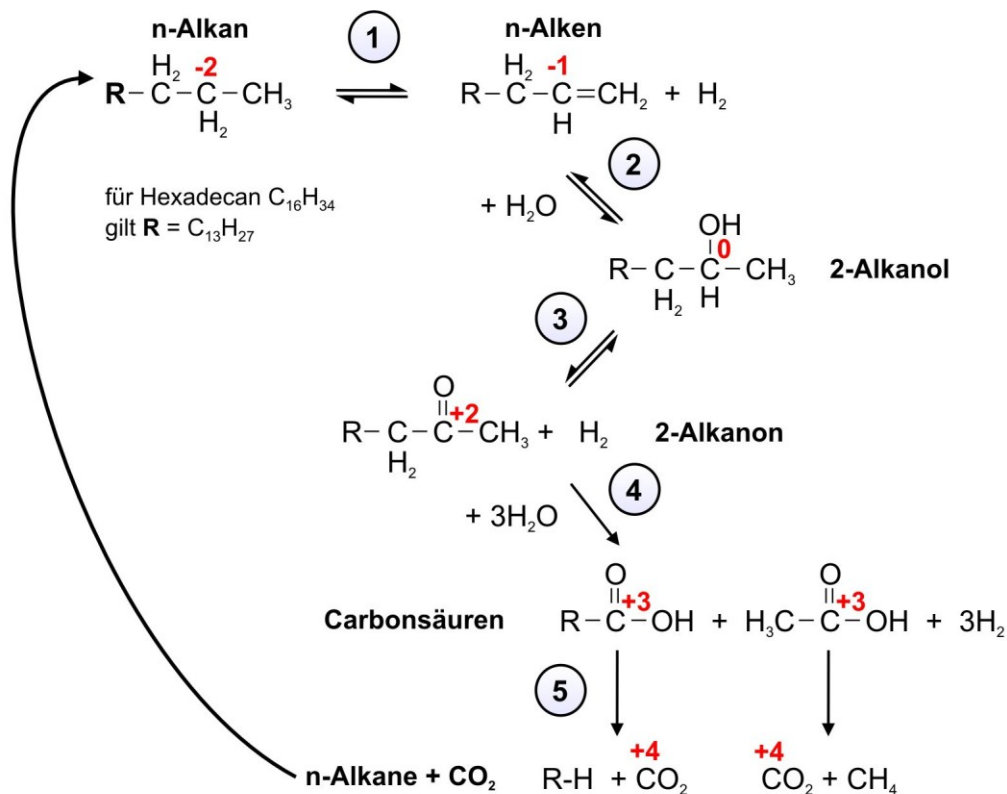


### Stufe 4: Oxidation



**Stufe 5: Decarboxylierung allgemein****Beispiel:**

Der Begriff metastabiles thermodynamisches Gleichgewicht beschreibt einen chemischen Zustand, in dem kinetische Barrieren das System hindern ein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht zu erreichen, während zur gleichen Zeit individuelle metastabile Spezies ein partielles Gleichgewicht erreichen. Ein thermodynamisches Gleichgewicht bezüglich der Reaktionsstufen (1) bis (3) muss nicht bedeuten, dass große Mengen Alkene, Ketone und Alkohole in natürlichen Systemen existieren. Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen deuten darauf hin, dass unter stark reduzierenden Bedingungen in Erdölreservoirien Gleichgewichtskonzentrationen von Alkanen wesentlich höher sind als die der koexistierenden Alkene, Ketone und Alkohole (Seewald, 2001a).



**Abb. 2.2:** Allgemeines Reaktionsschema für den oxidativen n-Alkan-Abbau unter hydrothermalen Bedingungen (verändert nach Seewald, 2001a, 2003). Die im 5. Schritt entstandenen n-Alkane können erneut in die Reaktionssequenz eintreten, so dass beim mehrfachen Wiedereintritt langkettige n-Alkane stufenweise über mittel- und kurzkettige n-Alkane bis zum Kohlendioxid abgebaut werden. Die Oxidationszahlen (rot) einzelner C-Atome verdeutlichen den stufenweisen Abbau der Alkane und sind in Tab. A2 (Anhang) beschrieben.

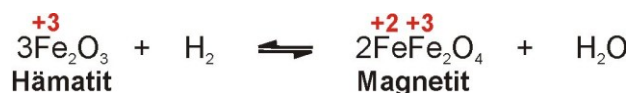
Die Menge der aquatischen Alkene, Ketone und Alkohole wird durch die Wasserstoffaktivität gesteuert, die durch die eisenhaltigen Mineralphasen gepuffert wird. Der Austausch von Wasserstoff und Sauerstoff zwischen den aquatischen Alkanen, Alkenen, Ketonen, Alkoholen, dem Wasser und den Mineralphasen ist ein sehr schneller Prozess mit minimalen, kinetischen Barrieren (Seewald, 2003).

Der Reaktionsmechanismus (Abb. 2.2) beschreibt die Bildung von Alterationsprodukten, die Kohlenstoff in verschiedenen Oxidationszuständen enthalten, die stärker oxidiert sind als die ursprüngliche Kohlenwasserstoffverbindung.

Mineralische Oxidationsmittel wie Hämatit nehmen den Wasserstoff, der während dieser Reaktionen gebildet wird, auf und unterstützen den kontinuierlichen Verlauf der Gesamtreaktion. Die in Stufe 5 gebildeten, gesättigten Kohlenwasserstoffe können wieder am Beginn der Sequenz eintreten und erneut eine stufenweise Oxidation durchlaufen. So werden langkettige n-Alkane in kurzkettige Kohlenwasserstoffe überführt. Die Gesamtreaktion setzt voraus, dass die Decarboxylierung in der 5. Stufe für den Abbau der Carbonsäuren verantwortlich ist.

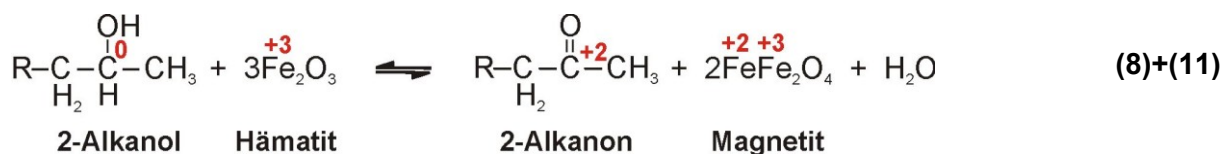
### Eisen-Reduktion

Nach Seewald (2001a) kann der Redoxstatus des chemischen Systems durch verschiedene mineralische Eisenoxid- und Eisensulfidgemische gepuffert werden. Art der Puffer sind in Abschn. 2.1 beschrieben. Für diese Arbeit ist der eisenoxidische Mineralpuffer von Bedeutung. Die Reduktion von Hämatit zu Magnetit kann in folgender Reaktionsgleichung dargestellt werden:



### Redoxreaktion

Addiert man die Oxidationsgleichung aus der 3. Stufe der n-Alkan-Oxidation und die Gleichung der Reduktion des Hämatits, erhält man folgende Summengleichung:





## 2.3 Experimentelle Studien von Shebl & Surdam

### 2.3.1 Ausgangsstoffe und Versuchsparameter

Experimentelle Studien zu Redoxreaktionen in klastischen Speichergesteinen wurden von Shebl & Surdam (1996) durchgeführt. Sie setzten einen natürlichen hämatitischen Sandstein (Tensleep Sandstone) und ein natürliches Erdöl (Tensleep Oil) aus dem Oregon Basin Oil Field im Big Horn Basin (Wyoming, USA) ein. Die verwendeten Sandsteinproben sind reine Quarzarenite mit 87-95% Quarz, 2-5% Feldspat (Orthoklas, Mikroklin, Albit), <1% Vulkanoklasten, 1-2% Hämatit-Kutanen und 5-25% Carbonatmatrix. In einigen Proben war Anhydrit-Zement enthalten. Aus dem Sandstein wurden Plugs mit ADM = 25 mm und V = 10-20 cm<sup>3</sup> gebohrt. Die Sandsteinplugs wurden in einer Stahlzelle (V = 1000 mL) mit 200 mL deionisiertem Wasser und 100 mL Tensleep-Öl unter isothermen Bedingungen von T = 200-360°C für drei bis 14 Tage getempert. Ein Experiment wurde bei 150°C über einen Zeitraum von drei Monaten durchgeführt. Drei Gemenge wurden für die wässrige Pyrolyse ausgewählt: Gestein-Öl-Wasser (1) sowie zwei Kontrollversuche Gestein-Wasser (2) und Öl-Wasser (3).

### 2.3.2 Ergebnisse

In allen Experimenten ist Kohlendioxid entstanden, wobei der Gehalt beim Experiment 1 (Gestein-Öl-Wasser) zwei- bis 20-fach höher war als beim Kontrollversuch 2 (Öl-Wasser) (Tab. 2.1). Bis zu Temperaturen von 300°C entstanden im Kontrollversuch 2 nur geringe Mengen CO<sub>2</sub>. Nach Anheben der Temperatur >300°C entstand die doppelte Menge CO<sub>2</sub> im Vergleich zum Experiment 1. Eine Erklärung für die vermehrte CO<sub>2</sub>-Produktion bei niedrigen Temperaturen mit Beteiligung des Sandsteines findet sich in der thermischen Zersetzung der carbonatischen Mineralphasen, während die CO<sub>2</sub>-Bildung ohne Beteiligung des Sandsteines und erhöhten Temperaturen von 300-360°C auf thermochemisches Cracken der flüssigen Kohlenwasserstoffe zurückzuführen ist.

Tab. 2.1: Parameter und chemische Analysen der Pyrolyse-Experimente von Shebl & Surdam (1996)

Gemenge		(1) Gestein-Öl-Wasser	(2) Gestein-Wasser (Kontrollversuch)	(3) Öl-Wasser (Kontrollversuch)
Parameter	T [°C]	200		
	pH	7,2	4,6	7,8
	Eh [mV]	105	185	369
Kat- und Anionen [mg/L]	Ca	47,9	2,5	44,9
	Mg	2	0,3	0,3
	Fe	0,4	6,9	0,3
	S	14	8,6	8
	SO <sub>4</sub>	15	23	18
organische Säureanionen [mg/L]	HCOO <sup>-</sup>	0	3	<NWG
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,9	11	<NWG
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	2,3	3,7	<NWG
	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	0	1,7	<NWG
n-Alkane [mg/L]	CH <sub>4</sub>	168	179	211
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	574	586	71
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4160	4550	56
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7530	8330	35
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4610	4110	25
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1180	1200	27
Kohlendioxid [Vol-%]	CO <sub>2</sub>	6,6	0,1	0,3

In allen Experimenten mit Öl wurden *organische Säuren* bzw. *Säureanionen* produziert (Tab. 2.1), wobei der Gehalt bei  $T < 300^\circ\text{C}$  sehr gering war. Erst bei  $T > 300^\circ\text{C}$  sind signifikante Mengen von Acetat ( $\text{CH}_3\text{-COO}^-$ ), Propionat ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-COO}^-$ ), Formiat ( $\text{H-COO}^-$ ) und Butyrat ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{COO}^-$ ) in dem Gestein-Öl-Wasser-Gemenge entstanden. [Eglinton et al. \(1987\)](#) machten ähnliche Beobachtungen. Der Kontrollversuch mit dem Gestein-Wasser-Gemenge zeigte allerdings auch geringe Mengen organischer Säuren, die vermutlich durch einen geringen Anteil organischen Kohlenstoffs in den Sandsteinproben verursacht wird. Ein initialer Kohlenstoffgehalt von 0,07% wird dabei als ausreichend angesehen.

Während der Pyrolyse-Experimente mit dem Gesteins-Öl-Wasser-Gemenge verringerte sich der *pH-Wert* mit steigender Temperatur von 7,2 bei  $200^\circ\text{C}$  auf 6,8 bei  $360^\circ\text{C}$ . Beim Kontrollversuch ohne Öl verringerte sich der pH-Wert deutlicher von 8,0 bei  $250^\circ\text{C}$  auf 6,7 bei  $360^\circ\text{C}$ . Die Redoxpotenziale (Eh-Werte) verringerten sich von 105 mV bei  $200^\circ\text{C}$  auf -163 mV bei  $360^\circ\text{C}$ . Die gemessenen pH- und Eh-Werte bestätigen, dass die wässrigen Phasen aller Experimente mit zunehmender Temperatur stark reduzierend wirken.

Der *Calciumgehalt* erhöhte sich mit steigender Temperatur von 48 mg/L bei  $200^\circ\text{C}$  auf 216 mg/L bei  $360^\circ\text{C}$  im Gestein-Öl-Wasser-Experiment. Trotz der nachweislichen Lösung der Carbonate zeigten die Sandsteinproben keine signifikanten textuellen Änderungen der detritischen oder authigenen *Mineralphasen*. Die *Porositäten* erhöhen sich von initial 6-15% auf 7-18% um ca. 13-20% im Gestein-Öl-Wasser-Experiment. *Permeabilitätsmessungen* wurden nicht vorgenommen.

## 3 Experimenteller Teil

Im ersten Teil des Kapitels werden die natürlichen Ausgangsmaterialien (Sandstein, Hämatit) und deren Aufbereitung für die verschiedenen Experimente beschrieben sowie die eingesetzten organischen und anorganischen Fluide charakterisiert. Die experimentelle Durchführung wird im zweiten Abschnitt beschrieben. Im dritten und vierten Abschnitt werden die analytischen Methoden vorgestellt, die der Charakterisierung der Feststoffe (Sandstein, Eisenerz) sowie der flüssigen und gasförmigen Substanzen (n-Alkane, Wasser, Kohlendioxid) dienen.

### 3.1 Proben- und Ausgangsmaterial

#### 3.1.1 Probenherkunft

Für die Durchführung der aquathermolytischen Experimente von n-Alkanen mit hämatitischen Feststoffen wurden ein Rotsandstein und ein natürliches Eisenerz aus Oberflächenaufschlüssen verwendet.

##### ***Rotsandstein***

Der Sandstein (Ro) aus dem Rotliegenden wurde in Form eines ca. 30 x 30 x 20 cm<sup>3</sup> großen Blockes (*Tafel 1*) im Tagebau Schwentesius entnommen. Dieser befindet sich nahe der Ortschaft Bebertal ca. 100 km südöstlich von Hannover im Flechtinger Höhenzug im Norddeutschen Becken (NDB). Der hämatitische Sandstein ist stratigraphisch dem Unterrotliegenden (Havel-Subgruppe, Parchim-Formation) zuzuordnen. Der stark verfestigte Sandstein wird lokal als Baumaterial eingesetzt und trägt die Bezeichnung „Flechtinger Bausandstein“.

##### ***Eisenerz***

Das Eisenerz (Goe, Hm) stammt von der Lokalität Hohe Klinge bei Trusetal im Ruhlaer Kristallin. In der Nähe befindet sich die Stahlbergstörung, die Teil der Südweststrandstörung des Thüringer Waldes ist. Die SW-NE-streichende Mitteldeutsche Kristallinzone mit dem Thüringer Wald ist eine ca. 50 km breite hochmetamorphe Gesteinsformation, die intensiv mit Granitoiden durchsetzt ist ([Wunderlich, 1995](#)). Die hydrothermalen Eisenerze sind durch heiße Fluide entstanden, die entlang tektonisch aktiver Störungszonen zirkulierten. Nach der Abkühlung wurden dann verschiedene Erze ausgeschieden. Dabei können große langgestreckte Erzkörper entstehen. Das massive Eisenerz wurde in Form von Blöcken mit ca. 10 cm Kantenlänge an einem kleinen Aufschluss am Waldrand nahe einer Quelle geborgen, an dem die gangförmigen oxidischen Eisenanreicherungen des sog. Klinger Gangzuges an der Erdoberfläche auftreten ([Wunderlich, 1995](#)). In der Literatur wird die Zusammensetzung des Eisenerzes unterschiedlich beschrieben. Nach [Meinel & Mädler \(1995\)](#) handelt es sich um Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), der verbreitet mit Quarz, Baryt und Fluorit verwachsen ist. In der Erläuterung zur Geologischen Karte ([GK 25, Blatt 5228 Schmalkalden](#)) wird von Brauneisenstein bzw. Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) berichtet, der mit der Stahlbergstörung assoziiert ist. Die röntgenographische Analyse bestätigt, dass es sich um Goethit handelt, der durch Temperung und Wasserentzug in Hämatit transformiert werden kann (*Abschn. 4.1.2.1, S. 64*).

### 3.1.2 Probenaufbereitung

#### **Rotsandstein**

Die verschiedenen Experimente erforderten unterschiedliche Aufbereitungsgänge der Sandsteinproben. Für die Bestimmung der Permeabilität im Rahmen der Durchflussexperimente (*Abschn. 3.2.1*) konnten nur Proben verwendet werden, deren mechanische Stabilität und Größe es erlaubt mit Hilfe eines Diamantbohrers zylinderförmige Probekörper (Plugs) zu gewinnen, die einen ADM von 28,5 mm aufwiesen. Die Bohrungen wurden senkrecht und parallel zur makroskopischen Schichtung der gut zementierten Sandsteinproben ausgeführt, um ggf. Effekte unterschiedlicher Permeabilitäten zu erfassen. Die etwa 20 cm langen Probekörper wurden mit einer Diamantsäge auf die gewünschte Probenlänge von 20-25 mm zugeschnitten und mit Schleifpapier oder ggf. mit Siliciumcarbid (SiC) auf einer Glasschleifscheibe in eine planparallele Form gebracht. Alle Arbeitsschritte mussten öl- und fettfrei durchgeführt werden.

Bei den Experimenten im Druckautoklaven (*Abschn. 3.2.2*) werden kleine Goldkapseln (IDM = 5 mm) als Reaktionsgefäße eingesetzt. Für die Reaktion sind kleine Proben, wie Bohrkerne (ADM = 3,8 mm) oder gebrochenes Material (Cuttings) geeignet. Das gebrochene Material wurde aus einem Handstück mit einem Hammer zwischen weißem Papier grob zerkleinert und später in einem Achatmörser vorsichtig in Einzelkörner zerdrückt.

Für die Experimente in Kieselglasampullen (*Abschn. 3.2.3*) war aufgrund der schmalen Öffnung ein geringer Querschnitt der Proben notwendig, so dass eine Stäbchenform von 4 mm x 4 mm x 15-30 mm gewählt wurde. Die Stäbchen wurden für die Oberflächenanalysen am LSM einseitig poliert. Dafür wurden Schleifpapiere mit verschiedener Körnung verwendet. Das feinste SiC-Nass-Schleifpapier ([DIN 4000-131](#)) mit Körnung P 4000 erzeugt Oberflächenrauheiten von 3-5 µm.

#### **Eisenerz**

Das natürliche Eisenerz wurde analog zu den Versuchen mit Rotsandstein pulverförmig in den Experimenten im Druckautoklaven (CSPV) eingesetzt. Das gebrochene Material wurde aus einem Handstück mit einem Hammer zwischen weißem Papier grob zerkleinert und später in einem Stahlmörser zerdrückt.

Für die oberflächenanalytischen Bestimmungen in den Experimenten in Kieselglasampullen wurden wieder stäbchenförmige Proben eingesetzt. Ein quaderförmiges Handstück wurde mit einer Diamantsäge (Struers Discoplan-TS, Sägeblatt D126-151, C75) in 4 mm dünne Scheiben getrennt. Diese wurden in einer Zeitreihe von zehn bis 80 Stunden im Umluftofen bei 250°C getempert, um eine vollständige Phasenumwandlung von Goethit zu Hämatit zu erreichen. Die getemperten Hämatitscheiben wurden zur weiteren röntgenographischen und geochemischen Analyse mit einem Hammer in weißem Papier zerkleinert und mit einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen (vgl. *Abschn. 3.3.7* und *3.3.9*). Für den Einsatz im Experiment wurden die Hämatitscheiben einseitig mit SiC-Nass-Schleifpapier (Körnung P 4000) angeschliffen und in 4 mm breite und ca. 15-30 mm lange Stäbchen geschnitten.

## 3.2 Experimentelle Durchführung

In diesem Abschnitt werden die Experimente dargestellt, die in Kooperation mit Arbeitsgruppen an der RWTH Aachen, der Leibniz Universität Hannover und der FSU Jena durchgeführt wurden.

### 3.2.1 Durchflusseexperimente & Permeabilitätsbestimmung

Die Experimente in einer triaxialen Durchflusszelle wurden am Institut für Erdöl und Kohle an der RWTH Aachen durchgeführt. Die Triaxialzelle ist eine Entwicklung vom Forschungszentrum Jülich und der RWTH Aachen ([Krooss, 1985](#); [Krooss & Schaefer, 1987](#); [Krooss & Leythaeuser, 1988](#); [Schlömer & Krooss, 1997](#) und [Schlömer, 1998](#)) in Anlehnung an [DIN 18130-1](#) zur Bestimmung von Transportparametern, wie z.B. der Permeabilität poröser Medien unter kontrolliertem effektivem Stress. Im Durchflusseexperiment wurden die Änderung der Permeabilität der Sandsteinproben sowie Art und Menge der gelösten Spezies bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

#### **Permeabilität**

Die Permeabilität ist ein Maß für die Durchlässigkeit eines porösen Mediums bezüglich des druckgetriebenen Volumenflusses. Sie ist von der Porosität, genauer von der Anzahl der verbundenen Poren (interconnected pores), der Form und Größe der Poren, der spezifischen Oberfläche und der Tortuosität (Gewundenheit der Transportwege in den Poren) abhängig ([Reinicke, 1984](#)).

Unter den Voraussetzungen, dass der durchströmte Filterraum (Länge des porösen Mediums) und die Eigenschaften des Fluides (hier Wasser) konstant bleiben und das poröse Medium (Gesteinsprobe) laminar durchströmt wird, gilt nach [Dachroth \(2002\)](#) die Ableitung der Permeabilität aus dem Gesetz von [Darcy \(1856\)](#):

$$K = \frac{Q \cdot \eta_v \cdot l}{\Delta p \cdot \Delta t \cdot A} \quad (12)$$

mit  $K$  - Permeabilität [ $m^2$ ],  $Q$  - durchflossenes Probenvolumen [ $m^3$ ],  $\eta_w$  - Viskosität von Wasser [ $= 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ],  $l$  = Länge des porösen Mediums [ $m$ ],  $\Delta t$  = Zeitdifferenz,  $\Delta p$  = Druckdifferenz [ $\text{Pa}$ ] und  $A$  = durchströmte Querschnittsfläche der Gesteinsprobe [ $m^2$ ].

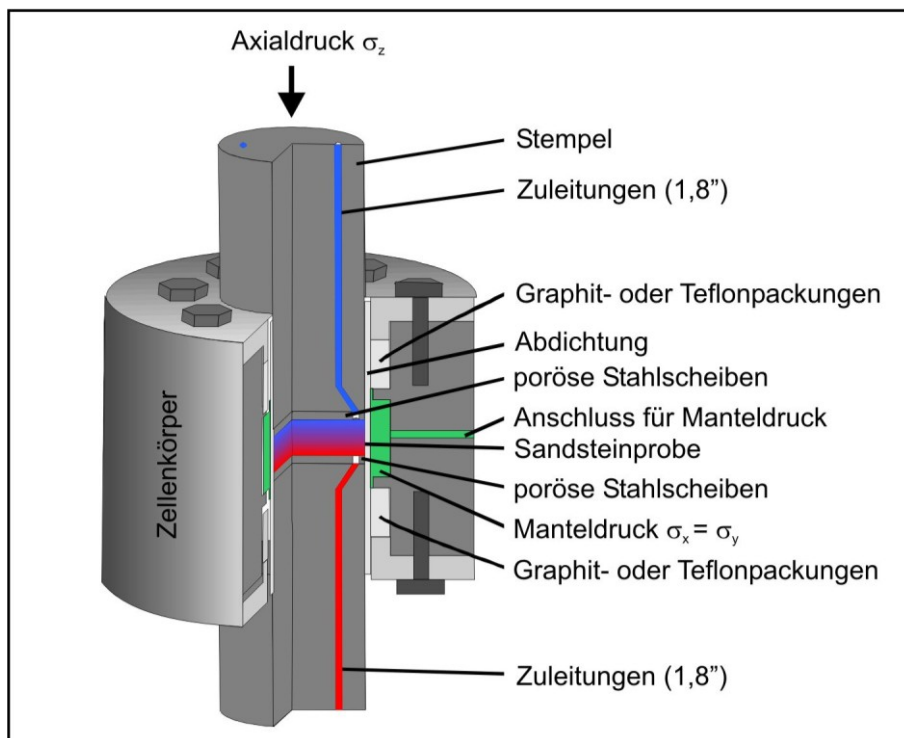
Die Permeabilität wird häufig, einem Vorschlag von [Wyckoff et al. \(1934\)](#) folgend, in Darcy angegeben:

$$1 \text{ Darcy} = 0,987 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2. \quad (13)$$

Definitionsgemäß besitzt ein poröses Medium eine Durchlässigkeit von einem Darcy, wenn eine Flüssigkeit mit einer dynamischen Viskosität von 1 Centipoise (cP) bei einem Druckgradienten von 1 atm/cm das poröse Medium mit einer Volumenstromdichte von  $1 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  durchströmt.

### Versuchsaufbau & Vorbereitung

Die zylindrische Rotsandsteinprobe, deren Aufbereitung in *Abschn. 3.1.2* beschrieben ist, befindet sich zwischen zwei porösen Scheiben (Porosität 20%) aus gesintertem Edelstahl. Die beiden Stempel sind mit je zwei Zuleitungen versehen, die zum Einbringen und Entnehmen der Testfluide sowie dem Aufbau eines Druckgradienten dienen. Die Probe, die beiden Stahlscheiben und Stempel sind von einem doppelwandigen Mantel aus einer inneren Bleifolie und einer Kupferhülse umgeben, der mit Hilfe einer Hochdruckpumpe (max. 500 bar) radial an die Probe angepresst wird und diese gegen einen lateralen Transport abdichtet. Dieser Aufbau wird in den Zellenkörper eingeschoben und der Hohlraum mit Stopfbuchspackungen aus Teflon oder mit Ringen aus Graphit ausgefüllt, welche die Radialdruckkammer nach außen abdichten (*Abb. 3.1*).



**Abb. 3.1:** Aufbau der Triaxialzelle für Durchflussexperimente und Permeabilitätsmessungen (verändert nach Schlömer & Krooss, 1997)

Die beiden Stempel nehmen den axialen Druck, der durch eine Prüfpresse erzeugt wird, auf und übertragen diesen auf die Probe. Die Prüfpresse kann einen maximalen axialen Druck von 150 MPa (1500 bar) erzeugen. Die Auflast wird mit einem Kraftaufnehmer geregelt. Ein zylindrischer Heizmantel wird über die Messzelle gestülpt. Das System kann damit auf eine Temperatur von maximal 350°C aufgeheizt werden.

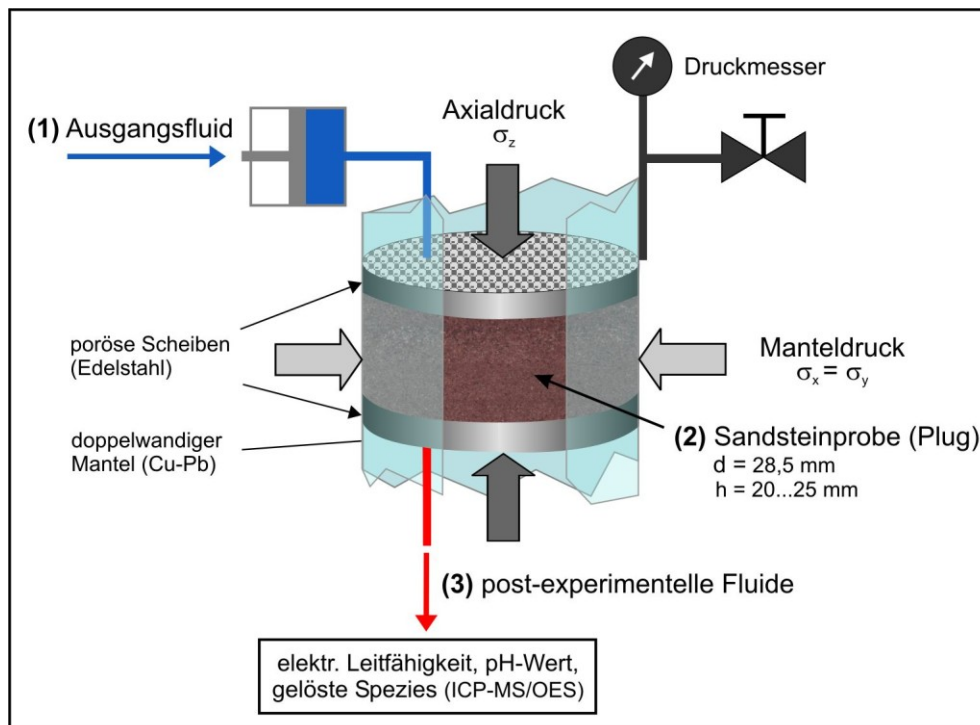
### Permeabilitätsbestimmung

Nachdem die Probe in die Triaxialzelle eingebaut ist, wird das System mit deionisiertem Wasser gesättigt, indem ein Druckgradient aufgegeben wird. In dieser Phase des Experimentes kann die Einphasen-Permeabilität (Wasserpermeabilität) bestimmt werden. Die Messungen des Permeabilitätskoeffizienten wurden nach der stationären Methode durchgeführt, die den Vorteil hat, dass die Messungen den in der Natur auftretenden Prozessen vergleichbar

werden. Während der Permeabilitätsmessungen wird das durchgeströmte Fluidvolumen pro Zeiteinheit bei konstanter Druckdifferenz bis zum Erreichen eines stationären laminaren Flusses aufgezeichnet. Der Permeabilitätskoeffizient wurde durch Messung des Volumensflusses mit einer geeichten Bürette auf der Niederdruckseite vor und nach jedem Durchflussexperiment bei  $T = 20^{\circ}\text{C}$  bestimmt.

### Durchflussexperimente

Nach Bestimmung der Permeabilität wurde der hydrostatische Druck auf 400 bar erhöht und das System stufenweise auf von  $25^{\circ}\text{C}$  auf  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $150^{\circ}\text{C}$  und  $200^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Bei jeder Temperaturstufe wurden mehrere postexperimentelle Fluidproben entnommen (Abb. 3.2), die für die sofortige Bestimmung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit sowie der späteren hydrochemischen Analyse der gelösten Spezies mittels ICP-MS/-OES (Kationen), Spektrophotometer und Titration (Anionen) verwendet wurden (Abschn. 3.3.14).



**Abb. 3.2:** Schema zur Durchführung der Durchflussexperimente. Die Ziffern beschreiben den Weg des Fluides vom Ausgangszustand / Reinsubstanz (1) durch die Sandsteinprobe (2) bis zum post-experimentellen Fluid mit erhöhtem Lösungsinhalt (3).

### Probenahme

Die postexperimentellen, wässrigen Fluide wurden mit Kunststoffbechern (10 mL bzw. 100 mL) aufgefangen. Drei verschiedene Probenmengen wurden gewählt: (1) 10 mL Probenmenge für Bestimmung der physikochemischen Parameter (pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit); (2) 50 mL für die An- und Kationenbestimmung (je 15 mL) inkl. physikochemischer Parameter (10 mL) und zum Spülen der Spritzen- und Vorsatzfilter; (3) 100 mL bei zusätzlicher Analyse des Hydrogencarbonat-Gehaltes (Titration), die etwa 50 mL Probenvolumen erfordert. Bei jeder Temperaturstufe wurden bis zu fünf Mal der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der postexperimentellen Fluide getestet. Zwei bis vier Mal wurden Proben für die Anionen- und Kationenbestimmung entnommen. Diese wurden mit Einmalspritzen (5 mL)

mit Spritzenvorsatzfiltern ( $d = 25 \text{ mm}$ , Porengröße  $45 \text{ }\mu\text{m}$ , Celluloseacetat-Membran) gefiltert und in verschließbare Zentrifugenröhrchen verbracht. Die Probe im Röhrchen für die Kationenbestimmung wurde mit ein bis zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) versetzt auf  $\text{pH} = 2$ , um das Ausfällen von Metallkationen im alkalischen Milieu, z.B. als Hydroxide, zu verhindern. Aufgrund der erforderlichen großen Probenmenge und nur zur Bestätigung der erhöhten pH-Werte während der Experimente wurde eine ungefilterte Probe bei jeweils  $100^\circ\text{C}$  für die Bestimmung der Carbonatspezies ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) entnommen. Die wässrigen Proben in den verschlossenen Zentrifugenröhrchen wurden bis zur Messung im Kühlschrank bzw. in Kühltaschen gelagert.

### 3.2.2 Experimente in extern beheizten Druckautoklaven (CSPV)

#### **Versuchsaufbau**

Die Experimente in zwei horizontalen, extern beheizten Druckautoklaven wurden am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Bei der Apparatur handelt es sich um einen Standard CSPV (Cold Seal Pressure Vessel) nach Tuttle (1949). Dieser besitzt ein  $38 \text{ mm}$  dickes Autoklavenrohr aus Ni-Stahl mit einer  $7 \text{ mm}$  Innenbohrung als Proben- und Druckraum. Dieses Autoklavenrohr kann im geschlossenen Druckzustand in den Heizofen eingebracht und wieder entfernt werden. Der Heizofen besteht aus einem Heizelement, einer Feuerfestkeramik zum Schutz des Autoklavenrohres und der Dämmung. Die Druckregelung erfolgt mit Wasser oder Argon. Die Temperatur wird mit einem Temperaturfühler vom K-Typ (NiCr/Ni) kontrolliert, der sich am äußeren Ende des Autoklavenrohres befindet. Die Druckbehälter werden regelmäßig kalibriert und die Temperaturgenauigkeit mit  $\pm 10 \text{ K}$  angegeben. Über die daraus resultierende Kalibrationskurve für drei Positionen im Autoklavenrohr wird die Proben- bzw. Versuchstemperatur eingestellt. Die Abkühlrate bei Beendigung des Experimentes kann durch Einblasen von Druckluft um die Druckbehälter erhöht werden. Der Druck wird mit einem Strain-Gauge-Manometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 30 \text{ bar}$  bestimmt. Die Wasser- und Druckautoklaven sind für Temperaturen bis  $850^\circ\text{C}$  und Drücke bis  $5000 \text{ bar}$  im Dauerversuch belastbar. Zur Untersuchung der Reaktion der trockenen Feststoffe mit den Testfluiden können Edelmetallkapseln aus Gold, Silber, Rhodium oder Platin eingesetzt werden.

#### **Anwendung**

In den Geowissenschaften wird diese Methode vielfach eingesetzt, z.B. zur Untersuchung von Silicat-Wasser-Gleichgewichtsbeziehungen im p-T-Bereich von metamorphen Gesteinen oder zur Abschätzung der Druckabhängigkeit der Viskosität silicatischer Schmelzen in der Erdkruste (del Gaudio & Behrens, 2009; Holtz, 2001). Geochemiker nutzen sie zur Abschätzung der Kinetik von Reaktionen zur thermochemischen Sulfatreduktion (Ostertag-Henning & Scheeder, 2009; Ostertag-Henning et al., 2010). Mineralogen nutzen sie zur schnellen Synthese und Analyse der Stabilitätsbereiche von Mineralen mit volatilen Phasen, zur Untersuchung von thermodynamischen Eigenschaften und Strukturen von künstlichen Gläsern (Wondraczek et al., 2007).

In dieser Arbeit wurden die Druckautoklaven eingesetzt, um die p-T-Bedingungen in einem Sandsteinreservoir im Dauerversuch zu simulieren. Damit sollten nach dem bekannten



Reaktionsmechanismus der aquatischen n-Alkan-Oxidation und gleichzeitig verlaufender Reduktion der  $\text{Fe}^{3+}$ -Phasen Veränderungen der Mineraloberflächen sowie Bleichung der Rotsandsteine erzielt werden. Die Parameter wurden im Temperaturbereich von 150-350°C bei einem Druck von 400 bar so gewählt, dass sie den Bedingungen eines natürlichen Reservoirs, z.B. dem Rotliegendesandstein im Norddeutschen Becken entsprechen, das sich in einer Tiefe von etwa 5000 m befindet.

### **Versuchsvorbereitung & Durchführung**

Für die Reaktion der Feststoffe und Fluide wurden Goldkapseln als Reaktionsgefäße eingesetzt. Diese wurden aus einem 1 m langen Goldrohr (ADM = 4,4 mm, IDM = 4,0 mm) auf 3 cm Länge zugeschnitten und einseitig verschweißt. Das Reaktionsvolumen betrug ca. 300 mm<sup>3</sup>. Die Goldkapseln wurden mit 200-500 mg der gebrochenen Sandsteinproben, kleinen Bohrkernen oder bis zu 3 mm großen Gesteinsbruchstückchen bestückt. Dann wurde die Kapsel mit Argon gespült, um unerwünschte Oxidationen zu verhindern. Deionisiertes Wasser und Hexadecan wurden mit einer Mikroliterspritze (Fa. Hamilton) eingespritzt. Nach zwei- bis dreiminütiger Kühlung mit Flüssigstickstoff wurde das offene Ende innerhalb von drei Sekunden mit einer Kohlenstoffelektrode verschweißt. Die Dichtheit der Kapsel wurde getestet, in dem sie vor und nach einstündiger Lagerung in einem Trockenofen bei 100°C gewogen wurde. Trat kein Gewichtsverlust ein, wurde sie in den Autoklaven eingebaut.

Dann wurde der Druck kontinuierlich mit der Temperaturzunahme innerhalb weniger Minuten bis zu den Zielparametern erhöht. Als druckerzeugende Medien dienten Wasser (Wasserdruck-CSPV) oder Argon (Gasdruck-CSPV). Nach Erreichen der Zielparameter (T = 200°C, 350°C; p = 400 bar) wurden diese über die verschiedenen Reaktionszeiten (t = 3-96 Tage) konstant gehalten. Die Experimente endeten mit einer raschen Abkühlung des Autoklavenrohres im Druckluftstrom auf Raumtemperatur und Normaldruck innerhalb von wenigen Minuten.

### **Postexperimentelle Probenahme & Analytik**

Nach dem Experiment wurden die Goldkapseln aus dem Autoklaven ausgebaut und in ein 75 mL großes Glasgefäß (Vial) gegeben, das mit einem Aluminium-Crimp-Verschluss mit teflonbeschichtetem Silicon-Septum verschlossen wurde. Die Luft im Gasraum wurde durch ein Inertgas (Helium) ausgetauscht und die Goldkapsel mit einer Nadel, die durch das Septum eingestochen wurde, mehrfach angestochen. Die gasförmigen Analyten entweichen dabei aus der Kapsel in den definierten Gasraum. In einem ersten Schritt werden so die Gasphasen (Alkane und Alkene von C1-C6 und Kohlendioxid) mittels Micro-GC gemessen. Im zweiten Schritt wurde das Probengefäß mit 1 mL deionisiertem Wasser gefüllt und die flüssigen Analyten (langkettige Alkane und aromatische Kohlenwasserstoffe) mit einem Headspace-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Die GC-Analytik der gasförmigen und flüssigen Analyten ist in *Abschn. 3.3.13* beschrieben.

### 3.2.3 Experimente in Kieselglasampullen

#### **Versuchsaufbau & Vorbereitung**

In diesen Versuchsreihen fungieren Kieselglasampullen als Reaktionsgefäße, die mehrere Vorteile haben. Kieselglas besteht zu 99% aus  $\text{SiO}_2$  (geochemische Analyse in *Tab. A7-3, Anhang*), so dass Interaktionen der Gefäßwände mit den Reaktanden ausgeschlossen werden können. Aufgrund des geringen mittleren Ausdehnungskoeffizienten von  $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  bei  $T = 20\text{-}300^\circ\text{C}$  ([Angabe des Herstellers QSil Ilmenau](#)) besitzt Kieselglas eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit, so dass beim Abschmelzen der Ampullen kaum Spannungen im Glas entstehen, die zum Zerplatzen der Ampullen führen könnten. Der Transformationsbereich liegt bei  $1075\text{-}1210^\circ\text{C}$ . Durch die sehr hohe thermische Belastbarkeit ist sichergestellt, dass keine Verformungen der Glaskörper während der Langzeitexperimente bis zu 25 Tagen stattfinden werden.

Die Reaktionsgefäße wurden aus einem Kieselglasrohr (ADM = 30 mm, WD = 3 mm) von einer Glasbläserin erstellt. Ein Ende wurde durch Verschmelzung verschlossen, an das andere wurde ein dünneres Glasrohr (ADM = 12 mm, WD = 1,5 mm) mit einem Schliff (Verbindungsstück zu weiteren Apparaturen) angesetzt. In jede Ampulle wurde ein Probenstäbchen (Hämatit oder Sandstein) vorsichtig mit einer Plastikpinzette eingeführt. Vor der Befüllung mit flüssigen Reaktanden wurde das System im Eisbad abgekühlt. Die Injektion der flüssigen Reaktanden (deionisiertes Wasser und n-Hexadecan) erfolgte mit einer Spritze mit langer Injektionsnadel. Dann wurde das System mit einem Vakuümhahn am Schliff verschlossen und die Verbindung mit zwei Stahlfedern gesichert. An den Vakuümhahn wurde eine Vakuümpumpe angesetzt, die in der Ampulle ein Vakuum von 150 mbar erzeugte. Für die Abschmelzung der Ampulle vom Schliff wurde ein Spezialbrenner für Kieselglas (Wasserstoff-Sauerstoffgemisch) eingesetzt (*Abb. 3.3*). Die Flammentemperatur ist mit ca.  $1800^\circ\text{C}$  deutlich höher gegenüber gewöhnlichen Sauerstoff-Stadtgas-Pressluft-Brennern (ca.  $900^\circ\text{C}$ ). Beim Abschmelzvorgang durch die Glasbläserin war die Stabilität des Vakuüms in der Ampulle stets gewährleistet. Die maximale Druckfestigkeit der Ampullen wurde durch Berstdruckmessungen in mehreren Versuchsreihen von Dr. Andrea Barz mit 70 bar bestimmt ([mündliche Mitteilung A. Barz, 2008](#)).

Nach dem Verschließen der Ampullen wurden diese in beidseitig verschraubbare zylindrische Stahlgefäße (IDM = 5,1 cm; WD = 3 mm, h = 16 cm) eingeführt. Als zusätzlicher Schutz vor möglicher Überschreitung der Druckfestigkeit und zur Lagestabilisierung der Ampullen innerhalb der Stahlgefäße wurde der verbleibende Hohlraum mit Quarzsand aufgefüllt.

Für die Versuchsreihen bei  $200^\circ\text{C}$  wurden die Ampullen in den Stahlgefäßen in einem Trockenofen mit forcierter Umluft (Modell UFE 400 der Firma Memmert) getempert. Mit Hilfe eines Rampenprogrammes wurden die Proben mit einer Heizrate von 1 K/min bis zur Solltemperatur aufgeheizt. Die Haltezeit betrug 25 Tage (600 h). Nach drei, sechs und zwölf Tagen wurden die Proben bei der Solltemperatur entnommen und in einem separaten, vorgeheizten Ofen (UNE 200, Firma Memmert) von Soll- bis Raumtemperatur moderat mit 0,5 K/min abgekühlt. Die Proben mit 25-tägiger Reaktionsdauer verblieben im Umluftofen und wurden mit gleicher Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt.

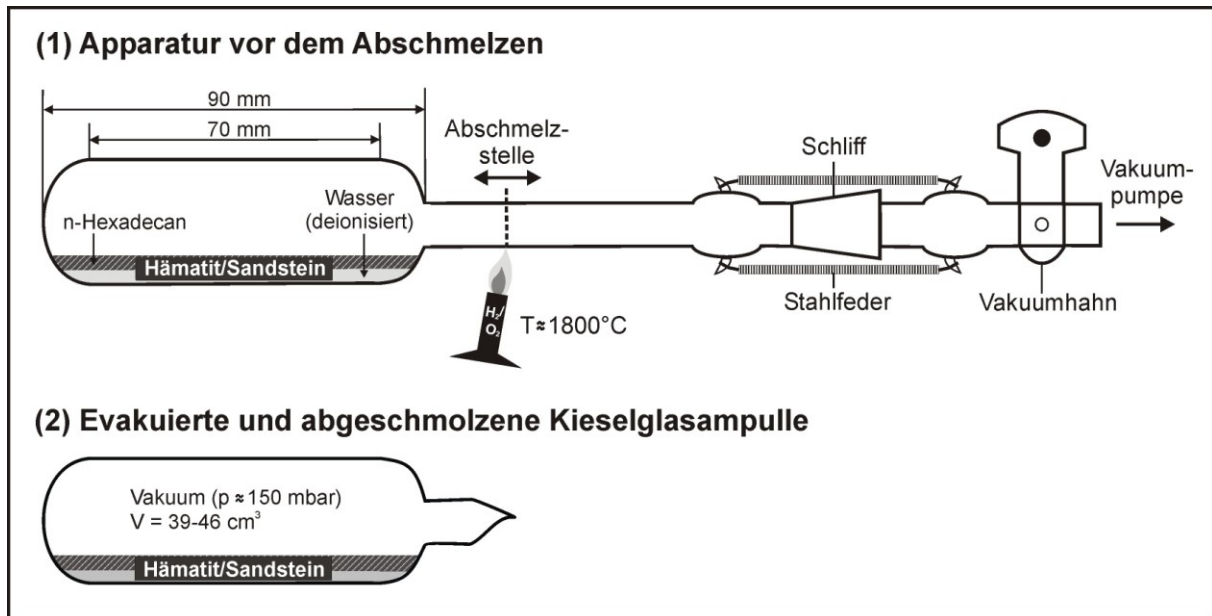


Abb. 3.3: Versuchsaufbau zur Erstellung der Kieselglasampullen.

### Probenahme & Analytik

Zur späteren Analyse wurden die Ampullen aus den Stahlgefäßen entnommen und das abgeschmolzene Endstück mit einem PVC-Schlauch überzogen, dessen offenes Ende mit einem Septum verschlossen wurde. Dann wurde das Endstück von außen mit einem Hammer im Schlauch abgebrochen, so dass keine Gase aus der Ampulle entweichen konnten. Die Beprobung der Analyten des Gasraums wurde mit einer GC-Spritze vorgenommen, die durch das Septum eingestochen wurde (Abb. 3.4).

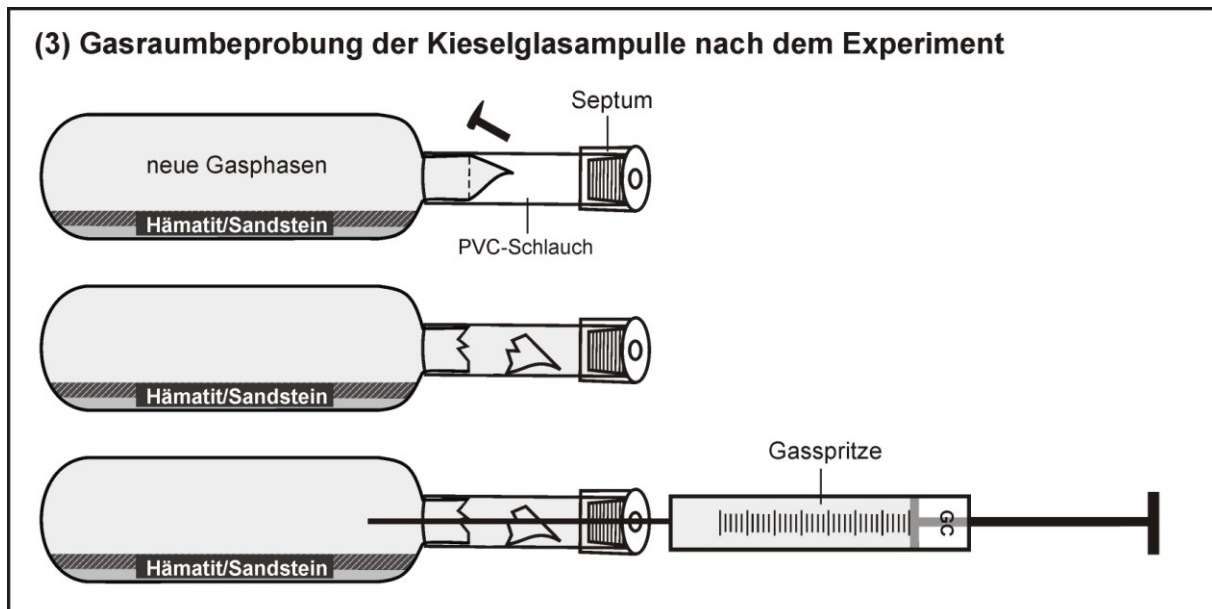


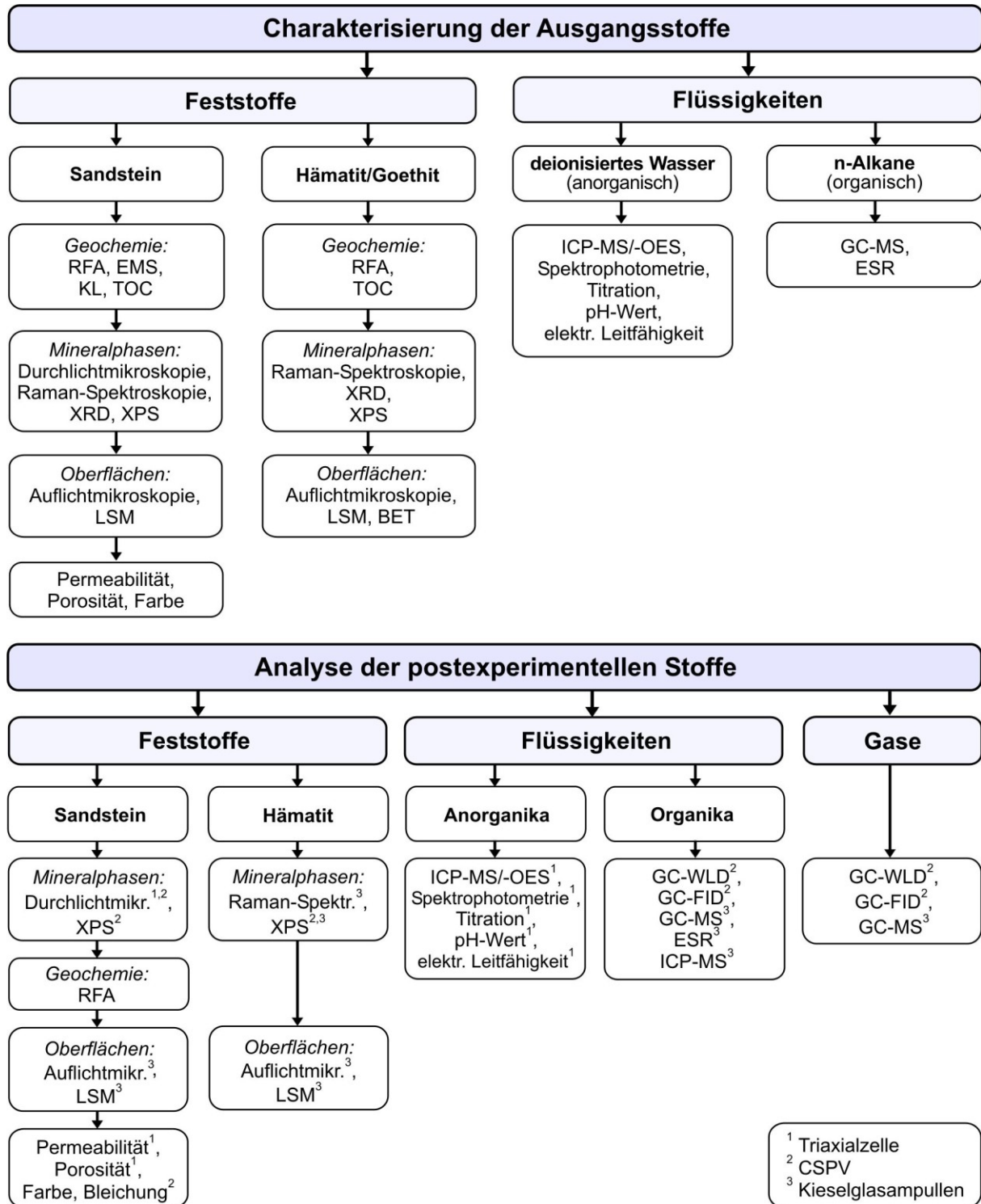
Abb. 3.4: Öffnung und Beprobung der Kieselglasampullen zur weiteren Analyse der Gasphasen.

Nach der Analyse der Gasphasen mittels Gaschromatographie und angeschlossenem Massenspektrometer (GC-MS) (Abschn. 3.3.13) wurden die Fluide in einen Scheidetrichter gefüllt und die wässrige Phase von der organischen Phase getrennt. Die wässrigen Phasen

wurden in farblosen Mikrozentrifugengefäßen (Eppendorf-Tubes) mit 1,5 mL Volumen aufbewahrt, die organische Phase in Gewindeflaschen (ND8) aus Glas ( $V = 1,5 \text{ mL}$ ) überführt. Die Analyse der wässrigen Phase erfolgte mit ICP-MS und -OES. Die organische Phase wurde mit einem organischen Lösungsmittel (n-Pentan) im Verhältnis 1:10 versetzt und mittels GC-MS analysiert. Das Hämatit-Stäbchen wurde nach dem Experiment eine Minute in Aceton geschwenkt, um anhaftende Paraffine zu entfernen. Die Oberflächen wurden am Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) analysiert.

### 3.3 Mess- und Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die petrographischen, geochemischen und oberflächenanalytischen Methoden an Feststoffen (Sandstein und Hämatit) (*Abschn. 3.3.1 - 3.3.12*) sowie die chemischen Analysemethoden der Flüssigkeiten und Gase (*Abschn. 3.3.13 - 3.3.15*) beschrieben. Eine Übersicht der angewandten Methoden ist in *Abb. 3.5* dargestellt. Eine detaillierte Übersicht zur Analytik der Gas- und Flüssigphasen befindet sich in *Abb. 3.7*.



**Abb. 3.5:** Übersicht der angewandten Methoden zur Analyse der Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase vor und nach den Experimenten in einer Triaxialzelle (1), im Druckautoklaven (2) und in Kieselglasampullen (3).

### 3.3.1 Mikroskopie im Auf- und Durchlicht

Die optische Mikroskopie im Auflicht wurde eingesetzt, um eine Vorauswahl von geeigneten Messpositionen der angeschliffenen Sandstein- und Hämatitproben für die spätere Oberflächenanalytik (LSM) zu treffen und diese mit digitalen Fotos zu dokumentieren. Die mikroskopischen Untersuchungen im Durchlicht an den Sandsteinproben konzentrierten sich auf detritische Zusammensetzung, authigene Neubildungen, Porosität und texturale Eigenschaften. Dünnschliffe wurden im Hellfeld und unter gekreuzten Polarisatoren untersucht. Für die Bearbeitung der Proben im Auf- und Durchlichtmodus wurde ein Polarisationsmikroskop ZEISS Axioplan 2 mit folgenden Objektiven eingesetzt: Plan Neofluar 2,5x/0,075; Plan Apochromat 5x/0,16; Plan Neofluar 10x/0,30 Pol; Epiplan-Neofluar 20x/0,50 HD und Plan Apochromat 40x/0,95 korr. Zur Dokumentation wurden zwei digitale Kameras (Hitachi HV-C20, ab 2009: JVC KY-F75U) und die Softwareprogramme Image C sowie ZEISS AxioVision Rel. 4.8 (ab 2009) verwendet. Für die Dokumentation von Proben mit größeren Höhenunterschieden, wie z.B. mikroskopische Aufnahmen von gebrochenen Sandsteinproben, wurde die Software Helicon-Focus 5.0 Pro eingesetzt. Diese führt mehrere Aufnahmen mit verschiedenen Fokuspunkten (Stapel) zu einem Gesamtbild mit erweiterter Schärfentiefe zusammen.

Die Quantifizierung der Mineralphasen und der Porosität der Sandsteinproben wurde mittels Pointcount-Zählverfahren mit einem automatischen Pointcounter PRIOR Model G durchgeführt. Die Proben wurden nach einigen Wochen erneut ausgezählt und der Fehler lag innerhalb der 95%igen statistischen Wahrscheinlichkeit für Pointcounting-Daten. Der Fehler nimmt mit zunehmenden beobachteten Gehalten ab. Bei 1% ermitteltem Gehalt liegt er bei 100% ( $1,0 \pm 1\%$ ), bei 50% nur noch bei 10% ( $50,0 \pm 5\%$ ) (vgl. [Howarth, 1998](#)).

Detritische Körner mit mehreren Mineralphasen  $>63 \mu\text{m}$  wurden im Gegensatz zur Gazzi-Dickinson-Methode ([Ingersoll et al., 1984](#); [Zuffa, 1985](#)) als Lithoklasten gezählt, um die ermittelten Daten mit Daten aus anderen petrographischen Studien an Rotliegendesandsteinen vergleichen zu können. Die Gazzi-Dickinson-Methode hat einige Nachteile, so dass z.B. verwachsene Quarz- und Feldspatkörner als einzelne Komponenten und nicht als felsische Lithoklasten gezählt werden, die sehr häufig in Rotliegendesandsteinen auftreten oder oxidierte mafische Lithoklasten als opake Minerale interpretiert werden (vgl. [Decker & Helmold, 1985](#); [von Eynatten & Gaupp, 1999](#)). Die Durchmesser von 100 Körnern pro Dünnschliff wurden entlang von einigen zufällig festgelegten Linien senkrecht zur makroskopischen Schichtung gemessen. Die Vermessung der Korndurchmesser wurde mit der Software ZEISS AxioVision Rel. 4.8 durchgeführt. Standardisierte Abbildungen dienen zur semi-quantitativen Bestimmung von Sortierung ([Beard & Weyl, 1973](#)), Rundung ([Powers, 1953](#)) und Art der Kornkontakte ([Pettijohn et al., 1987](#)).

Qualitative Daten zur Diagenese in Rotliegendesandsteinen im Norddeutschen Becken aus Studien von [Platt \(1991\)](#), [Deutrich \(1993\)](#), [Cord \(1994\)](#), [Gaupp & Fischer \(1999\)](#), [Gaupp & Solms \(2005\)](#); [Schöner \(2005\)](#) standen zur Verfügung.

Für die Unterscheidung des Porenraums und optisch nicht zu differenzierenden Mischkristallen im Dünnschliff gibt es verschiedene Färbemethoden. Das farblose Epoxidharz (z.B. Araldit®) kann vor der Imprägnierung der Gesteinsprobe mit dem Farbstoff Bluedye® ange-

färbt werden, so dass der Porenraum im späteren Dünnschliff blau erscheint. Für die selektive Färbung von Carbonaten gibt es verschiedene Färbemethoden. Meist werden saure Lösungen eingesetzt, mit denen eine Dünnschliffhälfte angeätzt und gefärbt wird. Nach der Methode von [Friedman \(1959\)](#) kann Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) mit Alizarinrot-S (ARS) angefärbt und deutlich von Dolomit [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], der keine Färbung annimmt, unterschieden werden. Die eingesetzte Säure (1,2-Dihydroxyanthracinon-3-sulfonsäure) reagiert mit den Calcium-Ionen im Kristall durch Bildung eines roten Calcium-ARS-Chelatkomplexes. [Dickson \(1966\)](#) hat eine Färbemethode entwickelt, bei der bimodales Eisen in Calciten mit nur 1% eisenhaltigen Mischkristallanteil blau gefärbt werden kann. Die rote Ausgangssubstanz Kaliumhexacyanoferrat(III)  $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$ , früher unter dem Namen Kaliumferricyanid bekannt, reagiert mit  $\text{Fe}^{2+}$  zu einem blauen Komplex Eisen(III)-hexacyanoferrat(II)  $\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\}$ .

### 3.3.2 Kathodolumineszenzmikroskopie (KL)

Ein Heißkathoden-KL-Mikroskop (Model HC1-LM) an der TU Bergakademie Freiberg wurde eingesetzt, um verschiedene Generationen innerhalb der Calcitemente zu visualisieren. Vorteil der Methode ist die wechselseitige Beobachtung im KL-Modus und unter polarisiertem Licht. Die sechs polierten und mit Kohlenstoff bedampften Dünnschliffe der EMS-Messungen wurden dafür verwendet. Die Messungen wurden unter den Standardeinstellungen im Vakuum von  $10^{-6}$  bar, 14 kV Beschleunigungsspannung und einer elektrischen Stromdichte von  $10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  durchgeführt. Lumineszenzbilder wurden während der KL-Messungen mit einer digitalen Videokamera (KAPPA 961-1138 CF 20 DXC) aufgenommen. Die Farbe der Lumineszenz für Calcit ist eine Kombination von gelb, orange und rot mit einem Maximum von 605-620 nm. Sie wird durch extrinsische Zentren, wie Dotierung mit Fremdatomen, die während des Wachstums erworben werden, ausgelöst. Diese können durch eine chemische Analyse (Mikrosonde) entdeckt werden. Die meisten gemessenen Calcite enthalten Mangan und Eisen. Nach [Bruhn et al. \(1995\)](#) reflektieren KL-Aufnahmen von Calcit die Verteilung von  $\text{Fe}^{2+}$  (Auslöschzentrum) und  $\text{Mn}^{2+}$  (Aktivator). Für die Intensität der Lumineszenz ist dabei das Mn/Fe-Verhältnis verantwortlich und nicht die Absolutkonzentrationen dieser Kationen ([Frank et al., 1982](#) und [Pagel et al., 2000](#)). Dabei reichen nach [Frank et al. \(1982\)](#) 300 ppm bzw. 10-40 ppm Mangan ([Richter & Zinkernagel, 1981](#)) für eine mäßige Lumineszenz aus (EMS-Nachweisgrenze bei 270 ppm). Ein Eisenwert von 30 ppm (0,003 Gew-%), der weit unterhalb der EMS-Nachweisgrenze für Eisen (ca. 500 ppm) liegt, scheint ausreichend, um die Lumineszenz abzuschwächen.

### 3.3.3 Oberflächenmikroskopie (LSM)

Die Charakterisierung und Quantifizierung dreidimensionaler Oberflächenstrukturen (Topografie) und der Größe der Oberfläche bzw. gelöster Volumina (Volumetrie) erfordern eine Methode mit hoher räumlicher Auflösung, wie sie z.B. durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) erreicht wird. Gleichzeitig ist ein großes Messfeld nötig, wie bei gewöhnlichen optischen Systemen. Die Kombination aus hoher räumlicher Auflösung (x-y-Auflösung 100 nm, z-Auflösung 30-50 nm) und großem Messfeld von mehr als  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  bietet die konfokale Lasermikroskopie. Der Vergleich von LSM- mit REM-Aufnahmen zeigt, dass die gleichen Strukturen von beiden Methoden erkannt werden ([Fischer et al., 2008](#)), wobei die Quantifizierung der Oberflächenrauheiten nur mit Laser Scanning Microscopy (LSM) oder Vertical Scanning Interferometry (VSI) mit einer noch höheren z-Auflösung von bis zu 2 nm

(Lüttge et al., 1999; Lüttge et al., 2003) möglich ist. Dreidimensionale Oberflächenmessungen mit LSM wurden von (Hamilton & Wilson, 1982) beschrieben.

Für die Quantifizierung der Oberflächenstrukturen der Hämatite und Hämatit-Kutane wurden jeweils ein Zeiss Laser Scanning Microscope 510 Meta mit Argon-Laser ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) am GZG der Universität Göttingen und am Institut für Materialwissenschaft der Universität Jena mit folgenden Einstellungen eingesetzt (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Übersicht zu den Messparametern der Oberflächenquantifizierung mittels LSM.

Parameter		Uni Göttingen	Uni Jena
<b>LSM</b>	Modell	Zeiss Laser Scanning Microscope Meta 510	
	Software	ZEISS LSM 510 - Release Version 4.2 (2007)	
<b>Laser</b>	Modell	Argon/2	
	Wellenlänge	$\lambda = 488 \text{ nm}$ (grün)	
	Leistung	15-20 mW	
	Transmission	5%	60%
	Output	25%	45%
	Filter	NT 80/20 (Neutralschichtfilter)	
<b>Overview-Modus</b>	Objektive	EC Plan-Neofluar 10x/0,3 Ph1	Epiplan-Neofluar 5x/0,13 HD DIC Epiplan-Neofluar 10x/0,30 HD
	Messfeldgröße	900 $\mu\text{m}$ x 900 $\mu\text{m}$ (10x-Objektiv)	
	Auflösung	1024 dpi	256 dpi
	Scaling	0,88 $\mu\text{m}$ x 0,88 $\mu\text{m}$ x 0,25 $\mu\text{m}$	3,5 $\mu\text{m}$ x 3,5 $\mu\text{m}$ x 0,15 $\mu\text{m}$
	Pixeltime	6,4 $\mu\text{s}$	12,8 $\mu\text{s}$
<b>Topografie-Modus</b>	Objektive	Epiplan-Neofluar 50x/0,80 DIC	Epiplan-Neofluar 100x/0,90 HD DIC
	digitaler Zoom	2x	1x
	Messfeldgröße	92,1 $\mu\text{m}$ x 92,1 $\mu\text{m}$ (100x-Objektiv) 10 $\mu\text{m}$ x 14 $\mu\text{m}$ (ausgewählte Einzelfelder A-E für vorher-nachher-Vergleich)	
	Auflösung	2048 dpi (maximal)	636 dpi (optimal)
	Scaling	0,09 $\mu\text{m}$ x 0,09 $\mu\text{m}$ x 0,25 $\mu\text{m}$	0,14 $\mu\text{m}$ x 0,14 $\mu\text{m}$ x 0,15 $\mu\text{m}$
	Pixeltime	6,4 $\mu\text{s}$	5,14 $\mu\text{s}$
	Bitrate/Modus	8-bit Multitrack-Stackscan	12-bit Multitrack-Stackscan
	Pinhole [AU = Airy Units]	1 AU	0,3 AU
	z-Abstand	250 nm	150 nm
	Ebenenanzahl	14-20 (Hämatit)	20-60 (Hämatit) 40-100 (Hämatit-Kutane)
	Anzahl der Messwiederholungen	4x	1x
	Scan speed	8x (maximal)	6x (optimal)

### Parameter zur Oberflächencharakterisierung

Die Oberflächenmikroskopie wird eingesetzt, um (xyz)-Datensätze von Oberflächen zu erhalten. Diese Daten berechnen sich aus etablierten statistischen Oberflächenrauhigkeitsparametern, wie z.B. der maximalen Höhe, der 10-Punkt-Höhe, dem quadratischen Mittel der Rauheit und Größe der Oberfläche (Thomas, 1999; Stout et al., 2000). Im Folgenden werden diese Parameter näher dargestellt (Gl. 14-18, Tab. 3.2)

Die Höhe zwischen dem Pixel mit dem höchsten und niedrigsten z-Wert wird als Rauhtiefe  $R_t$  (engl. peak-to-valley depth) bezeichnet:

$$R_t = z_{\max} - z_{\min} \quad (14)$$



Die 10-Punkt-Höhe **Rz** (engl. 10-point hight) ist das arithmetische Mittel der fünf höchsten lokalen Maxima und der fünf tiefsten Minima:

$$Rz = \frac{\sum_{i=1}^5 z_{i-\mu} + \sum_{i=1}^5 z_{i-\nu}}{5}, \quad (15)$$

wobei  $\mu$  die durchschnittliche Höhe ist:

$$\mu = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l) \quad (16)$$

mit den  $i$ -ten Höhen der höchsten lokalen Maxima  $z_{\mu_i}$  bzw. Minima  $z_{\nu_i}$ . Ein Sonderfall ist Höhe Rz25 mit 25 Werten für Minima und Maxima.

Ein weiterer Amplitudenparameter ist der quadratische Mittenrauwert **Rq** (engl. root mean square average), der die Standardabweichung der Rauheitswerte vom Mittelwert repräsentiert.  $M$  und  $N$  ist die Anzahl der Datenpunkte in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l) - \mu]^2} \quad (17)$$

Das Verhältnis der Oberflächengrößen **F** (engl. surface area ratio) beschreibt das Verhältnis aus gemessener Oberfläche  $F_m$  und einer flachen  $xy$ -Ebene  $F_0$ . Für eine absolut ebene Fläche haben die gemessene und die flache  $xy$ -Ebene denselben Wert ( $F = 1$ ).

$$F = \frac{F_m}{F_0} \quad (18)$$

### **Quantifizierung der gelösten Volumina**

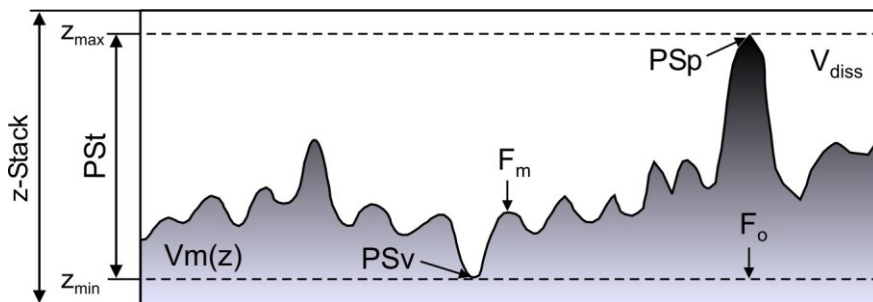
Zu Beginn wurden auf den initialen Probenoberflächen geeignete Messpositionen anhand markanter Strukturen, die sich meist am Probenrand befanden, im *Life-Modus* mit geringer Vergrößerung (50-100x) und geringer Auflösung (128 dpi) ausgewählt und im *Overview-Modus* bei 100-facher Vergrößerung mit 256-1024 dpi eine markante Ebene aufgenommen. Auf jeder Probe wurden fünf  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$  große Übersichtsfelder festgelegt und im *Topografie-Modus* mit maximaler Vergrößerung (50x- bzw. 100x-Objektiv) und Auflösung (636-2024 dpi) ein Multitrack-Stacks aufgenommen. Innerhalb dieser Messfelder wurden jeweils fünf kleinere Messfelder von  $10 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$  definiert und die Topografieparameter (P<sub>Sp</sub>, P<sub>Sv</sub>, P<sub>St</sub>, P<sub>Sz</sub>, P<sub>Sq</sub>, A<sub>u</sub>, F<sub>m</sub>, S<sub>dr</sub>) sowie der Volumenparameter  $V_m(z)$  aus der LSM-Software ausgelesen. Für die Topografieauswertung wurden folgende Filter am Primärprofil (P-Profil) eingesetzt: Center-Methode beim Hämatiterz wegen der hochreflektierenden Oberfläche mit zwei Intensitätsmaxima im Histogramm der  $z$ -Werte sowie First Threshold bei den Hämatit-Illit-Kutanen wegen des Anteils der durchscheinenden Tonminerale, „Auto  $z$ “, welcher den aufgenommenen  $z$ -Stack auf den Bereich zwischen  $z_{\min}$  und  $z_{\max}$  automatisch erkennt (vgl. Abb. 3.6) und ein geringer „Gauss 3x3“-Filter, der standardisiert für Oberflächenprofile nach

DIN 11562, Staubpartikel und Rauschpeaks auf der Oberfläche minimiert. Die Parameter  $F$ ,  $V_{ges}$ ,  $V_{diss}$  und  $r$  wurden mittels der in Tab. 3.2 angegebenen Formeln berechnet.

**Tab. 3.2:** Rauheits- und Volumenparameter (Thomas, 1999; Stout et al., 2000; Blunt & Jiang, 2003; Lechthaler & Bauer, 2006; Fischer & Lüttge, 2007; Fischer et al., 2008); die gebräuchlicheren Formelzeichen stehen zuerst, *kursiv* = Formelzeichen aus der LSM-Software, °Software-Parameter (berechnet oder gemessen), +berechneter Parameter, S = Surface, R = Roughness

	Parameter	Beschreibung	Formel
<b>Topografie</b>	<i>PSp</i> <sup>°</sup> [µm]	maximale Höhe (peak)	
	<i>PSv</i> <sup>°</sup> [µm]	minimale Höhe (valley)	
	<i>PS<sub>t</sub></i> <sup>°</sup> = <i>Rt</i> <sup>°</sup> [µm]	Maximumhöhe (peak-to-valley depth)	vgl. Gl. 14
	<i>PSz</i> <sup>°</sup> = <i>Rz25</i> <sup>°</sup> [µm]	50-Punkt-Höhe, arithmetisches Mittel der 25 höchsten Maxima und 25 tiefsten Minima	vgl. Gl. 15
	<i>PSq</i> <sup>°</sup> = <i>Rq</i> <sup>°</sup> [µm]	quadratischer Mittenrauwert (root mean square average)	vgl. Gl. 17
	<i>Au</i> <sup>°</sup> = <i>F<sub>o</sub></i> <sup>°</sup> [µm <sup>2</sup> ]	projizierte Fläche $A_1$ (xy-Ebene)	$F_o = x \cdot y$
	<i>F<sub>m</sub></i> <sup>°</sup> [µm <sup>2</sup> ]	gemessene, reliefierte Oberfläche $A_2$	
	<i>Sdr</i> <sup>°</sup> [1]	Oberflächenverhältnis (developed surface area ratio); für $Sdr = 0$ (absolut flache Ebene)	$Sdr = \frac{F_m - F_o}{F_o}$
	<i>F</i> <sup>+</sup> [1]	Vergleichsfaktor, Verhältnis gemessener zu projizierter Fläche; für $F = 1$ (absolut flache Ebene)	$F = \frac{F_m}{F_o} = 1 + Sdr$
<b>Volumetrie</b>	<i>z</i> <sup>°</sup> [µm]	Höhe (height level)	
	<i>Vm(z)</i> <sup>°</sup> [µm <sup>3</sup> ]	Volumen oberhalb der gewählten Höhe $z$ , bei $z = z_{min}$ = unreaktiertes Restvolumen	
	<i>V<sub>ges</sub></i> <sup>+</sup> [µm <sup>3</sup> ]	Gesamtvolumen	$V_{ges} = S_{St} \cdot F_m$
	<i>V<sub>diss</sub></i> <sup>+</sup> [µm <sup>3</sup> ]	gelöstes Volumen	$V_{diss} = V_{ges} - V_m(z)$
	<i>z<sub>diss</sub></i> <sup>+</sup> [µm]	gelöste Oberfläche (gelöstes Volumen pro projizierte Fläche)	$z_{diss} = \frac{V_{diss}}{F_o}$
	<i>r</i> <sup>+</sup> [µm·d <sup>-1</sup> ]	Lösungsrate, gelöster Betrag pro Tag ( $t$ = Reaktionszeit)	$r = \frac{z_{diss}}{t}$

Die gleichen Messfelder wurden nach der Behandlung im Experiment wieder aufgesucht, wobei meist ein bis drei Messfelder unbeschädigt blieben. Diese wurden in gleicher Weise erneut gemessen und das prä- und postexperimentelle Verhältnis  $F$  von reliefierter Oberfläche ( $F_m$ ) zu projizierter Fläche ( $F_o$ ) bestimmt. Während die gelösten Volumina ( $V_{diss}$ ) der initialen Oberflächen Informationen über die Politurgüte liefern, repräsentieren die Werte der postexperimentellen Oberflächen den mittleren Lösungsbetrag bzw. die erodierte Höhe ( $z_{diss}$ ). Da davon ausgegangen werden muss, dass die initiale Probenoberfläche bei  $z_{max}$  lag, sind die berechneten Lösungsbeträge stets Mindestwerte (Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** 2D-Skizze zur Erläuterung der Topografie- und Volumenparameter der postexperimentellen Oberflächen:  $F_o$  = projizierte Fläche,  $F_m$  = gemessene Oberfläche,  $V_m(z)$  = unreaktiertes Restvolumen,  $V_{diss}$  = gelöstes Volumen. Bei der Quantifizierung des gelösten Volumens wird davon ausgegangen, dass sich die initiale Oberfläche bei der höchsten Topographie ( $z_{max}$ ) befindet, d.h. die berechneten Werte stets Randwerte für ein Minimumvolumen sind.

### 3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Morphologische Strukturen, wie z.B. Kristallhabitus von authigenen Quarzen, Illit und Chlorit an gebrochenen und polierten Sandsteinproben sowie die Oberflächen der polierten Hämatitproben wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) am Institut für Spezielle Zoologie und Evolutionsbiologie analysiert. Die Proben wurden mit Gold beschichtet (K500 Sputter Coater, Fa. EmiTech). Das Philips XL 30 ESEM arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV, einer Stromstärke von 15-20  $\mu\text{A}$  und einem Vakuum in der Probenkammer von  $<3 \cdot 10^{-5}$  mbar. Der Arbeitsabstand wurde in Abhängigkeit von Bildqualität und Vergrößerung (meist 1000-5000x) zwischen 5-10 mm variiert. Die Sekundärelektronenbilder (SE) wurden mit der Software Scandium 5 (Soft Imaging Systems) aufgenommen.

### 3.3.5 Elektronenstrahlmikrosonde (EMS)

Zur Quantifizierung der Mineralchemie von Carbonaten und Feldspäten wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde JEOL JXA 8900 RL mit fünf wellenlängendispersiven Spektrometern (WDX) am Geowissenschaftlichen Zentrum in (GZG) eingesetzt. Rückstreuerelektronenbilder (BSE) von typischen petrographischen Texturen wurden digital aufgenommen. Zemente und detritische Komponenten, deren Chemismus nicht mit der WDX quantifiziert wurde, wurden mit einem energiedispersiven Spektrometer (EDX) identifiziert. Fünf polierte Dünnschliffe der Sektionen A-E des Rotliegendesandsteins wurden mit Kohlenstoff bedampft und analysiert. Die Messparameter für jedes Element befinden sich in *Tab. 3.3*.

**Tab. 3.3:** Messparameter der Mikrosonden-Analysen. Nachweisgrenzen berechnet aus  $2\sigma$  Untergrund-Signal.

Carbonat-Programm										
Beschleunigungsspannung [kV]	Stromstärke des Elektronenstrahls [nA]			Elektronenstrahldurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]		Kalibration				
15	15			15-20		CO <sub>2</sub>				
Elemente	Ca	Mg	Mn	Fe	Sr	Ba	Si			
Zählzeit [s]	15	30	30	30	30	30	15			
Untergrund [s]	5	15	15	15	15	15	5			
Mineral-Standard	Calcit	Dolomit	Rhodonit	Siderit	Strontianit	Baryt	Wollastonit			
Nachweisgrenze [ppm]	410	340	270	500	280	460	440			
Silicat-Programm										
Beschleunigungsspannung [kV]	Stromstärke des Elektronenstrahls [nA]				Elektronenstrahldurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]		Kalibration			
15	15				5		O			
Elemente	Si	Na	K	Ca	Fe	Al	Mg	Sr	Ba	
Zählzeit [s]	15	15	15	15	15	15	15	30	30	
Untergrund [s]	5	5	5	5	5	5	5	15	15	
Mineral-Standard	Anorthit	Albit	Sanidin	Anorthit	Hämatit	Anorthit	Olivin	Coeles-tin	Celsian	
Nachweisgrenze [ppm]	450	380	220	280	410	300	210	630	330	

### 3.3.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Diese Methode wurde eingesetzt, um die Änderung des Oxidationszustandes von Eisen der postexperimentellen Hämatit- und Rotsandsteinproben zu bestimmen und die Schichtdicke der entstandenen Kohlenstoffschicht auf den polierten Oberflächen der Hämatitstäbchen zu quantifizieren. Die Messungen wurden am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT) mit einem Photoelektronenspektrometer Quantum 2000 (Fa. Physical Electronics) durchgeführt und mit der integrierten Software Multipac 8.2 (Fa. ULVAC-PHI, Inc.) sowie der NIST-XPS-Datenbank ausgewertet. Die XPS ist ein Analyseverfahren, bei dem ein Photoelektron mit einem monoenergetischen Röntgenstrahl (Al K $\alpha$ -Strahlung; 1486,6 eV) von der Probenoberfläche emittiert wird. Die Anregungsenergien sind mit 0,2-2 keV weitaus geringer als die der Röntgenfluoreszenzanalytik (*Abschn. 3.3.7*) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (*Abschn. 3.3.8*). Die Verfahren beruhen auf dem Beschuss von Bindungselektronen mit Röntgenstrahlung (photoelektrischer Effekt), wobei ein Elektron von einem kernnahen Elektronenniveau entfernt wird. Die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons wird mit einem Elektronenspektrometer analysiert und die Daten in einem Diagramm Bindungsenergie (in Elektronenvolt eV) gegen Intensität (counts per second) dargestellt ([Watts & Wolstenholme, 2003](#)). Durch die Energie und Intensität des Photoelektronenpeaks wird eine Elementanalyse möglich und der chemische Zustand sowie die Quantität eines Elements bestimmt ([Verma, 2007](#)). Die Nachweisgrenze liegt bei 0,1-1 Atomprozent. Die XPS ist ein Oberflächenanalyseverfahren, das die zerstörungsfreie Analyse der äußeren 1-10 nm einer Probe ermöglicht. Messungen in größeren Eindringtiefen erfordern den Abtrag von Probenmaterial durch Ionenbeschuss (z.B. Argon-Ionen) innerhalb des Spektrometers. Dabei wird eine quadratische Fläche von 2 x 2 mm<sup>2</sup> gesputtert.

Die Darstellung chemischer Zustände (Bindungen und Oxidationsstufen) ist mittels *Hochauflösung (High Resolution)* möglich. Die Fe(2p)-Spektren der Eisenphasen wurden im Messbereich von 700-740 eV (60 Minuten) aufgenommen. Die Auswertung wurde mit Hilfe von Referenzmessungen an Eisenmineralen nach [Grosvenor et al. \(2004\)](#), [Gupta & Sen \(1975\)](#) und [McIntyre & Zetaruk \(1977\)](#) durchgeführt (*Tab. 3.4*).

**Tab. 3.4:** Bindungsenergien im Fe(2p)-Spektrum von Eisenoxiden nach [McIntyre & Zetaruk \(1977\)](#).

Mineralphase	Goethit	Maghemit	Hämatit	Magnetit
chemische Formel	$\alpha$ -FeOOH	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sup>II</sup> (Fe <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Bindungsenergie [eV]	711,9 $\pm$ 0,2	711,0 $\pm$ 0,15	711,0 $\pm$ 0,15	Fe <sup>2+</sup> : 708,3 $\pm$ 0,15 Fe <sup>3+</sup> : 710,6 $\pm$ 0,2

Die C(1s)-Spektren der Kohlenstoffspezies wurden im Bereich von 278-296 eV (15 Minuten) analysiert (*Tab. 3.5*). Als Referenz diente der Hydrocarbon-Peak bei 284,4 eV ([Barr, 1994](#)), da sich das Element Kohlenstoff stets als unvermeidbare Verunreinigung aus der Umgebungsluft auf der Probe abscheidet und in jeder Messung vorkommt. Für die Zusammensetzung dieser dünnen Kontaminationsschicht (engl. adventitious carbon) wird eine graphit-ähnliche Substanz oder ein adsorbiertes Kohlenwasserstoff-Polymer CH<sub>x</sub> angenommen ([Barr & Yin, 1992](#)). Die Mächtigkeit dieser Schicht wird in der Literatur mit weniger als ein bis zwei Kohlenstoff-Monolayern (142-284 pm) angegeben ([Sah et al., 2005](#)). Testmessungen mit verschiedenen Materialien wurden am Institut für Materialwissenschaft durchgeführt und die Mächtigkeit dieser Schicht mit 160 pm bestimmt ([mündliche Mitteilung R. Wagner, 2010](#)).

Durch den Beschuss mit Argon-Ionen kann diese entfernt werden. Die Abtragungsrate ist geeicht und beträgt 1 nm pro Minute.

**Tab. 3.5:** Bindungsenergien im C(1s)-Spektrum von Kohlenstoffverbindungen nach Moulder et al. (1995)<sup>1</sup>, Watts & Wolstenholme (2003)<sup>2</sup> und Barr (1994)<sup>3</sup>.

Verbindung	Carboxyle <sup>1</sup>	Ketone, Aldehyde <sup>1</sup>	Alkohole <sup>1</sup>	C-O-Aliphaten <sup>2</sup>	C-O-Aromaten <sup>2</sup>
Bindungsenergie [eV]	289,2-288,0	288,1-287,1	286,9-286,0	286,5	286,0
Verbindung	C-Aliphaten <sup>2</sup>	HC-Polymer (CH <sub>x</sub> ) <sup>1,3</sup>	C-Aromaten <sup>2</sup>	Graphit (C-sp <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	Carbide <sup>1</sup>
Bindungsenergie [eV]	285,1	284,2 285,5-284,2	284,3	284,2	283,0-280,7

Die Mächtigkeit der Kohlenstoffschicht auf der postexperimentellen Hämatitoberfläche im Experiment T = 200°C und 25 Tagen Reaktionszeit wurde mit einer weiteren XPS-Analyseform, der *winkelabhängigen Messung (TOA = Take-Off-Angle)* bestimmt. Der Take-Off-Winkel ist der Winkel zwischen der Richtung, in die das Photoelektron emittiert wurde und der Oberflächennormalen. Zunächst wurde die Probe ohne vorherige Behandlung mit drei verschiedenen Winkeln ( $\varphi = 15, 45$  und  $75^\circ$ ) gemessen. Je größer der Take-Off-Winkel, desto tiefer ist der Elektronenstrahl in die Probe eingedrungen. Der Austrittswinkel kann durch Kippen der Probe verändert werden, bevor der Röntgenstrahl auf diese trifft. Die Messung bei  $\varphi = 75^\circ$  lieferte die besten Spektren, so dass die Kohlenstoffschicht auf den Hämatitproben durch Ionenbeschuss mit definierter Abtragungsrate schrittweise entfernt und derselbe Messpunkt erneut gemessen wurde.

### 3.3.7 Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA)

Zur geochemischen Analyse der Rotsandstein- und Eisenerzproben wurde die Röntgenfluoreszenzanalytik (RFA) eingesetzt (Tucker, 1996; Skoog & Leary, 1996). Die geochemischen Daten der Sandsteinproben befinden sich in Tab. A7-1 (Anhang), die der Eisenerzproben und Kieselglasampullen in Tab. A7-3 (Anhang). Die Analysen wurden mit einem wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (Philips PW 2400) durchgeführt, das mit einer Rh-Röhre ausgestattet ist. Die Anregungsenergien liegen abhängig vom zu bestimmenden Element und deren Linie im Bereich von 1 keV (Na K $\alpha$ ) bis 13,6 keV (U L $\alpha$ ). Die Kalibration wurde mit 51 internationalen Standards für quarzreiche Sedimente durchgeführt. Der relative Fehler (1  $\sigma$ ) der Hauptelemente liegt bei ca.  $\pm 1\%$  und bei den Spurenelementen bei  $\pm 5\%$ . Der Gesamteisengehalt wird als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(t) angegeben. Die Nachweisgrenzen befinden sich in Tab. 3.6.

**Tab. 3.6:** Nachweisgrenzen der Haupt- und Spurenelementgehalte der RFA

Nachweisgrenzen für Hauptelemente [Gew-%] (Schmelztablette)															
Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	S					
0,005	0,003	0,005	0,001	0,001	0,01	0,003	0,01	0,003	0,005	0,005					
Nachweisgrenzen für Spurenelemente [ppm] (Presstablette)															
V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	U	S	Cl
1,6	2,8	1,0	1,4	0,9	1,1	0,8	1,0	0,5	0,7	0,9	8,4	1,1	0,8	1,3	1,9

Die Bestimmung der Hauptelementgehalte wurde an Schmelztabletten, die der Spurenelemente an Presstabletten durchgeführt, deren Aufbereitung im Folgenden erläutert wird. Für die Analyse der Haupt- und Spurenelemente werden etwa zehn Gramm Gesteinsprobe benötigt. Die Sandsteinproben wurden mit einer Planeten-Kugelmühle PM S100 (Firma Retsch) mit Achat-Einsatz und zwölf Kugeln (Durchmesser 20 mm) analysenfein ( $<50\ \mu\text{m}$ ) gemahlen. Die Eisenerzproben wurden mit einer Scheibenschwingmühle RS1 (Fa. Retsch) mit Stahleinsatz gemahlen. Das Probenpulver wurde über Nacht in einem Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet, um das Haftwasser zu entfernen. Für die Bereitung des Presslings wurden 6 g Probe mit 1 g Bindemittel (Hoechst Wachs C) vermengt. Dieses Gemisch wurde dann mittels Tablettenpresse mit einem Druck von 200 MPa zum Pressling verarbeitet. Vor der Bereitung des Schmelzlings wird das Kristallwasser durch Glühen in einem Muffelofen bei ca.  $900^\circ\text{C}$  über zwei Stunden entfernt. Die Probe wurde vor und nach diesem Vorgang gewogen. In der Regel hat sie dann durch z.B. Entweichen von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  bei Carbonaten oder  $\text{SO}_2$  bei Sulfiden und Sulfaten an Gewicht verloren. Diese Differenz wird als Glühverlust LOI (Loss On Ignition) bezeichnet und in Prozent angegeben. Ein Glühgewinn kann nur bei eisenhaltigen Proben eintreten, die zweiwertiges Eisen besitzen (Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ). 400 mg des geglühten Materials wurden mit 4000 mg Li-Tetra/Metaborat (Merck Spectromelt A12), einem Flussmittel vermischt, um den Schmelzpunkt beim späteren Aufschmelzen zu verringern. Mit Hilfe eines Induktionsofens (Hochfrequenzaufschlussgerät Lifumat) wurde das Gemisch in einem Platinbecher aufgeschmolzen, geläutert und in eine Platinschale abgegossen. Nach dem Abkühlen ist die Schmelze zu einer Glastablette erstarrt, die sich von selbst aus der Abgießschale löst.

#### 3.3.8 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Die röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen wurden mit einem Synchrotron durchgeführt. Das Synchrotron in Grenoble (Frankreich) ist einer der drei größten von weltweit 50 Teilchenbeschleunigern und wird vom internationalen Forschungsinstitut European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) betrieben. Der Durchmesser des Ringbeschleunigers beträgt 844 m, in dem die energiereichen Elektronen (Ringenergie  $E = 6\ \text{GeV}$ ) auf nahezu Lichtgeschwindigkeit gebracht werden. Die erzeugte Synchrotronstrahlung ist wie Röntgenstrahlung eine Form der elektromagnetischen Strahlung, deren Erzeugung auf dem photoelektrischen Effekt basiert. Die Energie der Röntgenstrahlung wird so gewählt, dass sie größer als die Bindungsenergie des Elektrons ist. Die Anregungsenergie umfasst im Gegensatz zur XPS und RFA einen sehr großen und nahezu kompletten Bereich. Meist wird in Bereichen von 5-5000 eV (Verma, 2007) gearbeitet, wobei hochenergetische Analysen bis zu 1.000.000 eV möglich sind (z.B. Tschentscher et al., 1998). Die eingesetzte Röntgenstrahlung wird beim Zusammentreffen mit einem Elektron absorbiert. Das Elektron verlässt sein Energieniveau und die gesamte Energie in Reichweite der elektronischen Bindungsenergie wird an ein Photoelektron abgegeben, welches das Atom verlässt. Durch lange magnetische Anordnungen (Wiggler und Undulatoren) werden die Photoelektronen zusätzlich zu Richtungsänderungen bzw. Beschleunigungen gezwungen, was die Synchrotronstrahlung von der Röntgenstrahlung durch höhere Intensität und niedrigere Emittanz unterscheidet (Newville, 2004).

Da nahezu jedes Element des Periodensystems in geordneten (kristallinen), stark ungeordneten Proben oder in Lösungen gemessen werden kann, sind die Anwendungsmöglichkeiten

vielfältig. Das Absorptionsspektrum ist in zwei Regimes unterteilt: X-ray Absorption Fine Structure (XAFS) und X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES). XAFS-Messungen werden an Proben mit geringem Elementgehalt bis zum Spurenbereich durchgeführt und liefern Aussagen über den chemischen und physikalischen Status, wie Entfernungen, Koordinationszahl und Spezies der nächsten Nachbarn des absorbierten Atoms. XANES-Analysen liefern Informationen über den Oxidationsstatus und die Koordinationschemie (z.B. oktaedrische, tetraedrische Koordination).

An den Hämatit-Tonmineral-Kutanen des Rotsandsteines wurden XANES-Analysen durchgeführt, um den Valenzstatus von Eisen zu untersuchen. Zur Übersicht wurden zunächst Elementscans (Si, Al, K, Ti, Mn, Fe<sub>(t)</sub>) und Scans der Fe<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Spezies durchgeführt. In dem 100 µm x 100 µm großen Messfeld wurden acht repräsentative Positionen ausgewählt und die Eisenspezies im Bereich von E = 7075-7250 eV gemessen. In den meisten Fällen basiert die XANES-Analyse auf der Anwendung von bekannten Spektren von Modellverbindungen, um die Verhältnisse verschiedener Valenzzustände oder Mineralphasen zu bestimmen. Standards für Hämatit, Chlorit und Illit wurden mit den Proben gemessen. Form, Position und Intensität der sog. Pre-Edge-Peaks können durch Fitanpassung meist mit einem Oxidationszustand korreliert werden. Als Referenz dienen Fe-XANES-Studien an 30 natürlichen und synthetischen Eisenverbindungen nach [Wilke et al. \(2001\)](#).

### 3.3.9 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Diese Methode wurde ergänzend zur optischen Mikroskopie eingesetzt, um die Sandstein- und Eisenerzproben mineralogisch zu charakterisieren und die Phasengehalte zu quantifizieren. Am Institut für Geowissenschaften wurde mit einem SEIFERT-FPM XRD 7 mit Rayflex-Software gemessen. Am Otto-Schott-Institut für Glaschemie und an der Fachhochschule (Fachbereich Werkstofftechnik) wurden die Proben mit einem SIEMENS Diffraktometer D-5000 analysiert und mit Hilfe der Rietveld-Software TOPAS R 2.1 ([BRUKER AXS, 2003](#)) quantifiziert. Alle Röntgengeräte arbeiten mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung nach dem Bragg-Brentano-Verfahren. Die Umrechnung der gebräuchlichen 2-Theta-Werte in den Diffraktogrammen in die mineralspezifischen d-Werte ist durch die *Bragg'sche Gleichung*:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (19)$$

nach [Bragg & Bragg \(1913\)](#) gegeben. Es bedeuten  $\lambda$  die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls,  $d$  der Netzebenenabstand,  $\theta$  der Winkel zur Netzebene unter dem die Strahlung auftrifft (halber Beugungswinkel) und  $n$  die Beugungsordnung (natürliche Zahl). Die Messungen wurden im Winkelbereich von 4-40° 2-Theta (Sandsteinprobe und Tonfraktion) bzw. 10-60° 2-Theta (Eisenerz) in 0,02°-Schritten und einer Zählzeit von zwei Sekunden durchgeführt. Die Nachweisgrenze liegt etwa bei 5%. Die Mineralphasen werden computergestützt ermittelt durch den Vergleich mit Diffraktogrammen der JCPDS-Datenbank (Joint Commission of Powder Diffraction Standards) und dem Programm MacDiff von Dr. R. Petschick ([Petschick, 2002](#)). Nach der Identifikation aller Mineralphasen können die Phasengehalte mittels Rietveld-Analyse mit einer Genauigkeit von  $\pm 3\%$  bestimmt werden.

Das Eisenerz wurde mit einem Hammer in weißem Papier zerkleinert und in einer Scheibenschwingmühle mit Stahleinsatz analysenfein gemahlen (vgl. *Abschn. 3.3.7*). Die Sandstein-

proben wurden für die Tonmineralseparation vorsichtig in einer hydraulischen Presse auf Korngrößen  $<2$  mm zerkleinert. Das gebrochene Material wurde in ein Becherglas mit deionisiertem Wasser gegeben und vorsichtig mit einem automatischen Rührgerät für zwei Stunden gerührt. Nach Abschütten der Suspension wurde dieser Vorgang wiederholt bis das Wasser klar war. Die Tonmineralfraktion  $<2$   $\mu\text{m}$  wurde durch Schwereretrennung separiert. Um eine Koagulation (Ausflockung) der Körner zu vermeiden, wurde Natriumpyrophosphat zugegeben (20 g/L  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Orientierte Proben wurden direkt aus der konzentrierten Suspension auf einem Keramikträger hergestellt (Shaw, 1972). Ein Vakuum, das von einer Wasserstrahlpumpe erzeugt wurde, zieht die Flüssigkeit innerhalb von zwei Minuten durch den porösen Keramikträger, so dass die Einregelung der plattigen Tonminerale innerhalb der Suspension minimiert wird. Die Belegdichte auf dem Keramikträger beträgt 15  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Zunächst wurden die luftgetrockneten Proben gemessen und analysiert. Im Falle starker Verunreinigung der Fraktion mit Quarz und Feldspat wurde die Tonmineralfraktion durch Ultrazentrifugierung auf  $<0,6$   $\mu\text{m}$  weiter eingengt und erneut Probenpräparate erstellt. Treten im Diffraktogramm der gemessenen Proben Bereiche auf, in denen sich Peaks überlappen und die Zuordnung nicht eindeutig ist, können die Proben weiteren Aufbereitungsschritten unterzogen werden. Um beispielsweise Smektite von Chlorit in Überlappungsbereichen zu unterscheiden, werden die Proben mit gitteraufweitenden Flüssigkeiten (z.B. Ethylenglycol) getränkt (Tucker, 1996). Die Proben wurden erneut gemessen, nachdem sie einer Glycolatmosphäre ausgesetzt wurden. Eine weitere Differenzierungsmethode umfasst das Erhitzen der Proben in einem Ofen, was die Unterscheidung mancher Tonmineralarten erleichtert. Bei  $550^\circ\text{C}$  kollabieren Smektit, Kaolinit und bestimmte Chlorite (Tucker, 1996), so dass ihre Peaks im Röntgendiffraktogramm nicht mehr auftreten. Die Proben wurden ein drittes Mal gemessen, nachdem sie für eine Stunde bei  $550^\circ\text{C}$  gegläht wurden. Das Programm MacDiff und röntgenographische Referenzmessungen von Tonmineralen (Brindley & Brown, 1980; Moore & Reynolds, 1997; Bouchet et al., 2000) wurden für die Bestimmung der Tonmineralphasen genutzt.

#### 3.3.10 Raman-Spektroskopie

Diese Methode wurde eingesetzt um den Hämatit-Nachweis in den Ausgangssubstanzen (hämatitischer Sandstein, Hämatiterz) zu erbringen und um die Art neuer reduzierter Mineralphasen, wie Maghemit, Magnetit und Graphit, auf den postexperimentellen Oberflächen zu bestimmen. Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurden am Institut für Physikalische Chemie (IPC) durchgeführt. Das Verfahren der Raman-Spektroskopie beruht auf der Anregung von Probenmaterial mit Hilfe von starken Lasern im sichtbaren oder im IR-Bereich. Die Differenz zwischen Wellenlänge einfallender Strahlung und erzeugter Streustrahlung gibt Aufschluss über die Struktur der streuenden Moleküle (Skoog & Leary, 1996).

Die Punktanalysen und Flächenscans wurden mit einem konfokalen Mikro-Raman-System (LabRAM) der Firma Yobin Yvon durchgeführt. Für alle Analysen kam ein frequenzverdoppelter, Neodymium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser (Nd:YAG) zum Einsatz, ein Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm (grün). Ein Olympus-Mikroskop mit LMPLANF1 50x/0.5 NA-Objektiv wurde für die Fokussierung des Lasers auf der Probe verwendet, das einen Messpunktdurchmesser von 2,5  $\mu\text{m}$  erzeugt. Um Phasentransformationen von Magnetit zu Hämatit auf den Hämatitproben zu vermeiden, wurde mit sehr geringer Laserenergie von 0,02 mW gemessen. Die Streustrahlung wurde mit einem Spektrometer



mit 300 Linien/mm-Gitter analysiert und mit einem Peltier-gekühlten CCD-Detektor aufgezeichnet. Die spektrale Auflösung lag bei allen Analysen bei  $4\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Punktanalysen wurden drei Spektren mit einer Integrationszeit von je 30-120 Sekunden akkumuliert. Die  $38 \times 45\ \mu\text{m}^2$  großen Flächenscans wurden mit einer Integrationszeit von zehn Sekunden pro Spektrum gemessen und ein Punktabstand von  $0,5\ \mu\text{m}$  gewählt. Als Standard vor und nach jeder Messung wurde ein Anatas-Pulver verwendet.

Die Punktmessungen an den *Hämatit-Kutanen* wurden im Bereich von  $200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  vorgenommen. Die Flächenanalysen wurden in drei ausgewählten Wellenzahlenbereichen durchgeführt (Tab. 3.7). Als Referenz dienten Untersuchungen an Eisenmineralen von [de Faria et al. \(1997\)](#) und die öffentliche Datenbank von [Bersani \(2004\)](#).

**Tab. 3.7:** Gemessene Wellenzahlen(bereiche) der Punkt- und Flächenanalysen mit Referenzen für Hämatit ([de Faria 1997](#)) und Quarz ([Bersani 2004](#)). Hauptpeaks sind fett gekennzeichnet.

Hämatit	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]							
Peaks nach <a href="#">de Faria (1997)</a>	<b>225</b>	247	<b>293</b>	299	<b>412</b>	<b>498</b>	<b>613</b>	<b>1320</b>
Punktanalysen	200-1500							
Flächenanalysen			268-314			392-426	572-626	

Quarz	Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ]					
Peaks nach <a href="#">Bersani (2004)</a>	210	265	359	<b>465</b>	1083	1157
Punktanalysen	200-1500					

Die Punktmessungen an der postexperimentellen *Kohlenstoffschicht* auf den Hämatitoberflächen wurden im Bereich von  $1070\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$  vorgenommen. Charakteristisch für Raman-Spektren von Kohlenstoff ist das Auftreten von zwei Banden erster Ordnung. Der G-Peak (Graphit-Peak) im Bereich von  $1560\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  ist repräsentativ für hochkristallinen Kohlenstoff. Bei Kohlenstoffen mit zunehmend ungeordneter Struktur tritt der D-Peak (Disorder-Peak) im Bereich von  $1360\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  auf, der erstmals von [Tuinstra & Koenig \(1979\)](#) beschrieben wurde. Eine Interpretation dieser Bande gelang den beiden Forschern über einen Partikelgrößeneffekt. Durch Studien an Proben mit verschiedenen Graphit-Kristallitgrößen, die mit XRD-Analysen bestimmt wurden, fanden sie folgenden empirischen Zusammenhang zwischen den Intensitäten I der G- und D-Bande:

$$L_a = \frac{I(\text{G})}{I(\text{D})} \cdot 4,35 \text{ [nm]}.$$

$L_a$  ist die Flächenausdehnung der Graphen-Ebenen. Die lineare Beziehung zeigt, dass die Intensität des D-Peaks proportional zum Anteil an Abbruchkanten der Graphen-Ebene ist. Bei nanokristallinem bis amorphem Kohlenstoff wird der G-Peak zunehmend breiter (Dispersion) und kann einen Wellenzahlenbereich von  $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  einnehmen ([Ferrari, 2007](#)). Diamantähnliche Strukturen erzeugen einen Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  ([Ferrari, 2001](#)). Zur räumlichen Struktur von Kohlenstoff gibt es seit 2004 neue Erkenntnisse. Graphen ist die 2D-Modifikation des Kohlenstoffs und besteht aus kondensierten Sechsringen, die eine Ebene aufspannen, wobei die Kohlenstoffe in einer Ebene  $\text{sp}^2$ -hybridisiert sind. Die Graphen-Ebene ist die Ausgangsform für weitere geometrische Gebilde. Eine Graphen-Ebene kann in die Form von sphärischen Kohlenstoffmolekülen (0D-Fullerene) gebracht, in 1D-Röhrchen

(nanotubes) gerollt und mehrere Graphen-Ebenen können zu 3D-Graphit gestapelt werden (Novoselov et al., 2004; Novoselov et al., 2005; Geim & Novoselov, 2007). Als Referenzprobe diente ein spektralreiner Graphit der Fa. Plano, der zur Kohlebedampfung in der Elektronenmikroskopie eingesetzt wird. Dieser wird durch Verkokung unter Luftabschluss produziert und enthält der lt. Hersteller <2 ppm Verunreinigungen. Bei 2500°C wandelt sich das amorphe Ausgangsmaterial (meist fossile Brennstoffe) in polykristallinen Graphit um. Für die Auswertung der Raman-Spektren wurde die Software PeakFit 4.12 verwendet, um die lokalen Maxima der sich z.T. überlagernden Peaks zu separieren.

### 3.3.11 Bestimmung der BET-Oberflächen

Die Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche wurde mit 6-Punkt-Stickstoff-Adsorption nach Brunauer et al. (1938), den Erfindern Stephen Brunauer, Paul H. Emmet und Edward Teller der BET-Methode, durchgeführt. Vor der Messung werden die Proben standardmäßig im Vakuum bei 250°C für 4 h ausgeheizt. Für die Messungen der Eisenoxide dieser Arbeit wurde eine niedrigere Temperatur von 70°C gewählt, um die Oberflächen nicht zu verändern. Für die Messung mit flüssigem Stickstoff (T = 77 K) wurde ein Quantachrome Autosorb-1 eingesetzt. Die Werte von N<sub>2</sub>-BET-Oberflächen von Eisenoxiden haben Cornell & Schwertmann (2003) zusammengestellt (Tab. 3.8).

Tab. 3.8: BET-Oberflächen von Eisenoxiden nach Cornell & Schwertmann (2003).

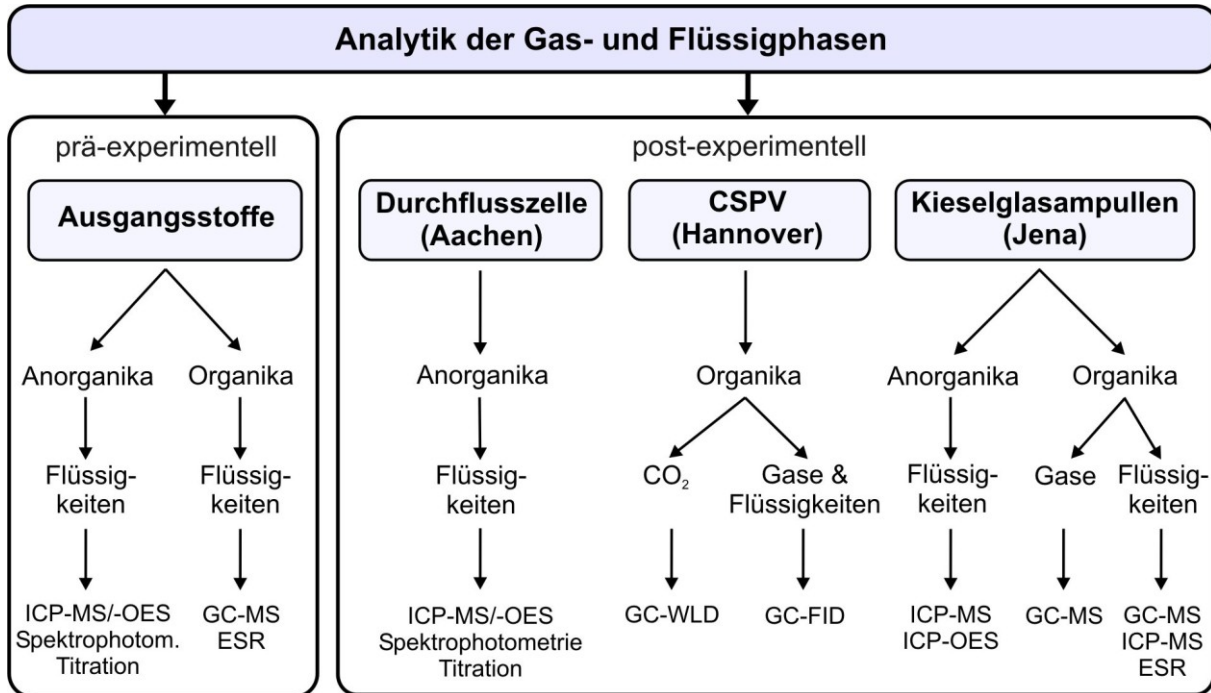
Mineralphase	Goethit	Maghemit	Hämatit	Magnetit
chemische Formel	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$
N <sub>2</sub> -BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]	8...200	8...130	10...90	4...100

### 3.3.12 Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)

Um den Einfluss von bereits in den festen Ausgangsmaterialien vorhandenen organischen Substanzen auf die späteren Experimente abschätzen zu können, wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC = Total Organic Carbon) bestimmt. Die Analysen wurden mit einem TOC-Analyser (Multi N/C 2100, Fa. Analytik Jena) durchgeführt. Die Methode basiert auf der Hochtemperaturverbrennung (Combustion) des gepulverten Probenmaterials bis 950°C und gleichzeitiger Bestimmung der freiwerdenden Gase (CO<sub>2</sub>) mittels Infrarot-Detektor. Das resultierende Integral aus CO<sub>2</sub>-Konzentration über die Zeit (Peakfläche) liefert den aus der Probe freigesetzten Kohlenstoffgehalt, der in ppm bzw. Gew-% angegeben wird (DIN 15936). Die Nachweisgrenze liegt lt. Gerätehersteller bei 4 ppb (0,004 ppm = 4·10<sup>-7</sup>%). Vor der Oxidation der C-Verbindungen wird die Probe bei 105-110°C vorgetrocknet, um das Porenwasser zu entfernen. Anorganischer Kohlenstoff (TIC = Total Inorganic Carbon), der z.B. durch Carbonate verursacht wird, kann durch Säurebehandlung eliminiert und vom TOC-Gehalt differenziert werden. Die gemahlene Probe wird dabei mehrfach mit 15%iger Essigsäure versetzt, mit deionisiertem Wasser neutralisiert, zentrifugiert und eingedampft. Für eine grobe Abschätzung kann die Probe auch ohne Säurebehandlung aufgeheizt werden. Nach Tucker (1996) wird eine Temperatur von 550°C als ausreichend angesehen, den gesamten organischen Kohlenstoff auszutreiben. Wird die Probe für zwei bis drei Stunden auf 1000°C erneut erhitzt, liefert dieser Gewichtsverlust den TIC-Gehalt. Die Be-

stimmung wurde in folgenden Temperaturbereichen vorgenommen: TOC-Gehalt 25-550°C und TIC-Gehalt 550-950°C. Der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) wurde rechnerisch durch Bildung der Summe aus TOC und TIC ermittelt. Jede Probe wurde drei Mal gemessen und der Mittelwert sowie die Standardabweichung des Mittelwertes berechnet.

Die initialen und postexperimentellen organischen und anorganischen Fluide wurden mit verschiedenen Methoden analysiert (Abb. 3.7), die im Folgenden beschrieben werden.



**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der angewandten Methoden zur Analytik der prä- und post-experimentellen Fluide (Gase und Flüssigkeiten).

### 3.3.13 Gaschromatographie (GC-WLD, -FID, -MS)

Zur Analyse verschiedener gasförmiger und flüssiger organischer Stoffe wurde die Gaschromatographie eingesetzt. Hierfür wurden verschiedene Detektoren und Systeme verwendet. Die Proben aus den Goldkapseln der CSPV-Experimente wurden mit einem Micro-Gaschromatographen (*Micro-GC*) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (*GC-WLD*) und einem Headspace-Chromatographen (*HSGC*) mit Flammenionisationsdetektor (*GC-FID*) an der BGR Hannover gemessen. Die Kopplung mit einem Massenspektrometer (*GC-MS*) wurde bei der qualitativen Analyse von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen aus den Experimenten in Kieselglasampullen eingesetzt und am ITUC in Jena durchgeführt.

Die Gaschromatographie ist eine Standardmethode der organisch-analytischen Chemie, mit der Probengemische (Analyten) in einzelne chemische Verbindungen aufgetrennt werden können. Anwendbar ist die Methode auf gasförmige und flüssige Komponenten bis zu einem maximalen Siedebereich von 400°C (Skoog & Leary, 1996). Ein Gaschromatograph besteht aus drei Bauteilen: einem Injektor, der Trennsäule im GC-Ofen und einem Detektor. Nach der Injektion mit einer Gasspritze durch ein Septum gelangt die Probe mit dem Gasstrom auf die Trennsäule. Als Trägergase dienen Inertgase, wie Helium, Argon, Stickstoff oder Wasserstoff. Die Säule besteht aus rostfreiem Stahl, Glas, Kieselglas oder Teflon. Zwei

Säulentypen werden unterschieden: gepackte Säulen mit Durchmessern von 0,5 bis 8 m und nicht gepackte, offene Kapillarsäulen mit 15-100 m Länge, die meist zu Spiralen mit Durchmessern von 10-30 cm aufgerollt werden. Die Säule befindet sich in einem thermostatierten Ofen. Die optimale Säulentemperatur hängt vom Siedepunkt der Probe und dem gewünschten Trennungsgrad ab. Bei Proben mit großem Siedepunktintervall wird ein Temperaturprogramm verwendet, bei der die Säulentemperatur im Laufe der Trennung kontinuierlich oder stufenweise erhöht wird. Die optimale Auflösung wird bei niedrigen Temperaturen erreicht, die bei Proben mit hohem Siedepunkt auf Kosten der Analysenzeit gehen. Daher sollte eine Temperatur gewählt werden, die gleich oder höher als die Siedetemperatur der Probe liegt und zu einer Analysenzeit von zwei bis 30 Minuten führt. Am Ende der Säule befindet sich der Detektor. Im Folgenden werden die eingesetzten GC-Systeme und -Detektoren genauer beschrieben.

#### **Gaschromatographie I**

Das GC-System, mit dem die Reaktionsprodukte aus den CSPV-Experimenten bestimmt wurden, besteht aus zwei Chromatographen: einem Mikro-Gaschromatographen CP 4900 Micro-GC der Fa. Varian mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und einer Kapillarsäule Agilent CP-Sil 5 (L 25 m x IDM 0,25 mm x Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ ,  $T_{\text{max}} = 350^\circ\text{C}$ ) und einem Headspace-Chromatographen (HSGC) Hewlett-Packard GC 6890 mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Wasserstoff als Trägergas.

Die Beprobung der Gas- und Flüssigphasen der Goldkapseln wurde in *Abschn. 3.2.2* beschrieben. Im ersten Schritt wurden die Probengefäße (Vials) mit den angestochenen Goldkapseln und dem gasförmigen Analyten im Gasraum sowie der *Gas-Standard* (Methan, Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Butan, Isopentan, Pentan, Hexan) mit dem Mikro-Gaschromatographen mittels Autosampler gemessen. Alkane und Alkene von C1-C6 sowie CO<sub>2</sub> wurden qualitativ und quantitativ bestimmt. Im zweiten Schritt wurden die Probengefäße mit deionisiertem Wasser gefüllt und die Flüssigphasen sowie der *n-Alkan-Standard* (Propylbenzen, Pentan, Heptan, Oktan, Decan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Xylen, Buthylbenzen, 2-4-Dimethylpentan, 2-Methylpentan, Toluol, Hexan, 2-Methylbutan) mit Methanol-Vorlage in vier Verdünnungen (Standard : Methanol = 100; 10; 1 und 0,5 : 1) mittels Autosampler injiziert und mit dem Headspace-Chromatographen analysiert. Das 32-minütige Temperaturprogramm wurde so gewählt, dass die Substanz mit dem höchsten Siedepunkt (Hexadecan,  $T_{\text{SP}} = 287^\circ\text{C}$ ; *Tab. A3-1, Anhang*) bei einer Retentionszeit von etwa 25 Minuten am Ende der Messung erscheint. Die Temperatur wurde stufenweise nach dreiminütiger Haltezeit bei 40°C mit 10 K/min auf 200°C erhöht. Nach einer Haltezeit von drei Minuten wurde eine zweite Rampe mit 10 K/min auf 220°C gefahren mit weiterer Haltezeit von acht Minuten.

#### **Gaschromatographie II**

Die GC-MS wurde wegen der niedrigen Nachweisgrenze (bis zu  $10^{-15}$  g; [Hesse et al., 2005](#)) für geringe Substanzmengen und der computergestützten Spektrenauswertung verwendet. Die Strukturbestimmung unbekannter Substanzen wird durch Vergleich mit Spektren einer Bibliothek möglich. In dieser Studie wurde die Datenbank NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library Version 2.0a (2009) verwendet, die von Stein, Mirokhin, Tchekovskoi & Mallard ent-

wickelt wurde. Das Massenspektrometer erlaubt die eindeutige Zuordnung von Verbindungen aufgrund ihres Verhaltens im elektrischen und magnetischen Feld. In dieser Arbeit wurde ein Gaschromatograph Agilent 6890N GC/MSD mit einer Kapillarsäule Agilent 19091S-433 HP-5MS (L 30 m x IDM 0,25 mm x Filmdicke 0,25  $\mu\text{m}$ ,  $T_{\text{max}} = 350^\circ\text{C}$ ) und Helium als Trägergas eingesetzt.

Die Beprobung der Gasphasen in den Kieselglasampullen wurde in *Abschn. 3.2.3* beschrieben. Diese wurden mit einer Gasspritze (Hamilton Serie 700, 500  $\mu\text{L}$ ), dessen Nadel durch ein Septum eingestochen wurde, aus den Kieselglasampullen entnommen und direkt in den Gaschromatographen manuell injiziert. Die Flüssigphasen wurden mit einem Lösungsmittel (n-Pentan) im Verhältnis 1:10 verdünnt und mittels Autosampler injiziert. Das 30-minütige Temperaturprogramm wurde für die Gas- und Flüssigphasen so gewählt, dass die Substanz mit dem höchsten Siedepunkt (Hexadecan,  $T_{\text{SP}} = 287^\circ\text{C}$ ) bei einer Retentionszeit von etwa 26 Minuten nahezu am Ende der Messung erscheint. Die Temperatur wurde stufenweise nach dreiminütiger Haltezeit bei  $45^\circ\text{C}$  mit 5 K/min auf  $150^\circ\text{C}$  und mit 20 K/min auf  $250^\circ\text{C}$  erhöht mit weiterer Haltezeit von einer Minute.

### 3.3.14 Massen- / Optische Emissionsspektrometrie (ICP-MS/-OES)

Der Lösungsinhalt im anorganischen Teil der postexperimentellen Fluide wurde mit verschiedenen Methoden bestimmt. Die Kationen der Elemente Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, V, Zn, Rb, Cs und Pb wurden mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppelter Plasma-Ionenquelle (ICP-MS) und die der Elemente Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Na, P, S, und Si mit einer ICP-OES 725-ES (Fa. Varian) mit Spectroflame (Fa. Spectro) quantifiziert. Die anionischen Spezies  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  wurden mit einem Spektrophotometer Hach-DR/4000U,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  mit einem Titriergerät Metrohm Titrino 716 DM bestimmt. Jede ionische Spezies wurde dreifach gemessen und der Mittelwert mit Standardabweichung angegeben. Die Bestimmung der physikochemischen Parameter wurde mit einem pH-Wert-Messer pH 330 (Fa. WTW) und einem Leitfähigkeitsmessgerät LF 330 (Fa. WTW) während der Probenahme durchgeführt.

Der Eisengehalt der organischen Proben wurde mit ICP-MS gemessen. Von der initialen Probe (Hexadecan) wurden 200  $\mu\text{L}$  und von den postexperimentellen Proben 50  $\mu\text{L}$  mit jeweils 5 mL  $\text{HNO}_3$  (65%ig) versetzt, in der Mikrowelle bei  $180^\circ\text{C}$  aufgeschlossen und anschließend bis auf ein Volumen von 25 mL mit Reinstwasser aufgefüllt.

### 3.3.15 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)

Die Analysen wurden am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Mit der ESR-Spektroskopie können paramagnetische Substanzen nachgewiesen, quantifiziert und deren Struktur aufgeklärt werden. Chemische Verbindungen sind paramagnetisch, wenn sie ungepaarte Elektronen besitzen, d.h. wenn sich die Elektronenspins nicht aufheben. Das Verfahren basiert auf der Absorption von Mikrowellenstrahlung durch die ungepaarten Elektronen, die sich in einem von außen angelegten Magnetfeld befinden (Kaupp et al., 2004). Aufgrund des Eigendrehimpulses (Spin) der ungepaarten Elektronen gibt es zwei Möglichkeiten der Spinorientierung. Der Grundzustand entspricht der Magnetfeldorientierung und

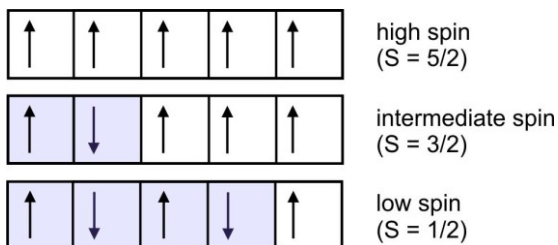
wird als „parallel“ bezeichnet, der angeregte Zustand als „antiparallel“. Der energetische Abstand zwischen den beiden Energieniveaus ist von der Magnetfeldstärke  $H$  abhängig:

$$\Delta = \gamma \cdot \nu = g \cdot \mu_B \cdot H_0 \quad (21)$$

mit  $h$  – Plancksches Wirkungsquantum,  $\nu$  – Frequenz der Mikrowellenstrahlung,  $g$  – Landé-Faktor,  $\mu_B$  – Bohrsches Magneton und  $H_0$  – Feldstärke des äußeren Magnetfeldes. Der Wert des Landé-Faktors für ein freies Elektron beträgt  $g = 2,0023$ . Der  $g$ -Wert eines ungepaarten Elektrons in einem Übergangsmetallion (z.B. Eisen) ist von der Umgebung des Elektrons und der Wechselwirkung mit anderen magnetischen Momenten abhängig und liegt zwischen eins und sieben ([Mabbs & Collinson, 1993](#)).

In der Messanordnung wird die Mikrowellenfrequenz im X-Band zwischen 9-10 GHz konstant gehalten und die Magnetfeldstärke variiert. Das magnetische Feld wird während der Messung vom niederen zum höheren Feld zusätzlich mit 100 kHz moduliert und in Gauss (CGS-Einheit) angegeben, wobei  $1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{s}^{-2}$ . Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei  $10^{10}$  Spins pro Gauss.

$\text{Fe}^{3+}$  besitzt fünf ungepaarte Elektronen im 3d-Orbital ( $3d^5$ ), ist damit paramagnetisch und kann mit ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Für das diamagnetische  $\text{Fe}^{2+}$  mit der Elektronenkonfiguration  $3d^6$  gelingt dieser Nachweis nicht. In Abhängigkeit von der Spinorientierung und Zahl der ungepaarten Elektronen ergeben sich drei mögliche Spinzustände für  $\text{Fe}^{3+}$ , die als high, intermediate und low spin bezeichnet werden ([Abb. 3.8](#)).



**Abb. 3.8:** Mögliche Spinzustände im 3d-Orbital von  $\text{Fe}^{3+}$ . Die grauen Felder markieren Spinzustände, die sich gegenseitig aufheben. verändert nach [Holleman & Wiberg \(2007\)](#)

Die Messungen wurden mit einem Spektrometer ESP 300E der Firma Bruker durchgeführt. Für den  $\text{Fe}^{3+}$ -Nachweis in 50  $\mu\text{L}$  organischer Lösung wurde eine Mikrowellenfrequenz von 9,45 GHz verwendet und die Magnetfeldstärke im Messbereich von 100-6000 G variiert. Eine erste Testmessung an der flüssigen Probe bei Raumtemperatur verlief nicht erfolgreich, so dass alle Proben im gefrorenen Zustand mit Flüssigstickstoff bei 77 K gemessen wurden.

## 4 Ergebnisse

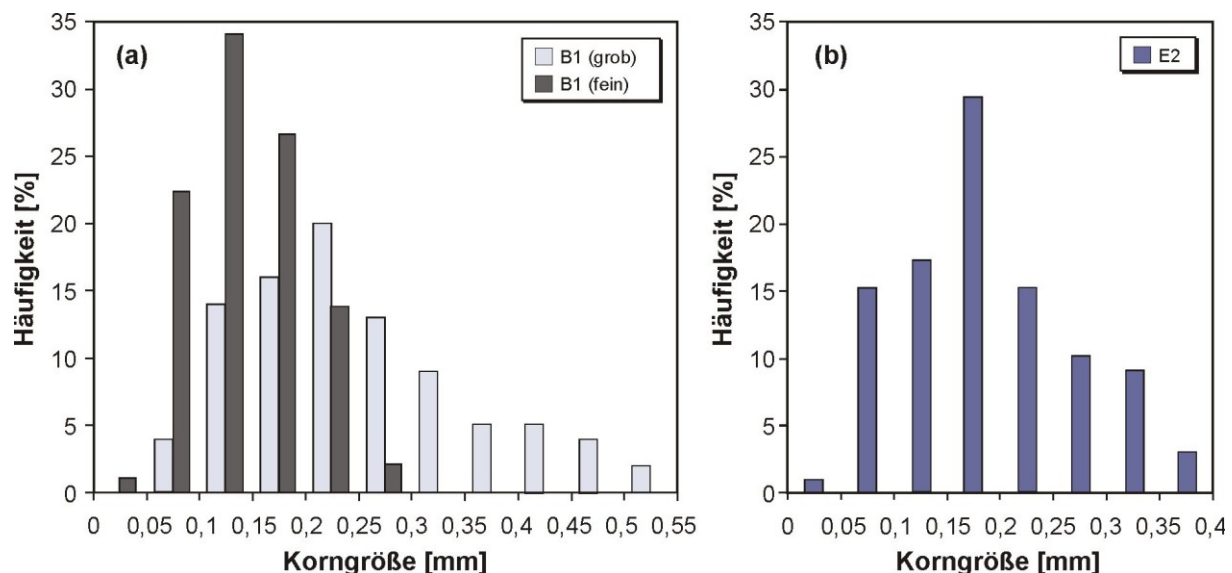
### 4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

#### 4.1.1 Petrographisch-geochemische Charakterisierung des Sandsteins

Die Sandsteinprobe aus dem Rotliegenden wurde in sechs regelmäßige, aneinander-grenzende Sektionen (A-F) unterteilt (*Tafel 1, Anhang*). Von jeder Sektion wurden drei abgedeckte Dünnschliffe zur petrographischen Analyse am Polarisationsmikroskop (insg. 17 Dünnschliffe) und je ein polierter Dünnschliff (6 Präparate) für die geochemische Analyse an der Mikrosonde (EMS) angefertigt. Zur Bestimmung der Gesamtgesteinschemie wurden von allen Sektionen RFA-Analysen durchgeführt.

##### 4.1.1.1 Textur

Die textuellen Eigenschaften umfassen Korngröße, Sortierung, Rundung und Art der Kornkontakte. Diese sind in *Tab. A4-1 (Anhang)* zusammengefasst. Die sechs Sandstein-sektionen bestehen überwiegend aus einer mittelkörnigen Fraktion mit mittleren Korngrößen von 0,23 mm, wobei in den Sektionen A-C feinkörnige Laminae mit mittleren Korngrößen von 0,14 mm auftreten. Das Korngrößenspektrum innerhalb der feinkörnigen Laminae ist eng mit Korndurchmessern von 0,04 bis 0,3 mm (*Abb. 4.1a*). Die gröberen Bereiche in den Sektionen A-C zeigen bei gleicher mittlerer Korngröße ein etwas breiteres Korngrößenspektrum als die groben Bereiche in den Sektionen D-F (*Abb. 4.1a, b*). In den grobkörnigen Ab-schnitten können einzelne Körner bis zu 0,8 mm Durchmesser erreichen.



**Abb. 4.1:** Häufigkeitsverteilung von Korngrößenklassen der Rotliegendesandsteinproben mit (a) laminierten Bereichen am Beispiel der Probe B1 (mittlere Korngröße der gröberen Fraktion 0,25 mm, feinkörnige Laminae 0,16 mm) und (b) nicht laminierten Bereichen am Beispiel von E2 (mittlere Korngröße 0,2 mm).

Die Sortierung der gröberen Fraktion ist in den nicht laminierten Bereichen (Sektion D-F) gut und in den laminierten Bereichen (A-C) mäßig bis gut. Die feinkörnigen Laminae sind gut sortiert. Die gröberen Bereiche sind überwiegend gerundet bis schwach gerundet. In den feinkörnigeren Laminae liegen schwach gerundete bis kantengerundete und z.T. eckige

Körner vor. Die mengenmäßig dominantere gröbere Fraktion ist besser gerundet mit höherer Sphärizität der Körner als die feinkörnige. Zwischen den Sandkörnern sind Längs- und Punktkontakte am häufigsten. Seltener kommen konkav-konvex-Kontakte mit beginnender Suturierung vor.

### Interpretation

Fischer et al. (2003) unterscheiden zwei Ablagerungsfazies im Steinbruch Schwentesius: Typ 1 ist äolisch (Subtypen: äolisch und aquatisch mit äolischer Überprägung) und Typ 2 aquatisch (Subtypen: aquatisch und äolisch mit aquatischer Überprägung). Der Sandstein dieser Studie hat eine gute (ererbte, „äolische“) Sortierung, Rundung und Sphärizität der Körner mit deutlicher (Sektionen A-C) bis fehlender Lamination (Sektionen D-F) und ist der aquatischen Fazies (Typ 2) zuzuordnen. Es handelt sich um einen äolisch transportierten Sandstein, der aquatisch durch Schichtflutereignisse umgelagert wurde. Die feinkörnigen Laminae (0,15 mm Durchmesser) werden von Gaupp & Fischer (1999) als Kornfallablagerungen (engl. grain fall deposits) interpretiert, die größeren Bereiche (0,3 mm) als Kornlawinen (engl. grain avalanches).

#### 4.1.1.2 Detritischer Mineralbestand

Die Sandsteinproben enthalten Quarz, Feldspat und Lithoklasten (Daten in *Tab. A4-2, Anhang*). Der durchschnittliche Gehalt an monokristallinem (*Tafel 3A*), polykristallinem Quarz (*Tafel 3B*) und Chert (*Tafel 3C*) beträgt 66%. Monoquarz mit gerader und undulöser Auslöschung dominiert in allen Proben. Manche Quarzkörner zeigen syntaxiale Anwachsäume mit gerundeten Ecken, die auf die Aufarbeitung früherer Sedimente hindeuten.

Feldspat ist mit 11% enthalten, während Kalifeldspat (8,9 Vol-%) gegenüber Plagioklas deutlich dominiert. Kalifeldspäte treten im Dünnschliff häufig ohne (*Tafel 3D*), seltener mit Mikroklingitter (*Tafel 3E*) auf und enthalten bis zu 3 Mol-% Na und bis zu 0,4 Mol-% Ba. Die detritischen Plagioklase (*Tafel 3F*) sind reine Albite (EMS-Analysen *Tab. A5-2, Anhang*). Etwa die Hälfte des Feldspates wurde bereits gelöst oder durch authigene Phasen während der Versenkungsdiagenese ersetzt.

Der Lithoklastenanteil im Sandstein beträgt 23%. Die Häufigkeiten der einzelnen Klasten sind in einem Boxplot (*Tafel 2, Anhang*) dargestellt und die Zusammensetzung der einzelnen Klasten in den *Tafeln 3A-H* beschrieben. Am häufigsten sind felsische Vulkanoklasten (Lvf), metamorphe (Lsm), sedimentäre (Ls) und illitisierte Lithoklasten (ILK). Weniger häufig sind mafische Vulkanoklasten (Lvm), Ti- und Fe-haltige opake Klasten (Lop) und stark alterierte rostbraune Lithoklasten (Lfe) mit eisenreichen Komponenten (Fe-Mg-Mineralen). Das Sandsteinmaterial ist frei von pelitischer Matrix und Bitumenimprägnation. Die detritische Zusammensetzung von  $Q_{66}F_{11}L_{23}$  ist vergleichbar mit Ergebnissen einer Studie von Gaupp & Fischer (1999), in der 63 Proben von vier verschiedenen Positionen innerhalb der gleichen stratigraphischen Einheit entnommen wurden. Der detritische Mineralbestand wurde mit durchschnittlich  $Q_{71}F_{16}L_{13}$  quantifiziert. Schöner (2005) gibt durchschnittliche Zusammensetzungen differenziert für äolische Rotliegendesandsteine ( $Q_{72}F_{9}L_{19}$ ) und alluviale Sandsteine ( $Q_{67}F_{10}L_{23}$ ) am südlichen Rand des NDB an. Nach der Klassifikation von McBride (1963) können die Proben als lithische Subarkosen bis (Sub)litharenite charakterisiert werden. In





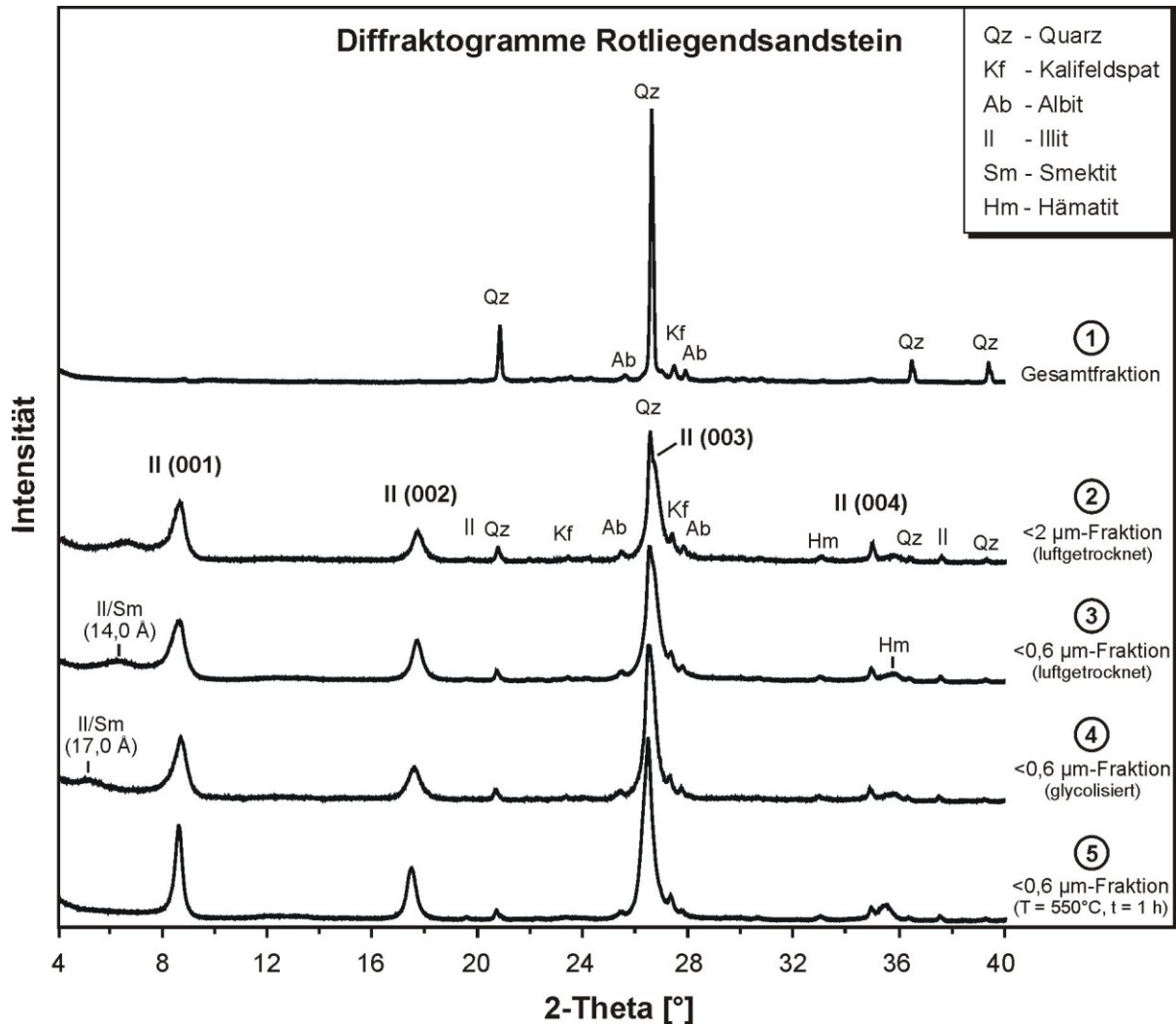
Dolomit-Typ (D). Für die fortgeschrittene Mesodiagenese werden Radialchlorit-Typ (C), Feldspat-Lösungs-Typ (FL), Kaolinit-Typ (K), Maschenillit-Typ (IM), Ankerit/Siderit-Typ (A), Bitumen-Typ (B), später Quarz-Typ (Q) und später Baryt-Typ (BA) unterschieden. Nach [Schöner \(2005\)](#) sind Kombinationen der einzelnen Typen allerdings häufiger als die reinen Endglieder, wie z.B. H-IC, H-SB und H-D, während des frühen Diagenesestadiums und FL-K-A oder FL-IM-B-Q während fortgeschrittener Diagenese. Die diagenetische Abfolge ist in *Abb. 4.10* dargestellt.

Die Begriffe Eo-, Meso- und Telodiagenese werden im Sinne von [Schmidt & McDonald \(1979\)](#) verwendet: *Eodiagenese* beschreibt die Bedingungen an oder nahe der Erdoberfläche während der Sedimentation, bei der die Porenwasserchemie hauptsächlich vom Oberflächenmilieu kontrolliert wird. *Mesodiagenese* beschreibt den Bereich während der Versenkung bei schnell abnehmendem Oberflächeneinfluss durch Abdichtung der versenkten Sandsteine durch überlagernde Schichten. *Telodiagenese* ist der Bereich an oder nahe der Oberfläche nach der Versenkung und erneuter Hebung. Die Porenwasserchemie ist wie bei der Eodiagenese vom Oberflächenmilieu bestimmt. Meteorisches Wasser (Grundwasser, das sich hauptsächlich aus Niederschlagswasser speist) kann durch Zementlösung sekundäre Porositäten schaffen.

### **Illit $\{K_{1,5-1,0}Al_4[Si_{6,5-7,0}Al_{1,5-1,0}O_{20}](OH)_4\}$**

Illit ist in sehr geringen Mengen (<1 Vol-%) und zwei Morphotypen enthalten. Der frühe Typ 1 sitzt direkt auf detritischen Körnern auf (*Tafeln 5A, 5C-D, 7A, 7B*) und umschließt diese häufig komplett mit variierender Dicke im sub- $\mu\text{m}$  bis  $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Länge von langprismatischen Illiten wurde mit 50-150 nm durch TEM-Untersuchungen von [Hasner \(2004\)](#) bestimmt. Durch die Imprägnierung mit syngenetisch gebildetem Hämatit erfährt der ursprünglich farblose Illit eine Rotfärbung. Der etwas seltenere spätere Illit-Typ 2 wächst faserförmig in den offenen Porenraum, ausgehend vom früheren Illit-Typ 1 sowie auf später gebildeten Quarzzementen (*Tafeln 5A, 5D, 7C*).

Durch den geringen Illit-Anteil im Gestein dominieren in der röntgenographischen Analyse der Gesamtfraktion die detritischen Phasen Quarz, Kalifeldspat und Albit (*Abb. 4.4*, Diffraktogramm 1). Die orientierten Mineralpräparate der Tonfraktionen <2  $\mu\text{m}$  (Diff. 2) und <0,6  $\mu\text{m}$  (Diff. 3) zeigen deutliche Illit-Reflexe und sind im geringen Maße mit Quarz und Feldspat kontaminiert. Die Umrechnung von d-Werten in  $2\theta$ -Werte ist durch die Bragg'sche Gleichung [vgl. *Gl. (14)*] gegeben. Illit zeigt Basisreflexe bei  $d = 10,22 \text{ \AA}$  (001),  $5,05 \text{ \AA}$  (002),  $3,50 \text{ \AA}$  (003) und  $2,63 \text{ \AA}$  (004), die sich nach dem Glycolisieren nicht signifikant ändern (Diff. 4) und nach Erhitzen auf  $550^\circ\text{C}$  für eine Stunde leicht erhöhte Intensitäten zeigen (Diff. 5). In dem luftgetrockneten Präparat (Diff. 3) tritt ein schwacher Peak bei  $14,0 \text{ \AA}$  ( $6,3^\circ 2\theta$ ) auf, der sich nach dem Glycolisieren (Diff. 4) auf  $17 \text{ \AA}$  ( $5,2^\circ 2\theta$ ) verschiebt und nach dem Tempern (Diff. 5) kollabiert. Die Gitteraufweitung ist charakteristisch für quellfähige Tonminerale und das Auftreten des Peaks bei  $5,2^\circ 2\theta$  speziell für eine Smektit-Komponente im Illit ([Moore & Reynolds, 1997](#)). Der Anteil von Smektit kann anhand von berechneten Diffraktogrammen nach der Glycolisierung durch die Positionen der Illit-Reflexe (001) und (002) und deren Differenz für jede Zusammensetzung angegeben werden ([Moore & Reynolds, 1997](#)). Der Smektit-Anteil für  $d(001) = 8,66^\circ 2\theta$ ,  $d(002) = 17,70^\circ 2\theta$  und  $\Delta 2\theta = 9,04^\circ$  beträgt ca. 2%.



**Abb. 4.4:** Diffraktogramme (Cu-K $\alpha$ ) der Rotliegendesandsteinprobe: (1) luftgetrocknete Gesamtfraction, (2) luftgetrocknete Fraktion <2 µm, (3) Fraktion <0,6 µm: luftgetrocknet, (4) glycolisiert und (5) bei 550°C getempert. Die Gesamtfraction ist durch Quarz (Qz) kontaminiert. Erst in den feineren Fraktionen werden Illit (Il) und Hämatit (Hm) detektierbar.

## Interpretation

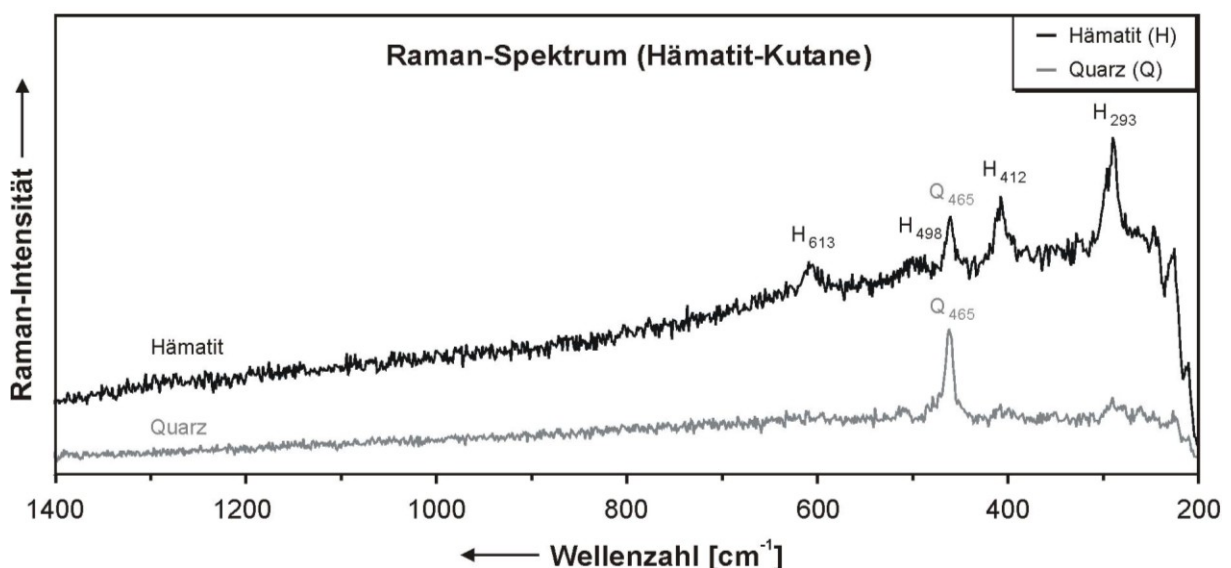
Illit ist ein häufiges Tonmineral in den Rotliegendesandsteinen des Norddeutschen Beckens. [Gaupp \(1996\)](#) unterscheidet zwei Haupttypen der Illit-Diagenese, die beide in den untersuchten Proben vorkommen: (1) Tangentialillit, der senkrecht zu den Kornoberflächen wächst und in Form von Kornüberzügen (Kutanen, engl. coatings) sehr früh (eodiagenetisch) in der paragenetischen Sequenz (*Abb. 4.10*) erscheint (IC-Typ-Diagenese), (2) Maschenillit (IM), der plattig oder fibrös in den Porenraum wächst und während der Versenkungsdiagenese (mesodiagenetisch) entsteht. Die Bildung der Tangentialillite geht auf mechanische Toninfiltration aus Suspensionen zurück ([Walker, 1976](#); [Walker et al., 1978](#); [Matlack et al., 1989](#)), wobei Illite klimatisch bedingt als Smektite bzw. Smektit-Illit-Wechselagerungstonminerale in das Sediment gelangen und erst durch die fortschreitende Diagenese während der Versenkung in Illit umgewandelt werden ([Velde, 1995](#)). [Platt \(1993\)](#) und [Deutrich \(1993\)](#) zeigten in ihren Untersuchungen an Rotliegendesandsteinen im NDB, dass die authigenen Illite <5% Smektit (Nachweisgrenze der XRD-Analytik) enthalten. Beide Autoren beobachteten hohe K-Gehalte und geringe Fe- und Mg-Gehalte. Die Bildung des Maschenillits steht im Zusammenhang mit sauren Porenwässern aus karbonischen Kohlen ([Gaupp et al., 1993](#)).

### Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

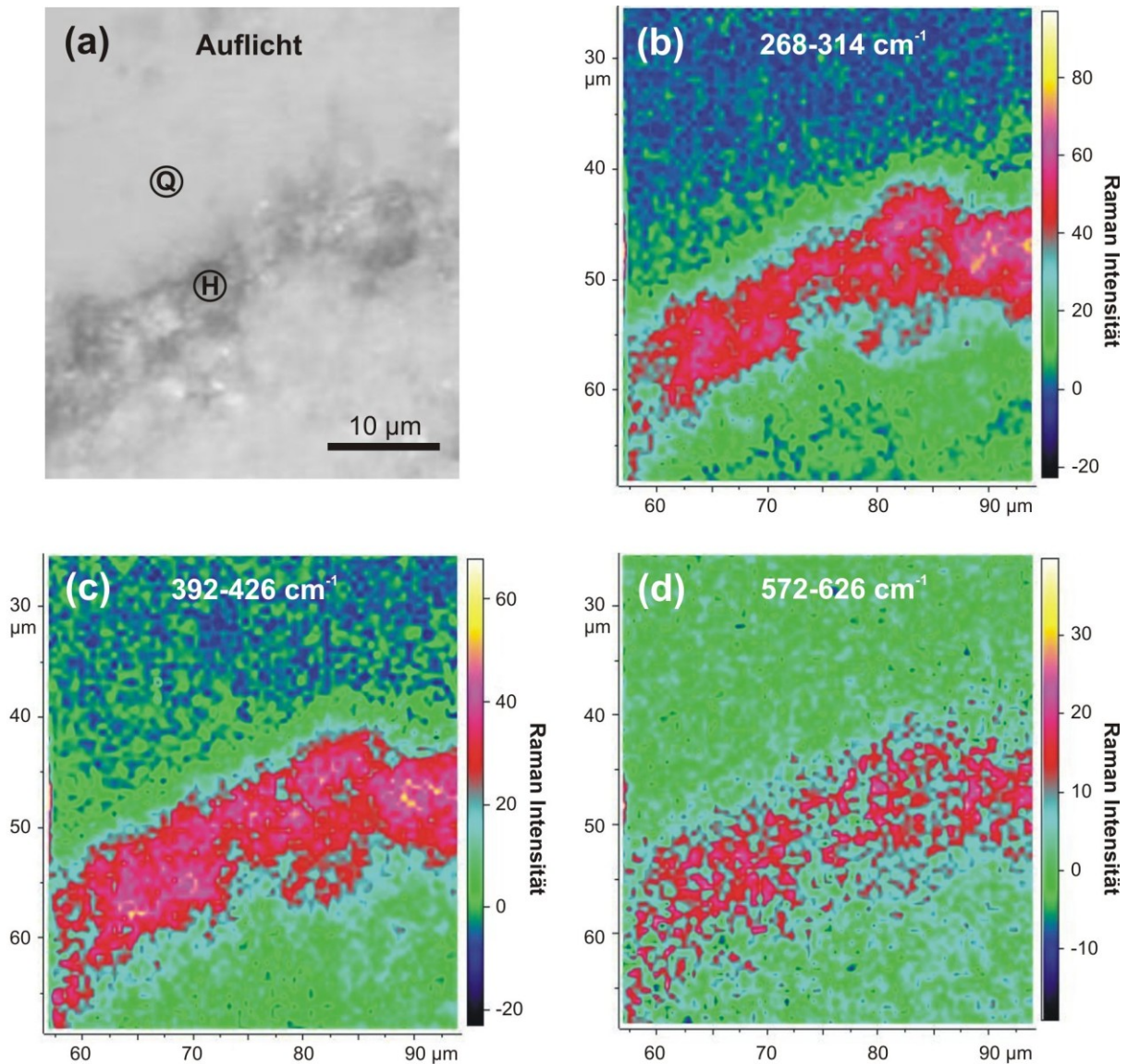
Hämatit kommt in geringen Mengen mit einer Häufigkeit von 1,0 Vol-% (0,7-2,0 Vol-%) direkt auf Kornoberflächen vor (*Tafeln 5A, 7A, 7C*). Meist ist er mit Kutanen tangentialer Illite (IC) mit Dicken bis 15  $\mu\text{m}$  assoziiert. Die Hämatitkutinierung ist nicht durchgängig, sondern fleckig verteilt. Lokal kommen Eisenoxide auch als Alterationsprodukt von Lithoklasten (meist Vulkanoklasten) mit eisenhaltigen Mineralphasen vor. Die Alteration ist aber nur auf den Bereich um die Klasten beschränkt und dringt nicht in den benachbarten Porenraum vor. [Fischer & Gaupp \(1999\)](#) beschreiben zwei Generationen von Eisenoxiden, eine eodiagenetische, prä-Quarzzement-Phase und eine telodiagenetische (eisenoxidisch/-hydroxidische) Phase. In den untersuchten Proben konnte nur eine eodiagenetische Eisenoxidphase bestätigt werden, die röntgenographisch an der Tonfraktion  $<2 \mu\text{m}$  und  $<0,6 \mu\text{m}$  (*Abb. 4.4*, Diff. 2-5) und mittels Raman-Spektroskopie an der gebrochenen Sandsteinprobe (Punktanalyse in *Abb. 4.5*, Flächenscan in *Abb. 4.6*) als Hämatit identifiziert wurde.

### Interpretation

Die textuellen Eigenschaften der Hämatit-Kutane zwischen den Kornkontakten, deuten auf eine Bildung vor der Versenkung im unkompaktierten oder schwach kompaktierten Sediment hin. Die Vorläuferphase ist meist ein amorphes Eisenhydroxid oder Goethit ([Langmuir, 1971](#)), das erdoberflächennah während Grundwasserspiegelschwankungen und wechselnden Redoxbedingungen abgeschieden wird. Erst bei der Versenkung der Sedimente erfolgt die Transformation in Hämatit ([Berner, 1969](#); [Chukhrov, 1973](#); [Walker 1976](#)). Bereiche mit schwacher Kutinierung können primär durch frühe Zementation oder schnelle Versenkung in Tiefen unterhalb der Grundwasserspiegelschwankungen oder sekundär durch Reduktion, Mobilisierung und Abtransport des Eisens im Einflussbereich reduzierender Fluide während fortgeschrittener Diagenese interpretiert werden ([Scheffer & Schachtschabel, 2002](#); [Garden et al., 1997](#)). Hämatit-Illit-Kutane sind verantwortlich für die rote Färbung der Rotsandsteine (engl. red beds) ([Turner, 1980](#)). Graue oder partiell gebleichte Sandsteine zeigen unterhalb der frühen Zemente Relikte von Hämatit-Kutanen, so dass diese ursprünglich auch rot gefärbt waren und die graue Farbe durch Eisenreduktion entstand ([Schöner, 2005](#)).



**Abb. 4.5:** Raman-Spektren (Punktanalysen) von Hämatit (authigen) und Quarz (detritisch) der initialen Rotsandsteinprobe Ro.



**Abb. 4.6:** Raman-Flächenscans an der gebrochenen Sandsteinprobe im Grenzbereich zweier detritischer Quarzkörner mit Hämatit-Kutanen: (a) Ansicht im Auflicht, (b)-(d) Flächenscans der typischen Wellenzahlenbereiche beider Mineralphasen ( $268\text{-}314\text{ cm}^{-1}$ ,  $392\text{-}426\text{ cm}^{-1}$  und  $572\text{-}626\text{ cm}^{-1}$ ). Q (Quarz) und H (Hämatit) bezeichnen die Positionen der Punktanalysen (Spektren in *Abb. 4.5*).

### **Mangan-Titan-Oxide ( $\text{MnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ )**

Authigene Mn-Ti-Oxide treten mit 1,1 Vol-% (0,3-2,0 Vol-%) als opake Krusten auf, die detritische Körner teilweise umschließen (*Tafel 5B*). Seltener kommen sie innerhalb und um alterierte Vulkanoklasten (*Tafel 5E*) vor. In der paragenetischen Sequenz erscheinen sie syn- bis postgenetisch zu den H-IC-Kutanen und vor authigenen Quarzementen. [Fischer et al. \(2003\)](#) identifizierten anhand von Laserablationsprofilen (LA-ICP-MS) der angeschnittenen Sandsteinproben erhöhte Mn-, Ti- und Fe-Gehalte in den Oxiden.

### **Interpretation**

Die Bildung der Mn-Ti-Oxide ist assoziiert mit Ti-haltigen (mafischen) Mineralphasen detritischer Komponenten (Vulkanoklasten) in den Sandsteinen, die während der Versenkung alteriert und gelöst wurden. Spät-eodiagenetische Ti-Oxide in anderen Rotsandsteinen wurden von [Burley \(1984\)](#) und [Weibel \(1998\)](#) beschrieben.

### **Quarz (SiO<sub>2</sub>)**

Frühe Quarzzemente sind als zweithäufigste authigene Mineralphase mit 3 Vol-% (1,3-4,3 Vol-%) in den Proben enthalten, meist in Form von syntaxialen Anwachssäumen, die mit der gleichen kristallographischen Orientierung kristallisierten wie das detritische Quarzkorn, auf dem sie aufwachsen. Ein geringer Anteil der Anwachssäume ist gerundet, nur noch reliktsch (wenige µm) vorhanden und wurde vor der H-IC-Kutinierung gebildet, so dass sie vermutlich vom früheren Sediment ererbt sind. Die meisten Anwachssäume sind bis zu einige 10 µm dick (*Tafel 5C*) und sind nach den Illitkutanen (post-IC) und vor Chlorit (prä-IB) entstanden. Häufig ist Quarz idiomorph in Form von prismatischen Kristallen ausgebildet, die in den offenen Porenraum gewachsen sind (*Tafel 7D*). Diese Quarze kommen auch porenfüllend vor und sind vor der Bildung des Maschenillits (IM) (*Tafel 5D*) entstanden.

### Interpretation

Frühe syntaxiale Anwachssäume und idiomorphe Quarzkristalle sind eodiagenetische Zemente, die vor porenfüllenden Zementen entstehen. Die Bildung kann durch meteorische Wässer induziert sein, die Silicium durch chemische Verwitterungsprozesse enthalten ([Bjørlykke, 1983](#); [McBride, 1989](#)). Porenfüllende Quarze werden meist während der Versenkung gebildet. Silicium stammt z.B. aus der Lösung von Quarzen durch Korn-Korn-Kontakte (Drucklösung), die Alteration von vulkanischen Gläsern (rhyolithische Komponenten) oder Feldspäten oder kann durch Si-übersättigte Kompaktionswässer importiert sein. Weitere Si-Quellen und Mechanismen, die zur Quarzausscheidung in Sandsteinen führen, sind in [Worden \(2000\)](#) diskutiert.

### **Alkalifeldspat [K, Na(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)]**

Authigener Alkalifeldspat tritt untergeordnet mit durchschnittlich 0,5 Vol-% (0-1,3 Vol-%) in den Proben auf, wobei Albit etwas häufiger als Kalifeldspat ist. Die chemischen Analysen der authigenen Feldspäte befinden sich in *Tab. A5-2 (Anhang)*. Albit kommt in Form von syntaxialen Anwachssäumen mit z.T. idiomorphen Kristallen auf detritischen Feldspäten und Vulkanoklasten vor und wurde nach den Ti-Mn-Oxiden gebildet (*Tafeln 5D, E*). Teilweise tritt Albit auch in Form von porenfüllenden idiomorphen Aggregaten auf. Häufig ersetzt Albit detritischen oder authigenen Feldspat (*Tafel 5G*). Dieser Prozess wird als Albitisierung bezeichnet. Kalifeldspat tritt porenfüllend vor der 2. Calcitgeneration (*Tafel 5F*) oder als syntaxialer Anwachssaum auf detritischem Kalifeldspat (*Tafel 5G*) auf.

### Interpretation

Die Bildung von authigenem Feldspat (Kalifeldspat und Albit) ist typisch für die frühe Diagenese in Rotsandsteinen, wobei Kalifeldspat bevorzugt unter meteorischen Bedingungen gebildet wird und Albit im evaporitischen oder marinen Milieu ([Füchtbauer, 1974](#)). Das häufigere Vorkommen von Albit vs. Kalifeldspat in Rotsandsteinen des NDB wurde bereits von [Hancock \(1978\)](#) beschrieben. Ursache ist die Albitisierung, ein häufiger diagenetischer Prozess in Reservoirsandsteinen, der seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung ist ([Boles, 1982](#); [Walker, 1984](#); [Saigal et al., 1988](#); [Morad et al., 1990](#); [Baccar et al., 1993](#) und [Wood, 1994](#)). Während der Versenkung vollzieht sich die Umwandlung von Kalifeldspat und Plagioklas in Albit, wobei Na verbraucht und K und Ca frei werden. Mögliche Na-Quellen für

das Albitwachstum im Rotliegenden können Na-reiche Formationswässer oder Tonmineralumwandlungen sein. K und Ca werden bei der Smektit-Illit-Transformation oder bei der Carbonatbildung verbraucht.

### **Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )**

Calcit ist eine der häufigsten Zementphasen in den untersuchten Sandsteinproben mit durchschnittlich 6 Vol-% (4,4-7,0 Vol-%), wobei der Anteil des eisenreicheren, im Dünnschliff blau gefärbten Calcites am Gesamtcalcitgehalt bei durchschnittlich 25% (15-30%) liegt.

Drei Calcit-Generationen können unterschieden werden. Ein eodiagenetischer Calcit (Calcit I), der kornstützend gewirkt haben muss und in den Proben dieser Arbeit nicht mehr nachzuweisen ist (s. Interpretation). Die beiden anderen Calcit-Generationen lassen sich durch ihre paragenetische Stellung zu anderen authigenen Mineralphasen und durch ihren unterschiedlichen Chemismus charakterisieren (EMS-Analysen in *Tab. A5-1, Anhang*).

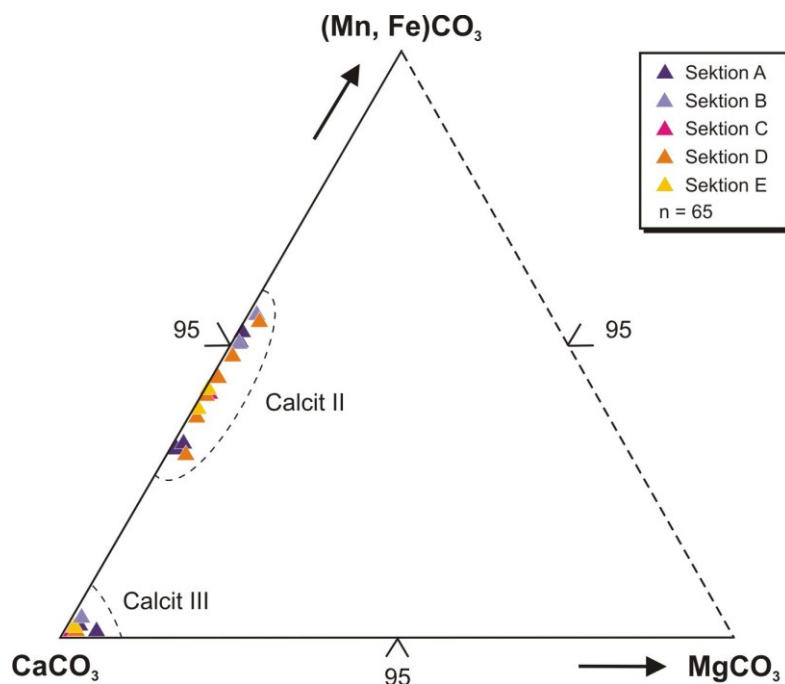
*Calcit II* ersetzt häufig detritische Feldspäte (*Tafeln 6A-C*) oder vulkanische Lithoklasten, kommt aber auch porenfüllend vor. Mikrosondenanalysen weisen variierende Fe-Gehalte von 0,6-1,9 Mol-% und Mn-Gehalte von 2,5-4 Mol-% nach, wobei der Mg-Gehalt <1 Mol-% ist (*Abb. 4.7*). Aufgrund des Eisengehaltes erscheint Calcit im Dünnschliff unter einfach polarisiertem Licht blau (Anfärbung mit Ferricyanid) (*Tafel 6F*) und zeigt in den KL-Aufnahmen keine Lumineszenz (*Tafeln 6D, E*).

*Calcit III* kommt als poikilitischer Zement großräumig porenfüllend vor (*Tafel 6A*). Der Mg-Anteil ist mit <0,5 Mol-% sehr gering (*Abb. 4.7*). Im Dünnschliff unter einfach polarisiertem Licht erscheint Calcit II rot (Anfärbung der Ca-Komponente mit ARS) und durch sehr geringe Eisengehalte (Anfärbung der Fe-Komponente mit Ferricyanid) an den Porenrändern im Kontakt zum Detritus schwach blau (*Tafel 6F*). KL-Bilder zeigen eine deutliche Zonierung (*Tafel 6E*) von orange ( $\text{Mn}^{2+}$  als Aktivator) bis dunkelorange ( $\text{Fe}^{2+}$  als Auslöschzentrum) (vgl. *Abschn. 3.3.2*). Eine Abschwächung der Lumineszenz findet bereits bei sehr geringen Eisenmengen (30 ppm) unterhalb der Nachweisgrenze der Mikrosonde statt. Durch die häufigen Zonierungen ist davon auszugehen, dass mehrere Calcitgenerationen vorhanden sind. Calcit II und III sind nach der Illit-Kutinierung entstanden.

### **I n t e r p r e t a t i o n**

In den Studien von [Gaupp & Fischer \(1999\)](#) und [Fischer et al. \(2003\)](#) werden eodiagenetische, chemisch reine Calcite in den Sandsteinen beschrieben, die nach [Gaupp \(1996\)](#) dem Sabkha-Zementationstyp (SB-Typ) zuzuordnen sind. Sie wurden direkt auf den Kornoberflächen (prä-IC-Calcite) abgeschieden und konnten ein relativ hohes IGW von >20% im Sandstein bewahren. Diese Calcitgeneration (Calcit I) wurde teilweise bis vollständig gelöst und ist nur sehr selten erhalten [Gaupp & Fischer \(1999\)](#). In den Proben dieser Arbeit konnten die eodiagenetischen Calcite nicht nachgewiesen werden.

Calcit II ist manganreich, enthält geringe Eisenmengen und wurde mesodiagenetisch während der Versenkung (im NDB bis zu 3500-5200 m) gebildet. Der Eisengehalt wird durch reduzierende  $\text{Fe}^{2+}$ -führende Fluide verursacht, die ihren Ursprung in unterliegenden karbonischen Muttergesteinen haben ([Gaupp et al., 2003](#)).



**Abb. 4.7:** Chemische Zusammensetzung der authigenen Carbonate im ternären Diagramm in Mol-%. Calcit II ( $n = 19$ ) ist ein mesodiagenetischer Calcit mit mittlerem bis hohem Mn-Gehalt (2,5-4 Mol-%), mittlerem Fe-Gehalt (0,6-1,9 Mol-%) und geringem Mg-Gehalt (<0,8 Mol-%). Calcit III ( $n = 46$ ) ist ein telodiagenetischer reiner Calcit mit <0,5 Mol-%  $\text{MgCO}_3$ .

Der chemisch fast reine Calcit III ist eine sehr späte (telodiagenetische) Bildung, die den übrigen Porenraum ausfüllt. Durch die oxidierenden Grundwasserverhältnisse in Erdoberflächennähe ist der Calcit eisenarm (<0,05 Mol-%), da  $\text{Fe}^{3+}$  kaum in die Carbonatstruktur eingebaut wird (Metcalf et al., 1994).

#### **Chlorit** $\{[\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Al}]_{12}[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_{16}\}$

Authigener Chlorit kommt in sehr geringen Mengen (<1 Vol-%) und lokal stark begrenzt in den Proben vor. Die Mengen sind zu gering, dass sie auch bei der eingeeengten Tonfraktion (<0,6  $\mu\text{m}$ ) mittels XRD (NWG bei 5%) nicht detektiert werden konnten (Diffraktogramme in Abb. 4.4) und mit Mikrosondenmessungen nur semiquantitativ mit EMS-EDX erfasst werden konnten. Allerdings wurden mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) Spuren von Chlorit in den Hämatit-Tonmineral-Kutanen nachgewiesen (Abb. 4.9). Im Dünnschliff wurde Chlorit selten in Form von farblosen bis schwach grünlichen Kristallen beobachtet. Im Sekundärelektronenbild (SE-Bild) an gebrochenen Proben sind selten und nur lokal begrenzte Chloritrasen auf detritischen Körnern erkennbar (Tafel 7E). Die Vergrößerung (Tafel 7F) zeigt Radialchlorit in Form von plattigen Kristallen mit gezackten Enden und ca. 10  $\mu\text{m}$  Durchmesser, die sich wabenartig auf einem detritischen Korn orientieren und senkrecht in den Porenraum wachsen. Sie sind nach den eodiagenetischen Quarzementen entstanden.

#### Interpretation

Platt (1991, 1993) hat vier Chlorite in den Rotliegendesandsteinen klassifiziert: frühe Mg-Fe-reiche Chlorit-Kutane (IA) und Radialchlorite (IB) sowie spätere Fe-Al-reiche plattige (IIA) bzw. fächerförmige Chlorite (IIB). Der in den Proben beobachtete Chlorit-Typ IB zeigt wabenartige Kristalle, deren Morphologie Platt (1991) als „honeycomb fabrics“ beschreibt und nach authigenem Quarz und Maschenillit gebildet wird. Gaupp et al. (2003) beschreiben Radialchlorite als Präzipitate von alkalinen, Mg-reichen Wässern, die von angrenzenden Rotliegendetonen der Salzwasserseen stammen. Illit und Chlorit stammen von frühen Ton-



kutanen. Dioctaedrische Smektiten wandeln sich im Zuge der Versenkung in Illit und trioctaedrische Smektiten in Chlorit um (McKinley et al., 2003).

### **Baryt (BaSO<sub>4</sub>)**

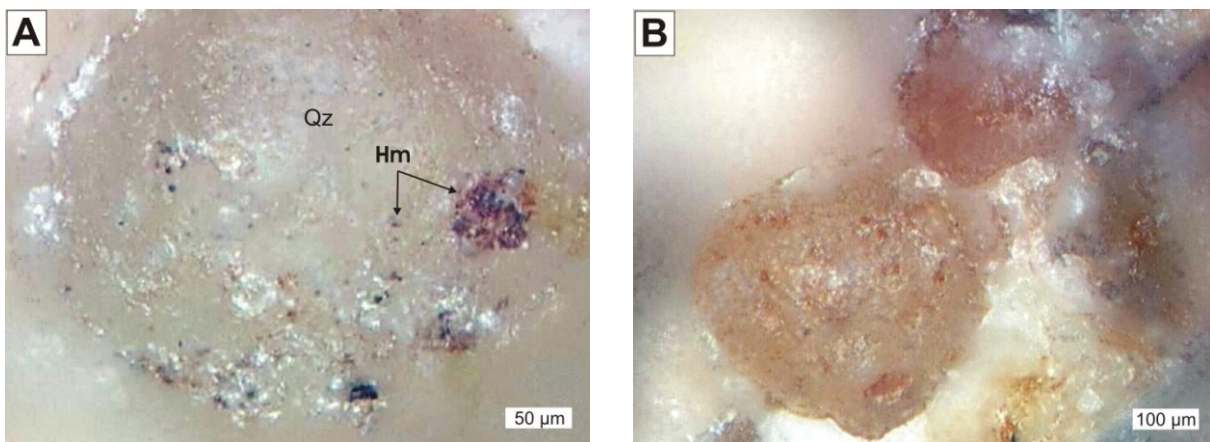
Baryt kommt mit geringen Gehalten von 0,3 Vol-% (0-0,7 Vol-%) als porenfüllende Phase vor (Tafel 5H) und wurde semiquantitativ mit EMS-EDX bestimmt. In der paragenetischen Sequenz erscheint Baryt nach der Bildung des mesodiagenetischen Calcit-Zementes (Cc II) (Abb. 4.10). Schöner (2005) beschreibt Sulfatzement als eine der spätesten bekannten diagenetischen Phasen in den Rotliegendesandsteinen des NDB.

### Interpretation

Späte mesodiagenetische Baryte können durch Infiltration von hochsalinen Zechsteinwässern (Pye & Kinsey, 1986; Bath et al., 1987 und Glennie & Provan, 1990) entstehen oder durch diagenetische Feldspatlösung (Albitisierung). Detritische Kalifeldspäte, die mit der Mikrosonde analysiert wurden, zeigen Ba-Gehalte von 0,1-0,4 Mol-% (Tab. A5-2, Anhang).

### **Hämatit-Tonmineral-Kutane**

In den Abb. 4.8a, b sind die Hämatit-Tonmineral-Kutane auf detritischen Körnern bei geringer Vergrößerung dargestellt. Die Kornüberzüge sind meist nicht durchgehend, sondern fleckig verteilt. Im Dünnschliff wurde die Mächtigkeit der Kutane mit 0-20 µm bestimmt.



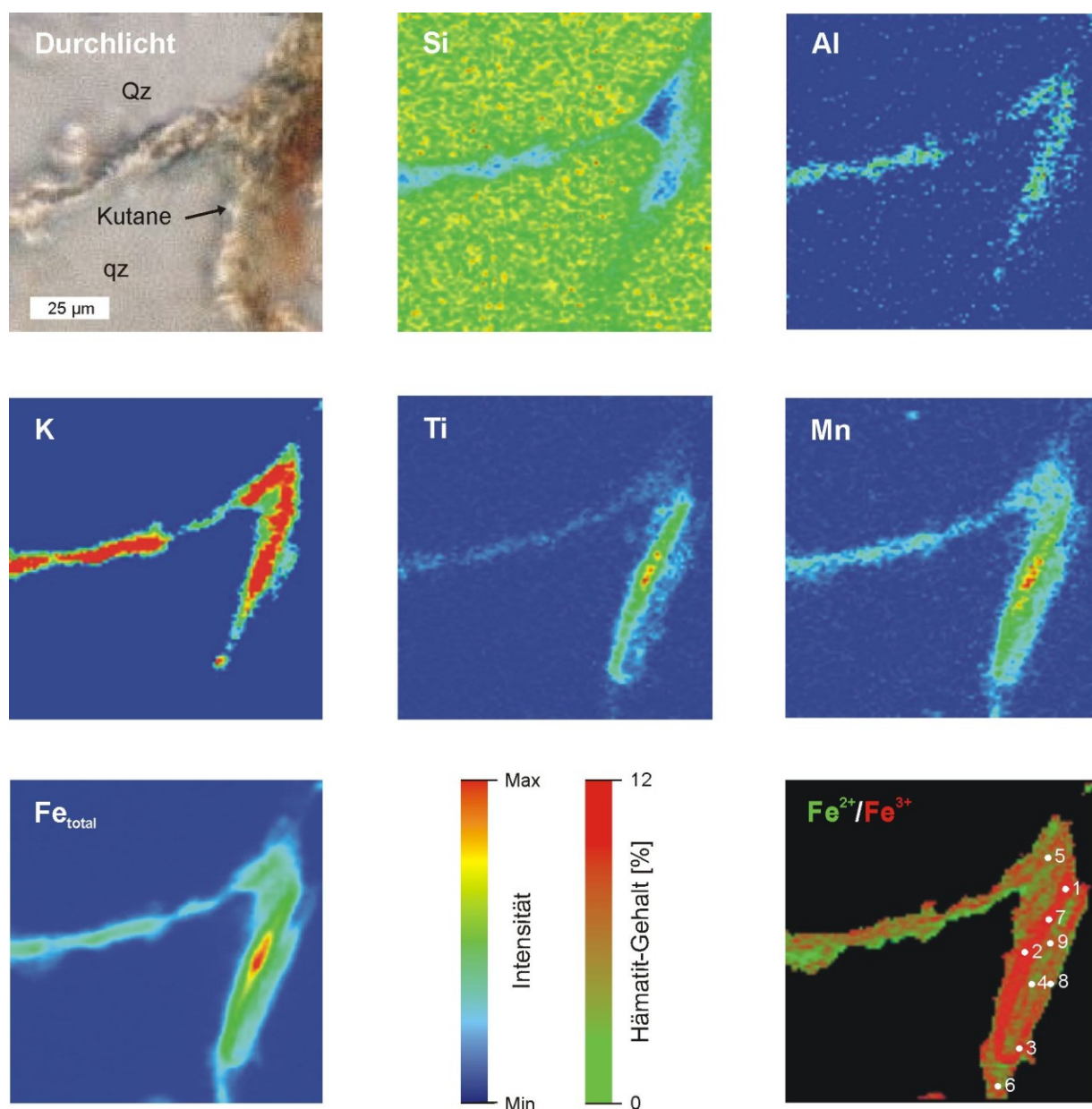
**Abb. 4.8:** Mikroskopische Aufnahmen der gebrochenen Proben im Auflicht. Fleckig verteilte Hämatit-Kutane (Hm) auf detritischen Quarzen (Qz). (A) Kombination aus elf Einzelaufnahmen, (B) Kombination aus sieben Einzelaufnahmen.

Ein 100 µm x 100 µm großer Ausschnitt der Hämatit-Tonmineral-Kutane wurde für die quantitative Analyse der Mineralphasen im Dünnschliff ausgewählt. Die Ansicht im Hellfeld, die mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmten Elementverteilungen von Si, Al, K, Ti, Mn und Fe sowie die Verteilung der Eisenspezies (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) sind in Abb. 4.9 dargestellt.

### Interpretation

Das Si-Verteilungsbild zeigt die detritischen und authigenen Quarzphasen (Qz, qz) mit hohen Intensitäten von grün bis rot. Die hohen K- und mittleren Si- und Al-Intensitäten entlang der Korngrenzen werden von Illit  $\{K_{1,5-1,0}Al_4[Si_{6,5-7,0}Al_{1,5-1,0}O_{20}](OH)_4\}$  verursacht. Dieser wurde mit

dem Illit (IMt-1)-Standard modelliert. Illit kann auch  $\text{Fe}^{2+}$  einbauen, wobei die tangentialen Illite (IC) der Rotliegendesandsteine aufgrund der eodiagenetischen Bildung (Einfluss oxidierender oberflächennaher Wässer) kaum Eisen einbauen und die fibrösen Illite (IM) meist niedrige Fe-Mg-Gehalte aufweisen (Deer et al., 1992).  $\text{Fe}^{3+}$  stammt vom Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), der nach Hasner (2004) feinverteilte Anataskristalle ( $\text{TiO}_2$ ) und nach Fischer et al. (2003) geringe Mengen  $\text{MnO}_2$  enthält, die sich in den Ti- und Mn-Verteilungsbildern zeigen. Der leicht erhöhte  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt wird durch Chlorit verursacht und wurde mit dem Chlorit-Ripidolith (Cca-2)-Standard  $(\text{Mg}_{5,9}\text{Fe}_{3,4}\text{Al}_{2,2})(\text{Si}_{5,3}\text{Al}_{2,6})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$  modelliert. Möglicherweise handelt es sich um Radialchlorit, dessen Mg-Fe-reiches (frühmesodiagenetisches) Endglied mit  $(\text{Mg}_{6,0}\text{Fe}_{1,8}\text{Al}_{3,3})(\text{Si}_{6,0}\text{Al}_{2,0})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$  und Fe-Al-reiches (spätmesodiagenetisches) Endglied mit  $(\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{7,8}\text{Al}_{3,3})(\text{Si}_{5,0}\text{Al}_{3,0})\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$  bestimmt wurde (EMS-Messungen von Deutrich, 1993 und Platt, 1993).



**Abb. 4.9:** Flächenscans mit der Elementverteilung von Silicium (Si), Aluminium (Al), Kalium (K), Titan (Ti), Mangan (Mn), Eisen gesamt (Fe) und  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verteilung in den Hämatit-Tonmineral-Kutanen im Rotliegendesandstein analysiert mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-Ray Absorption Near Edge Structure = XANES) im Dünnschliff. Im Durchlicht sind detritischer Quarz (Qz), authigener porenfüllender Quarz (qz) und die Hämatit-Tonmineral-Kutane erkennbar. Bildgröße:  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$

Im  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verteilungsbild sind die neun Messpositionen gekennzeichnet. Grün ist repräsentativ für  $\text{Fe}^{2+}$ -reichen Chlorit, rot für  $\text{Fe}^{3+}$ -reichen Hämatit. Der eisenarme Illit wird in der Modellierung für die Eisenspezies vernachlässigt. Folgende Hämatit-Chlorit-Verhältnisse wurden anhand der Eisenverteilung mit Anpassung an den Pre-Peak modelliert:

**Tab. 4.1:** Modellierter Hämatit- und Chloritgehalt der Eisenspezies ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) in den Hämatit-Tonmineral-Kutaneen sortiert nach Häufigkeit.

Messposition	1, 2, 7	3	9	4, 8	6	5
Hämatit [%]	12	9	8	5	4	3
Chlorit [%]	88	91	92	95	96	97

Die Tonmineralkutane in dem untersuchten Probenareal werden durch Illit und Chlorit gebildet, die Hämatit mit bis zu 12% enthalten.

#### 4.1.1.4 Diagenetische Abfolge

Folgende zeitlichen Beziehungen von Zementations- und Lösungserscheinungen lassen sich ableiten (Abb. 4.10). Zu den sehr frühen eodiagenetischen Bildungen, die noch unter dem Einfluss meteorischer Wässer entstanden sind, zählen die erste Calcitgeneration (Calcit I) und die Illit- und Hämatit-Kutane, wobei Hämatit vermutlich erst bei zunehmender Versenkung durch Transformation aus amorphen Eisenoxiden oder Goethit hervorgegangen ist. Späte eodiagenetische Bildungen sind Titan-Mangan-Oxide, die aus der Verwitterung von Vulkanoklasten resultieren. Quarz- und Kalifeldspatzemente treten erst bei zunehmender Kompaktion auf.

diagenetische Prozesse und Mineralphasen	Zeit →		
	Eodiagenese	Mesodiagenese	Telodiagenese
Illit	IC	IM	
Hämatit			
Ti-Mn-Oxide			
Quarz			
Kalifeldspat/Albit		Kf	Ab
Calcit	Cc	Fe-Mn-Cc	Cc
Chlorit			
Baryt			
Kompaktion			
Lösungsporosität			
KW-Migration		CO <sub>2</sub> , flüss. KW	Methan

**Abb. 4.10:** Diagenetische Sequenz der Rotliegendesandsteinproben. Die Balken bezeichnen die Dauer der Zementation und präsentieren die wichtigsten Zementgenerationen und diagenetischen Prozesse. KW-Migration = Kohlenwasserstoffmigration nach Gaupp et al. (1993), IC = Illit-Coating, IM = Maschenillit, Kf = Kalifeldspat, Ab = Albit, Fe-Mn-Cc = eisen- und manganhaltiger Calcit, Cc = Calcit; Eodiagenese = erdoberflächennah mit Einfluss meteorischer Wässer (Grund-/Niederschlagswasser), Mesodiagenese = während der Versenkung mit rasch abnehmenden Oberflächeneinfluss und zunehmenden Einfluss von Formationswässern und Kohlenwasserstoffen, Telodiagenese = erdoberflächennah nach erneuter Hebung mit Einfluss meteorischer Wässer

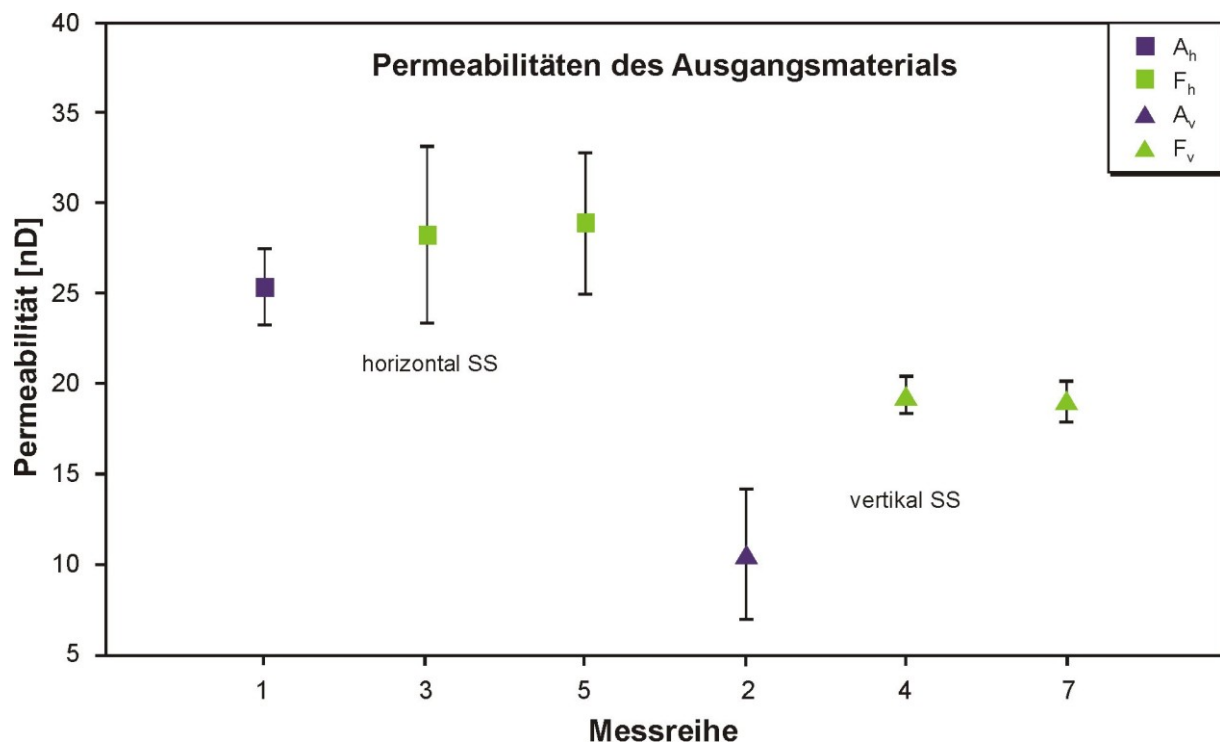
Frühe mesodiagenetische Bildungen sind Radialchlorit und Maschenillit, die mit sauren Porenwässern karbonischer Kohlen assoziiert sind. Die zweite Calcitgeneration ist eisen- und manganreich und wurde ebenfalls unter dem Einfluss reduzierender Wässer abgeschieden. Gleichzeitig bewirken die sauren Fluide die Lösung der eodiagenetischen Carbonatzemente (Calcit I) und detritischen und authigenen Kalifeldspäte. Bei fortgeschrittener Mesodiagenese werden alle Feldspatkomponenten im Sandstein albitisiert. Baryt tritt als letzte mesodiagenetische Mineralphase auf.

Durch Hebung geraten die Sandsteine wieder in den Einfluss meteorischer Frischwässer, was vermehrt zur Calcitausscheidung und -lösung führt. Die Zonierung der dritten Calcitgeneration deutet darauf hin, dass sie in mehreren Schüben entstanden sind.

#### 4.1.1.5 Porosität, Permeabilität, IGV und Diagenese-Typen

Die *Porosität* wurde mit dem Pointcountverfahren ermittelt und beträgt in den untersuchten Sektionen A-F 3,4% (2,3-5,0%) (Daten in *Tab. A4-3, Anhang*). Die laminierten Bereiche (A-C) weisen mit 2,9% etwas geringere Porositäten auf als die nicht laminierten (D-F) mit 3,8%. Der Anteil der intragranularen Porosität an der Gesamtporosität, die vor allem in gelösten detritischen Feldspäten und feldspathaltigen Vulkanoklasten auftritt, beträgt mit 0,6% (0,3-1,3%) etwa 20%.

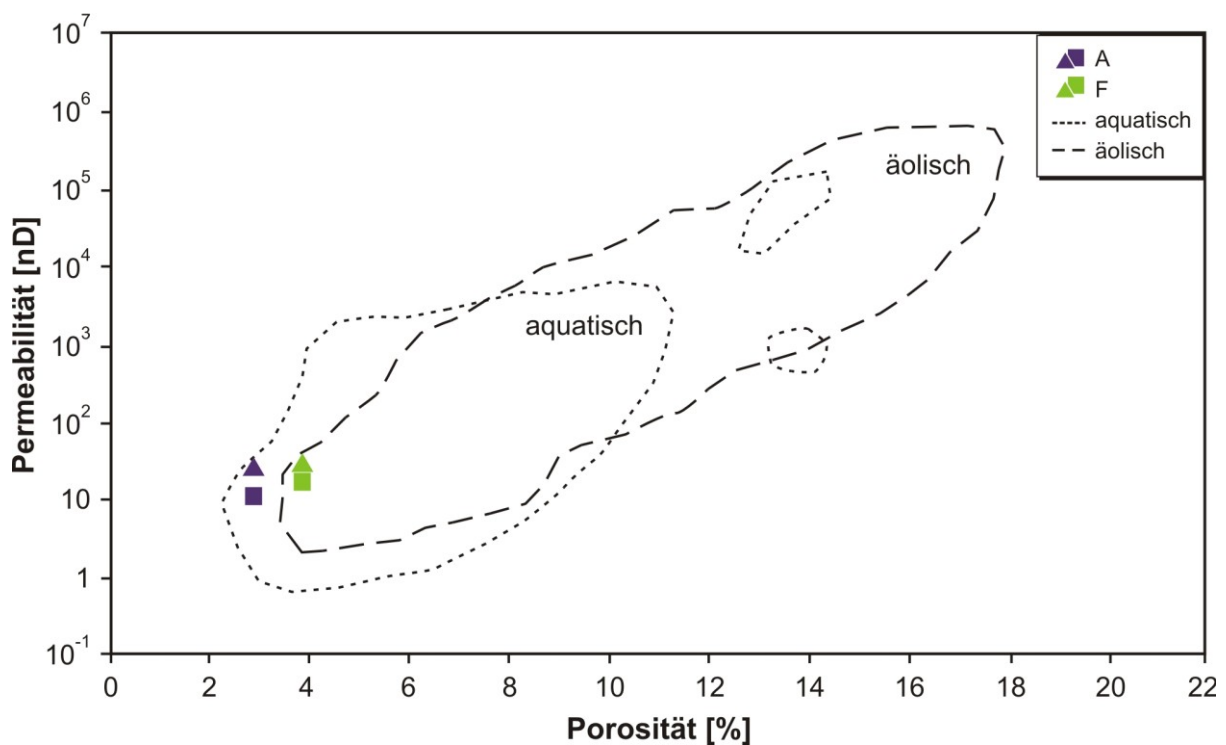
Die *Permeabilität* der Sandsteine wurde in der Durchflusszelle bestimmt. Aus jeweils 20 Einzelwerten wurden die horizontalen und vertikalen Permeabilitäten für den laminierten Bereich (Proben  $A_h$ ,  $A_v$ ) und nicht laminierten Bereich (Proben  $F_h$ ,  $F_v$ ) ermittelt (Daten in *Tab. A6, Anhang*).



**Abb. 4.11:** Horizontale Permeabilitäten  $K_h$  (Messreihen 1, 3, 5) und vertikale Permeabilitäten  $K_v$  (Messreihen 2, 4 und 7) Permeabilitäten der Proben A (repräsentativ für den laminierten Bereich) und F (nicht laminierten Bereich). Probe F wurde zwei Mal gemessen. Daten der Messreihen in *Tab. A6, Anhang*.

Der laminierte Bereich besitzt mit  $K_h = 25 \pm 2$  nD und  $K_v = 11 \pm 4$  nD geringere Permeabilitäten als der nicht laminierte mit  $K_h = 28 \pm 5$  nD und  $K_v = 19 \pm 1$  nD. Die horizontale Permeabilität (Abb. 4.11; Vierecke) ist im laminierten und nicht laminierten Bereich gleich und stets höher als die vertikale (Dreiecke). Die vertikale Permeabilität im laminierten Bereich ist etwas geringer als im nicht laminierten Bereich. Ursache für die leicht geringere Permeabilität des laminierten Bereiches sind feinsandige Laminen im mittelkörnigen Sandstein (vgl. Tafel 1).

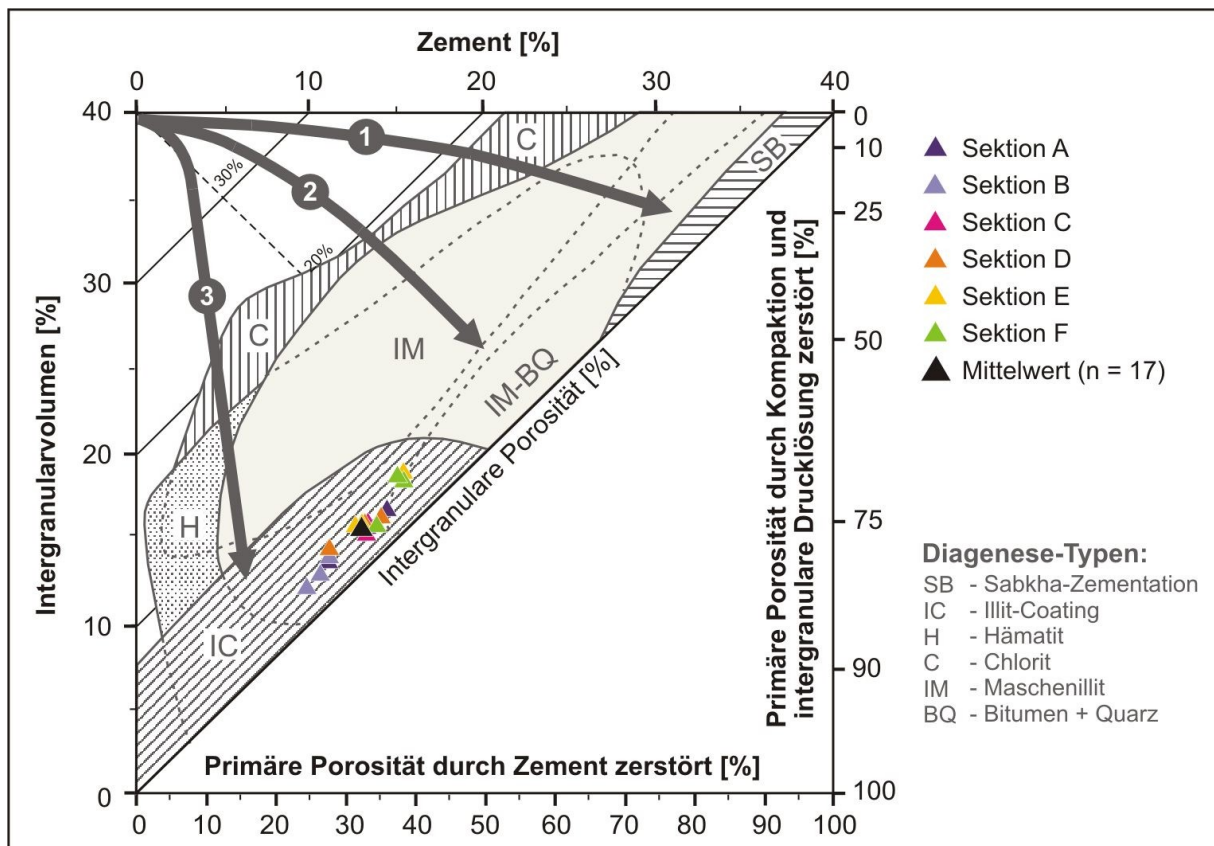
In Abb. 4.12 sind die in dieser Arbeit eingesetzten Proben im Porositäts-Permeabilitäts-Diagramm dargestellt im Vergleich zu den von Fischer et al. (2003) erstellten Faziestypen, die auf über 600 Messwerten von Proben derselben Lokalität basieren. Die Proben dieser Arbeit befinden sich im Feld des aquatischen Faziestyps, was die bereits getroffene Einteilung in den Faziestyp 2 (äolisch mit aquatischer Überprägung) im Abschnitt Textur bestätigt.



**Abb. 4.12:** Einordnung der Proben A (laminiert) und F (nicht laminiert) im Porositäts-Permeabilitäts-Diagramm in Abhängigkeit von der Orientierung der Strömungsrichtung horizontal (Vierecke) und vertikal (Dreiecke) zur makroskopischen Schichtung. Die Felder markieren die Poro-Perm-Verteilung für aquatische und äolische Faziestypen nach Fischer et al. (2003).

Das *Intergranularvolumen* (IGV) setzt sich zusammen aus intergranularer Porosität und Zementen und beträgt 15,7% (12,9-18,7%) (Tab. A4-3, Anhang). Die Proben aus den laminierten Bereichen (A-C) haben ein größeres IGV als die nicht laminierten (D-F) (Abb. 4.13). Alle Proben zeigen bei geringer Zementation einen mittleren bis hohen Kompaktionsgrad, der sich auch in den Dünnschliffen durch häufige Längskontakte und z.T. suturierte Kontakte der Körner sowie durch duktil verformte Lithoklasten (ILK) zeigt. Der etwas höhere Kompaktionsgrad der Sektionen A-C wird durch die feinkörnigen Laminen verursacht, deren Korngefüge sich aufgrund der geringeren Korngröße im Vergleich zu den mittelkörnigen nicht laminierten Sektionen (D-F) leichter kompaktieren lässt. In der Diagenese sequenz (Abb. 4.10) ist die Kompaktionsphase während Eo- und Mesodiagenese dargestellt. Das IGV-Zement-Porositäts-Diagramm (Abb. 4.13) zeigt, dass am Ende der Kompaktion ca. 70-85% des initialen Porenraums durch Kompaktion zerstört wurden.

Der *Diagenese-Typ* wurde petrographisch bestimmt durch Quantifizierung der authigenen Mineralphasen (Tab. A4-4, Anhang) und Zuordnung zu diagenetischen Regimes (Diagenese-Log in Tab. A4-5, Anhang). Untergeordnet tritt Sabkha-Zementation auf, die von den eodiagenetischen Neubildungen Calcit I, Quarz und Kalifeldspat gebildet wird. In Spuren sind Chlorit, Maschenillit und Baryt sowie Feldspatlösung der detritischen und authigenen Mineralphasen enthalten. Die Proben können damit dem H-IC-Diagenese-Typ zugeordnet werden. Im IGV-Zement-Porositäts-Diagramm nach Houseknecht (1987) und Ehrenberg (1989) mit Erweiterung durch die Rotliegend-Diagenese-Typen nach Gaupp et al. (1993) und Schöner (2005) kann eine weitere Einteilung vorgenommen werden (Abb. 4.13). Die Proben befinden sich im Überlappungsbereich von Illit-Kutanen, Hämatit und Maschenillit.



**Abb. 4.13:** Intergranularvolumen-Zement-Porositäts-Diagramm nach Houseknecht (1987) und Ehrenberg (1989). Diagenesetypen verändert nach Gaupp et al. (1993) und Schöner (2005). Beispiele für typische Kompaktions-Zementations-Entwicklungen sind mit Pfeilen angedeutet: 1 = geringe Kompaktion, frühe Zementation, 2 = mäßige Kompaktion, 3 = starke Kompaktion, geringe Zementation.

## Interpretation

Fischer et al. (2012) beschreiben diesen Sandsteintyp als dritten von vier Typen im Tagebau Schwentesius mit einer geringen Porosität (<5%), intensiver Kompaktion, niedrigem IGV, moderater Quarz- und Feldspatzementation, mächtigen H-IC-Kutanen und feinkörnigen Laminen. Die niedrigen Poro-Perm-Werte sind typisch für den von Fischer et al. (2003) definierten aquatischen Faziestyp, der basierend auf über 200 Messungen Porositäten von 2-14% und Permeabilitäten im Bereich von ca. 1-250.000 nD (0,001-250 mD) aufweist (Abb. 4.12). Die Proben befinden sich mit geringen Porositäten von 2,3-5% und geringen Permeabilitäten mit 11-28 nD im Randbereich der von Fischer et al. (2003) untersuchten Probenreihe und im Bereich der geringsten Reservoirqualität. In der Erdöl- und Erdgas-

industrie wird sie durch die Permeabilität bestimmt und in Millidarcy (mD) angegeben. Sehr gute Reservoirs haben Permeabilitäten >250 mD, gute 250-50 mD, ausreichende 50-10 mD, mäßige 10-1 mD. Reservoirs mit Permeabilitäten <1 mD werden als „poor“ bzw. „tight“ charakterisiert (Tiab & Donaldson, 2004) und wurden in der Vergangenheit als unökonomisch bezeichnet, was sich seit einigen Jahren geändert hat (Tight Gas Reservoirs im NDB oder Tight Sands in den westlichen USA).

Die Art der Zementation und der Grad der Kompaktion sind die Hauptkontrollfaktoren der Permeabilität in den Reservoirsandsteinen des Rotliegenden (Gaupp et al., 2003). In den untersuchten Proben kommt keine volumenintensive, gefügestützende, frühe Zementation vor (Diagenesequenz in Abb. 4.10). Quarzzement tritt erst in der späten Eodiagenese während beginnender Kompaktion durch Versenkung auf und Calcit wird erst während der Mesodiagenese im Stadium fortgeschrittener Kompaktion (Calcit I) gebildet. Kalifeldspat wird späteodiagenetisch zu Beginn der Kompaktion gebildet, mesodiagenetisch gelöst und trägt durch Bildung von sekundärem Porenraum zur Erhöhung der intergranularen Porosität bei. Dieser Porenraum wird allerdings spätmesodiagenetisch mit Albit und telodiagenetisch mit Calcit-Zement (Calcit II) gefüllt. Der späte Calcitzement wird mit zunehmendem Oberflächeneinfluss wieder gelöst, was zu einer teilweisen Öffnung des Intergranularvolumens geführt haben kann.

Die Lösung detritischer Komponenten wirkt sich auf die Permeabilität aus. Mit der Menge der angelösten detritischen Feldspäte und bereits bei geringem Anteil an Vulkanoklasten mit anlösbaren Feldspäten erhöht sich die Permeabilität, während dieser Zusammenhang für die Porosität nicht besteht (Fischer et al., 2003).

Ungünstig auf Porosität und Permeabilität wirkt sich im Allgemeinen Maschenillit aus, der durch sein intensives Netzwerk Poren blockieren kann. Dieser ist allerdings nur in geringen Mengen (<1%) und nicht porenfüllend vorhanden und ist daher weniger permeabilitätsbestimmend.

Sandsteine mit geringer Zementation außer Hämatit-Kutanen und Quarzzementen können Porositäten >10% bewahren oder stark kompaktiert werden (H-Typ-Diagenese). Geringporöse Sandsteine mit starker Kompaktion haben häufig deutliche Mengen Illit-Kutane (IC-Typ-Diagenese). In den Dünnschliffen wurden Sabkha-Zemente (Calcit I, Quarz und Kalifeldspat) bestimmt. Diese Zemente haben das Korngefüge während der tiefen Versenkung gestützt, was zu einer mittleren bis starken Kompaktion (Kompaktionsgrad 2-3) führte. Ohne die gefügestützende Wirkung dieser Zemente wäre eine höhere Kompaktion zu erwarten mit vermehrt auftretenden suturierten Kornkontakten und nahezu geschlossenem Porenraum. Carbonate und Feldspäte sind reversible Zemente, d.h. sie können während der Versenkung durch saure Fluide der Karbonkohlen wieder gelöst werden. Feldspatlösung wurde in den Dünnschliffen bestätigt sowie die vollständige Lösung der ersten Calcitgeneration. Porosität und Permeabilität können dadurch erhöht werden, was zu einer Verbesserung der Reservoirqualität führt.

### 4.1.1.6 Geochemie

Während die authigenen Phasen durch ihren geringen Anteil im Gestein meist nur durch Mikrosondenanalysen chemisch charakterisiert werden können, liefert der Gesamtgesteinschemismus hauptsächlich Informationen über den detritischen Anteil (Quarze, Feldspäte und Lithoklasten) der Sandsteine. Die geochemischen Daten der Sandsteinproben befinden sich in *Tab. A7-1 (Anhang)*. In den Haupt- und Spurenelementgehalten unterscheiden sich die Proben kaum. Sie enthalten 81-82 Gew-%  $\text{SiO}_2$  und 6-7 Gew-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der hohe Si-Gehalt und der geringe Al-Gehalt werden durch den hohen Anteil detritischer Quarze und dem geringen Anteil an Feldspäten und feldspatreichen Vulkanoklasten (Lvf) verursacht. Der K-Gehalt (3 Gew-%) wird hauptsächlich von detritischen Feldspäten (petrographischer Anteil 11 Vol-%) bestimmt.

Der Fe-Gehalt ist mit 1 Gew-% sehr niedrig und wird von Hämatit-Kutanen und eisenhaltigen Mineralphasen in den vulkanischen (Lvm), metamorphen (Lsm) und sedimentären (Ls) Lithoklasten verursacht. Analysen von Rotsandsteinen des NDB zeigen ebenfalls geringe Fe-Gehalte von 0,8-5,8 Gew-% unabhängig vom Bleichungsgrad ([Schöner, 2005](#)). Bei einem mittleren Fe-Gehalt der Sandsteine von 3-5 Gew-%, der wesentlich von eisenhaltigen Vulkanoklasten beeinflusst wird, hat Hämatit einen Anteil von 0,5-2 Gew-% ([Schöner, 2005](#)), was ca. 16-40% vom Gesamteisengehalt entspricht. Bi- und trivalentes Eisen werden in der RFA-Analytik zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zusammengefasst, wenn der FeO-Anteil sehr gering ist. Die einzigen beobachteten  $\text{Fe}^{2+}$ -Minerale sind Chlorit und eisenhaltiger Calcit, deren petrographischer Anteil unter bzw. etwa 1 Vol-% beträgt. Der FeO-Anteil in Rotliegendesandsteinen ist meist sehr gering, bedingt durch die stark oxidativen Bedingungen während der Ablagerung ([Schluger & Robertson, 1975](#)). Durch Diagenese und den Einfluss reduzierender Formationswässer, die z.B. in den Rotliegendesandsteinen im NDB zur Bildung von Chlorit, eisenreichen Calciten bis zum Ankerit führen ([Gaupp, 1996](#)), kann sich der Anteil erhöhen.

Der Gesamtgesteinschemismus reflektiert auch den geringen Anteil authigener Carbonate und Sulfate. Der Ca-Anteil von 2-3 Gew-% wird durch die beiden Calcitgenerationen verursacht. Der geringe Mg-Gehalt (0,1 Gew-%) bestätigt, dass keine authigenen Dolomite enthalten sind. Ba- und S-Gehalte mit  $<0,5$  Gew-% deuten auf das Vorhandensein von Baryt hin, der in geringen Mengen petrographisch und durch EMS-EDX-Analysen nachgewiesen wurde. Na ist mit 0,6 Gew-% enthalten und stammt hauptsächlich von authigenen Albiten. Alle detritischen Plagioklase sind reine Albite und enthalten kein Ca.

### **Klassifikation**

Die Transformation von geochemischen Daten in mineralogische Zusammensetzungen von Gesteinen ermöglicht das geochemische Klassifikationsschema von [Herron \(1988\)](#). Es ist anwendbar auf terrigene Sande/Sandsteine und Tonsteine/-schiefer und unterscheidet zwischen Si-reichen Quarzareniten und Al-reichen Tonschiefern sowie lithischen Sanden (Sublithareniten und Lithareniten) und feldspatreichen Sanden (Subarkosen und Arkosen). Sehr hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ -Verhältnisse deuten auf Fe-reiche (z.B. pyritische, sideritische oder hämatitische) Tonsteine oder Sande (z.B. glaukonitisch) hin. Gesteine, die nach diesem Schema klassifiziert werden, müssen nicht immer mit den Ergebnissen der petrographischen Klassifikation ([McBride, 1993](#)) korrelieren. Die Rotliegendesandsteine dieser Studie sind nach der



petrographischen Klassifikation lithische Arkosen bis Sublitharenite, während sie nach der geochemischen Klassifikation als Subarkosen definiert sind (Abb. 4.14). Ursache dafür ist, dass ein Teil der Lithoklasten feldspatreiche felsische Vulkanoklasten sind (Tafel 2, Anhang), die geochemisch als K-reiche Feldspatkomponente und nicht als Lithoklasten, die im allgemeinen Al-reich sind, gewertet werden.

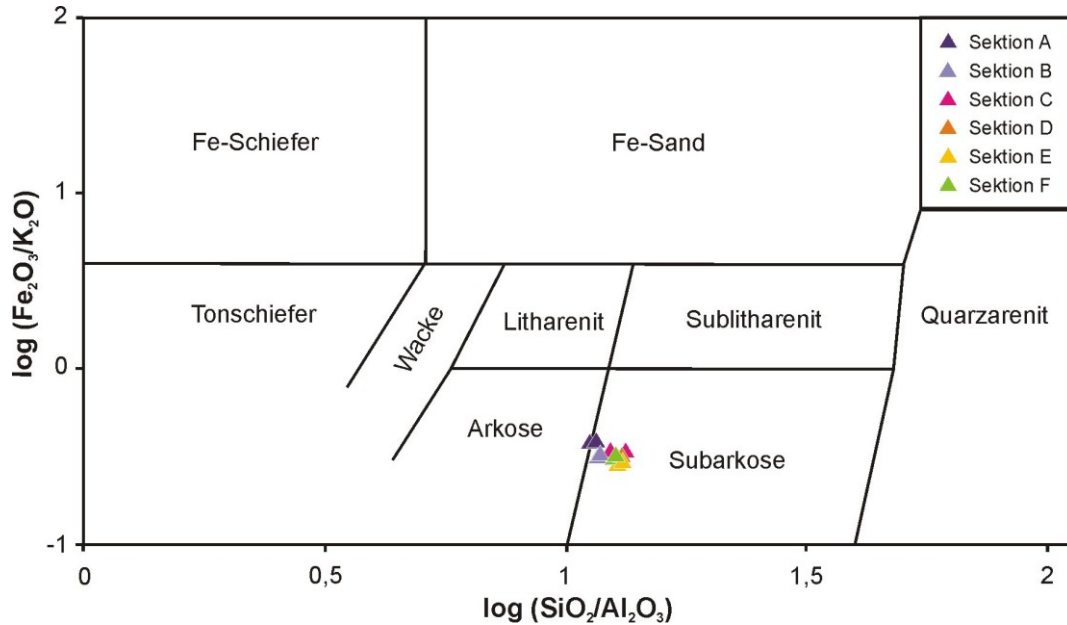


Abb. 4.14: Geochemische Klassifikation der Rotliegendesandsteinproben nach Herron (1988). Alle Sandsteinproben sind als Arkose- bzw. Subarkose definiert durch den Anteil an detritischer Feldspäte und feldspatreicher Lithoklasten (Vulkanoklasten).

#### 4.1.1.7 Kohlenstoffgehalt

Für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurden zwei Sandsteinproben ausgewählt, mit dem jeweils minimalen (Sektion C) bzw. maximalen (Sektion B) Carbonatanteil. Dieser wurde petrographisch mit 5,3% bzw. 7,3% bestimmt (Tab. A4-3, Anhang). Der TIC-Gehalt der Sandsteinproben repräsentiert die carbonatischen Phasen im Sandstein und beträgt 1490 ppm bzw. 1960 ppm (Tab. 4.2). Zur Kontrolle der klaren Unterscheidung zwischen TIC und TOC wurde die Probe Ro-2 einer Säurebehandlung unterzogen (Ro-2\*) und nach Entfernung der Carbonatphasen erneut gemessen. Der Gehalt an anorganischem Kohlenstoff betrug nach der Behandlung noch 10 ppm (Tab. 4.2).

Der TOC-Gehalt ist mit 90-240 ppm sehr gering und liegt unterhalb der von Shebl & Surdam (1996) angegebenen Grenze von 0,07 Gew-% (700 ppm), ab der sich organische Säuren bei Gesteins-Fluid-Experimenten auch ohne Zugabe von organischen Fluiden bilden können.

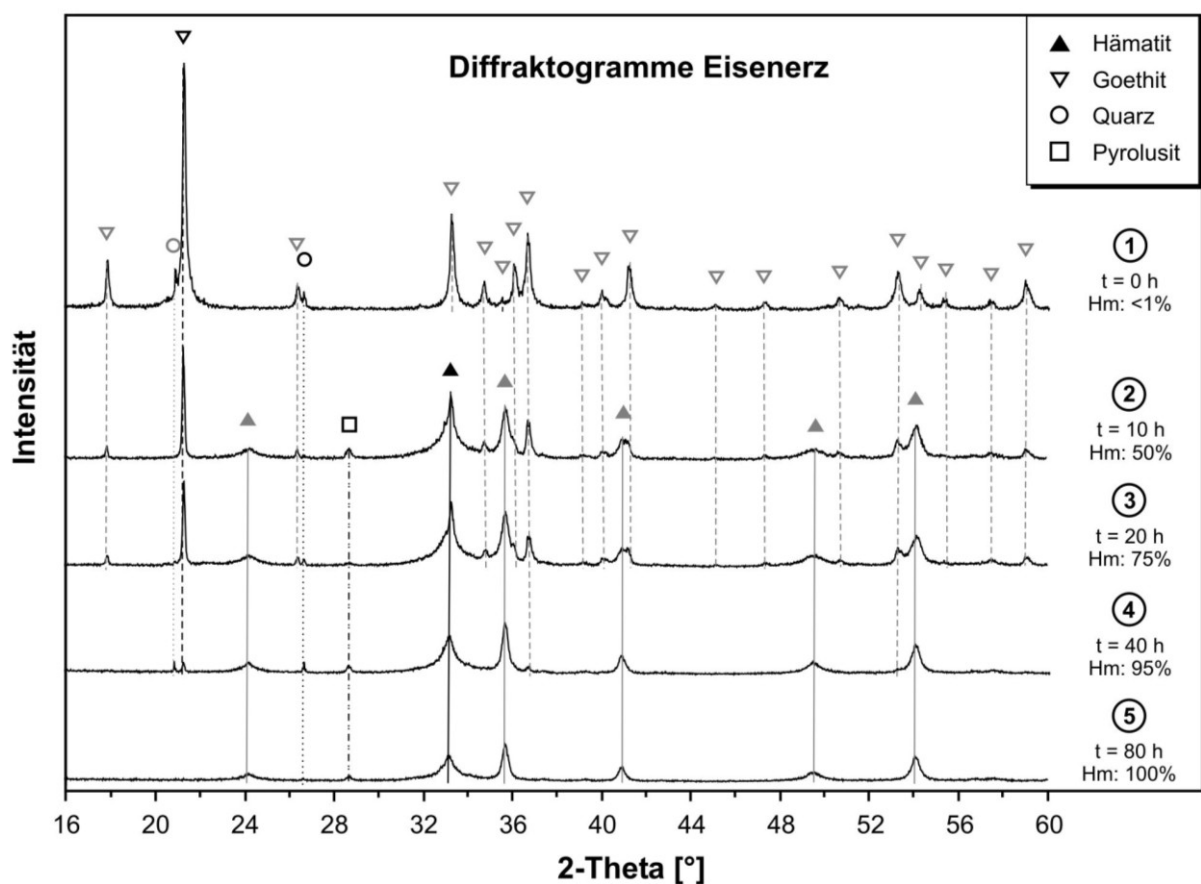
Tab. 4.2: Kohlenstoffgehalte [ppm] mit Standardabweichungen der Mittelwerte aus drei Einzelwerten der Rot-sandsteinproben. Der organische Kohlenstoff (TOC) wurde bis  $T = 550^{\circ}\text{C}$ , der anorganische Kohlenstoff (TIC) im Temperaturbereich von  $550\text{-}950^{\circ}\text{C}$  bestimmt. Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) rechnerisch ermittelt.

Kohlenstoffgehalt	TOC [ppm]	TIC [ppm]	TC [ppm]
Temperaturbereich	25-550°C	550-950°C	25-950°C
Ro-1 (Sektion C)	90 ±9	1960 ±67	2050 ±76
Ro-2 (Sektion B)	240 ±1	1490 ±7	1730 ±8
Ro-2* (säurebehandelt)	110 ±4	10 ±2	120 ±6

## 4.1.2 Charakterisierung des Eisenerzes

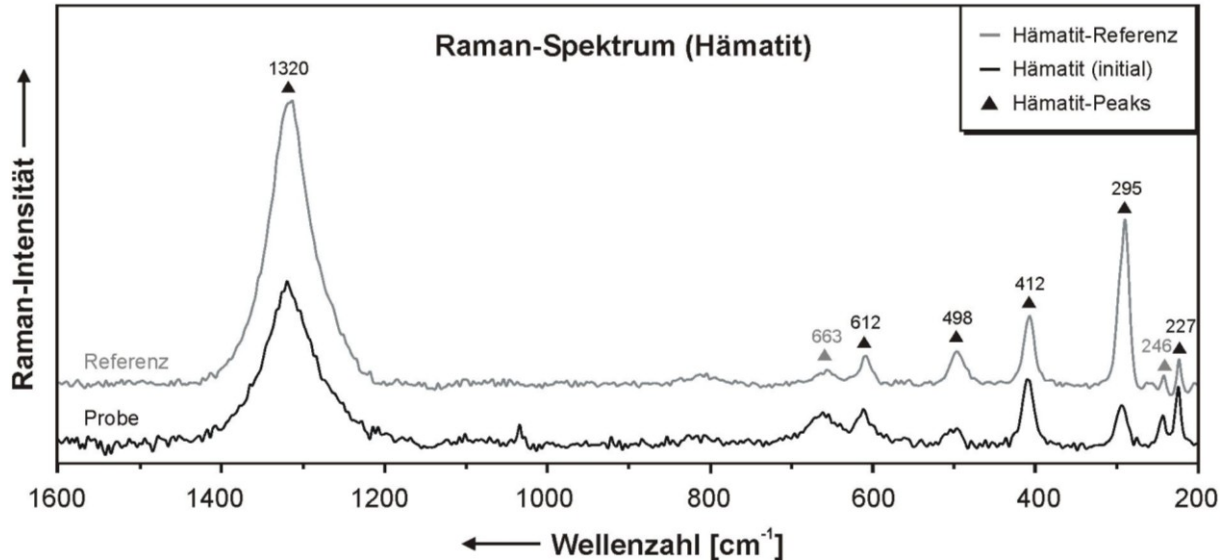
### 4.1.2.1 Phasenanalyse (XRD, Raman-Spektroskopie)

Die initiale Eisenerzprobe ohne weitere Aufbereitung besteht aus reinem Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) mit dem Hauptreflex bei  $21,26^\circ 2\theta$  (Abb. 4.15, Diffraktogramm 1). In Spuren ist Quarz enthalten (Hauptreflex bei  $26,65^\circ 2\theta$ ). Eine Phasentransformation von Goethit in Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ist durch Temperung unter Wasserfreigabe möglich. In einer Zeitreihe von 10-80 h wurde Goethit im Umluftofen bei  $250^\circ\text{C}$  getempert und die fortschreitende Phasenumwandlung durch röntgenographische Analyse und Rietveld-Quantifizierung bestimmt. Die ungetemperte Probe besitzt einen Hämatit-Anteil  $<1\%$  (Diff. 1). Nach zehnstündiger Temperung kollabieren bereits die ersten Goethit-Reflexe und die Reflexe von Hämatit treten hervor (Diff. 2). Die Probe besteht aus einem Gemenge aus gleichen Anteilen Goethit und Hämatit. Nach 20 h sind die meisten Goethit-Reflexe kollabiert und der Hämatit-Anteil steigt auf 75% (Diff. 3). Nach 40 h liegt der Goethit-Anteil mit 5% nahe der Nachweisgrenze. Der Hämatit-Anteil ist auf 95% angestiegen (Diff. 4). Nach 80 h ist die Phasenumwandlung von Goethit zu Hämatit vollständig (Diff. 5). Bei  $28,7^\circ 2\theta$  ( $3,20 \text{ \AA}$ ) tritt in allen getemperten Proben eine temperaturstabile Phase auf. Bei dem fraglichen Reflex könnte es sich um den Hauptreflex von Pyrolusit (MnO<sub>2</sub>) bei  $28,72^\circ 2\theta$  oder von Baryt (BaSO<sub>4</sub>) bei  $28,74^\circ 2\theta$  handeln. Der Mangengehalt ist mit 7-17 Gew-% höher als der Bariumgehalt mit 0,18 Gew-% (geochemische Analyse in Tab. A7-3, Anhang), dass es sich um Pyrolusit handelt.



**Abb. 4.15:** Diffraktogramme (Cu-K $\alpha$ ) der initialen Eisenerzprobe aus nahezu reinem Goethit (1) und nach Temperung bei  $250^\circ\text{C}$  nach  $t = 10 \text{ h}$  (2),  $20 \text{ h}$  (3),  $40 \text{ h}$  (4) bis zur vollständigen Phasenumwandlung in Hämatit nach  $80 \text{ h}$  (5). Neben den Hauptphasen Hämatit und Goethit sind in Spuren Quarz (SiO<sub>2</sub>) und Pyrolusit (MnO<sub>2</sub>) enthalten. Quantifizierung der Mineralphasen mittels Rietveld-Analyse. Hauptreflexe mit schwarzen Symbolen.

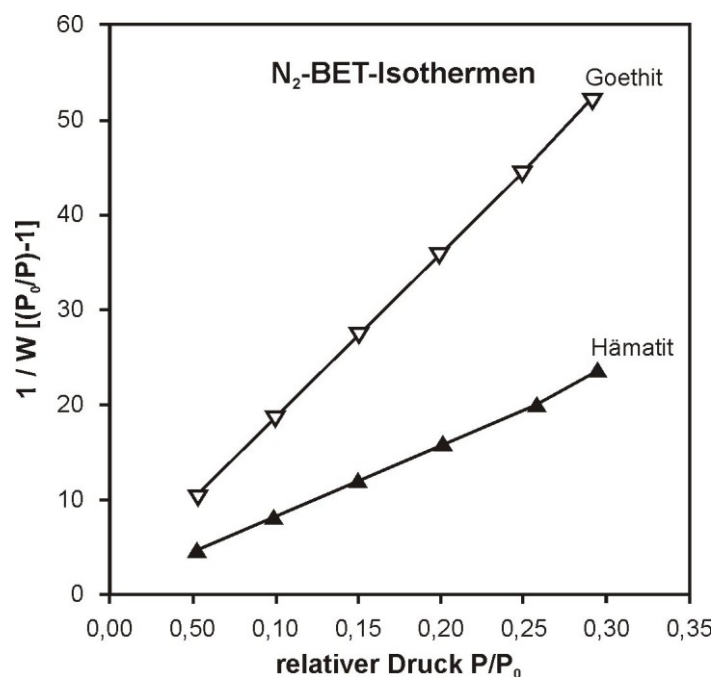
Zur weiteren Phasenbestimmung wurde ein Raman-Spektrum (Punktanalyse) der später in den Experimenten eingesetzten Hämatitprobe aufgenommen (Abb. 4.16). Als Referenzsubstanz wurde eine hämatitische Phase von [de Faria et al. \(1997\)](#) verwendet. Die gemessenen Wellenzahlen sind charakteristisch für Hämatit (vgl. Tab. 3.7).



**Abb. 4.16:** Raman-Spektrum der initialen Hämatitprobe im Vergleich mit einer Hämatit-Referenzprobe von [de Faria et al. \(1997\)](#). Hauptpeaks schwarz, Nebenpeaks grau gekennzeichnet.

#### 4.1.2.2 BET-Oberflächen

Die spezifische innere Oberfläche der beiden Eisenoxide wurde mit  $N_2$ -Adsorption bestimmt, wobei Goethit eine  $N_2$ -BET-Oberfläche von  $44,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  und der nach 80-stündiger Temperung bei  $250^\circ\text{C}$  entstandene Hämatit eine Oberfläche von  $19,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  hat. Beide Werte liegen jeweils im unteren Teil der von [Cornell & Schwertmann \(2003\)](#) angegebenen Bereiche (vgl. Tab. 3.8). Die Isothermen sind in Abb. 4.17 dargestellt.



**Abb. 4.17:** 6-Punkt-Stickstoff-BET-Adsorptionsisothermen von Goethit und Hämatit nach Ausheizen bei  $T = 70^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.2.3 Geochemie

Die Eisenerzproben wurden vor der Temperung (Probe Goe-1) und nach der Phasenumwandlung (Hm-1) geochemisch analysiert (Tab. A7-3, Anhang). Die Proben enthalten 80-90 Gew-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . MnO ist mit 7-17 Gew-% enthalten und präsentiert den variierenden Pyrolusitanteil. In geringen Mengen sind  $\text{SiO}_2$  (1-2 Gew-%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,6-0,7 Gew-%) und in Spuren Barium (1834 ppm) sowie Schwefel (144 ppm) enthalten. Quarz und Baryt treten häufig als Verwachsungen mit natürlichem Eisenerz auf.

#### 4.1.2.4 Kohlenstoffgehalt

Der *TIC-Gehalt* des in den Experimenten eingesetzten Hämatits (Hm) liegt unterhalb der Nachweisgrenze (Tab. 4.3) und bestätigt, dass keine carbonatischen Phasen enthalten sind.

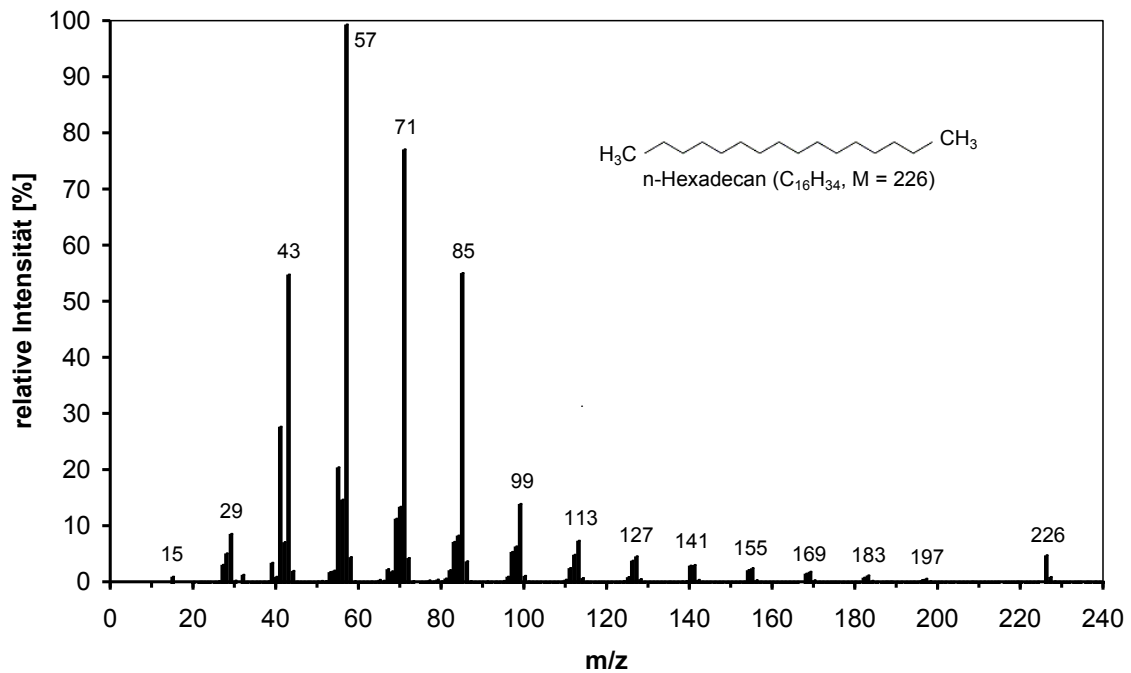
Der *TOC-Gehalt* liegt mit 300-400 ppm unter der von Shebl & Surdam (1996) angegebenen Grenze von 0,07 Gew-% (700 ppm), oberhalb derer auch organische Säuren ohne Zugabe von organischen Fluiden entstehen können.

**Tab. 4.3:** Kohlenstoffgehalte [ppm] mit Standardabweichung des Mittelwertes des Hämatits (Hm). Analog zu den Messungen an den Sandsteinproben wurde der organische Kohlenstoff (TOC) bis  $T=550^\circ\text{C}$  und der anorganische Kohlenstoff (TIC) im Temperaturbereich von  $550-950^\circ\text{C}$  bestimmt.

Kohlenstoffgehalt	TOC [ppm]	TIC [ppm]	TC [ppm]
Temperaturbereich	25-550°C	550-950°C	25-950°C
Hm-1	330 ±93	<NWG	330 ±93
Hm-2	400 ±64	<NWG	400 ±64

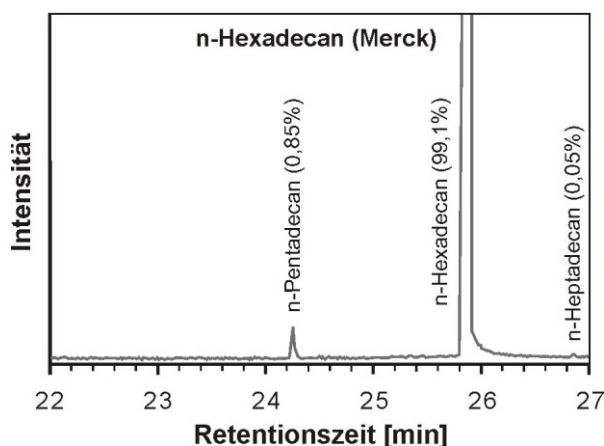
### 4.1.3 Hexadecan ( $C_{16}H_{34}$ )

Hexadecan (CAS-Nr.: 554-76-3) wurde als Modells substanz für die Erdölkomponente in den Experimenten ausgewählt, wegen der relativen Häufigkeit im Rohöl, des flüssigen Aggregatzustandes und der umfangreichen Literatur zum Verhalten bei hohen Temperaturen (Rebick, 1981; Ford, 1986; Jackson, 1995; Burnham, 1997; Watanabe, 2000). Der geradkettige, gesättigte Kohlenwasserstoff mit einer Schmelztemperatur von  $18^{\circ}C$ , einem Siedepunkt von  $287^{\circ}C$  und einer Dichte von  $0,773\text{ g/cm}^3$  besitzt ein Molekulargewicht von  $226\text{ g/mol}$  (vgl. Tab. A3-1). Das Massenspektrum (Abb. 4.18) zeigt ein Intensitätsmaximum der Signale im Bereich von Bruchstücken mit drei bis sechs C-Atomen, d.h. zwischen  $m/z$  von 40 bis 90.



**Abb. 4.18:** Massenspektrum von n-Hexadecan ( $M = 226$ ). Die Massenzahlen von 15-197 bezeichnen die Bruchstücke von  $CH_3$  bis  $C_{14}H_{29}$ .

In den Experimenten wurde n-Hexadecan zur Synthese (Fa. Merck) mit einer Reinheit von  $\geq 99\%$  verwendet. Die Analyse mittels GC-MS bestätigt, dass die Substanz  $99,1\%$  n-Hexadecan und in Spuren benachbarte Aliphaten, wie  $0,85\%$  n-Pentadecan ( $C_{15}H_{32}$ ) und  $0,05\%$  n-Heptadecan ( $C_{17}H_{36}$ ), enthält (siehe Chromatogramm Abb. 4.19).



**Abb. 4.19:** Chromatogramm von n-Hexadecan ( $\geq 99\%$ ), analysiert mit GC-MS, quantifiziert mittels Peakintegration.

#### 4.1.4 Pentan (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)

Als Lösungsmittel für die gaschromatographische Analyse des eingesetzten Ausgangsstoffes Hexadecan und der organischen Fluide nach den Experimenten wurde n-Pentan (CAS-Nr. 109-66-0) verwendet. Der kurzkettige Kohlenwasserstoff mit fünf Kohlenstoffatomen ist ein geeignetes unpolares Lösungsmittel, weil es den unpolaren Analyten sehr ähnlich ist. Der geradkettige, gesättigte Kohlenwasserstoff mit einer Schmelztemperatur von -130°C, einem Siedepunkt von 36°C und einer Dichte von 0,63 g/cm<sup>3</sup> besitzt ein Molekulargewicht von 72 g/mol (vgl. *Tab. A3-1, Anhang*). Eingesetzt wurde n-Pentan zur Analyse (Fa. Merck), das neben Pentan zwei weitere Kohlenwasserstoffe mit fünf Kohlenstoffatomen, wie Cyclopentan (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) und das verzweigte Isomer 2-Methyl-Butan bzw. Isobutan (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), in Spuren enthält.

#### 4.1.5 Wasser (deionisiert)

Für die aquatischen Experimente wurde deionisiertes Wasser (DI-Wasser) aus einer Ionenaustauscherpatrone verwendet. Bei diesem Verfahren wird der größte Anteil der Kationen gegen Wasserstoffionen getauscht, so dass der pH-Wert mit 5,8 leicht sauer ist. Die Summe aller gelösten Spezies (Kat- und Anionen) ist als Gesamtlösungsinhalt (TDS = Total Dissolved Solids) definiert (z.B. [Drever, 1997](#)). Dieser ist mit 4,1 mg/L sehr gering, wie auch die elektrische Leitfähigkeit mit 1 µS/cm. Den größten Anteil der gelösten Stoffe hat Hydrogencarbonat mit 3,9 mg/L. In *Tab. 4.4* sind die Konzentrationen der An- und Kationen dargestellt.

**Tab. 4.4:** Hydrochemische Vollanalyse, physikochemische und organoleptische Parameter des deionisierten Wassers. Bei der Bestimmung der Konzentrationen *c* der Kat- und Anionen wurden verschiedene Methoden angewandt (ICP-MS, ICP-OES, Photospektroskopie und Titration).

Kationen			Anionen		
Methode	Element	c [µg/L]	Methode	Spezies	c [µg/L]
ICP-OES	Aluminium (Al)	10,5	Photo	Nitrat (NO <sub>3</sub> )	<50
ICP-MS	Barium (Ba)	0,2	Photo	Sulfat (SO <sub>4</sub> )	<50
ICP-OES	Calcium (Ca)	500,0	Titration	Chlorid (Cl)	<50
ICP-MS	Cobalt (Co)	<0,1	Titration	Carbonat (CO <sub>3</sub> )	0,0
ICP-MS	Chrom (Cr)	<0,1	Titration	Hydrogencarbonat (HCO <sub>3</sub> )	3910,0
ICP-MS	Kupfer (Cu)	0,6	TDS* [µg/L]		4053,9
ICP-OES	Eisen (Fe)	7,4	TDS* [mg/L]		4,1
ICP-OES	Kalium (K)	<100	<b>physikochemische Parameter</b>		
ICP-OES	Lithium (Li)	0,5	Temperatur [°C]		23,8
ICP-OES	Magnesium (Mg)	4,3	elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]		1,1
ICP-MS	Mangan (Mn)	0,1	pH-Wert		5,8
ICP-OES	Natrium (Na)	<80	<b>organoleptische Parameter</b>		
ICP-MS	Nickel (Ni)	<0,1	Färbung		farblos
ICP-OES	Phosphor (P)	<40	Trübung		ohne
ICP-OES	Schwefel (S)	<200	Geruch		ohne
ICP-OES	Silicium (Si)	69,4	Geschmack		n.b.
ICP-MS	Strontium (Sr)	<0,2	*Annahme: Werte unterhalb der Nachweisgrenze Null gesetzt		
ICP-MS	Vanadium (V)	<0,1			
ICP-MS	Zink (Zn)	1,0			
ICP-MS	Rubidium (Rb)	<0,1			
ICP-MS	Cäsium (Cs)	<0,1			
ICP-MS	Blei (Pb)	<0,1			

## 4.2 Postexperimentelle Veränderungen der Ausgangsstoffe

Im folgenden Abschnitt werden die Veränderungen der Fluide und Feststoffe (Hämatit, Sandstein), die während der Durchflussexperimente (*Abschn. 4.2.1*), Experimente im Druckautoklaven (*Abschn. 4.2.2*) und Experimente in Kieselglasampullen (*Abschn. 4.2.3*) auftraten, im Vergleich zum Ausgangszustand beschrieben.

### 4.2.1 Durchflussexperimente

#### 4.2.1.1 Experimentelle Parameter

Kurzzeitexperimente mit durchschnittlichen Reaktionszeiten von zehn Stunden wurden bei stufenweiser Temperaturerhöhung von 25°C auf 100°C, 150°C und 200°C bei konstantem Druck von 400 bar mit deionisiertem Wasser (DI-Wasser) und plugförmigen Rotsandsteinproben durchgeführt (*Tab. 4.5*). Um den Einfluss des Versuchsaufbaus als möglichen Kontaminanten auszuschließen, wurde ein *Kontrollversuch* ohne Sandsteinprobe (*Versuch 1<sub>K</sub>*) durchgeführt. Die makroskopische Schichtung der Sandsteinproben wurde parallel (*Versuch 2*) und senkrecht (*Versuch 3*) zur Strömungsrichtung orientiert. Das Volumen der Sandsteinproben betrug 15 cm<sup>3</sup>. Bei jeder Temperaturstufe strömten 150-200 mL DI-Wasser durch die Sandsteinprobe mit einem Gesamtfuidvolumen von 790 mL. Das Probenvolumen wurde ca. 53-fach ausgetauscht. Zwei bis vier postexperimentelle Fluidproben wurden bei jeder Temperaturstufe entnommen.

**Tab. 4.5:** Übersicht zu den Experimenten (1-3) in der Durchflusszelle, K = Kontrollversuch; SS = Schichtung

Versuchsnummer	Feststoff			Fluide	t [h]	T [°C]	p [bar]
	Art	Geometrie	Orientierung				
1 <sub>K</sub>	kein Feststoff (Kontrollversuch)	-	-	DI-Wasser	10	25, 100, 150, 200	400
2	Rotliegend-sandstein	Plug	parallel SS				
3			senkrecht SS				

#### 4.2.1.2 Kontrollversuch ohne Sandsteinprobe

##### a) Veränderungen der Fluide

##### *Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert*

Vor dem Durchflussexperiment wies das deionisierte Wasser eine *elektrische Leitfähigkeit* von 1,1 µS/cm und einen *pH-Wert* von 5,8 auf (*Abschn. 4.1.5, S. 68*). Während des Kontrollversuches 1<sub>K</sub> erhöhten sich die elektrische Leitfähigkeit geringfügig auf 3-6 µS/cm (*Abb. 4.20a*) und der pH-Wert auf 6,5-6,7 (*Abb. 4.20b*).

##### Interpretation

Kontaminationen durch Materialien der Durchflusszelle sowie durch Fluide von vorangegangenen Versuchen sind als sehr gering einzuschätzen. Die geringen Veränderungen werden aber bei den Folgeexperimenten berücksichtigt.

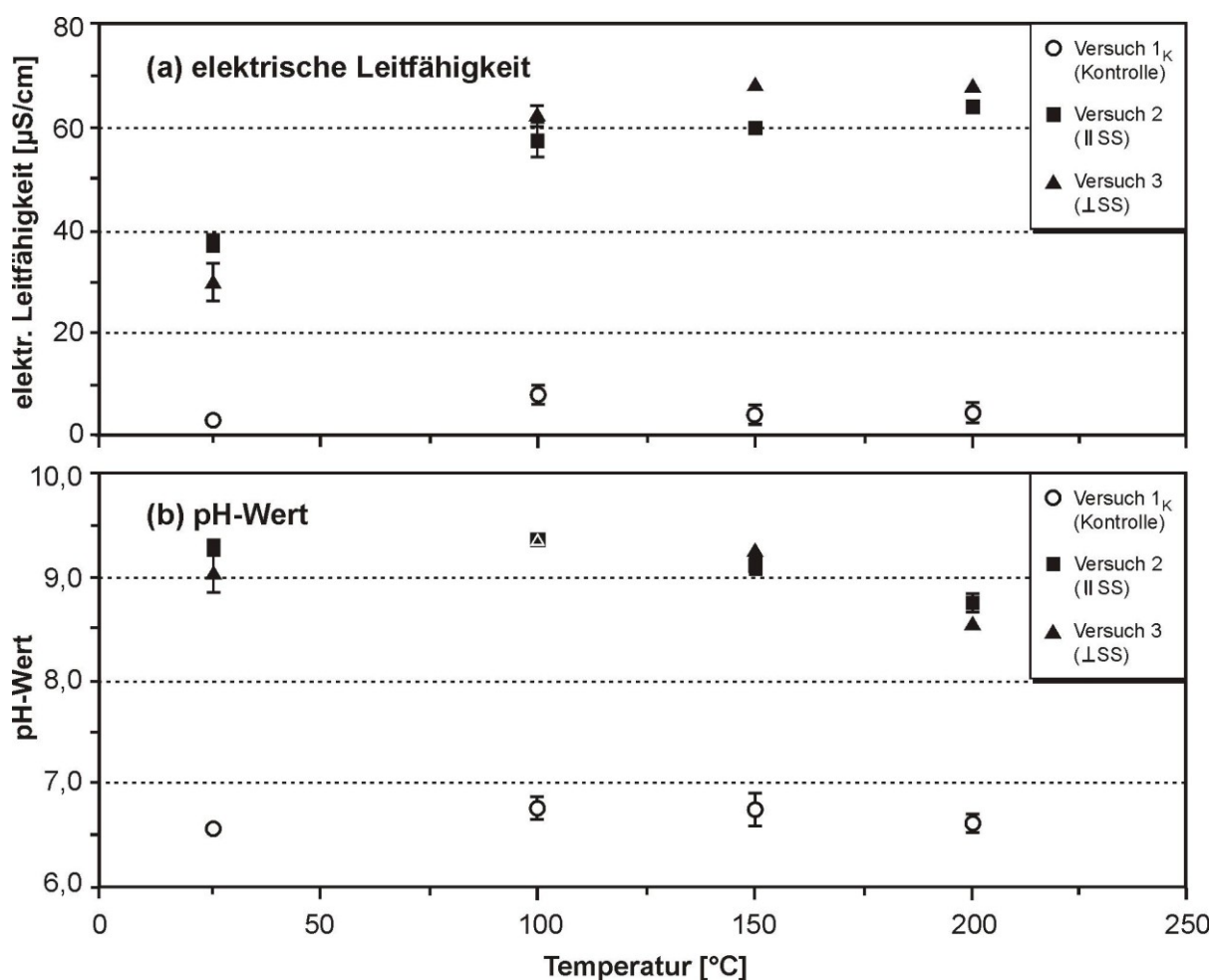
### 4.2.1.3 Experimente parallel und senkrecht zur Schichtung

#### a) Veränderungen der Fluide

##### Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert

Die *elektrische Leitfähigkeit* beträgt im Ausgangsfluid  $1,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  und steigt in den Versuchen 2 und 3 bei  $25^\circ\text{C}$  deutlich auf  $30\text{-}37 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Bei  $100^\circ\text{C}$  beträgt sie  $57\text{-}62 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Danach steigt sie langsamer an und liegt bei  $150^\circ\text{C}$  bei  $60\text{-}68 \mu\text{S}/\text{cm}$  und bei  $200^\circ\text{C}$  bei  $64\text{-}67 \mu\text{S}/\text{cm}$  (Abb. 4.20a).

Der initiale *pH-Wert* von  $5,8$  steigt bereits bei  $25^\circ\text{C}$  deutlich auf  $9,0\text{-}9,3$  an. Bei  $100^\circ\text{C}$  nimmt er weiter geringfügig zu bis  $9,4$ . Danach fällt der pH-Wert und erreicht bei  $150^\circ\text{C}$   $9,1\text{-}9,2$  und bei  $200^\circ\text{C}$   $8,5\text{-}8,7$  (Abb. 4.20b).



**Abb. 4.20:** Elektrische Leitfähigkeiten (a) und pH-Werte (b) der postexperimentellen Fluide in Abhängigkeit von der Temperatur und Orientierung der Strömungsrichtung zur Schichtung (SS). Kontrollversuch 1<sub>K</sub> ohne Sandsteinprobe (leere Kreise), mit Orientierung der Sandsteinprobe parallel (Versuch 2; volle Vierecke) und senkrecht (Versuch 3; volle Dreiecke) zur makroskopischen Schichtung. Die Balken entsprechen der Standardabweichung vom Mittelwert, bestimmt aus zwei bis fünf Einzelwerten pro Temperaturstufe. Parameter des Ausgangsfluides: elektrische Leitfähigkeit:  $1,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ , pH-Wert:  $5,8$

#### Interpretation

Die postexperimentellen Fluide der Experimente 2 und 3 zeigen in allen Temperaturstufen einen ähnlichen Verlauf der *elektrische Leitfähigkeiten*. Mit zunehmender Temperatur steigt

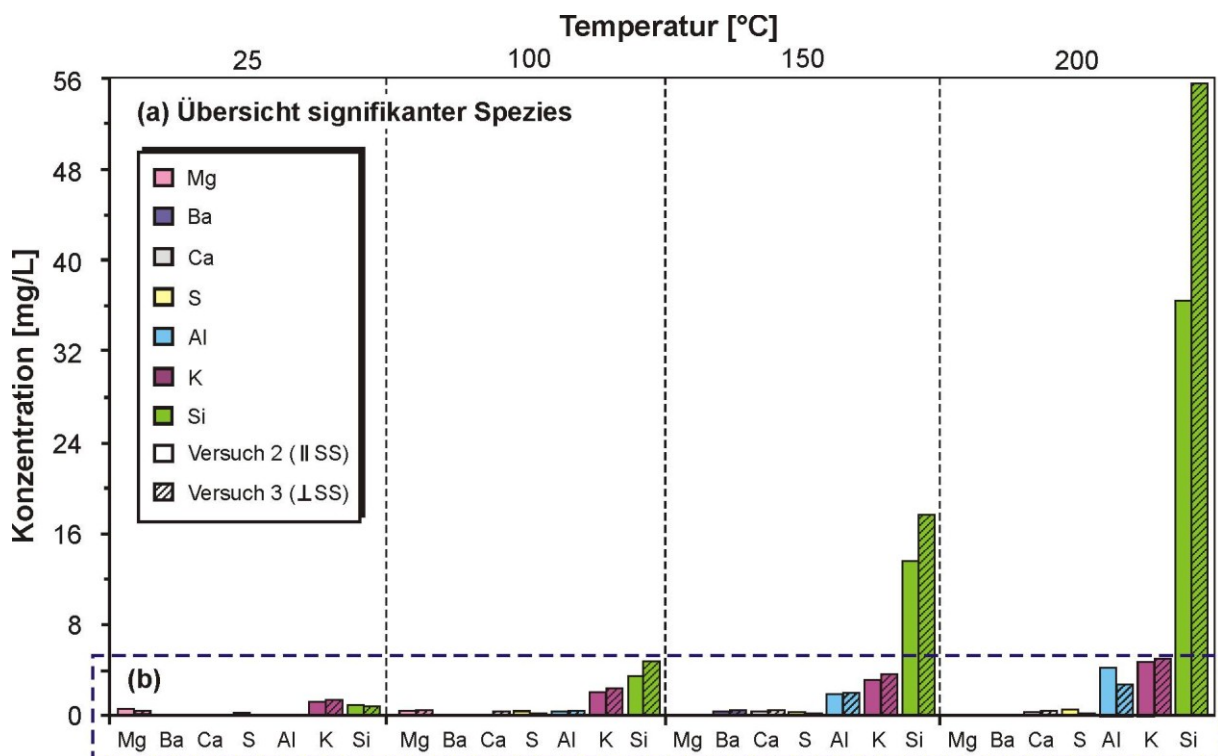


die elektrische Leitfähigkeit durch vermehrte Lösung und Auswaschung leitfähiger Spezies aus dem Sandstein. Im folgenden Abschnitt sind die Spezies aufgeführt, welche die elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Fluide erhöhen. Ab 150°C ändert sich die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr. Im Kurzzeitexperiment ist die Menge der gelösten Spezies unabhängig von der Orientierung der Schichtung und der richtungsabhängigen Permeabilität.

Während der Experimente ändert sich der leicht saure *pH-Wert* des Ausgangsfluides deutlich in den alkalischen Bereich. Bereits bei 25°C werden alkalische Komponenten aus dem Sandstein gelöst. Ab 150°C nimmt die Lösung der alkalischen Spezies ab, da sich deren Menge im Verlauf der Experimente erschöpft und nur Komponenten gelöst werden können, die dem Fluid direkt zugänglich sind (reaktive Oberflächen).

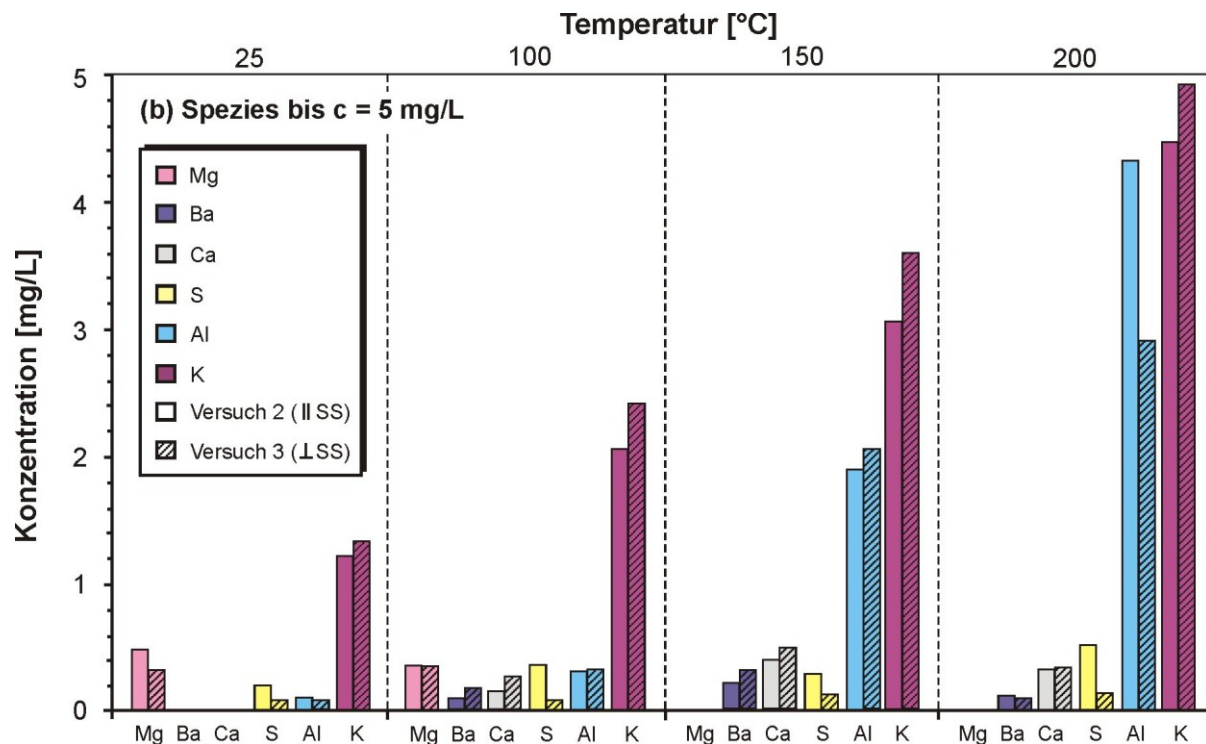
### Ionengehalt

Die hydrochemischen Analysen zeigen, dass der Gehalt gelöster Spezies in beiden Experimenten parallel und senkrecht zur Schichtung mit steigender Temperatur zunimmt. Signifikant unter allen gemessenen Spezies ist die Zunahme von Silicium von 1 mg/L bei 25°C bis 36 bzw. 56 mg/L bei 200°C (Abb. 4.21a).



**Abb. 4.21a:** Übersicht zu den postexperimentellen Konzentrationen der gelösten ionischen Spezies aus den Versuchen 2 und 3 mit Strömungsrichtung der Fluide parallel (ohne Muster) bzw. senkrecht (mit Schraffur) zur Schichtung während stufenweiser Temperaturerhöhung von 25-200°C. Sortierung nach Häufigkeit. Standardabweichung aller Spezies <1% (außer K: <8%, Ca: <18%). Konzentrationen aus dem Kontrollversuch s. Tab. 4.4.

Die Konzentration aller anderen Spezies ist deutlich geringer (Abb. 4.21b). Die Kaliumkonzentration nimmt von 1 mg/L bis 4 mg/L allmählich zu. Aluminium ist bei 25-100°C mit <1 mg/L wenig signifikant und erst ab 150°C mit 3-5 mg/L enthalten. Schwefel ist mit 0,1-0,5 mg/L in allen Temperaturstufen vertreten. Calcium, Barium und Magnesium sind mit Konzentrationen <0,5 mg/L enthalten. Eisen wurde nicht nachgewiesen.



**Abb. 4.21b:** Ausschnitt aus Diagramm in *Abb. 4.21a* mit Konzentrationen der gelösten ionischen Spezies ohne Silicium. Strömungsrichtung der Fluide parallel (ohne Muster) und senkrecht (mit Schraffur) zur Schichtung der Sandsteinproben.

Bei den Experimenten parallel und senkrecht zur Schichtung wurde jeweils bei 100°C zusätzlich zum Kat- und Anionengehalt der Carbonatgehalt analysiert, um den Anteil der Carbonatspezies an der elektrischen Leitfähigkeit und den Anteil gelöster Carbonate zu bestimmen. Mit einem pH-Wert von 9,3 sind die Gehalte der Carbonatspezies in beiden Proben ähnlich ( $\text{CO}_3^{2-}$ -Gehalt: 11 bzw. 13  $\mu\text{g/L}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt: 3 bzw. 5  $\mu\text{g/L}$ ). Die Vollanalysen der Proben befinden sich in *Tab. A8 (Anhang)*.

## Interpretation

*Silicium* tritt in allen Temperaturstufen der beiden Durchflusseexperimente in 10-facher Konzentration gegenüber weiterer Spezies hervor. Kristalliner Quarz ist mit 54% als detritische und mit 3% als authigene Phase im verwendeten Rotliegendesandstein enthalten, ist allerdings weniger zugänglich für durchströmende Fluide, da die Oberflächen der detritischen Quarze meist von authigenem Hämatit oder Illit geschützt sind. Amorpher Quarz (z.B. Chert) ist reaktiver, allerdings auch durch authigene Phasen vor der Lösung durch Fluide abgeschirmt und der Gesteinsanteil beträgt nur max. 1%. Im Dünnschliff gab es keine Hinweise auf veränderte Quarzoberflächen. Für die Experimente in der Druckzelle war es erforderlich, dass Grund- und Deckfläche der zylinderförmigen Sandsteinprobe sehr eben sind. Diese wurden mit Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ ) geschliffen (vgl. *Abschn. 3.1.2*). Siliciumcarbid ist über alle pH-Bereiche chemisch inert, enthält jedoch einen geringen Anteil metallisches Silicium, was im basischen Milieu ab etwa 100°C leicht in Lösung gehen kann (*Seidel et al., 1990*).

In geringeren Mengen als Silicium treten *Kalium* und *Aluminium* in den basischen Fluiden ( $\text{pH}>9$ ) auf. Feldspatlösung findet in verschiedenen pH-Bereichen statt, in denen unter-

schiedliche Reaktionsmechanismen wirksam sind: während im sauren Milieu bei  $\text{pH} < 4,5$  eine protonengesteuerte Reaktion postuliert wird (Chen & Brentley, 1997) ist es im basischen Milieu bei  $\text{pH} > 8$  eine Hydroxyl-gesteuerte Reaktion (Blum & Lasaga, 1988, 1992 und Brady & Walther, 1989, 1991). Das K : Al : Si-Verhältnis im Kalifeldspat ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) ist 1 : 1 : 3. Durch die Lösung der Feldspatkomponente bei basischem pH-Wert wäre ein ähnliches Verhältnis in den postexperimentellen wässrigen Fluiden zu erwarten. In beiden Experimenten sind in den unteren Temperaturstufen ( $25^\circ$  und  $100^\circ\text{C}$ ) die K:Al-Verhältnisse mit 12 : 1 bzw. 16 : 1 und 7 : 1 bzw. 8 : 1 sehr hoch. Bei  $150^\circ\text{C}$  sind die Verhältnisse mit 2 : 1 nahezu und bei  $200^\circ\text{C}$  mit 1 : 1 ausgeglichen. Vermutlich fehlt ein Großteil des gelösten Aluminiums in den postexperimentellen Proben von  $25$ - $100^\circ\text{C}$ , wenn es vor der Ansäuerung auf  $\text{pH} < 2$  ausgefallen ist. Bis zu einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  reagieren Aluminium-Ionen leicht mit Hydroxid-Ionen unter Bildung eines weißen, wasserunlöslichen Niederschlages aus Aluminiumhydroxid  $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ . Die fehlende Trübung der wässrigen Probe kann durch die Folgereaktion des Aluminiumhydroxids mit weiteren Hydroxid-Ionen zu einem quadratisch planaren Aluminiumkomplex, Tetrahydroxoaluminat(III)  $\{[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}\}$ , begründet werden, der wasserlöslich ist (Marin et al., 2010). Kalium, Aluminium und ein Teil des Siliciums stammen von detritischem Kalifeldspat, der mit 8,9% im Gestein enthalten ist und durch die bereits vorhandene erhöhte intragranulare Porosität vergrößerte reaktive Oberflächen besitzt. Illit könnte theoretisch auch in Lösung gegangen sein, da dessen reaktive Oberflächen sehr groß sind, dafür müsste das K : Al-Verhältnis in der wässrigen Probe aber noch wesentlich höher sein.

Die *Carbonatspezies*  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  sowie der Gehalt an *Calcium* stammen vom Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ). In den verwendeten Rotliegendesandstein sind durchschnittlich 4,8% authigener Calcit enthalten. Der eisenhaltige Calcit scheint weniger stark gelöst worden zu sein, da Eisen in allen Temperaturstufen nicht nachgewiesen wurde. Die Carbonatspezies erhöhen den pH-Wert von 5,8 auf  $>9$  in allen Temperaturstufen.

*Magnesium* tritt als einziges Ion nur in den unteren Temperaturstufen ( $25^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ ) auf. Nach Berechnung der Minerallösungsgehalte stammt es vom Chlorit, der zwar als authigene Phase nur mit  $<1\%$  im Gestein enthalten ist, aber durch die flächenhafte Verteilung auf den Kornoberflächen und seine wabenartige Struktur eine vergleichsweise große reaktive Oberfläche hat. Die dünnen Kornüberzüge, die dem durchströmenden Fluid direkt zugänglich sind, scheinen sich während des Experimentes zu erschöpfen, so dass ab  $150^\circ\text{C}$  kein Magnesium mehr in Lösung geht.

Der Gehalt an *Barium* kann aus zwei Quellen stammen. Die Modellierung der Minerallösungsgehalte ist hier nicht eindeutig, da die detritischen Kalifeldspäte einen Bariumgehalt von 0,2-0,4 Mol-% aufweisen sowie authigene Baryte in den Sandsteinproben mit  $<1\%$  enthalten sind. *Schwefel- und Sulfat*gehalt sind eindeutig authigenen Baryten zuzuordnen.

Die Masse der gelösten Stoffe ist nur näherungsweise zu quantifizieren, da Aluminium vermutlich als Hydroxid ausgefällt wurde und die Carbonatspezies aufgrund der erforderlichen großen Probenmenge nicht in allen Temperaturstufen bestimmt werden konnten. Schätzungsweise wurden etwa 0,04 g Feststoff im Temperaturbereich von  $25$ - $200^\circ\text{C}$  gelöst, was einem Feststoffvolumen von  $0,01 \text{ cm}^3$  entspricht. Bezogen auf das Volumen des eingesetzten Sandsteinplugs wurde ein Feststoffanteil von 0,1 Vol-% gelöst. Diese Menge

gelöster Minerale ist mittels Pointcounting im Dünnschliff nicht quantifizierbar, da der Fehler der Methode größer ist als der gelöste Feststoffanteil.

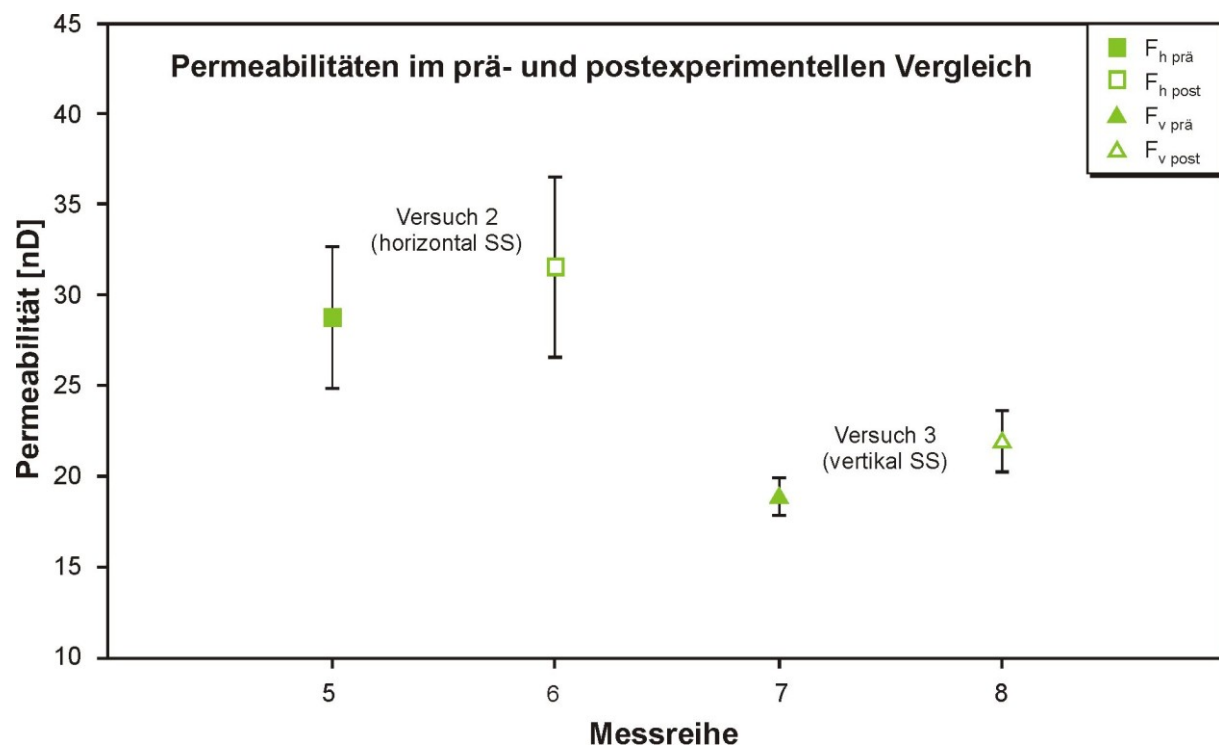
Die elektrische Leitfähigkeit der postexperimentellen Fluide wird in Abhängigkeit von der Konzentration der Spezies und deren Einzelleitfähigkeiten zu 80% durch  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  verursacht, der restliche Anteil wird von  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  bestimmt.

## 2) Veränderungen der Sandsteinproben

### Permeabilität, Porosität

Die initiale *Permeabilität* von  $28,9 \pm 3,9$  nD der nicht laminierten Probe mit Orientierung der Strömungsrichtung parallel zur Schichtung hat sich nach Versuch 2 auf  $31,6 \pm 5,0$  nD erhöht (Abb. 4.22; Daten s. Tab. A6, Anhang). Das ist ein Permeabilitätsanstieg um ca. 3 nD (9%).

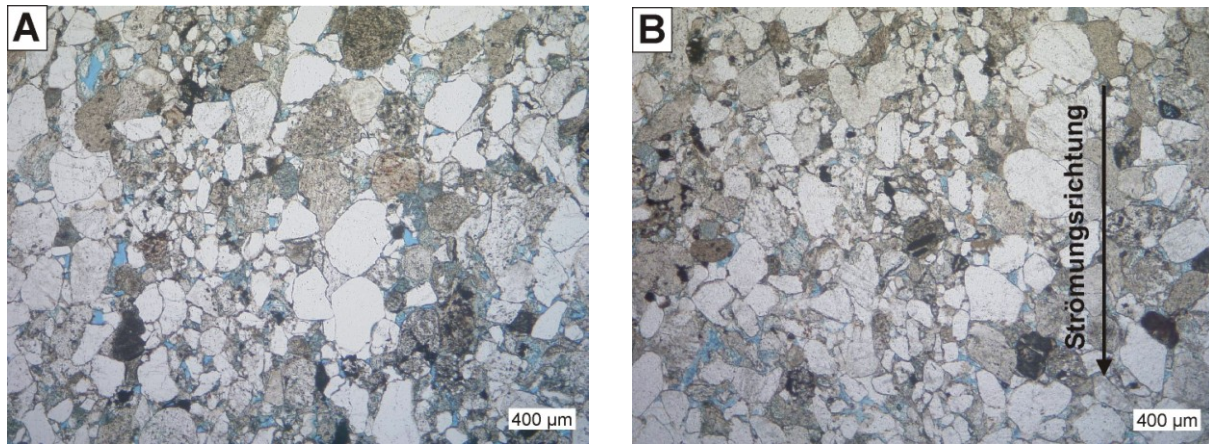
Die nicht laminierte Probe mit Orientierung der Strömungsrichtung senkrecht zur Schichtung wies mit einer initialen Permeabilität von  $19,0 \pm 1,1$  nD nach Versuch 3 eine leicht erhöhte Permeabilität von  $22,0 \pm 1,7$  nD auf, was einem Permeabilitätsanstieg um ca. 3 nD (16%) entspricht.



**Abb. 4.22:** Horizontale Permeabilitäten  $K_h$  (Messreihen 5, 6) und vertikale Permeabilitäten  $K_v$  (Messreihen 7, 8) vor und nach den Durchflussexperimenten mit Sandsteinproben aus der Sektion F. Daten der Messreihen in Tab. A6 (Anhang)

Die initialen *Porositäten* von 5,0% (Versuch 2) bzw. 3,0% (Versuch 3) haben sich auf 3,3% bzw. 2,0% leicht verringert. Die verwendeten Sandsteinplugs wurden senkrecht zur Strömungsrichtung geschnitten und im Dünnschliff ausgewertet. Die ermittelten Werte liegen im Fehlerbereich des Zählverfahrens (Pointcounting). Die intergranularen Porositäten verringerten sich von 3,7% auf 2,0% bzw. 2,0% auf 1,0%, während die intragranularen Porositäten mit 1,3% bzw. 1,0% konstant blieben. Durch Lösung von authigenen oder detritischen

Phasen (Feldspat, Carbonat) wäre eine geringe Zunahme des inter- sowie intragranularen Porenraumes zu erwarten gewesen. Durch den erhöhten Druck von 400 bar während des Experimentes wurde die bereits durch natürliche Prozesse stark komprimierte Gesteinsprobe unter Abnahme des intergranularen Porenraumes weiter komprimiert. In *Abb. 4.23* ist der Porenraum im prä- und postexperimentellen Vergleich dargestellt.



**Abb. 4.23:** Initialer Porenraum (A) der Sandsteinprobe (Sektion F) im Vergleich zum leicht verringerten Porenraum (B) nach dem Durchflusseperiment parallel zur Schichtung (Versuch 2). Orientierung der Strömungsrichtung parallel zur Schichtung (senkrecht in den mikroskopischen Aufnahmen im Hellfeld).

### Interpretation

In den Durchflusseperimenten mit Orientierung der Strömungsrichtung parallel und senkrecht zur Schichtung haben sich die bereits geringen Porositäten der Sandsteinproben durch den hohen Druck weiter verringert, während sich die Permeabilitäten geringfügig erhöht haben. Durch die signifikante Lösung der authigenen Calcite wurden neue Wegsamkeiten für durchströmende Fluide geschaffen, aber gleichzeitig dessen stützende Wirkung gemindert, so dass sich das Korngefüge weiter verdichten konnte.

## 4.2.2 Experimente im Druckautoklaven (CSPV)

### 4.2.2.1 Experimentelle Parameter

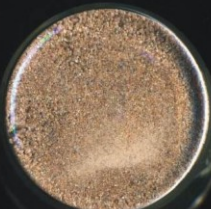

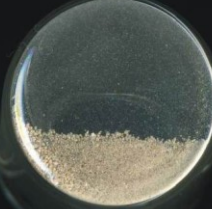
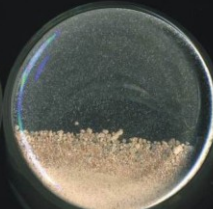
Lang- und Kurzzeitexperimente mit Reaktionszeiten von  $t = 3-96$  Tagen wurden isotherm bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  und  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  und isobar bei  $p = 400$  bar mit deionisiertem Wasser und n-Hexadecan (Massenverhältnis der Fluide 1:2) sowie gebrochenem Rotsandsteinmaterial bzw. Hämatit (Cuttings) in Goldkapseln durchgeführt (Tab. 4.6). Vorversuche bei  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  und  $350^\circ\text{C}$  mit dem gebrochenen Rotsandsteinmaterial, DI-Wasser und einem n-Alkangemisch aus gleichen Anteilen n-Hexan (C6), n-Oktan (C8), iso-Oktan (C8) und n-Decan (C10) (Versuche  $4_v-6_v$ ) dienten dazu, den Grad der Bleichung festzustellen. Für die darauf folgenden Versuche wurde das n-Alkangemisch gegen das langkettigere, weniger flüchtige n-Hexadecan (C16) ausgetauscht. Um das Verhalten der einzelnen Reaktanden abschätzen zu können, wurden Kontrollversuche mit Hexadecan und DI-Wasser ohne eisenoxidischen Katalysator (Versuche  $7_k, 8_k$ ) sowie DI-Wasser mit Hämatit (Versuche  $9_k, 10_k$ ) bzw. Rotsandstein (Versuche  $11_k, 12_k$ ) durchgeführt. Dann wurden mit Hämatit ein Zeitreihenversuch von  $t_{0-4} = 0-25$  Tagen (Versuche  $13-17$ ), ein Langzeitversuch von  $t_6 = 68$  Tagen (Versuch  $18$ ) bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  und ein Versuch bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  (Versuch  $19$ ) realisiert. Darauf folgte ein Langzeitexperiment mit Rotsandstein bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  mit  $t = 96$  Tagen (Versuch  $20$ ). Ein Versuch wurde bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  mit  $t = 10$  Tagen (Versuch  $21$ ) analog zum Vorversuch  $5_v$  durchgeführt.

Tab. 4.6: Übersicht zu den Experimenten (4-21) in den extern beheizten Druckautoklaven (CSPV). V = Vorversuche, K = Kontrollversuche, \*n-Hexadecan, n-Oktan, iso-Oktan, n-Decan

Versuchsnummer	Probennummer	Feststoff	Fluide	t [d]	T [°C]	p [bar]		
$4_v$	001	Rotsandstein	DI-Wasser, n-Alkangemisch* (Vorversuche)	10	300	400		
$5_v$	003			350				
$6_v$	005			49	200			
$7_k$	107	kein Feststoff (Kontrollversuche)	DI-Wasser, n-Hexadecan	10	200			
$8_k$	105				350			
$9_k$	017	Hämatit	DI-Wasser (Kontrollversuche)		200			
$10_k$	015				350			
$11_k$	013	Rotsandstein			200			
$12_k$	011				350			
$13$	201				Hämatit		DI-Wasser, n-Hexadecan	0
$14$	206	3						
$15$	205	6						
$16$	204	12						
$17$	203	25						
$18$	009	68						
$19$	106	10	350					
$20$	007	96	200					
$21$	101, 103	Rotsandstein	10	350				

### 4.2.2.2 Vorversuche

Die Vorversuche wurden durchgeführt, um einschätzen zu können, welche Temperaturen und Reaktionszeiten erforderlich sind, um eine Bleichung des initial roten Sandsteines zu erzielen. Gesteinsfarben wurden mit der Rock-Color Chart (Goddard et al., 1948) bestimmt. Die Farbe des Ausgangsmaterials wurde einem blassen Rot (Pale red 10 R 6/2) zugeordnet. Im *Vorversuch 4<sub>v</sub>* wurde zunächst die Temperatur mit 300°C weit über der Zieltemperatur von 200°C gewählt, um mit kurzen Reaktionszeiten eine schnelle Bleichung zu erzeugen. Das Probenmaterial wies nach zehn Tagen keine Farbveränderung im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf (Abb. 4.24). Die Temperaturerhöhung in *Versuch 5<sub>v</sub>* auf 350° bei gleicher Reaktionszeit, wie in Versuch 4<sub>v</sub>, erzeugte eine deutliche Bleichung des Probenmaterials mit einem hellbraunem Grau (Light brownish grey 5 YR 6/1). Im *Versuch 6<sub>v</sub>* bei niedriger Zieltemperatur von 200°C und deutlich längerer Reaktionszeit von 49 Tagen wurde eine schwache Bleichung erzielt. Das Probenmaterial zeigte ein grau-oranges Rosa (Grayish orange pink 10 R 8/2).

Versuchsnummer Probennummer	Ausgangs- zustand	4 <sub>v</sub> 001	5 <sub>v</sub> 003	6 <sub>v</sub> 005
<b>Temperatur</b>	20°C	300°C	350°C	200°C
<b>Reaktionszeit</b>	0 d	10 d	10 d	49 d
<b>Gesteinsfarbe</b> (nach Rock-Color Chart)	Pale red 10 R 6/2	Pale red 10 R 6/2	Light brownish grey 5 YR 6/1	Grayish orange pink 10 R 8/2
<b>Bleichungsgrad</b> (im Vergleich zum Ausgangsmaterial)	initial	kein	deutlich	schwach
				

**Abb. 4.24:** Farbvergleich der initial roten Sandsteinprobe mit Probenmaterial aus den Vorversuchen (4<sub>v</sub>-6<sub>v</sub>). Das Probenmaterial wurde am Boden eines Rollrandglases (24 cm Durchmesser) von unten fotografiert.

### Interpretation

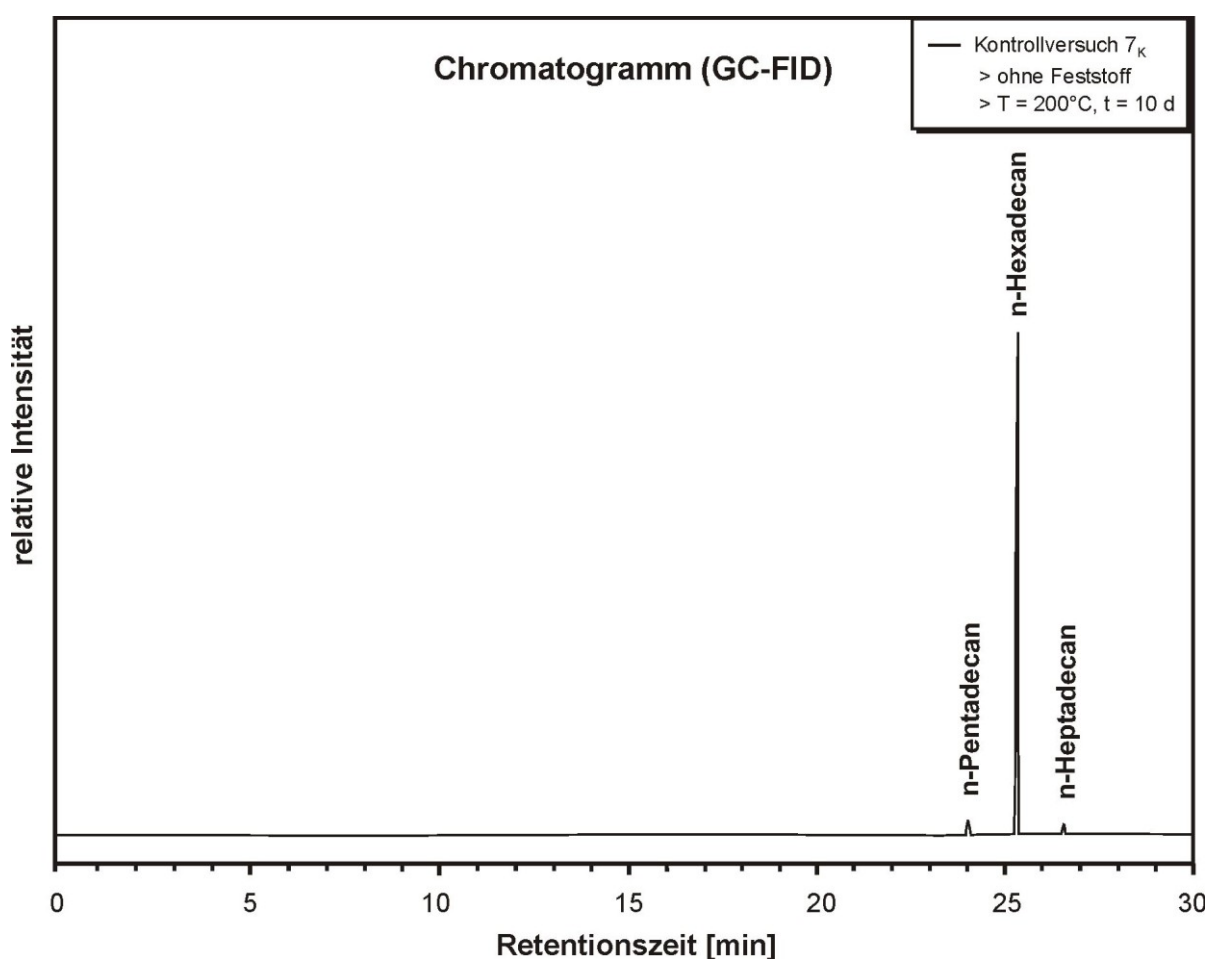
Eine schnelle Bleichung des Rotsandsteines innerhalb weniger Tage wird bei erhöhten Temperaturen von 350°C erzielt, die bereits den metamorphen Temperaturbereich repräsentieren. Muss eine geringere Temperatur von ca. 200°C gewählt werden, um den Übergangsbereich von Diagenese und Metamorphose (Reservoirbedingungen) zu simulieren, müssen wesentlich längere Reaktionszeiten eingeplant werden. In den Speichersandsteinen des Rotliegenden im Norddeutschen Becken herrschen nach Modellierungen von Brink (2003) Temperaturen von knapp 200°C und ein lithostatischer Druck von 400 bar. Diese Bedingungen wurden im Versuch 6<sub>v</sub> simuliert. Die Reaktionszeit wurde gegenüber Versuch 5<sub>v</sub>, in dem eine deutliche Bleichung eintrat, um das ca. Fünffache auf ca. sieben Wochen erhöht. Dennoch wurde keine vergleichbare Bleichung erreicht, d.h. die Reaktion braucht wesentlich mehr Zeit, um eine starke Bleichung bei 200°C zu erreichen.

### 4.2.2.3 Kontrollversuche

#### 1) Kontrollversuche ohne Katalysator (Versuche 7<sub>K</sub>, 8<sub>K</sub>)

In den Kontrollversuchen wurden deionisiertes Wasser und n-Hexadecan ohne eisenoxidischen Katalysator, d.h. ohne Sandstein- oder Hämatitprobe bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  (Versuch 7<sub>K</sub>) und  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  (Versuch 8<sub>K</sub>) für jeweils zehn Tage und  $p = 400$  bar getempert.

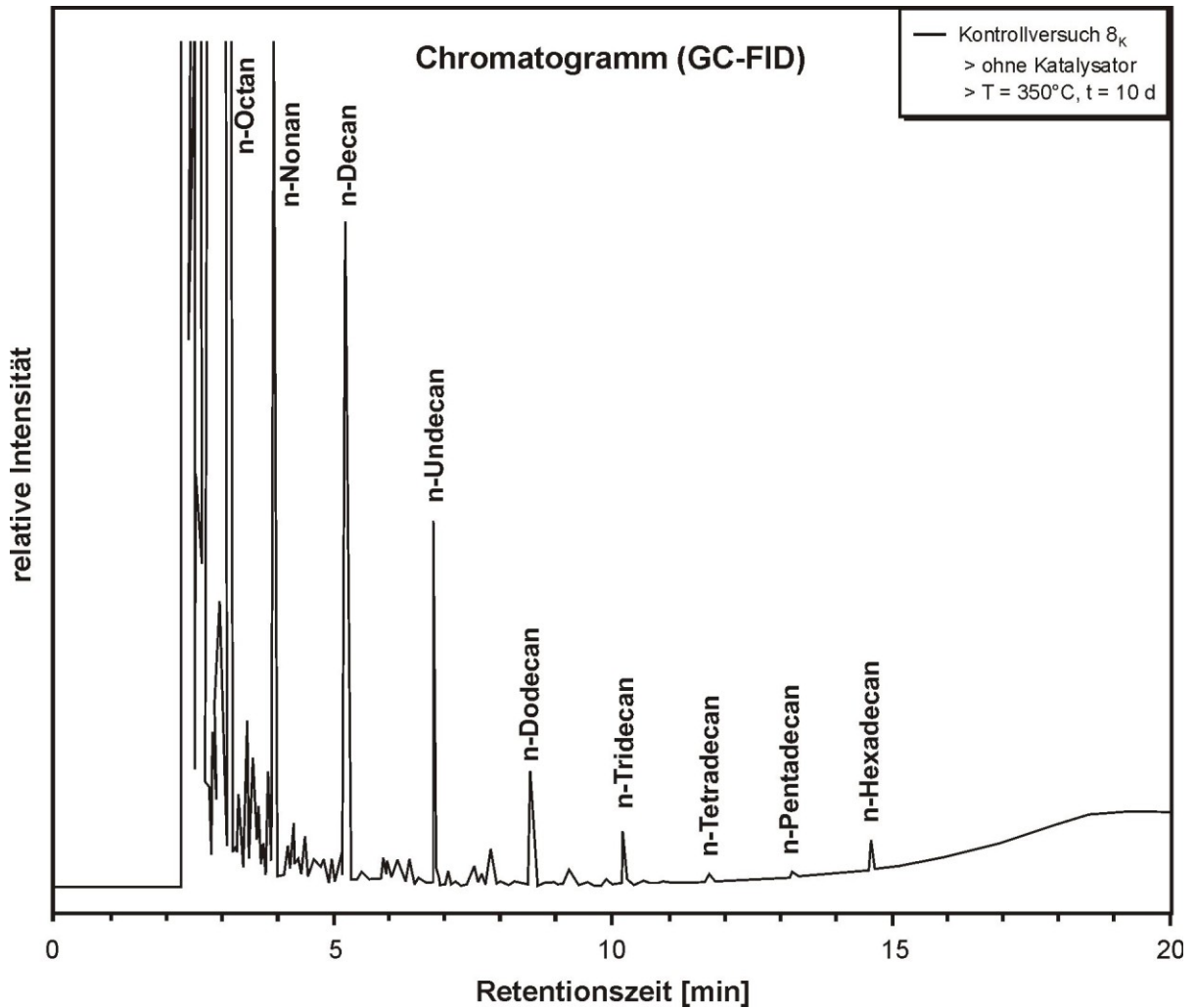
In dem postexperimentellen Fluid von Versuch 7<sub>K</sub> bei  $200^\circ\text{C}$  wurden keine neuen Reaktionsprodukte nachgewiesen. Im Chromatogramm (Abb. 4.25) erscheint der Ausgangsstoff n-Hexadecan mit geringen Konzentrationen von n-Penta- und n-Heptadecan (vgl. Chromatogramm n-Hexadecan Abb. 4.19). Der Kohlendioxidgehalt wurde mit  $0 \mu\text{mol}$  bestimmt. Es hat keine Reaktion stattgefunden.



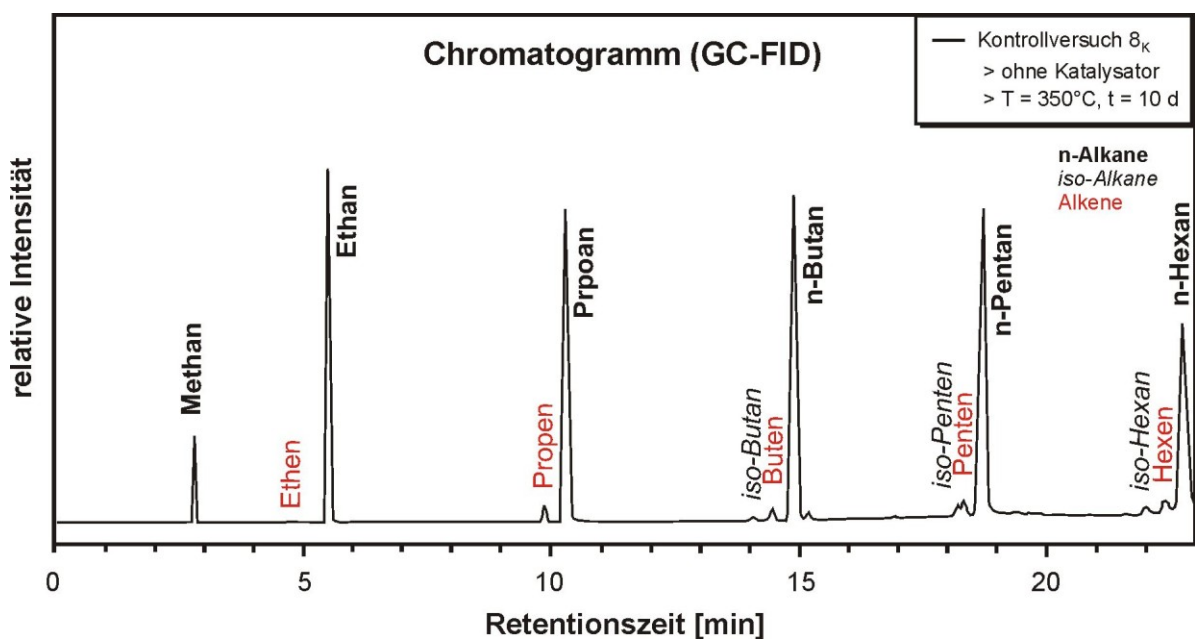
**Abb. 4.25:** Chromatogramm der qualitativen Bestimmung des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 7<sub>K</sub> ohne Feststoffeinsatz bzw. hämatitischen Katalysator bei  $T = 200^\circ\text{C}$  und  $t = 10$  Tagen.

Das postexperimentelle Fluid in Versuch 8<sub>K</sub> bei  $350^\circ\text{C}$  zeigt verschiedene organische Reaktionsprodukte aus größeren Mengen n-Alkanen von Methan (C1) bis n-Pentadecan (C15) (Abb. 4.26a), sowie geringeren Mengen Alkenen und iso-Alkanen (Abb. 4.26b). Die Mengen der n-Alkane von Ethan bis Pentan sind ähnlich hoch. Die Alken-Alkan-Verhältnisse betragen etwa 1 : 20. Das Verteilungsmuster der Reaktionsprodukte entspricht dem einer mehrtägigen Hexadecan-Pyrolyse (vgl. Abb. 2.1b, S.12). Hexadecan ist als Ausgangsstoff nur noch in geringen Mengen vorhanden. Der Stoffumsatz ist nahezu vollständig.





**Abb. 4.26a:** Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 8<sub>K</sub> aus der Reaktion von DI-Wasser und n-Hexadecan ohne hämatitischen Katalysator bei erhöhter Reaktionstemperatur (T = 350°C) und t = 10 Tagen. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards. Übersicht aller organischen Phasen bis n-Hexadecan (C16).



**Abb. 4.26b:** Auftrennung des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 8<sub>K</sub> im Bereich von Methan (C1) bis n-Hexan (C6). Alkene und iso-Alkane sind Reaktionsprodukte aus der Hexadecan-Pyrolyse.

### 2) Kontrollversuche ohne Hexadecan mit Hämatit (Versuche 9<sub>K</sub>, 10<sub>K</sub>)

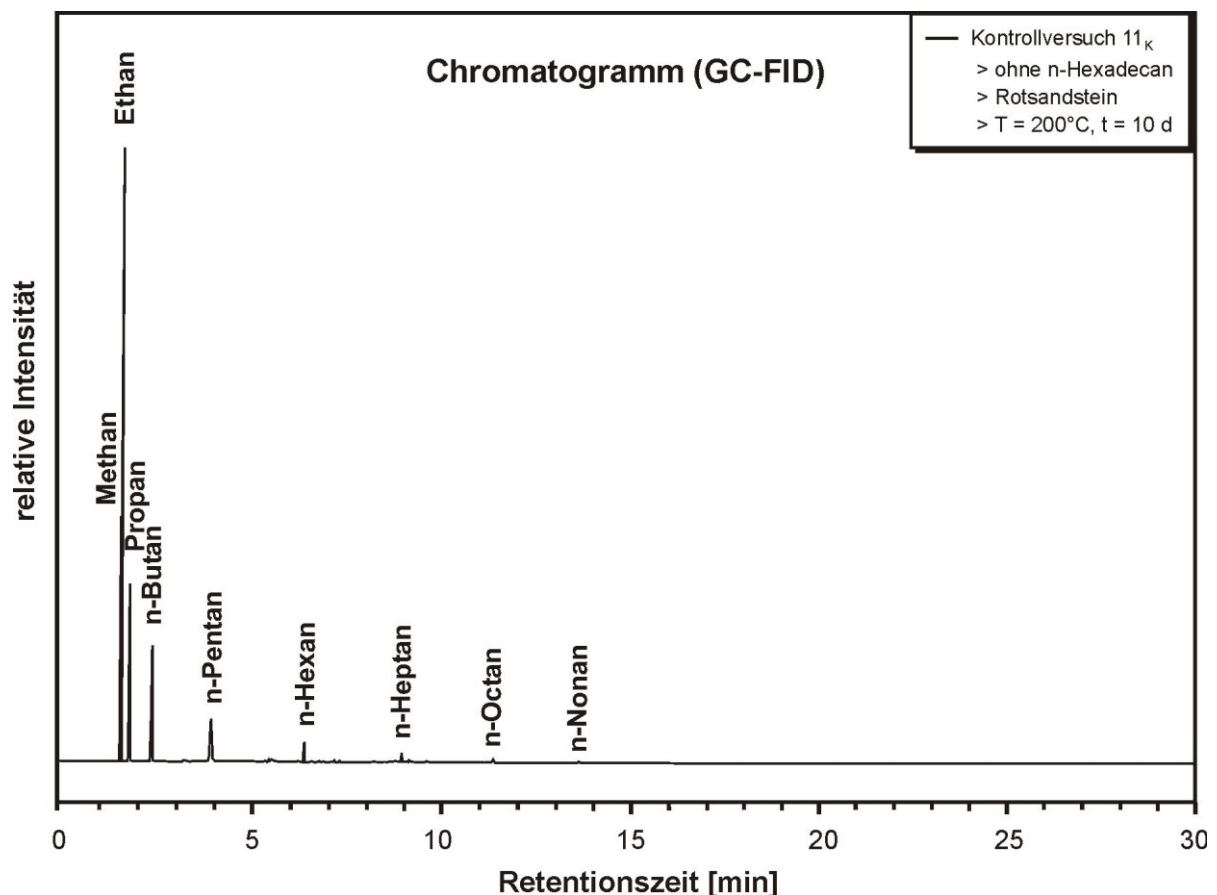
In den Kontrollversuchen wurden DI-Wasser und Hämatit ohne n-Hexadecan bei 200°C (Versuch 9<sub>K</sub>) und 350°C (Versuch 10<sub>K</sub>) für jeweils zehn Tage und p = 400 bar getempert.

In den postexperimentellen Fluiden beider Versuche wurden keine organischen Reaktionsprodukte oder Kohlendioxid nachgewiesen. Es hat keine Reaktion stattgefunden.

### 3) Kontrollversuche ohne Hexadecan mit Rotsandstein (Versuche 11<sub>K</sub>, 12<sub>K</sub>)

In den Kontrollversuchen wurden deionisiertes Wasser und Rotsandstein analog zu den Kontrollversuchen 9<sub>K</sub> und 10<sub>K</sub> mit Hämatit ohne n-Hexadecan bei 200°C (Versuch 11<sub>K</sub>) und 350°C (Versuch 12<sub>K</sub>) für jeweils zehn Tage und p = 400 bar zur Reaktion gebracht.

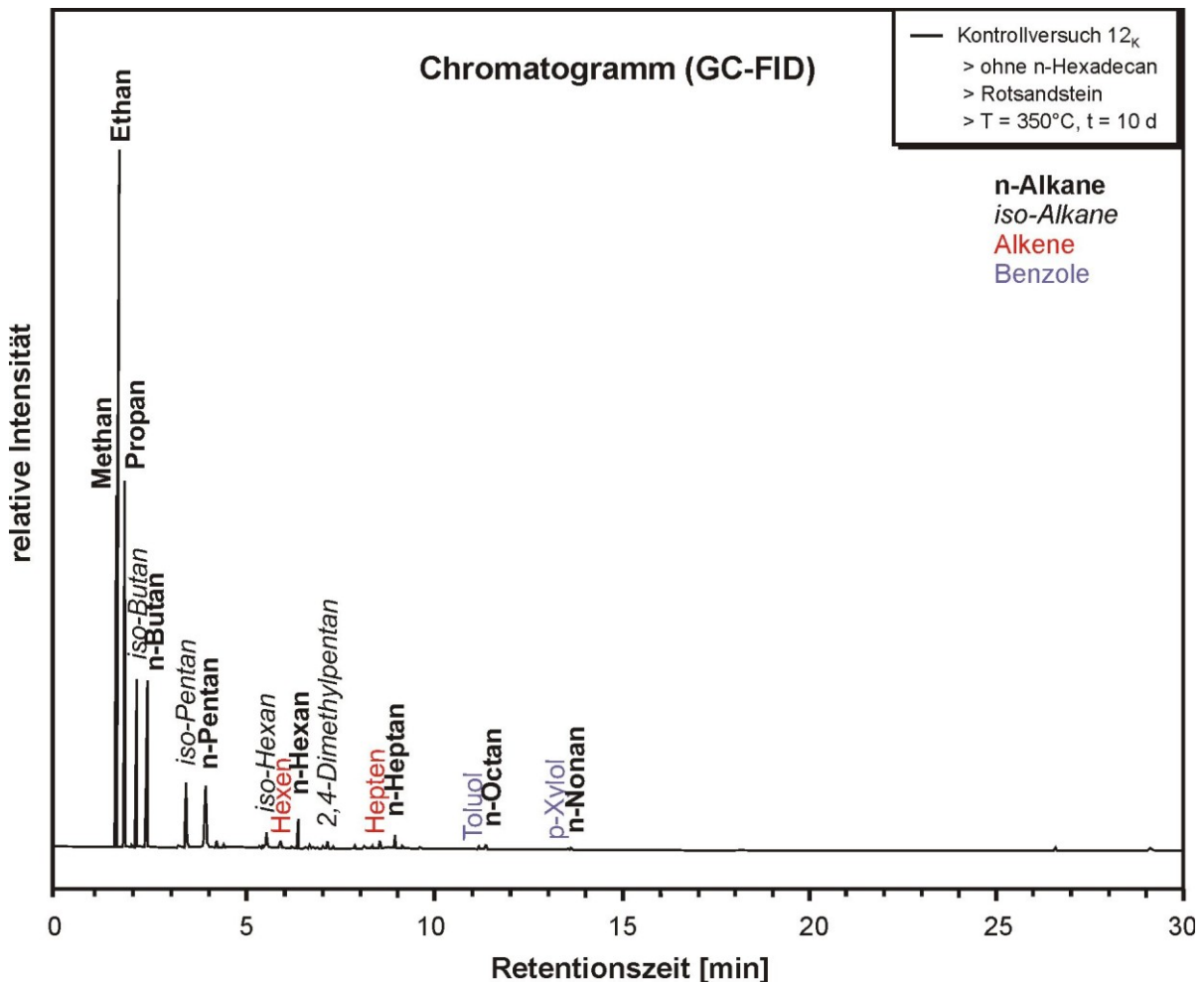
In dem postexperimentellen Fluid von Versuch 11<sub>K</sub> bei 200°C wurden n-Alkane von Methan (C1) bis Nonan (C9) nachgewiesen (Abb. 4.27). Vermutlich sind die kurzkettigen n-Alkane durch n-Alkan-Oxidation aus langkettigeren Kohlenwasserstoffen (>C19) entstanden, die außerhalb der gemessenen Retentionszeiten liegen. Der Kohlendioxidgehalt wurde mit 0,9 µmol bestimmt.



**Abb. 4.27:** Chromatogramm des qualitativ bestimmten postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 11<sub>K</sub> ohne n-Hexadecan mit Rotsandstein bei T = 200°C und t = 10 Tagen.

Das postexperimentelle Fluid in Versuch 12<sub>K</sub> bei 350°C enthält n-Alkane von Methan (C1) bis Nonan (C9), einfach und zweifach verzweigte Alkane im Bereich C4 bis C7, Alkene und Benzole (Abb. 4.28). Bei langer Retentionszeit von 26,5 min und 29,1 min befinden sich zwei

weitere schwache Signale, die vermutlich von n-Heptadecan (C17) und einem Kohlenwasserstoff mit 19 Kohlenstoffatomen stammen.



**Abb. 4.28:** Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 12<sub>K</sub> ohne n-Hexadecan mit Rotsandstein bei  $T = 350^{\circ}\text{C}$  und  $t = 10$  Tagen. Qualitative Bestimmung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte ohne Standards.

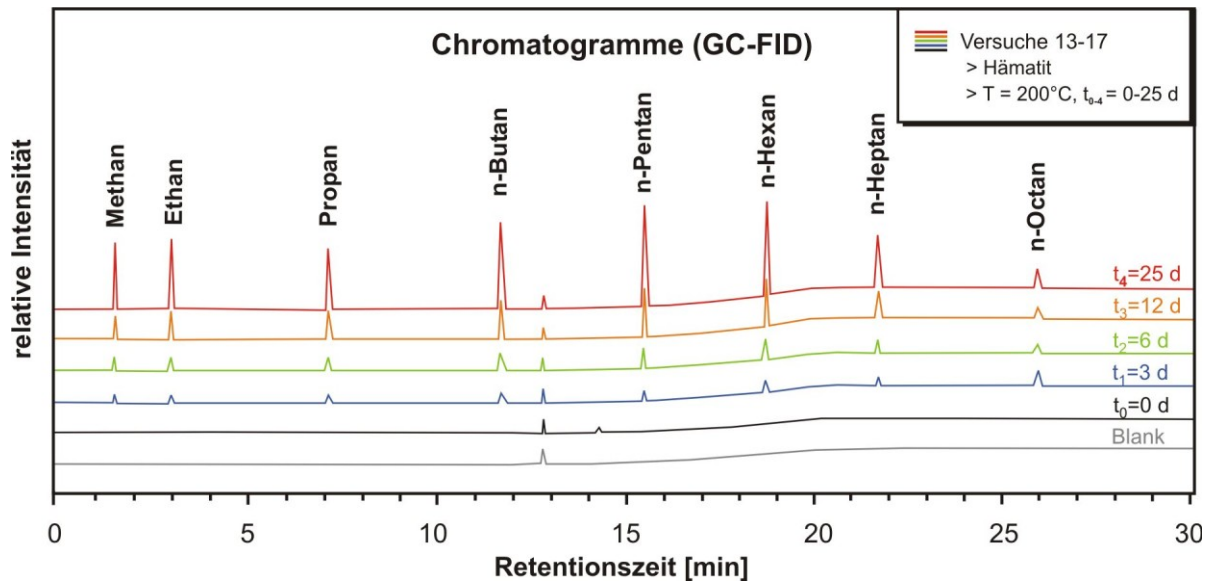
Die nachgewiesenen Verbindungen stammen aus dem Rotsandstein selbst (Toluol, Xylol, langkettigere Kohlenwasserstoffe) bzw. sind daraus entstandene Pyrolyseprodukte (n- und iso-Alkane, Alkene). Toluol (Methylbenzol) entsteht auch unter Verwendung eines Katalysators ( $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aus n-Heptan erst ab etwa  $500^{\circ}\text{C}$  und sehr hohen Drucken im MPa-Bereich (Vollhardt & Schore, 2000). Xylol (Dimethylbenzol) entsteht ebenfalls erst bei hohen Temperaturen durch Cracken aus Erdöl. Beide Verbindungen werden bei weitaus höheren Temperaturen gebildet und sind im Kontrollversuch bei  $350^{\circ}\text{C}$  nicht neu entstanden. Diese Verbindungen müssen bereits als organische Kontaminationsprodukte im Sandstein enthalten gewesen sein (TOC-Gehalt: 240 ppm) und obwohl sie nur geringe Wasserlöslichkeiten besitzen, wurden sie durch die relativ hohe Reaktionstemperatur aus dem Gestein gelöst.

#### 4.2.2.4 Experimente mit Hämatit

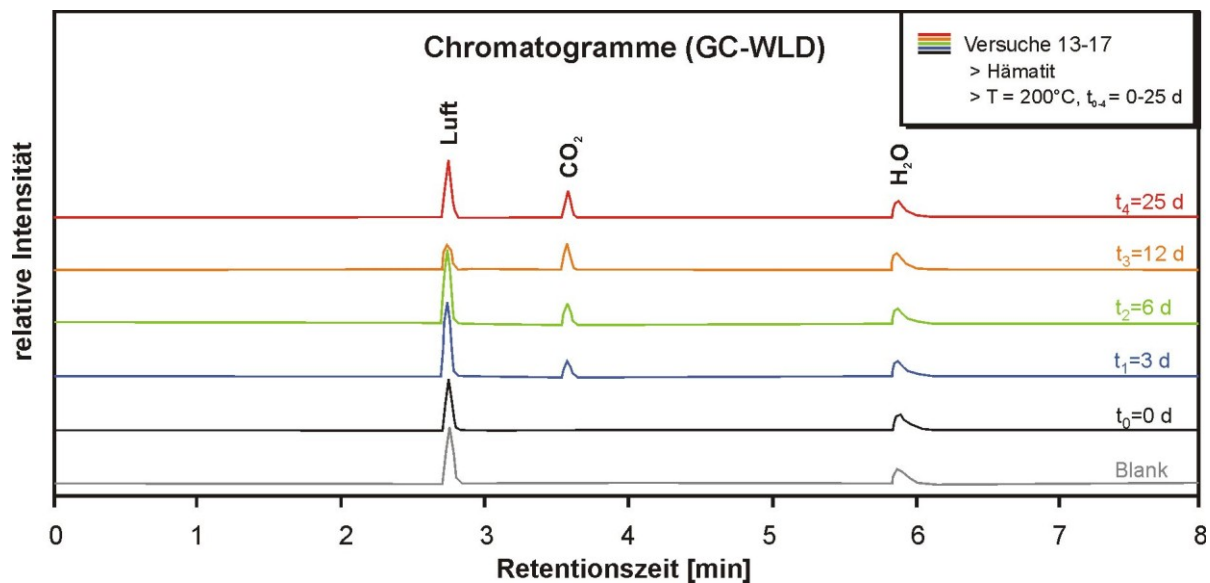
##### 1) Zeitreihe von $t_{0-4} = 0-25$ Tagen bei $T = 200^{\circ}\text{C}$ (Versuche 13-17)

In den Experimenten der Zeitreihe von  $t_{1-4} = 3, 6, 12$  und 25 Tagen wurden DI-Wasser und n-Hexadecan mit Hämatit bei  $T_1 = 200^{\circ}\text{C}$  und  $p = 400$  bar zur Reaktion gebracht.

Die postexperimentellen Fluide wurden im Bereich bis C8 (GC-FID) und bzgl. Kohlendioxid (GC-WLD) analysiert und quantifiziert. Alle Fluide bis auf den Blank (Kontrollprobe aus DI-Wasser) und den *Versuch 13* mit Reaktionszeit  $t_0 = 0$  Tagen (ohne Druck- und Temperaturbeaufschlagung) enthalten die thermodynamisch stabilen Produkte der n-Alkan-Oxidation: n-Alkane von C1 (Methan) bis C8 (Oktan) (Abb. 4.29a) und Kohlendioxid (Abb. 4.29b).

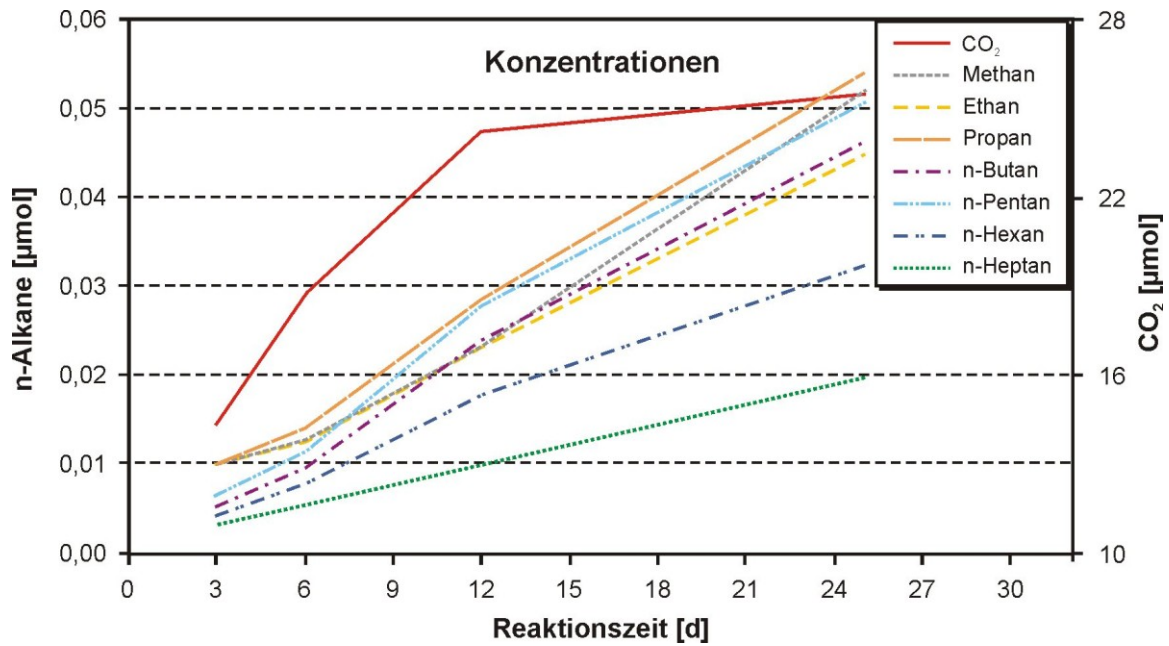


**Abb. 4.29a:** Chromatogramme der neu entstandenen n-Alkane von Methan (C1) bis n-Octan (C8) in der Zeitreihe (Versuche 13-17) von  $t_{0-4} = 0-25$  Tagen mit Hämatit und Hexadecan bei 200°C. Qualitative Bestimmung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte ohne Standards. Blank = DI-Wasser

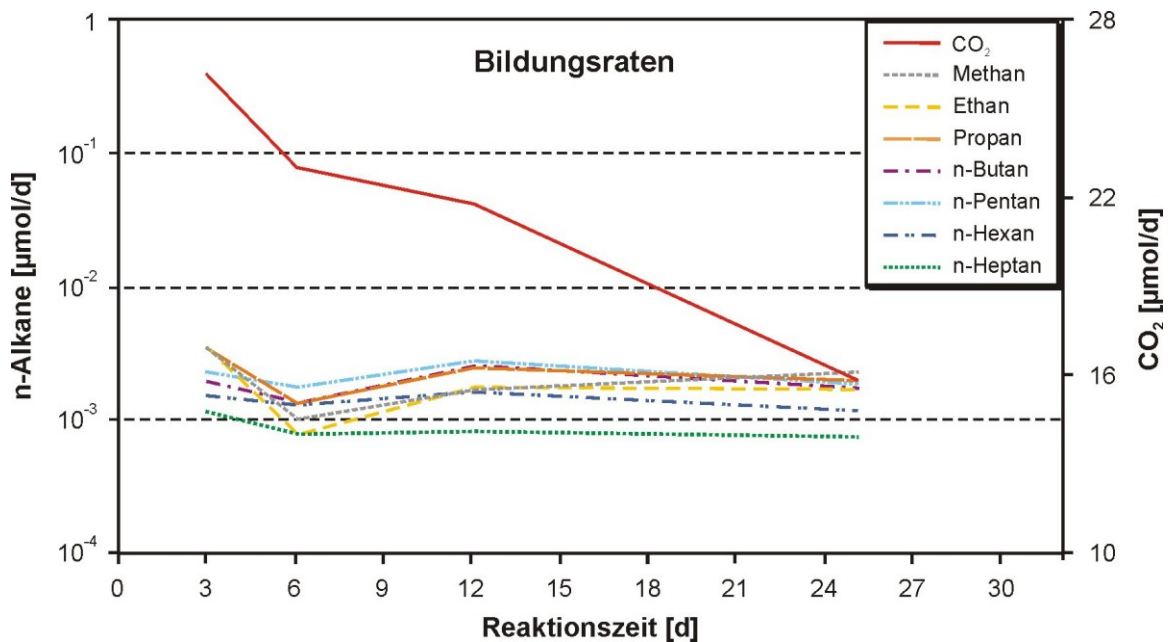


**Abb. 4.29b:** Chromatogramme der entstandenen Kohlendioxidmengen der Zeitreihe (Versuche 13-17) von  $t_{0-4} = 0-25$  Tagen mit Hämatit und Hexadecan bei 200°C, aufgenommen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Luft und Wasser sind in jeder Messung in geringen Mengen vorhanden. Blank = DI-Wasser

Alkene oder verzweigte Alkane sind nicht entstanden, dass eine Pyrolysereaktion ausgeschlossen werden kann. Die Chromatogramme von Versuch 13 zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  d (schwarze Kurven in Abb. 4.29a, b) zeigen keine Reaktionsprodukte. Es hat keine Reaktion stattgefunden.



**Abb. 4.30:** Konzentrationen [ $\mu\text{mol}$ ] der Reaktionsprodukte [n-Alkane von Methan (C1) bis n-Heptan (C7) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )] im Zeitreihenexperiment (Versuche 13-17) von  $t_{1,4} = 3$ -25 Tagen mit Hämatit und Hexadecan bei  $200^\circ\text{C}$ . Konzentrationen in  $\mu\text{mol}$  durch Standards quantitativ bestimmt.



**Abb. 4.31:** Bildungsraten [ $\mu\text{mol/d}$ ] der Reaktionsprodukte (n-Alkane und Kohlendioxid) im Zeitreihenexperiment (Versuche 13-17) von  $t_{1,4} = 3$ -25 Tagen mit Hämatit und Hexadecan bei  $200^\circ\text{C}$ .

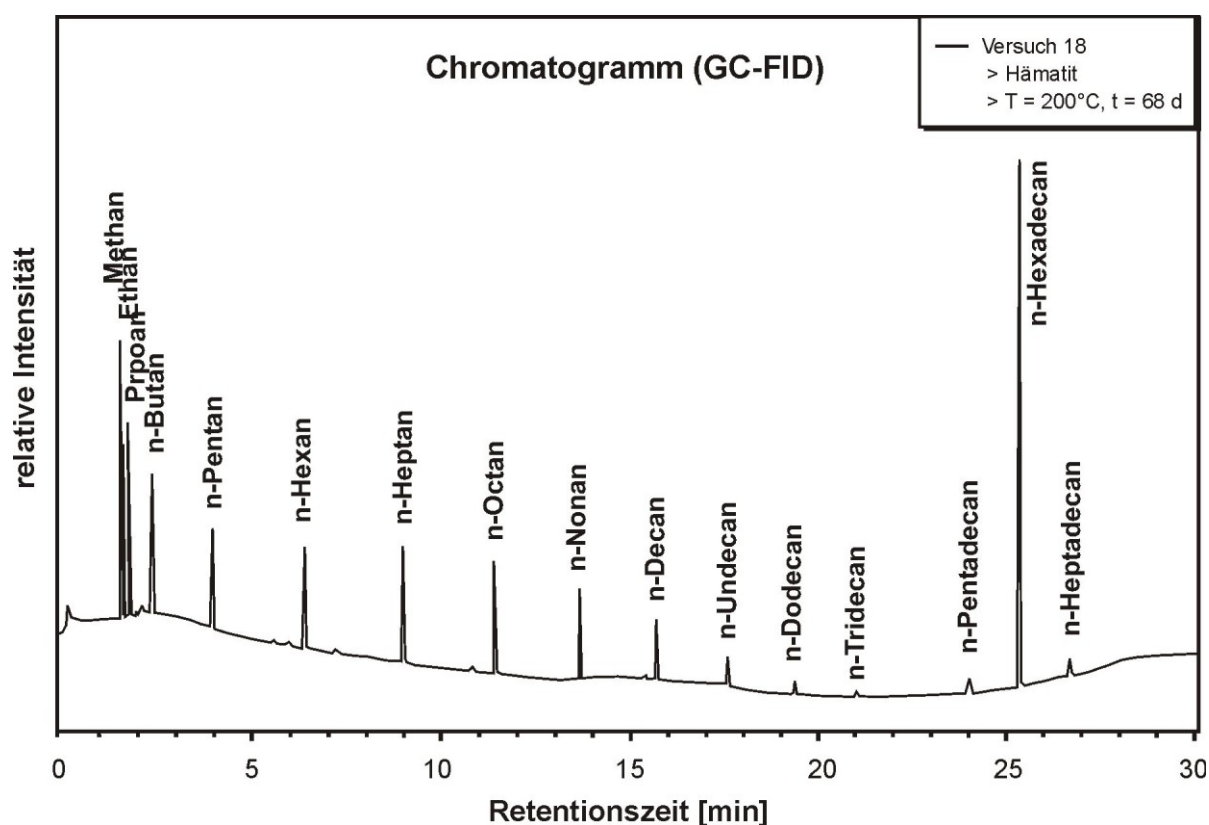
Die quantitativen Analysen der Reaktionsprodukte aus den *Versuchen 14-17* zeigen signifikante Konzentrationsanstiege der kurz- und langkettigen n-Alkane (C1-C7) und im Kohlendioxidgehalt (*Abb. 4.30*) mit zunehmender Reaktionszeit. Nach drei und sechs Tagen sind bereits geringe Mengen n-Alkane mit nahezu gleichen Konzentrationen im Bereich von  $0,003$ - $0,013 \mu\text{mol}$  und hohe  $\text{CO}_2$ -Mengen von  $14,4 \mu\text{mol}$  bzw.  $18,8 \mu\text{mol}$  entstanden. Nach zwölf bis 25 Tagen nehmen die Konzentrationen als auch die Konzentrationsdifferenzen der n-Alkane im Bereich von  $0,010$ - $0,030 \mu\text{mol}$  bzw.  $0,020$ - $0,052 \mu\text{mol}$  zu. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen steigen weniger schnell auf  $24,2 \mu\text{mol}$  bzw.  $25,4 \mu\text{mol}$  an. Das n-Alkan-Verteilungsmuster ändert sich von anfangs nahezu gleichen Konzentrationen aller n-Alkane im Bereich

von C1-C7 bis zur fortgeschrittenen n-Alkan-Oxidation mit hohen Konzentrationen der kurz-kettigen n-Alkane von Methan (C1) bis n-Pentan (C5) und vergleichsweise geringeren Konzentrationen der langkettigen n-Pentan (C7) und n-Octan (C8). Das Verteilungsmuster entspricht dem eines stufenweisen Abbaues von langkettigen zu kurz-kettigen n-Alkanen. Die Bildungs-raten der n-Alkane ist mit 0,001-0,003  $\mu\text{mol/d}$  über den gesamten Reaktionszeit-raum nahezu konstant (Abb. 4.31, primäre y-Achse). Anders verhält es sich mit den  $\text{CO}_2$ -Bildungsraten. Diese sind nach  $t_1 = 3 \text{ d}$  mit 4,8  $\mu\text{mol/d}$  sehr hoch und fallen schnell auf 1,5  $\mu\text{mol/d}$  ( $t_2 = 6 \text{ d}$ ), 0,9  $\mu\text{mol/d}$  ( $t_3 = 12 \text{ d}$ ) und 0,1  $\mu\text{mol/d}$  ( $t_4 = 25 \text{ d}$ ) (Abb. 4.31, sekundäre y-Achse).

## 2) Langzeitexperiment bei $T_1 = 200^\circ\text{C}$ (Versuch 18)

Im Langzeitexperiment von 68 Tagen bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  und  $p = 400 \text{ bar}$  wurden Hämatit, DI-Wasser und n-Hexadecan zur Reaktion gebracht.

Das postexperimentelle Fluid aus diesem Versuch zeigt neu entstandene n-Alkane von Methan (C1) bis Tridecan (C13) sowie die n-Alkane n-Pentadecan (C15) bis n-Heptadecan (C17), die als geringe Verunreinigungen im Ausgangsstoff enthalten sind (Abb. 4.32).



**Abb. 4.32:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte [n-Alkane von Methan (C1) bis n-Tridecan (C13)] und eingesetztem Ausgangsstoff [n-Hexadecan (C16) mit geringen Mengen n-Pentadecan (C15) und n-Heptadecan (C17)] im Langzeitexperiment von 68 Tagen mit Hämatit bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ . Typisches Verteilungsmuster der Reaktionsprodukte einer n-Alkan-Oxidation. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards.

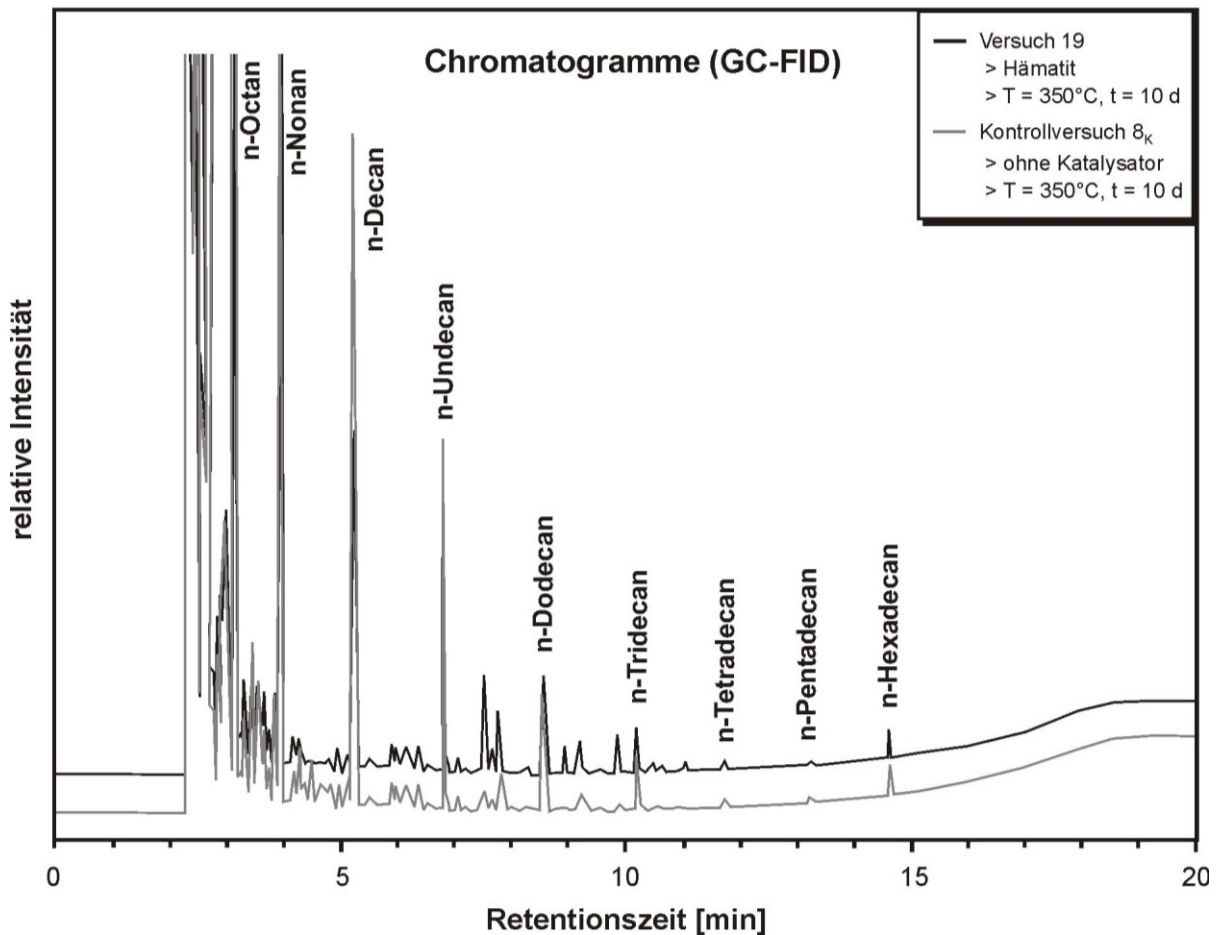
Die n-Alkan-Oxidation befindet sich im medialen Stadium mit fast allen n-Alkan-Stufen von C1 bis C13. Die Häufigkeit der neu entstandenen n-Alkane nimmt von C1 bis C13 deutlich ab. C14 und C15 sind als frühe Produkte der n-Alkan-Oxidation nicht mehr vorhanden. Es handelt sich um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion mit sehr langen Reaktions-

zeiten von mehreren Wochen, hoher Temperatur und hoher Katalysatorkonzentration. Der geringe Stoffumsatz von 35% könnte durch längere Reaktionszeiten erhöht werden. Zwischenprodukte der n-Alkan-Oxidation (Carbonsäuren, Ketone oder sekundäre Alkohole) sowie Pyrolyse-Produkte (verzweigte Alkane, Alkene) wurden nicht nachgewiesen. Der Kohlendioxidgehalt beträgt 0,1  $\mu\text{mol}$ .

### 3) Experiment von zehn Tagen bei $T_2 = 350^\circ\text{C}$ (Versuch 19)

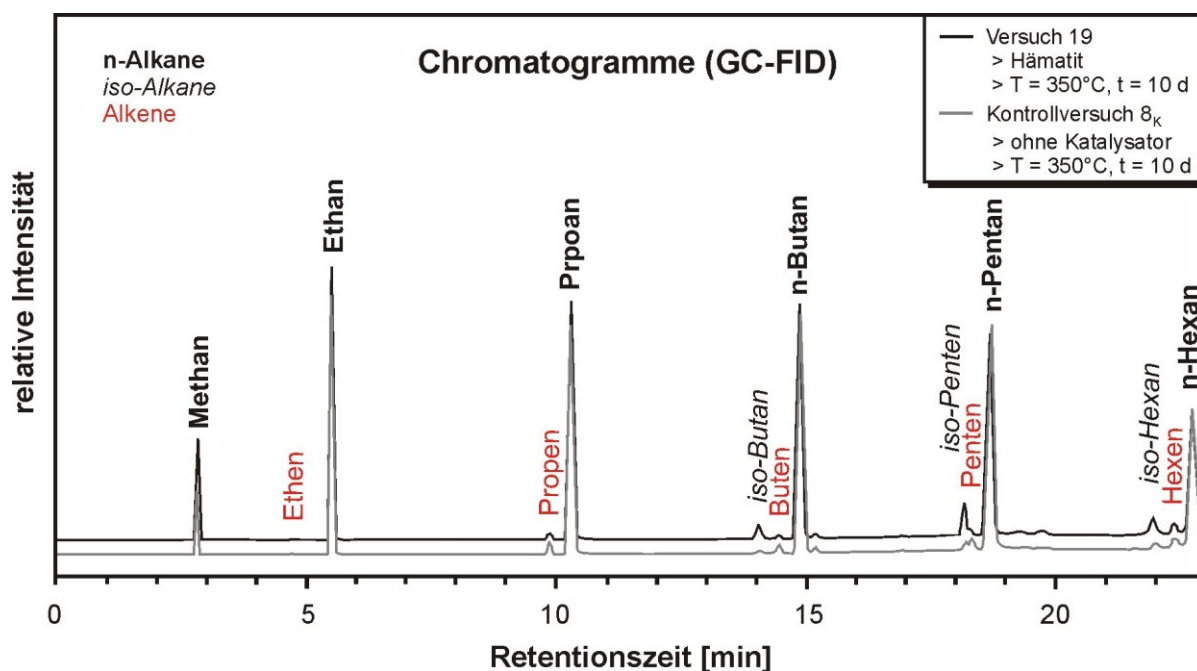
Im Experiment von zehn Tagen bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  und  $p = 400$  bar wurde Hämatit mit DI-Wasser und n-Hexadecan zur Reaktion gebracht.

Das postexperimentelle Fluid enthält neben dem Ausgangsstoff n-Hexadecan große Mengen Pyrolyseprodukte, wie n-Alkane von C1 bis C15 (Abb. 4.33a) sowie iso-Alkane und Alkene im Bereich C1-C6 (Abb. 4.33b).



**Abb. 4.33a:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte [n-Alkane von Methan (C1) bis n-Tetradecan (C14)] und des eingesetzten Ausgangsstoffes n-Hexadecan (C16) und n-Pentadecan (C15) aus Versuch 19 mit Hämatit bei  $t = 10$  Tagen und  $T_2 = 350^\circ\text{C}$ . Das Chromatogramm aus dem Kontrollversuch  $8_K$  ohne Katalysatorbeteiligung ist in Grau hinzugefügt. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards.

Die Chromatogramme sind bzgl. Art und Menge der Reaktionsprodukte denen des Kontrollversuches  $8_K$  ohne Beteiligung eines Katalysators ähnlich. Auffallend ist nur ein Anstieg der verzweigten Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit des Katalysators. Die Chromatogramme des Kontrollversuches wurden zum Vergleich in Abb. 4.33a, b hinzugefügt.



**Abb. 4.33b:** Auftrennung des postexperimentellen Fluides aus Versuch 19 im Bereich von C1 bis C6. Alkene sowie n- und iso-Alkane sind Reaktionsprodukte der Hexadecan-Pyrolyse. Das nahezu identische Chromatogramm aus dem Kontrollversuch  $8_K$  ohne Katalysatorbeteiligung ist in Grau hinzugefügt. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards.

Die Pyrolyse befindet sich im medialen Stadium, in dem noch nicht alle langkettigen n-Alkane zu kurzkettigen pyrolysiert wurden. Hexadecan ist als Ausgangsstoff nur noch in geringen Mengen vorhanden. Der Stoffumsatz ist nahezu vollständig. Es handelt sich um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion mit langen Reaktionszeiten von einigen Tagen, sehr hoher Temperatur, hoher Katalysatorkonzentration und thermodynamisch stabilen Reaktionsprodukten. Das Auftreten von verzweigten Alkanen ist typisch für die Pyrolyse (vgl. *Abb. 2.1b*, S. 12). Der Kohlendioxidgehalt beträgt  $10,9 \mu\text{mol}$ .

#### 4) Veränderungen des Hämatits

##### Oxidationsstatus des Katalysators (XPS)

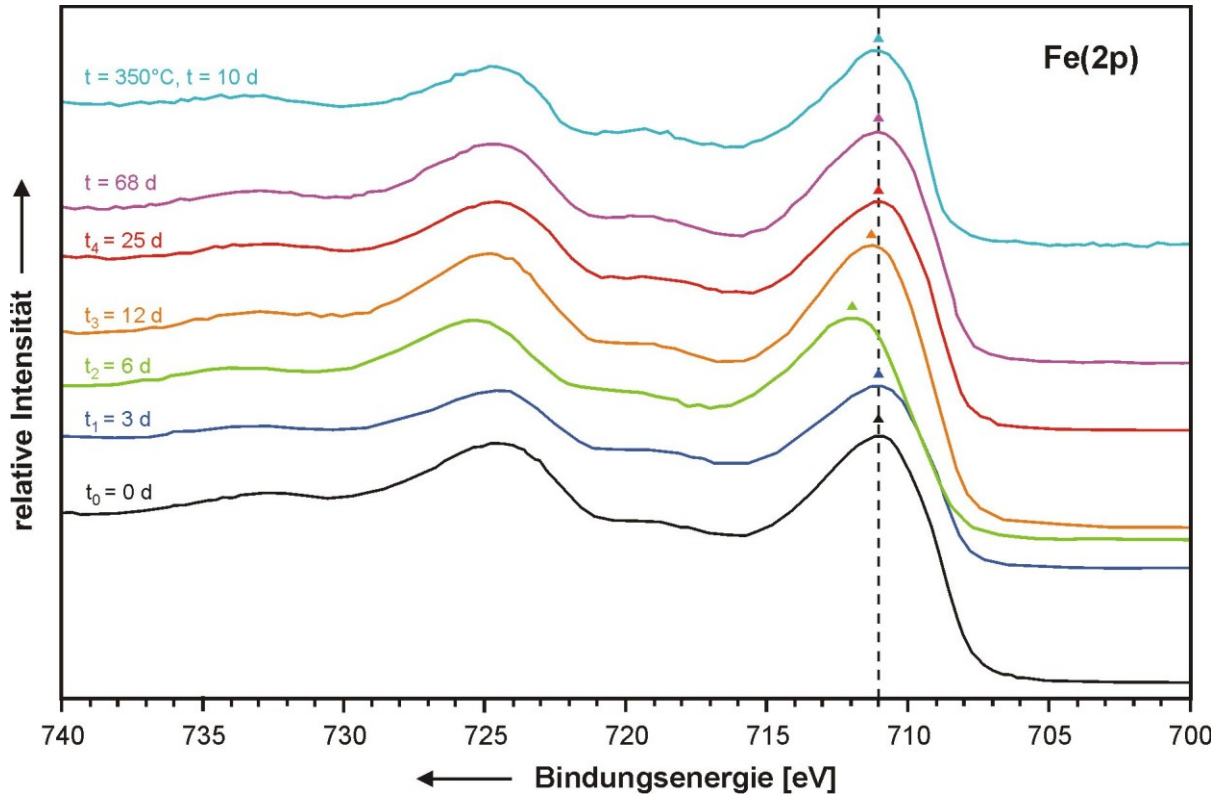
Die Fe(2p)-Spektren der prä- und postexperimentellen Hämatitproben sind in *Abb. 4.34* dargestellt. Die Bindungsenergie der initialen Hämatitprobe ( $t_0 = 0$  d; schwarzer Graph) beträgt  $711,0$  eV, die auch nach drei Tagen (dunkelblauer Graph) konstant bleibt. Bei weiterer Reaktion nimmt die Bindungsenergie auf  $711,8$  eV ( $t_2 = 6$  d; grüner Graph) zu und nach zwölf Tagen (oranger Graph) auf  $711,3$  eV ab. Nach 25 Tagen (roter Graph) verringert sich die Bindungsenergie weiter bis auf den Ausgangswert von  $711,0$  eV. Im Langzeitexperiment von 68 Tagen (violetter Graph) und im Experiment bei  $350^\circ\text{C}$  für zehn Tage (hellblauer Graph) ändern sich die Bindungsenergien nicht.

##### Interpretation

Die Bindungsenergien der initiale Probe und der Probe nach drei Tagen Reaktionszeit liegen mit  $711,0$  eV im Bereich der Bindungsenergie von Hämatit  $711,0 \pm 0,15$  eV (McIntyre & Zetaruk, 1977; vgl. *Tab. 3.4*, S. 34). Nach sechs Tagen ist die Bindungsenergie mit  $711,8$  eV am höchsten und befindet sich im Bereich von Goethit ( $711,9 \pm 0,2$  eV). Nach zwölf Tagen



nimmt die Bindungsenergie auf 711,3 eV ab, der Katalysator beginnt sich zu regenerieren. Die Regeneration ist vollständig nach 25 Tagen mit dem Ausgangswert von 711,0 eV. Der Wert verändert sich auch im Langzeitexperiment von 68 Tagen und auch bei erhöhten Temperaturen von 350°C nicht mehr. Der dreiwertige Oxidationsstatus des Eisens ändert sich in allen Experimenten mit Hämatit nicht.



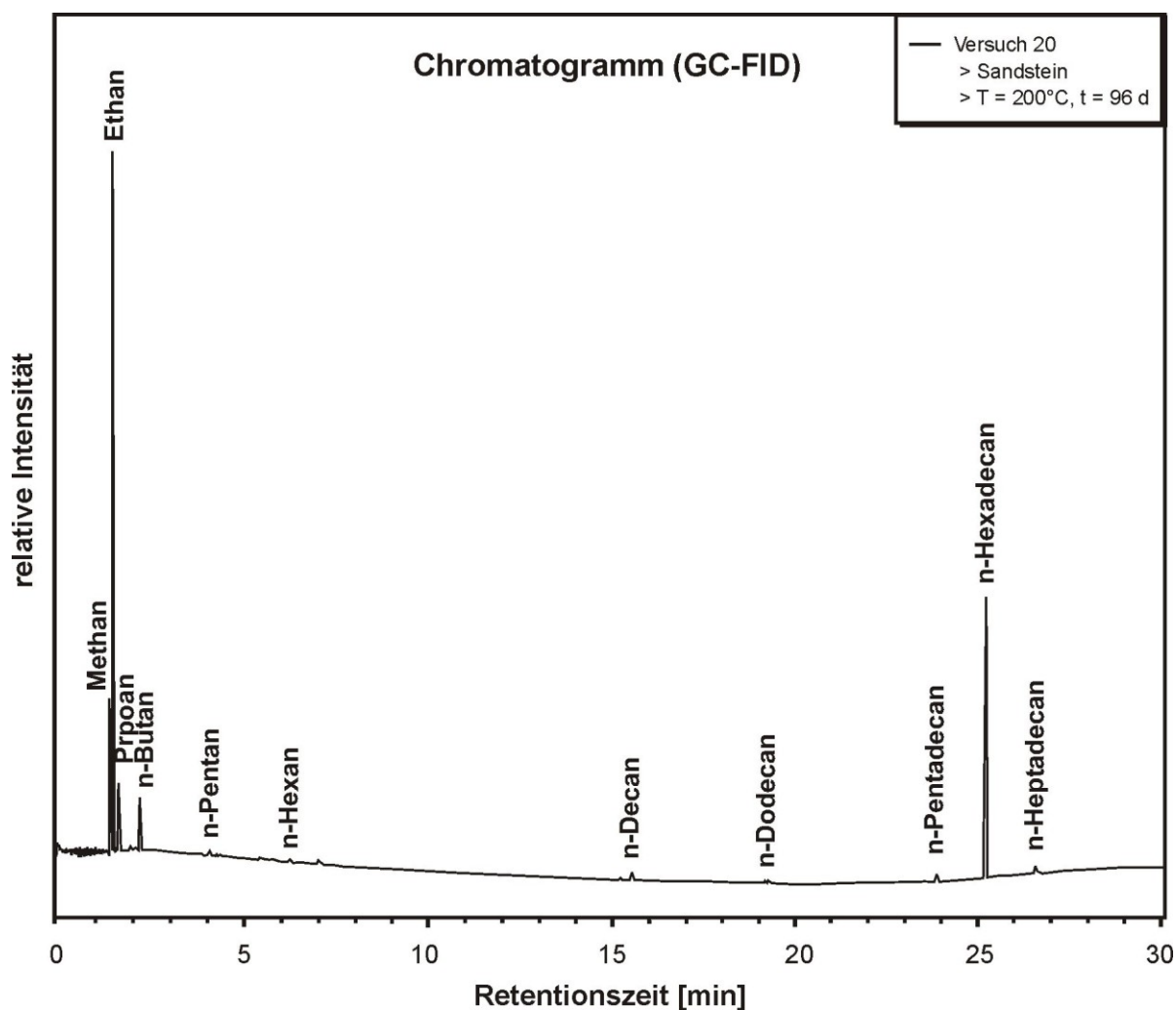
**Abb. 4.34:** Fe(2p)-Spektrogramme des pulverförmigen Katalysators Hämatit im initialen Zustand ( $t_0 = 0$  d), im Zeitreihenexperiment nach drei, sechs, zwölf und 25 Tagen Reaktionszeit (Versuche 13-17), im Langzeitexperiment von 68 Tagen (Versuch 18) bei 200°C und im Experiment von zehn Tagen bei 350°C (Versuch 19).

#### 4.2.2.5 Experimente mit Rotsandsteinmaterial

##### 1) Langzeitexperiment bei $T = 200^\circ\text{C}$ (Versuch 20)

Im Langzeitexperiment von 96 Tagen bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  und  $p = 400$  bar wurde Rotsandstein mit DI-Wasser und n-Hexadecan zur Reaktion gebracht.

Das postexperimentelle Fluid aus diesem Versuch enthält neu entstandene n-Alkane von Methan (C1) bis Hexan (C6), Decan (C10) und Dodecan (C12) und die n-Alkane C15 bis C17 des Ausgangsstoffes (Abb. 4.35). Die n-Alkan-Oxidation befindet sich im fortgeschrittenen Stadium mit großen Mengen kurzkettigen n-Alkanen und nahezu vollständig abgebauten langkettigen n-Alkanen. Es handelt sich um eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion mit sehr langen Reaktionszeiten von mehreren Wochen, mäßiger Temperatur und im Gegensatz zu den Experimenten mit Hämatit mit mäßigem Katalysatoreinsatz. Der Stoffumsatz beträgt ca. 70%. Zwischenprodukte der n-Alkan-Oxidation (Carbonsäuren, Ketone oder sekundäre Alkohole) sowie Pyrolyse-Produkte (verzweigte Alkane, Alkene) wurden nicht nachgewiesen. Der Kohlendioxidgehalt dieses Versuches ist mit  $0,1 \mu\text{mol}$  ähnlich gering wie im Langzeitversuch von 68 Tagen mit Hämatit bei gleicher Temperatur (Versuch 18).

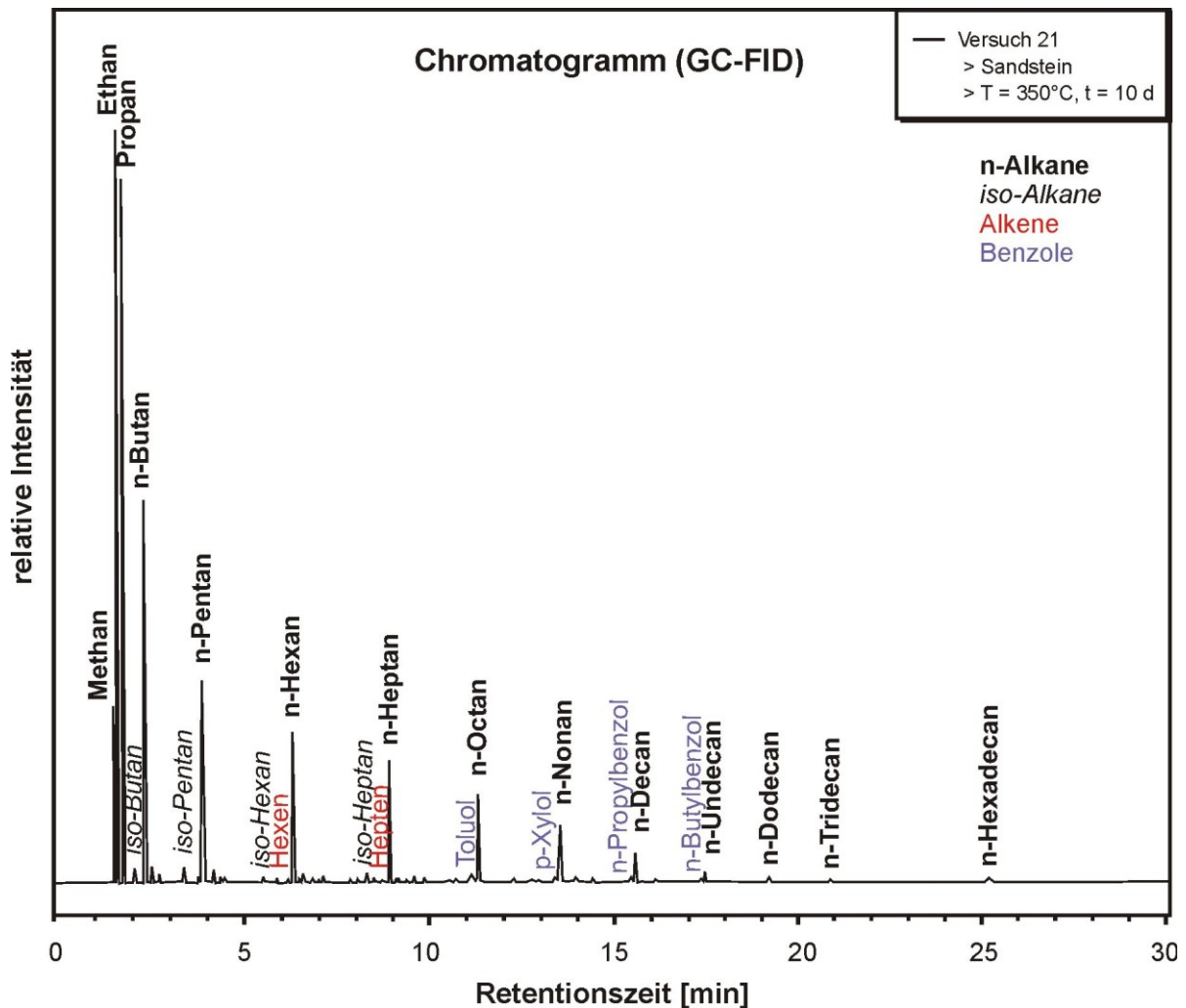


**Abb. 4.35:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte (n-Alkane) und eingesetztem Ausgangsstoff im Langzeitexperiment von 96 Tagen mit Rotsandstein bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$ . Typisches Verteilungsmuster der Reaktionsprodukte einer mehrwöchigen n-Alkan-Oxidation. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards.

## 2) Experiment von zehn Tagen bei $T = 350^\circ\text{C}$ (Versuch 21)

Im Experiment von zehn Tagen bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  und  $p = 400$  bar wurde Rotsandstein mit DI-Wasser und n-Hexadecan zur Reaktion gebracht.

Das postexperimentelle Fluid enthält neben geringen Mengen des Ausgangsstoffes n-Hexadecan n-Alkane von Methan (C1) bis Tridecan (C13), einfach verzweigte Alkane im Bereich C4 bis C7, Alkene und Benzole (Abb. 4.36). Die Reaktionsprodukte ähneln denen aus dem Kontrollversuch  $12_K$  ohne Einsatz von Hexadecan. Toluol und Xylol wurden bereits als organische Komponenten des Rotsandsteines definiert. Die Alkylbenzole n-Propyl- und n-Butylbenzol können ebenfalls im Rotsandstein enthalten sein und wurden aufgrund ihrer noch geringeren Wasserlöslichkeit erst bei höheren Reaktionstemperaturen gelöst und im postexperimentellen Fluid nachweisbar. Die n- und iso-Alkane und Alkene sind der Beweis für eine pyrolytische Reaktion. Durch das Auftreten aller n-Alkan-Stufen befindet sich die Pyrolyse im medialen Stadium. Der Stoffumsatz ist nahezu vollständig mit geringer Restkonzentration des Ausgangsstoffes Hexadecan. Bei diesem Experiment mit Rotsandstein sind  $4,2 \mu\text{mol}$  Kohlendioxid entstanden.



**Abb. 4.36:** Chromatogramm der Reaktionsprodukte (n- und iso-Alkane, Alkene, Benzole u.a.) sowie des eingesetzten Ausgangsstoffes n-Hexadecan (C16) aus Versuch 21 mit Rotsandstein bei  $t = 10$  Tagen und  $T_2 = 350^\circ\text{C}$ . Alkene und iso-Alkane sind Reaktionsprodukte aus der Hexadecan-Pyrolyse. Qualitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ohne Standards.

### 3) Veränderungen des Rotsandsteinmaterials

#### Färbung & Bleichungsgrad

Im Langzeitversuch von  $t = 96$  Tagen mit Rotsandstein bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  (Versuch 20) änderte sich die initiale blassrote Färbung (Pale red 10 R 6/2; Rock-Color Chart nach [Goddard et al., 1948](#)) des Sandsteines mit schwacher Bleichung in ein grau-oranges Rosa (Grayish orange pink 10 R 8/2). Die Färbung und der Bleichungsgrad unterscheiden sich nicht vom Vorversuch 6<sub>v</sub> mit kürzerer Reaktionszeit von  $t = 49$  Tagen. Eine deutliche Bleichung in ein hellbraunes Grau (Light brownish grey 5 YR 6/1) wurde im Versuch mit  $t = 10$  Tagen bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  (Versuch 21) analog zum Vorversuch 5<sub>v</sub> erreicht.

#### Geochemische Analyse

Die Bestimmung der Hauptelemente ergab minimale Verringerungen im Eisen-, Calcium- und Kaliumgehalt sowie eine leichte Erhöhung des Siliciumgehaltes. Die Titan-, Aluminium-, Mangan-, Magnesium- und Natriumgehalte blieben konstant (*Tab. A7-2, Anhang*).

Der *Eisengehalt* verringerte sich im Langzeitversuch bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  (Versuch 20) von 1,09 Gew-% auf 0,81 Gew-% um 26%. Im Experiment bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  und  $t = 10$  Tagen (Versuch 21) verringerte sich der Eisengehalt auf 0,86 Gew-% um 21% und im Kontrollversuch ohne Hexadecan (Versuch 12<sub>K</sub>) ebenfalls um 21%. Die Eisengehalte in den Versuchen 20 und 21 sind nahezu gleich, dennoch ist das Rotsandsteinmaterial im Langzeitversuch bei  $200^\circ\text{C}$  weniger gebleicht als das im Versuch bei  $350^\circ\text{C}$ . In der geochemischen Analyse wird der Gesamteisengehalt unabhängig vom Oxidationsstatus des Elements angegeben. Somit kann abgeleitet werden, dass die Bleichung nicht vom Gesamteisengehalt abhängt, sondern vom Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  (graue) und  $\text{Fe}^{3+}$  (rote Färbung) in der Probe. Dies erfordert eine Analyse des Oxidationsstatus der Eisenphasen im Sandstein (s. folgender Abschnitt).

Der *Calciumgehalt* dezimierte sich von 3,43 Gew-% auf 3,06 Gew-% um 11% in Versuch 20. Deutlicher ist die Verringerung im Versuch 21 auf 1,60 Gew-% um 53%. Im Kontrollversuch 12<sub>K</sub> sank der Calciumgehalt nur um 15%. Die Abnahme des Calciumgehaltes kann durch Lösung der carbonatischen Zemente in den Proben bedingt sein.

Der *Kaliumgehalt* ist im Versuch 20 mit 3,05 Gew-% konstant geblieben. Im Versuch 21 ist er auf 2,80 Gew-% um 8% gesunken, im Kontrollversuch 12<sub>K</sub> um 15%. Der *Aluminiumgehalt* aller postexperimentellen Rotsandsteinproben ist konstant geblieben. Daher gibt es keinen Hinweis auf die Lösung von Feldspäten oder Tonmineralen.

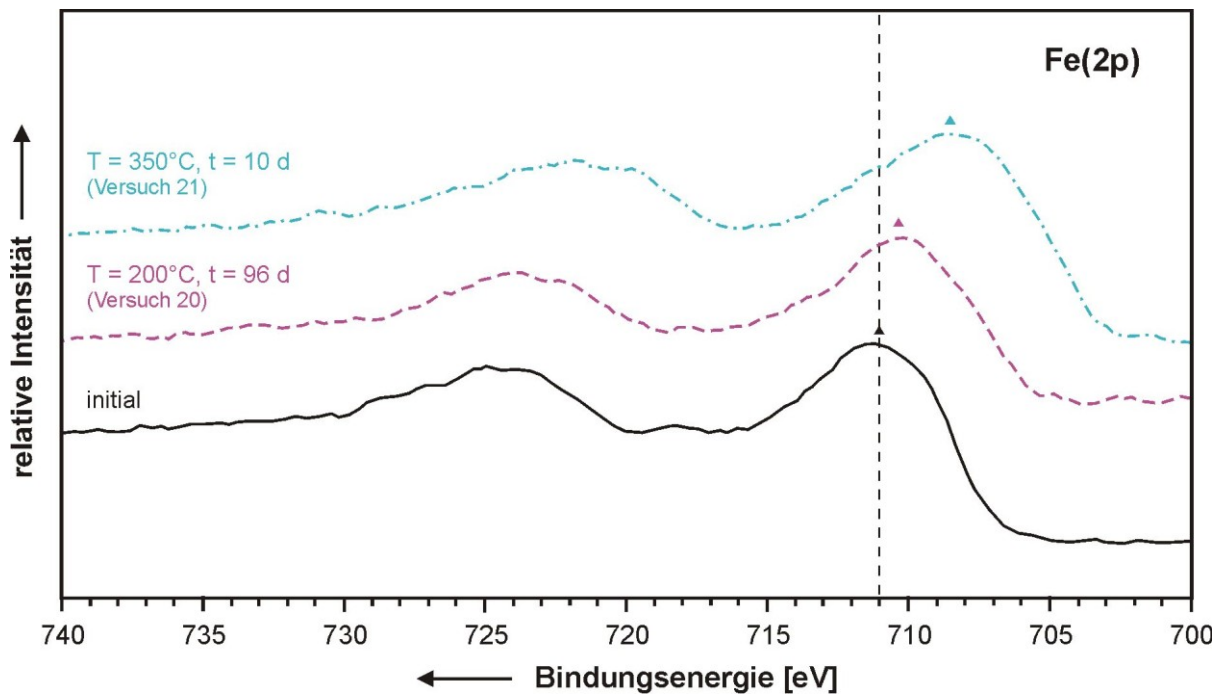
Die Erhöhung des *Siliciumgehaltes* in allen postexperimentellen Proben um 2-4 Gew-% ist durch die zusätzliche Zerkleinerung des Probenmaterials in einem Achatmörser für die experimentelle Durchführung bedingt.

### **Oxidationsstatus des Eisens (XPS)**

Die Fe(2p)-Spektren des initialen und postexperimentellen Rotsandsteinmaterials sind in *Abb. 4.37* dargestellt. Die Bindungsenergie der initialen Rotsandsteinprobe (schwarzer Graph) beträgt 711,0 eV. Im Langzeitversuch von 96 Tagen bei  $200^\circ\text{C}$  ist die Bindungsenergie auf 710,3 eV (violetter Graph) und im Experiment von zehn Tagen bei  $350^\circ\text{C}$  auf 708,5 eV (hellblauer Graph) gesunken.

### **I n t e r p r e t a t i o n**

Die Bindungsenergie der initialen Rotsandsteinprobe entspricht mit 711,0 eV der Bindungsenergie von Hämatit (McIntyre & Zetaruk, 1977). Das Fe(2p)-Spektrum hat im Vergleich zur reinen Hämatitprobe (vgl. schwarzer Graph, *Abb. 4.37*) einen etwas unruhigeren Verlauf, der auf die verschiedenen Eisenoxidklasten (z.B. Lsm, Lv und Lop) im Sandstein, die neben den Hämatit-Kutanen auftreten, zurückzuführen ist. Im Versuch 20 bei  $200^\circ\text{C}$  nach 96 Tagen Reaktionszeit hat die Bindungsenergie auf 710,3 eV abgenommen und befindet sich nahe dem Bereich des  $\text{Fe}^{3+}$  von Magnetit ( $710,6 \pm 0,2$  eV; vgl. *Tab. 3.4*, S. 34). Im Versuch 21 bei  $350^\circ\text{C}$  und wesentlich kürzerer Reaktionszeit von zehn Tagen hat sich die Bindungsenergie auf 708,5 eV signifikanter verringert und befindet sich im Bereich von  $\text{Fe}^{2+}$  von Magnetit ( $708,3 \pm 0,15$  eV). In beiden Experimenten hat sich der Oxidationsstatus des Eisens von trivalent in Richtung divalent verschoben, d.h. dass eine Eisenreduktion stattgefunden hat.



**Abb. 4.37:** Fe(2p)-Spektrogramme des Rotsandsteinmaterials im initialen Zustand und postexperimentell nach Versuch 20 ( $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 96$  d) und Versuch 21 ( $T = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10$  d).

Der eisenoxidische Katalysator im Rotsandstein hat sich nicht bis zum initialen Zustand regeneriert. Die deutliche Bleichung des Rotsandsteinmaterials im Versuch mit erhöhter Temperatur von  $350^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zum Langzeitversuch bei  $200^{\circ}\text{C}$  wird durch die stärkere Reduktion der Eisenphasen im Sandstein verursacht.

### Optische Mikroskopie

Die Einzelkörner des gebrochenen Probenmaterials zeigen im initialen Zustand glatte Oberflächen, die fast vollständig von rötlichen bis deutlich roten Hämatit-Kutanen mit variierender Dicke überzogen sind (*Tafeln 8A-D*). Das postexperimentelle Probenmaterial aus beiden Versuchen ist deutlich beansprucht mit welligen Oberflächen. Die Rotfärbung im Versuch bei  $200^{\circ}\text{C}$  ist an vielen Stellen zurückgegangen, aber noch präsent (*Tafeln 8E, F*). Eine signifikante Bleichung ist im Versuch bei  $350^{\circ}\text{C}$  eingetreten. Die mikroskopische Aufnahme zeigt wenige noch verbleibende Hämatit-Kutane, die sich meist in Vertiefungen befinden. Diese geschützten Bereiche (nicht reaktive Oberflächen) waren dem Fluid nicht zugänglich, dass keine Reaktion (Eisenreduktion) stattfinden konnte. In Bereichen, die zum Fluid exponiert waren (reaktive Oberflächen), hat sich eine neue kryptokristalline, graue bis opake Mineralphase gebildet, die sich mit geringer Dicke auf den Oberflächen der detritischen Quarze abgeschieden hat (*Tafeln 8G, H*).

### 4.2.3 Experimente in Kieselglasampullen

#### 4.2.3.1 Experimentelle Parameter

Zeitreihenexperimente von drei bis 25 Tagen Reaktionszeit mit einseitig polierten Hämatit- und Rotsandsteinstäbchen sowie DI-Wasser und Hexadecan wurden isotherm bei 200°C in Kieselglasampullen durchgeführt (Tab. 4.7). Zur Kontrolle wurde eine Ampulle nur mit DI-Wasser und Hexadecan bestückt und für die maximale Versuchsdauer von 25 Tagen im Experiment belassen (Versuch 22<sub>K</sub>). Die weiteren Kontrollversuche ohne Hexadecan (Versuche 23<sub>K</sub>, 24<sub>K</sub>) und ohne DI-Wasser (Versuche 25<sub>K</sub>, 26<sub>K</sub>) wurden zeitgleich mit den Experimenten mit Hämatit (Versuche 27-30) und Rotsandstein (Versuche 31-34) ausgeführt.

Tab. 4.7: Übersicht zu den Experimenten (22-34) in Kieselglasampullen. K = Kontrollversuche

Versuchsnummer	Probennummer	Feststoff	Fluide	t [d]	T [°C]	p [bar]
22 <sub>K</sub>	0_1	kein Feststoff (Kontrollversuch)	DI-Wasser, n-Hexadecan	25	200	<70
23 <sub>K</sub>	4_6	Hämatit	DI-Wasser			
24 <sub>K</sub>	6_4a	Rotsandstein	(Kontrollversuche)			
25 <sub>K</sub>	4_5	Hämatit	n-Hexadecan			
26 <sub>K</sub>	6_2a	Rotsandstein	(Kontrollversuche)			
27	4_1	Hämatit (Stäbchen)	DI-Wasser, n-Hexadecan	3		
28	4_2			6		
29	4_7			12		
30	4_12, 4_17 <sub>W</sub>			25		
31	6_1a	Rotliegend- sandstein (Stäbchen)		3		
32	6_5b			6		
33	6_6a			12		
34	6_4b				25	

#### 4.2.3.2 Kontrollversuche

##### 1) Kontrollversuch ohne Katalysator (Versuch 22<sub>K</sub>)

In diesem Kontrollversuch wurden DI-Wasser und n-Hexadecan ohne eisenoxidischen Katalysator bei 200°C für 25 Tage bei einem Druck von <70 bar getempert.

Der organische Fluidanteil enthielt nach dem Experiment keine neuen Reaktionsprodukte und zeigte keine farbliche Veränderung. Es hat keine Reaktion stattgefunden.

##### 2) Kontrollversuche ohne Hexadecan (Versuch 23<sub>K</sub>, 24<sub>K</sub>)

In den Kontrollversuchen reagierten Hämatit (Versuch 23<sub>K</sub>) bzw. Rotsandstein (Versuch 24<sub>K</sub>) mit DI-Wasser ohne Hexadecan bei 200°C für 25 Tage und p <70 bar.

Die Gasphase vom Versuch 23<sub>K</sub> enthielt keine neuen Reaktionsprodukte, während in der Gasphase vom Versuch 24<sub>K</sub> Kohlendioxid nachgewiesen wurde, das auf die Lösung von carbonatischen Zementen in der Rotsandsteinprobe zurückzuführen ist.

### 3) Kontrollversuche ohne DI-Wasser (Versuch 25<sub>K</sub>, 26<sub>K</sub>)

In diesen Kontrollversuchen wurden Hämatit (Versuch 25<sub>K</sub>) bzw. Rotsandstein (Versuch 26<sub>K</sub>) und Hexadecan ohne Einsatz von DI-Wasser bei 200°C für 25 Tage und  $p < 70$  bar getempert.

Die Gasphasenanalyse (GC-MS) ergab für beide Versuche keine neuen Reaktionsprodukte. Das organische Fluid vom Versuch 25<sub>K</sub> ist farblos wie der Ausgangsstoff Hexadecan, während das Fluid aus Versuch 26<sub>K</sub> hellgelb gefärbt ist (Foto in Abb. 4.51).

#### 4.2.3.3 Experimente mit Hämatit

In den Experimenten der Zeitreihe von  $t_{1-4} = 3, 6, 12$  und 25 Tagen (Versuche 27-30) wurden DI-Wasser, Hexadecan und Hämatit bei 200°C zur Reaktion gebracht.

##### 1) Veränderungen der organischen Fluide

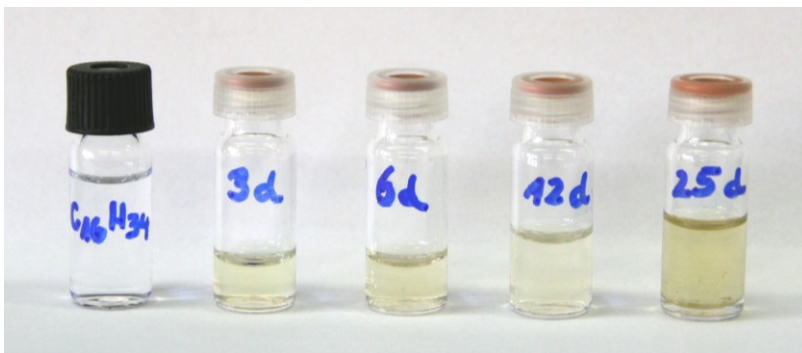
Die postexperimentellen organischen Fluide wurden mit GC-MS analysiert. In allen Versuchen wurden Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in der Gasphase und der Ausgangsstoff Hexadecan in der Flüssigphase qualitativ nachgewiesen.

#### Interpretation

In den Versuchen hat eine n-Alkan-Oxidation stattgefunden, weil signifikante Mengen Kohlendioxid entstanden sind. Durch die hohe Katalysatorkonzentration (200-fach erhöht gegenüber den Versuchen mit hämatitischem Sandstein) ist die Reaktion mit hoher Geschwindigkeit und bereits in den ersten drei Reaktionstagen vollständig verlaufen, ohne dass metastabile Zwischenstufen, wie mittel- oder kurzkettige n-Alkane ( $< C_{16}$ ) sowie instabile Zwischenprodukte, wie Carbonsäuren, in den postexperimentellen Fluiden nachweisbar waren.

##### Färbung der organischen Fluide

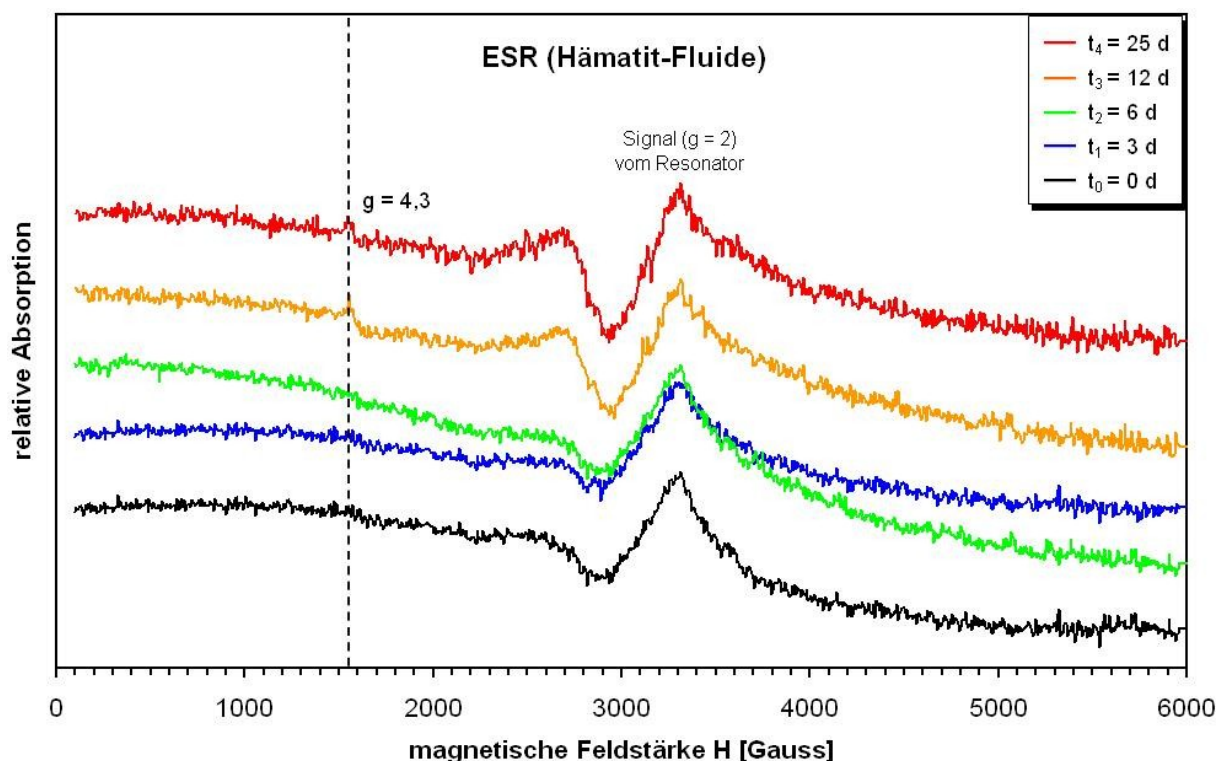
Die Fluide sind nach dreitägiger Reaktionszeit hellgelb gefärbt. Die Färbung ändert sich bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen nicht mehr (Abb. 4.38). Mit der ESR-Spektroskopie kann nachgewiesen werden, dass Eisen in Lösung ging und einen oder mehrere metallorganische Komplexe gebildet hat.



**Abb. 4.38:** Färbungen des Ausgangsstoffes n-Hexadecan (links) und der postexperimentellen organischen Fluide ( $t_{1-4} = 3-25$  d) bei  $T = 200^\circ\text{C}$  aus der Reaktion von Hexadecan und Wasser mit Hämatit (Versuche 27-30).

### Eisen-Nachweis in den organischen Fluiden (ESR-Spektroskopie)

Im Ausgangsstoff Hexadecan und in den organischen Fluiden nach drei- und sechstägiger Reaktionszeit wurde kein  $\text{Fe}^{3+}$  detektiert bzw. liegt der Eisenwert unterhalb der Nachweisgrenze. Ab zwölf Tagen tritt ein schwaches Signal bei einem gyromagnetischen Faktor  $g = 4,3$  in den postexperimentellen Fluiden auf (Abb. 4.39). Es handelt sich um  $\text{Fe}^{3+}$ -high-spin-Zentren ( $S = 5/2$ ), die häufig oktaedrisch koordinierte Komplexe (Koordinationszahl 6), typischerweise mit Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder anderen Alkanoaten bilden (Holleman & Wiberg, 2007; Housecroft & Sharpe, 2006). Die Form der Spektren weist auf die Geometrie des Ligandenfeldes hin. Der metallorganische Komplex mit  $\text{Fe}^{3+}$  als Zentralion besitzt Liganden mit maximaler rhombischer Verzerrung ( $g_x \neq g_y \neq g_z$ ), d.h. mit mindestens zwei unterschiedlichen der drei möglichen Liganden (Alkanoaten). Das Signal bei  $g = 2$  stammt vom Resonator.



**Abb. 4.39:** Spektrogramme des initialen Fluids ( $t_0 = 0$  d) und der postexperimentellen Fluide aus dem Versuch mit Hämatit bei  $200^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Reaktionszeiten ( $t_{1-4} = 3-25$  d). In den Proben nach zwölf- und 25-tägiger Reaktionszeit befinden sich Spuren eines  $\text{Fe}^{3+}$ -high-spin-Komplexes (gyromagnetischer Faktor  $g = 4,3$ ).

## 2) Veränderungen des Hämatits

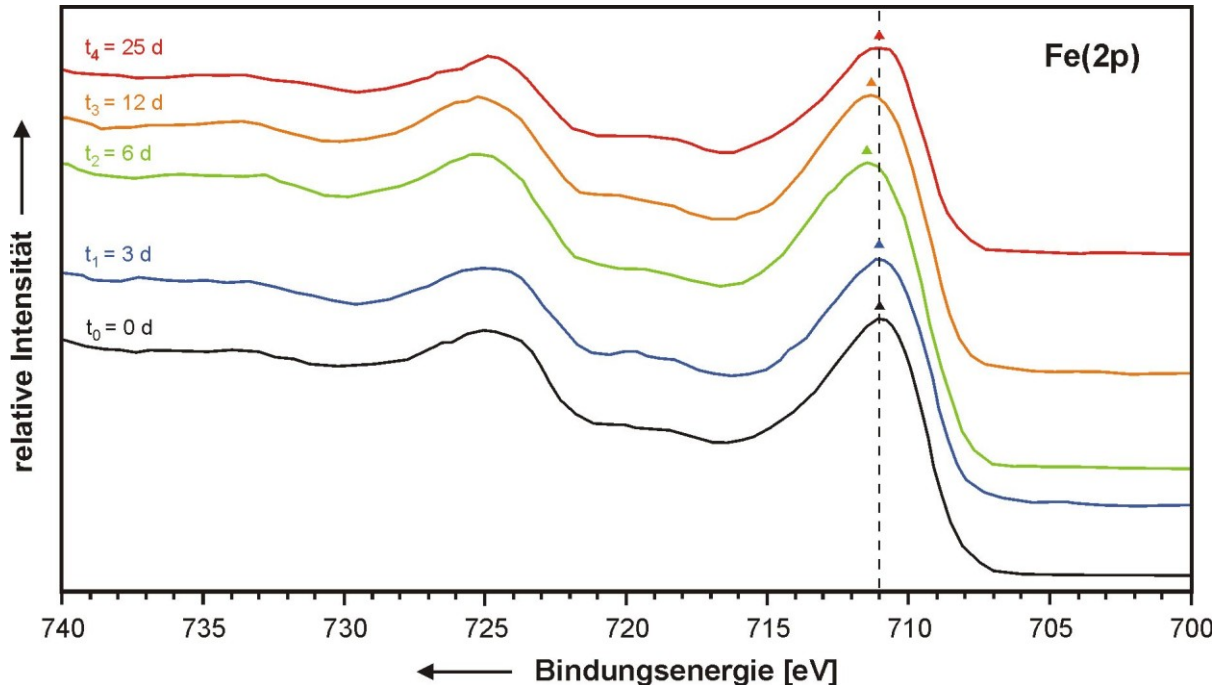
### Oxidationsstatus des Hämatit-Katalysators (XPS)

Die  $\text{Fe}(2p)$ -Spektren der Hämatitproben sind in Abb. 4.40 dargestellt. Die Bindungsenergie der initialen Hämatitprobe ( $t_0 = 0$  Tage; schwarzer Graph) beträgt  $711,0$  eV, die auch nach drei Tagen (blauer Graph) konstant bleibt. Bei weiterer Reaktion nimmt die Bindungsenergie auf  $711,2$  eV ( $t_2 = 6$  Tage; grüner Graph) und  $711,4$  eV ( $t_3 = 12$  Tage; oranger Graph) zu. Nach 25 Tagen (roter Graph) verringert sich die Bindungsenergie wieder auf den Ausgangswert von  $711,0$  eV.



## Interpretation

Die Bindungsenergie der polierten Hämatitprobe im Ausgangszustand und nach drei Tagen Reaktionszeit beträgt, wie in den Versuchen mit pulverförmigen Hämatit im Druckautoklaven, 711,0 eV (vgl. Abb. 4.40).



**Abb. 4.40:** Fe(2p)-Spektrogramme der polierten Hämatitoberflächen im initialen Zustand ( $t_0 = 0$  d) und nach 3, 6, 12 und 25 Tagen Reaktionszeit im Zeitreihenexperiment (Versuche 27-30) bei 200°C.

Nach sechs und zwölf Tagen sind die Bindungsenergien mit 711,2 eV und 711,4 eV ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße, erhöht und Richtung Goethit ( $711,9 \pm 0,2$  eV; vgl. Tab. 3.4, S. 34) verschoben. Nach 25 Tagen regeneriert sich der Katalysator bis in den Ausgangszustand. Der dreiwertige Oxidationsstatus des Eisens ändert sich während des Zeitreihenexperimentes nicht.

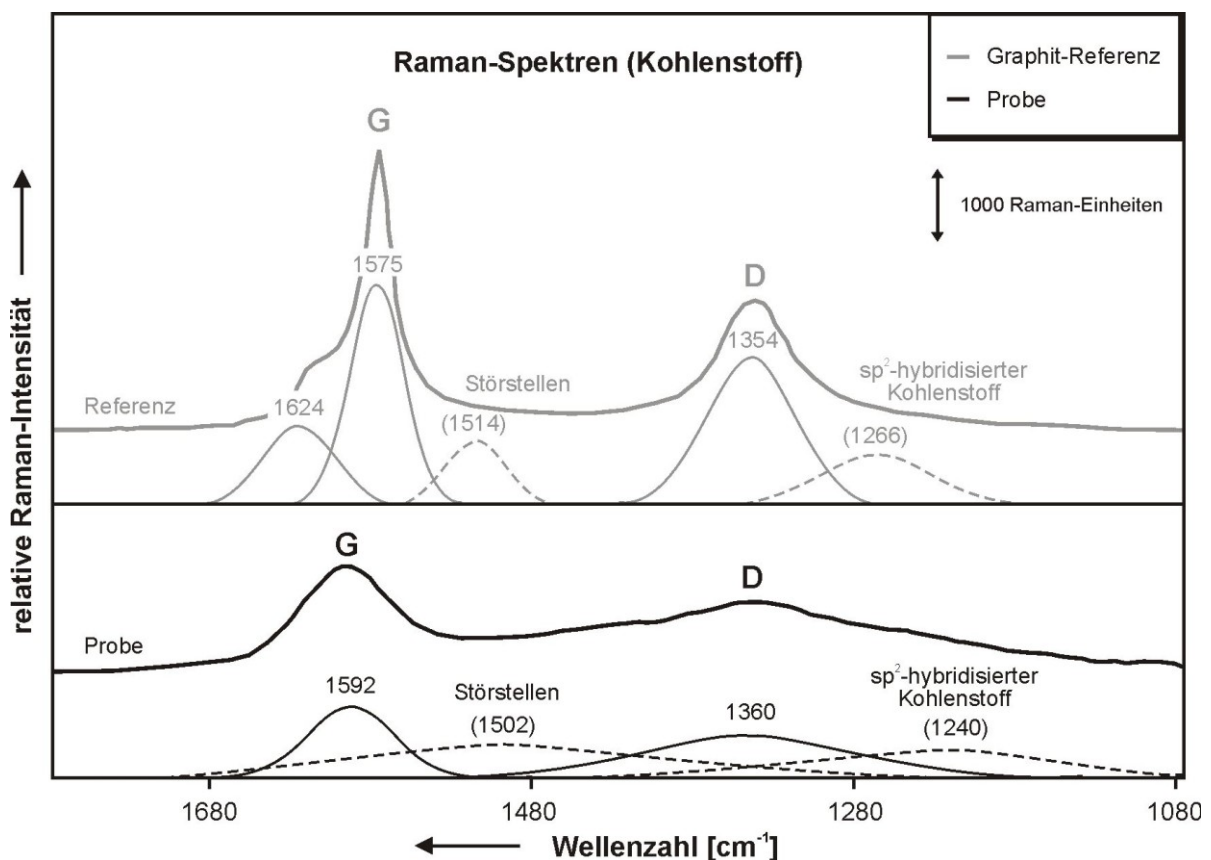
### **Graphit-Nachweis auf der Hämatitoberfläche (Raman-Spektroskopie)**

Im Zeitreihenexperiment bei  $T = 200^\circ\text{C}$  wurde nach 25 Tagen Reaktionszeit eine dünne Graphitschicht auf den Hämatitoberflächen nachgewiesen. Die polierte Oberfläche des Hämatitstäbchens zeigte bereits bei der visuellen Begutachtung eine schwache graue, spiegelnde Oberfläche im Vergleich zur initialen Hämatitprobe und den Proben nach drei-, sechs- und zwölftägiger Reaktionszeit. Der Graphit-Nachweis wurde mit Raman-Spektroskopie erbracht, wobei die laterale Ausdehnung der Graphenebenen berechnet werden kann. Die vertikale Ausdehnung (Dicke) der dünnen Graphitschicht wurde mit XPS bestimmt.

Das Raman-Spektrum der *Referenzsubstanz* zeigt die zwei für Kohlenstoff typischen Banden erster Ordnung (Abb. 4.41, grauer Graph), einen schmalen G-Peak geringer Dispersion bei  $1575\text{ cm}^{-1}$  und einen D-Peak bei  $1354\text{ cm}^{-1}$ . Es handelt sich um Graphit, dessen effektive horizontale Flächenausdehnung der Graphen-Ebenen aus den Peakintensitäten nach Tuinstra & Koenig (1979) (Gl. 20, S. 39) im entfalteten Spektrum mit 6,5 nm bestimmt werden kann. In der G-Bande tritt ein weiterer Peak bei  $1624\text{ cm}^{-1}$  auf, dessen Ursache bisher

nicht geklärt ist und der in der Literatur bisher nicht beschrieben ist, jedoch auch in den Ramanspektren von Graphitreferenzen der öffentlich zugänglichen Datenbanken (z.B. Laboratoire de Sciences de la Terre, Lyon, Frankreich) erscheint.

Das Raman-Spektrum der postexperimentellen Oberfläche der *Hämatitprobe* zeigt zwei verbreiterte Banden erster Ordnung (Abb. 4.41, schwarzer Graph). Der G-Peak ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ) mit deutlicher Dispersion und das zusätzliche Erscheinen des D-Peaks ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) deuten auf kristallinen Kohlenstoff mit ungeordneter Struktur (Graphit) hin. Der G-Peak ist deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben, was nach [Tuinstra & Koenig \(1979\)](#) auf kleinere kristalline Bereiche hindeutet und nach [Herrmann \(2005\)](#) durch eine veränderte Struktur der Abbruchkanten der Netzstrukturen ausgelöst wird. Die mittlere Ausdehnung der Graphen-Ebenen ist etwas höher als bei der Graphitreferenz und beträgt  $7,9\text{ nm}$ .



**Abb. 4.41:** Graphit-Nachweis auf der postexperimentellen Hämatit-Oberfläche ( $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 25\text{ d}$ ). Das Diagramm zeigt die Raman-Spektren der gemessenen Probe (schwarz) im Vergleich zur Graphit-Referenz (grau) mit ähnlichem Verlauf. G = Graphit-Peak, D = Disorder-Peak

In den entfalteten Spektren der Graphitreferenz und der Kohlenstoffschicht der Hämatitprobe treten zwei weitere Peaks bei  $1514\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1502\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1266\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1240\text{ cm}^{-1}$  auf. Die Peaks bei  $1514\text{ cm}^{-1}$  und  $1502\text{ cm}^{-1}$  können auf Störstellen bzw. Wölbungen der Graphen-Ebenen zurückgeführt werden. [Kostecki & McLarnon \(2003\)](#) beobachteten im Rahmen von Interkalationsversuchen mit Lithium an Graphit eine Zunahme des D- und  $\text{sp}^2$ -C-Peaks mit fortschreitender Interkalation. Das Einbringen von Ionen oder Molekülen in die Nanokristallite führt zu einer Verbiegung der darüber und darunter gelegenen Graphen-Ebenen. Die Peaks bei  $1266$  ( $1240$ )  $\text{cm}^{-1}$  können nach [Herrmann \(2005\)](#)  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff zugeordnet werden, der nicht den C-C-Schwingungen der definierten Graphen-

Ebenen entspricht. Dieser Kohlenstoff ist vermutlich auf niedermolekulare aromatische Verbindungen oder amorphen (ungeordneten) Kohlenstoff zurückzuführen.

### Graphitschichtdicke (XPS)

Diese Methode wurde eingesetzt, um die Dicke der Graphitschicht auf der postexperimentellen Hämatitoberfläche zu bestimmen und die verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, die initial (TOC-Gehalt) sowie postexperimentell (Hexadecan) in der Hämatitprobe enthalten sind, zu unterscheiden. Jeweils drei C(1s)-Spektren wurden von den Oberflächen der initialen und postexperimentellen Hämatitprobe in verschiedenen Tiefen aufgenommen und die Verbindungen anhand der Bindungsenergien bestimmt (vgl. Tab. 3.5, S. 35). Zuerst wurden die Proben ohne Materialabtrag ( $t = 0$  s,  $d = 0$  pm) gemessen (Graphen 1 & 4). Die zu analysierenden Flächen wurden durch Beschuss mit Argon-Ionen (Abschn. 3.3.6) definiert abgetragen und nach einer Sputterzeit von  $t = 15$  s mit einem Materialabtrag von  $d \sim 250$  pm (Graphen 2 & 5) sowie  $t = 30$  s mit  $d \sim 500$  pm (Graphen 3 & 6) erneut gemessen.

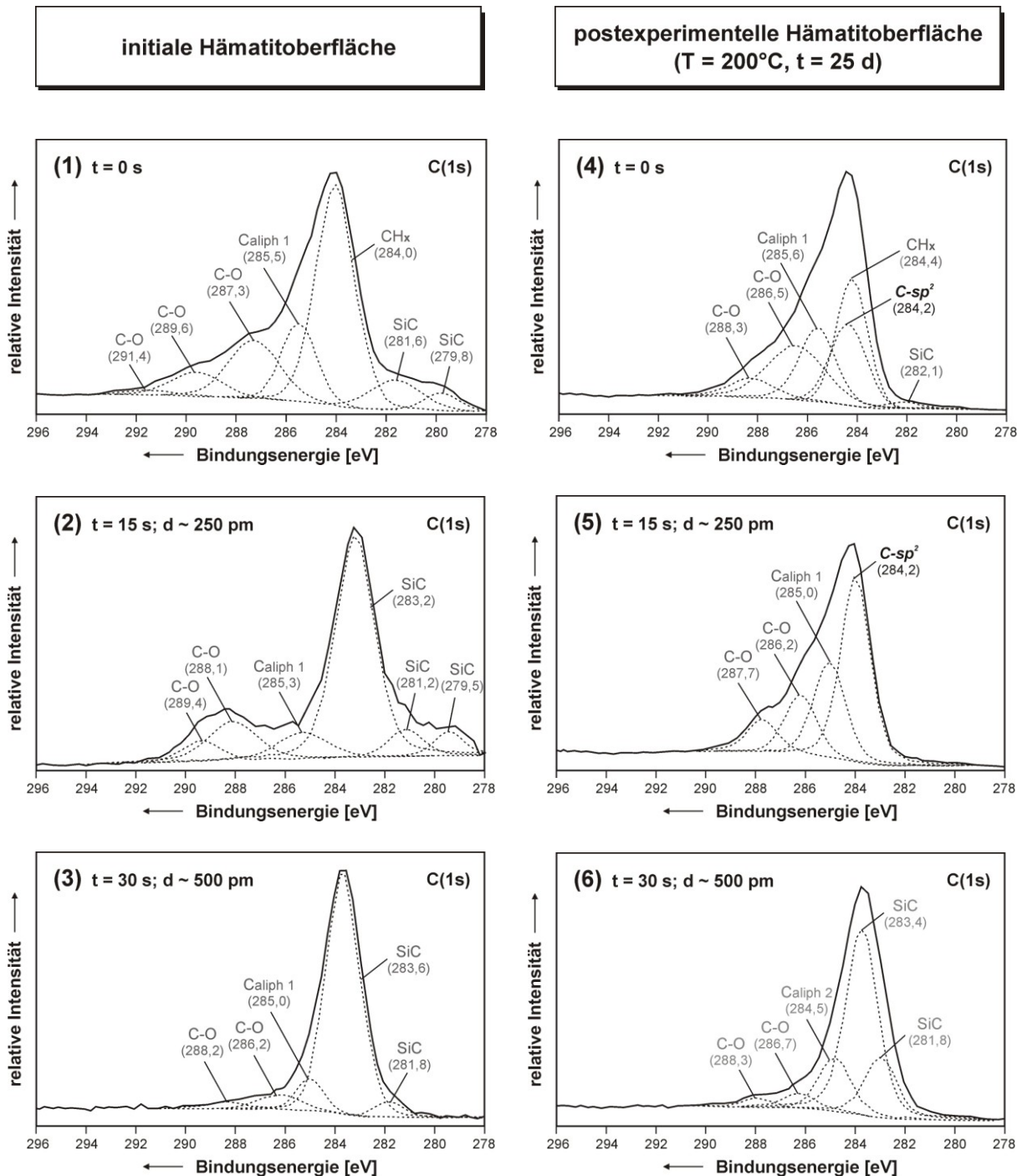
Die *initiale Probe* zeigt ohne Materialabtrag einen Hauptpeak im C(1s)-Spektrum bei 284,0 eV (Abb. 4.42, Graph 1). Dieser Peak wird in der Literatur (vgl. Barr, 1994; Moulder et al., 1995; Watts & Wolstenholme, 2003) als adsorbiertes Kohlenwasserstoff-Polymer oder graphitähnliche Substanz  $\text{CH}_x$  beschrieben. Hierbei handelt es sich um C-H-Verbindungen aus der Umgebungsluft, die sich als unvermeidbare dünne Kontaminationsschicht (adventitious carbon) auf allen Materialien abscheiden. Nach Abtrag von 250 pm (Graph 2) tritt diese Verbindung nicht mehr auf. In allen weiteren Messungen dieser Probe in verschiedenen Tiefen wurden weitere Verbindungen detektiert, wie eine aliphatische Verbindung  $\text{C}_{\text{aliph } 1}$  bei 285,0-285,6 eV und mehrere Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen C-O im oberen Bereich von 286,2-291,4 eV. Beide Verbindungsgruppen sind im Ausgangsmaterial Hämatit selbst enthalten und werden durch den TOC-Gehalt von 400 ppm verursacht. Weiterhin wurde Siliciumcarbid SiC mit mehreren Peaks im unteren Bindungsenergiebereich von 279,5-283,6 eV, das als Schleifmittel verwendet wurde und sich in den Poren der Probe festgesetzt hat (chemische Verbindungen s. Tab. 4.8).

Tab. 4.8: Beschreibung der analysierten Kohlenstoffverbindungen in den C(1s)-Spektren.

Abkürzung	Kohlenstoffverbindung	Interpretation
$\text{C}_{\text{aliph } 1}$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$	aliphatische Verbindungen im Hämatit (prä- und postexperimentell)
$\text{C}_{\text{aliph } 2}$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$	aliphatische Verbindungen (post-experimentell); eingesetzte / entstandene Organika (langkettige Aliphaten bis $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )
$\text{CH}_x$	Kohlenwasserstoff-Polymer $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$	C-H-Verbindungen aus der Luft (adventitious carbon); prä- und postexperimentell
$\text{C-sp}^2$	Graphit	postexperimentelle Graphit-Schicht
C-O	Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen, meist Alkohol $(-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-)_n$ , auch Aldehyde, Ketone	geringe Anteile C-O-Verbindungen im Hämatit (TOC = 300-400 ppm); prä- und postexperimentell
SiC	Siliciumcarbid	Poliermittel in den Poren der Probe

Die *postexperimentelle Probe* zeigt im ersten Spektrum (Graph 4) neben den C-O-Peaks, dem Aliphaten  $\text{C}_{\text{aliph } 1}$  und der dünnen Kontaminationsschicht  $\text{CH}_x$ , die auch in der initialen Probe vorkommen, einen Peak bei 284,2 eV. Es handelt sich um einen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff (z.B. Cheng & Zheng, 2006). Diese Verbindung tritt nach 15 s Ionenbeschuss, in

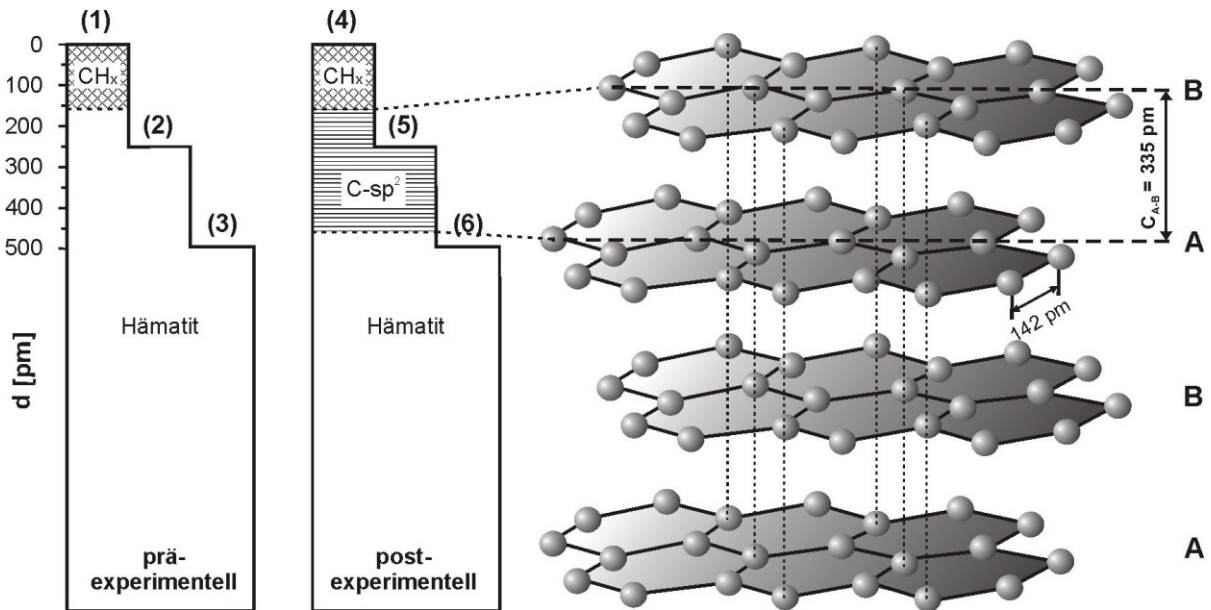
einer Tiefe von etwa 250 pm nicht mehr auf und wurde als Reaktionsprodukt auf der Hämatitoberfläche abgeschieden. Im dritten Spektrum bei  $d = 500$  pm tritt wieder Siliciumcarbid und eine neue aliphatische Verbindungsgruppe  $C_{\text{aliph}2}$  auf, die dem Ausgangsfluid n-Hexadecan oder Reaktionsprodukten, wie kurzkettigen n-Alkanen, zuzuordnen ist.



**Abb. 4.42:** C(1s)-Spektren der initialen Hämatitoberfläche (1)-(3) und der postexperimentellen Probe (4)-(6), jeweils ohne Materialabtrag ( $t = 0$  s) und nach Sputterung von 15 s und 30 s (Take-Off-Winkel  $\varphi = 75^\circ$ ).  $d$  = Materialabtrag, d.h. durch Sputterung abgetragener Betrag [in Picometern], berechnet aus geeichter Abtragungsrate von 1000 pm/min, Erläuterung der Abkürzungen der chemischen Verbindungen siehe Tab. 4.8.

Graphit tritt als Reaktionsprodukt auf der postexperimentellen Hämatitoberfläche auf. Dieser wurde ohne Materialabtrag, direkt auf der Oberfläche (Graph 4) zusammen mit der Kontaminationsschicht  $CH_x$  gemessen und in einer Tiefe von 250 pm (Graph 5). In 500 pm Tiefe

(Graph 6) war die Graphitschicht nicht mehr nachweisbar. Die Mächtigkeit der Kontaminationsschicht ( $\text{CH}_x$ ) wird in der Literatur mit etwa 140-280 pm angegeben (Sah et al., 2005).



**Abb. 4.43:** Schema zu den prä- und postexperimentellen Hämatitproben mit den Messpositionen ohne Materialabtrag (1) & (4) und Tiefenprofil nach Sputterung von 250 pm (2) & (5) und 500 pm (3) & (6). Rechts die Struktur von Graphit (verändert nach Atkins & de Paula, 2001), wobei maximal zwei Graphenschichten mit ca. 340 pm Mächtigkeit auf der postexperimentellen Probe abgeschieden wurden.  $\text{CH}_x$  = Kontaminationsschicht (<250 pm);  $\text{C-sp}^2$  = Graphit-Schicht (>250 pm)

In diesen Versuchen ist sie weniger als 250 pm mächtig. Durch Testmessungen am Institut für Materialwissenschaft konnte ein genauerer Wert von 160 pm bestimmt werden. Wird die Differenz aus maximaler Tiefe  $d = 500 \text{ pm}$  und der Mächtigkeit der Kontaminationsschicht von ca. 160 pm gebildet, ergibt sich für die Graphitschicht ein Wert von ca. 340 pm. Eine Graphenschicht setzt sich aus  $\text{sp}^2$ -kovalent hexagonal gebundenen Kohlenstoff-Atomen zusammen. Kovalent gebundener Kohlenstoff hat einen Atomradius von 77 pm, so dass eine Graphenebene eine Mächtigkeit von 154 pm besitzt (z.B. Atkins & de Paula, 2001). Zwei Graphenebenen (A, B) bilden die kleinste Graphiteinheit mit einem Abstand  $C_{A-B} = 335 \text{ pm}$ . Demnach besteht der Kohlenstoff auf der postexperimentellen Hämatitoberfläche aus maximal zwei Graphenschichten (Abb. 4.43).

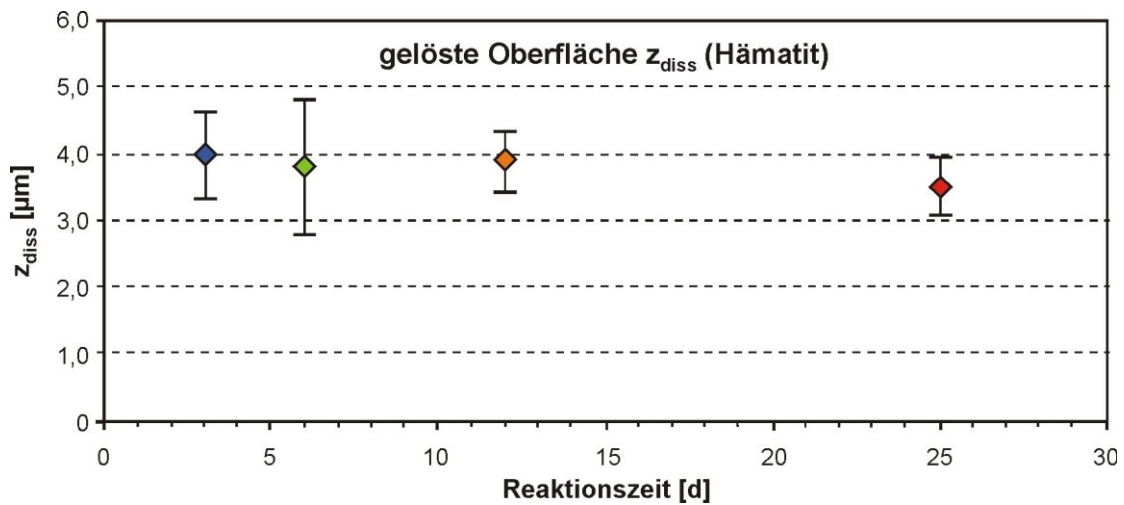
### Lösung der Hämatitoberflächen

Die Hämatitoberflächen wurden während der Experimente angegriffen. Der Lösungsbetrag  $z_{\text{diss}}$  wurde, wie in Abschn. 3.3.3 beschrieben, quantifiziert. Nach drei Tagen wurden ca.  $4 \mu\text{m}$  abgetragen. Danach ist der Lösungsbetrag nahezu konstant (Abb. 4.44). Die Lösungsrate ist zu Beginn am höchsten und nimmt exponentiell von  $1,3 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  auf nahezu  $0 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  ab (Abb. 4.45). Eine dreidimensionale Darstellung der Hämatitoberflächen im prä- ( $t_0 = 0 \text{ d}$ ) und postexperimentellen ( $t_4 = 25 \text{ d}$ ) Vergleich befindet sich in den Tafeln 9A-D.

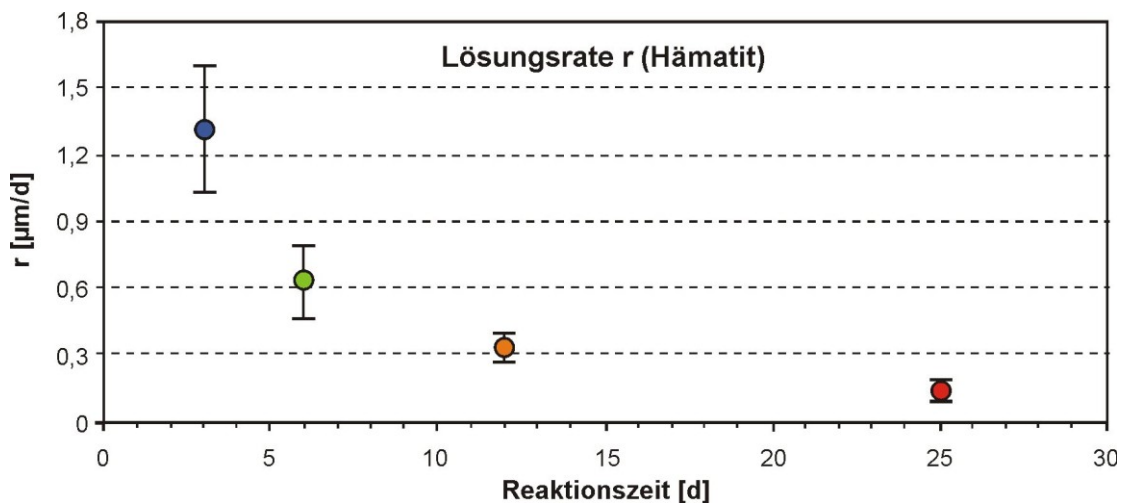
### Interpretation

Bis zur Reaktionszeit von drei Tagen wird die Hämatitoberfläche angegriffen. In diesem Zeitraum verläuft die n-Alkan-Oxidation mit hoher Geschwindigkeit, aus der hohe Lösungs-raten resultieren. Danach werden die Oberflächen nicht weiter angegriffen, die Reaktion

verlangsamt sich. Auf der Katalysatoroberfläche hat sich ca. ab dem 6. Reaktionstag allmählich eine Graphitschicht abgeschieden, deren Dicke von wenigen Atomschichten erst nach 25 Tagen nachweisbar wird.



**Abb. 4.44:** Lösungsbeträge [µm] mit Standardabweichungen der Mittelwertes der Hämatitoberflächen nach drei bis 25 Tagen, quantifiziert mit Topografie- und Volumenparametern. Bestimmte Werte sind Minimumwerte.



**Abb. 4.45:** Lösungsrate  $r$  [µm/d] der polierten Hämatitoberflächen nach einer Reaktionszeit von  $t_{1-4} = 3-25$  Tagen.

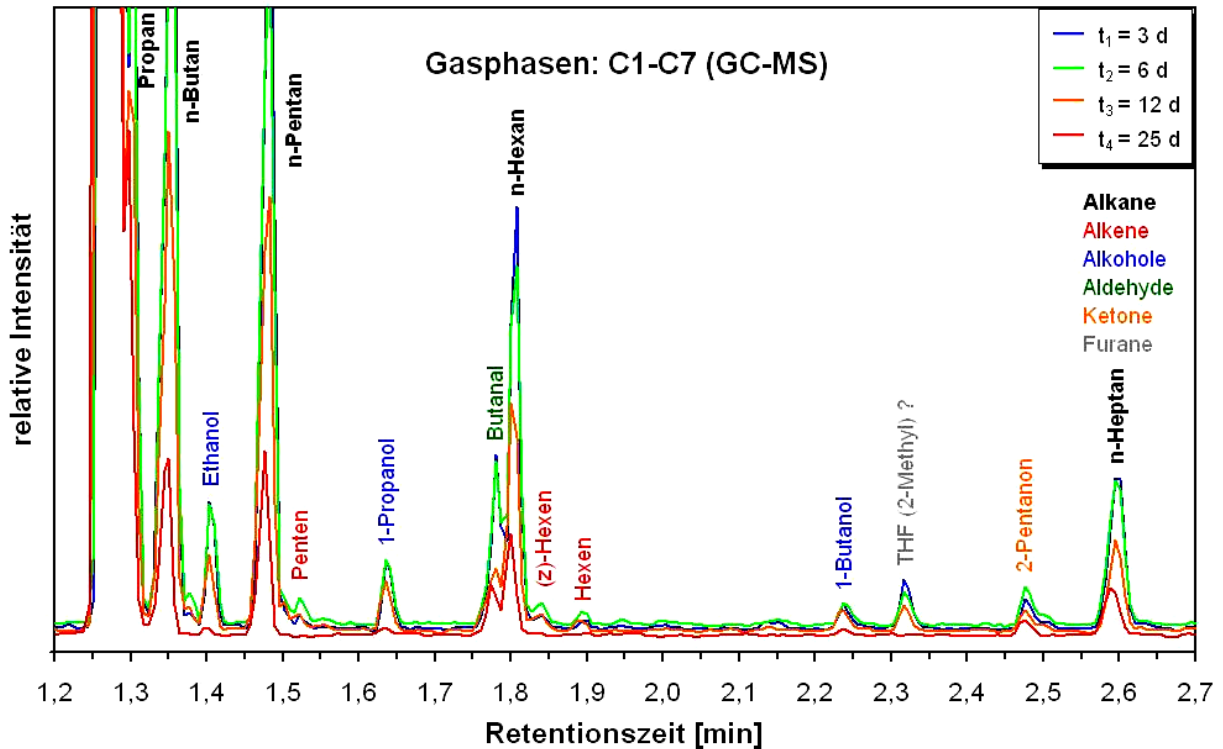
Der Bildungsmechanismus der Graphitschicht wird in *Abschn. 5.5* diskutiert. Die reaktive Katalysatoroberfläche wird den flüssigen Reagenzien immer weniger zugänglich bis zur vollständigen Passivierung mit nahezu vollständigem Stillstand der Reaktion nach 25 Tagen.

### 4.2.3.4 Experimente mit Sandstein

In den Experimenten der Zeitreihe von  $t_{1-4} = 3, 6, 12$  und 25 Tagen (Versuche 31-34) wurden DI-Wasser und n-Hexadecan mit hämatitischem Sandstein bei 200°C zur Reaktion gebracht.

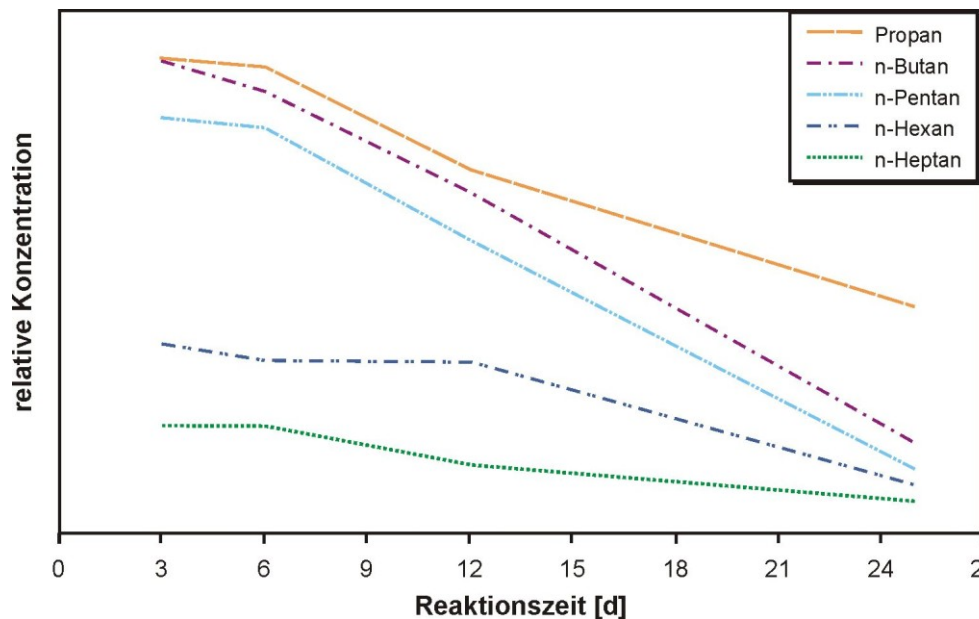
#### 1) Veränderungen der organischen Fluide

Die postexperimentellen organischen Fluide wurden mit GC-MS analysiert und die Reaktionsprodukte qualitativ bestimmt. In allen Versuchen wurde Kohlendioxid nachgewiesen. In der Gasphase befanden sich außerdem geradkettige Alkane bis n-Heptan (C7), Alkene, Alkohole, Aldehyde und Ketone (*Abb. 4.46*).

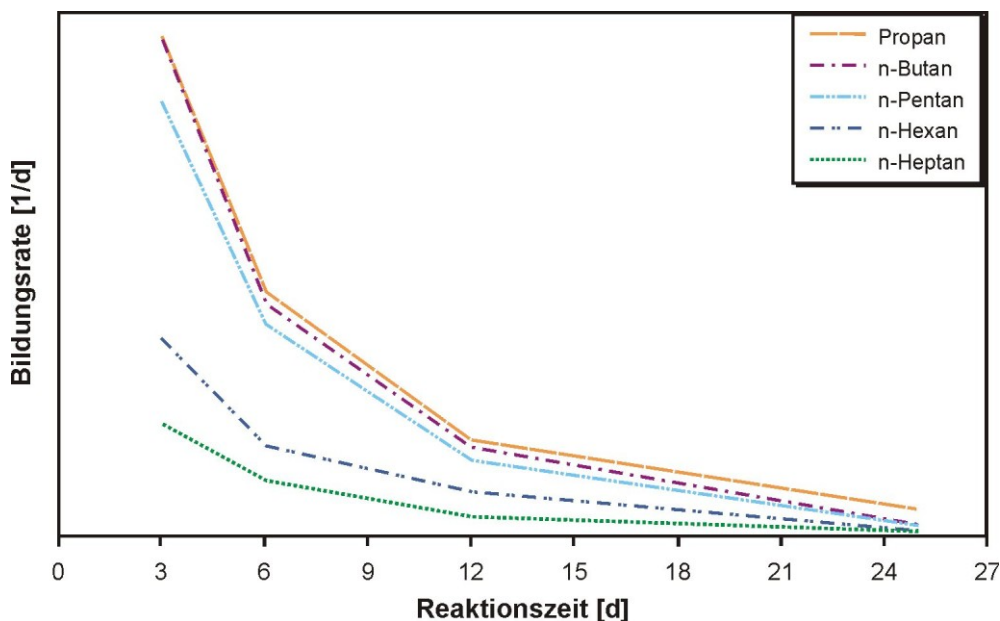


**Abb. 4.46:** Chromatogramme der postexperimentellen Gasphasen aus den Versuchen 31-34 mit Sandstein und Hexadecan bei 200°C nach  $t_{1-4} = 3-25$  Tagen. Qualitative Bestimmung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte ohne Standards.

Die relativen Konzentrationen der n-Alkane von Propan (C3) bis n-Heptan (C7) können durch Peakflächenintegration bestimmt werden. Signifikante Mengen sind nach drei Tagen Reaktionszeit entstanden. Bei fortschreitender Reaktion nehmen die Konzentrationen nahezu linear wieder ab (Abb. 4.47). Auch die relativen Bildungsraten nehmen potenziell ab (Abb. 4.48), d.h. die bis zum 3. Reaktionstag entstandenen Reaktionsprodukte werden bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen wieder abgebaut.

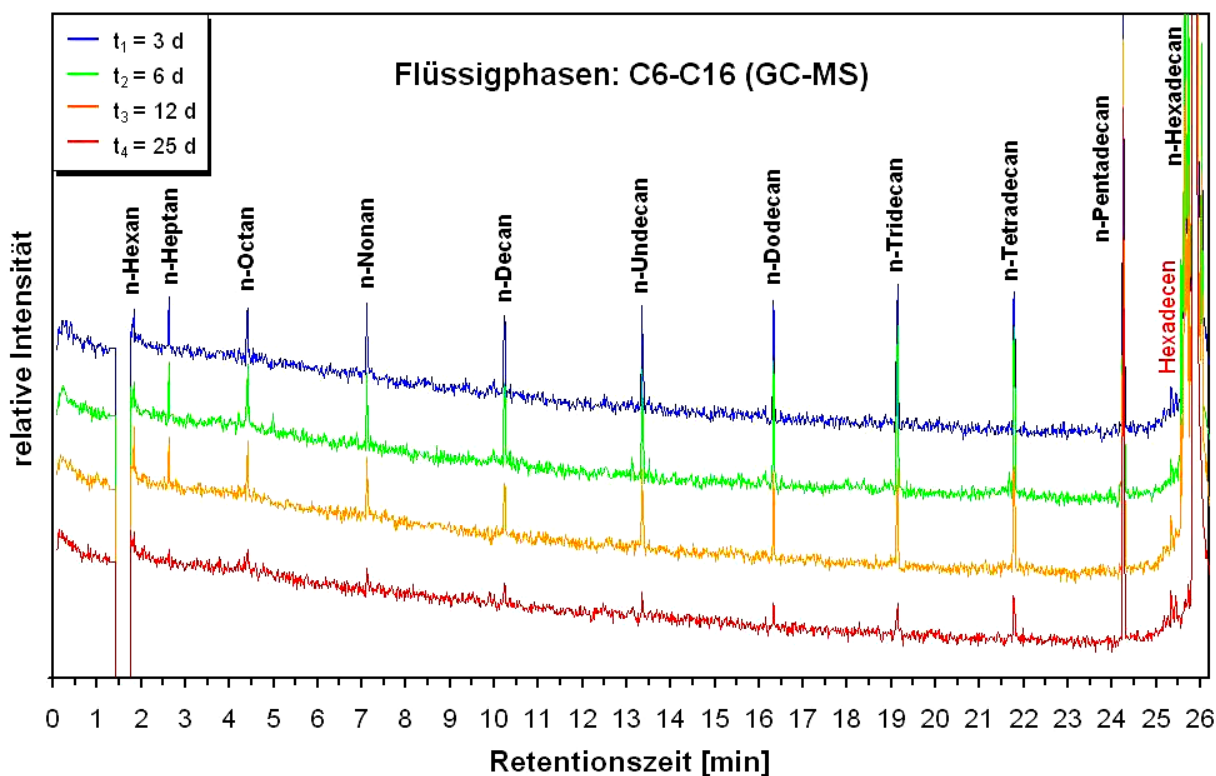


**Abb. 4.47:** Relative Konzentrationen der entstandenen kurzketigen n-Alkane [Propan (C3) bis n-Heptan (C7)] im Zeitreihenexperiment (Versuche 31-34) von  $t_{1-4} = 3-25$  Tagen mit Rotsandstein und Hexadecan bei 200°C. Relative Konzentrationen aus den Peakflächen der einzelnen Reaktionsprodukte aus den Chromatogrammen (Abb. 4.46) bestimmt.



**Abb. 4.48:** Bildungsraten (pro Tag) der entstandenen kurzkettigen n-Alkane [Propan (C3) bis n-Heptan (C7)] im Zeitreihenexperiment (Versuche 31-34) von  $t_{1-4} = 3-25$  Tagen mit Rotsandstein und Hexadecan bei 200°C, berechnet aus den relativen Konzentrationen dividiert durch die Reaktionszeiten.

In der Flüssigphase wurden n-Alkane von C6 bis C15 und der Ausgangsstoff Hexadecan (C16) nachgewiesen (Abb. 4.49).



**Abb. 4.49:** Chromatogramme der postexperimentellen Flüssigphasen aus den Versuchen 31-34 mit Sandstein und Hexadecan bei 200°C nach  $t_{1-4} = 3-25$  Tagen. Qualitative Bestimmung der Konzentrationen der Reaktionsprodukte ohne Standards. Als organisches Lösungsmittel wurde n-Pentan eingesetzt, das bei der Aufzeichnung ausgeblendet wurde (Retentionszeit 1,4-1,8 min).



## Interpretation

In dieser Versuchsreihe wurden alle Reaktionsprodukte einer stufenweisen Hexadecan-Oxidation nachgewiesen, d.h. *Alkene*, wie Hexadecen, Penten und Hexen, primäre *Alkohole* (Anti-Markovnikov-Produkte), wie Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol, *Aldehyde* (Butanal), *Ketone* (2-Pentanon), alle *n-Alkan*-Stufen von Pentadecan (C15) bis Methan (C1) und *Kohlendioxid* (vgl. Reaktionsmechanismus *Abb. 2.2*, S. 13). Die Konzentrationen der kurz- und mittelkettigen *n-Alkane* erhöhten sich durch den stufenweisen, oxidativen Abbau des langkettigen Ausgangsstoffes *n-Hexadecan* und der daraus entstandenen lang-, mittel- und kurzkettigen *n-Alkane*. Bis zum 3. Reaktionstag erhöhten sich die relativen Konzentrationen der kurzkettigen *n-Alkane* (vgl. *Abb. 4.47*), danach wurden auch diese durch die fortschreitende *n-Alkan*-Oxidation abgebaut. Die Reaktion befindet sich im medialen Stadium, d.h. der oxidative Abbau der *n-Alkane* ist noch nicht vollständig.

### **Eisen- und Aluminium-Nachweis in den Fluiden (ICP-MS, ESR-Spektroskopie)**

Die postexperimentellen Fluide enthalten mit zunehmender Reaktionszeit erhöhte Eisen- und Aluminiumgehalte im Vergleich zu den initial eingesetzten Fluiden (DI-Wasser und *n-Hexadecan*) und den Kontrollversuchen (*Tab. 4.9*).

**Tab. 4.9:** Gesamteisen- und Aluminiumgehalte in den prä- und postexperimentellen Fluiden (ICP-MS).

Reaktionszeit [d]	Versuchsnummer	Al [mg/L]		Fe <sub>(t)</sub> [mg/L]	
		DI-Wasser	n-Hexadecan	DI-Wasser	n-Hexadecan
0	-	0,006	1,1	0,004	0,5
3	31		3,2		2,1
6	32		3,6		6,3
12	33		4,5		7,8
25	34		3,5		15,8
	26 <sub>K</sub> (ohne DI-Wasser)		3,6		1,5
	24 <sub>K</sub> (ohne n-Hexadecan)		0,3		0,15
	22 <sub>K</sub> (ohne Rotsandstein)		1,6		0,19

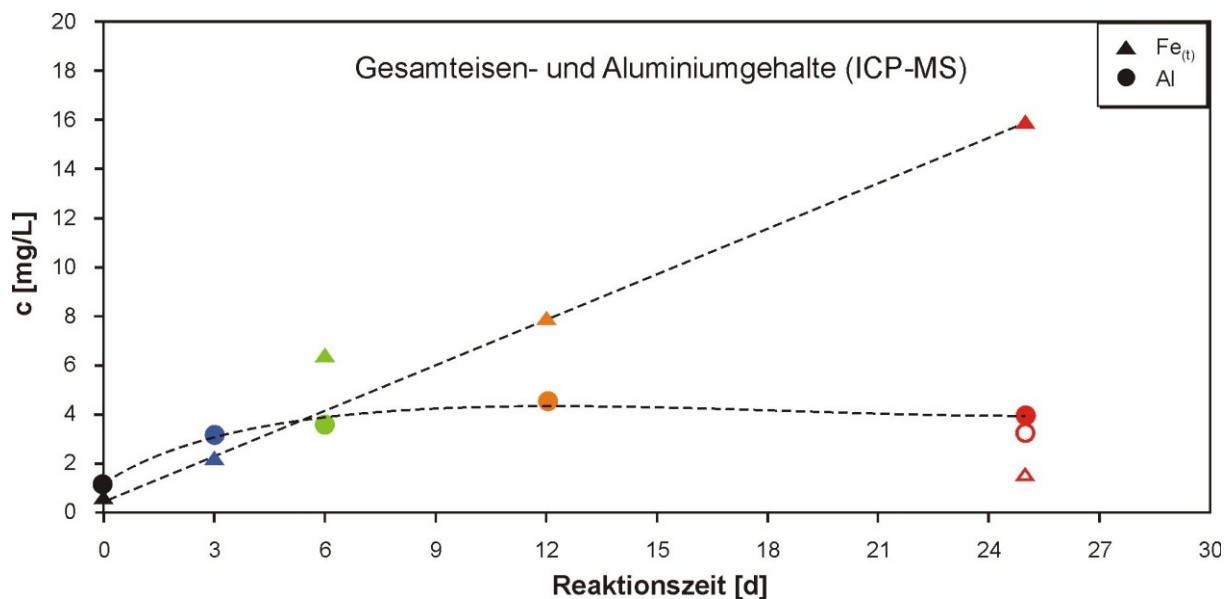
Im initial eingesetzten DI-Wasser sind 0,006 mg/L Aluminium und 0,004 mg/L Eisen gelöst, während im *n-Hexadecan* 1,1 mg/L Aluminium und 0,5 mg/L Eisen enthalten sind. In den postexperimentellen Fluiden steigt der Aluminiumgehalt nach drei Tagen auf 3,5-4,5 mg/L um den dreifachen Wert an und bleibt nahezu konstant. Der Gesamteisengehalt nimmt nahezu linear bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen auf 15,8 mg/L um das ca. 30-Fache zu (*Abb. 4.50*).

In den postexperimentellen Fluiden der Kontrollversuche nach 25 Tagen beträgt der Aluminiumgehalt 0,3 mg/L (ohne Hexadecan; Versuch 24<sub>K</sub>), 1,6 mg/L (ohne Rotsandstein; Versuch 22<sub>K</sub>) bzw. 3,6 mg/L (ohne Wasser; Versuch 26<sub>K</sub>). Der Gesamteisengehalt ist in den Kontrollfluiden ohne Hexadecan (Versuch 24<sub>K</sub>) 0,15 mg/L, ohne Rotsandstein (Versuch 22<sub>K</sub>) 0,19 mg/L und ohne Wasser (Versuch 26<sub>K</sub>) 1,5 mg/L.

## Interpretation

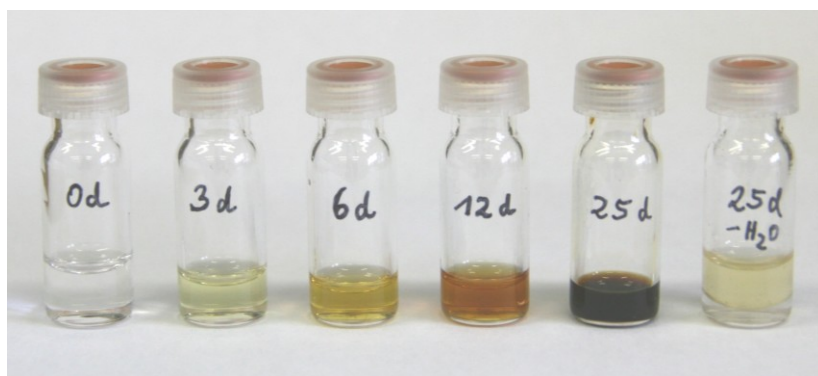
Die Wasserlöslichkeit von Aluminium- und Eisen-Ionen ist sehr gering und auf die pH-Bereiche <2,2 (Al<sup>3+</sup>) bzw. <3,8 (Fe<sup>3+</sup>) begrenzt (*Tafel 11*). Das initial eingesetzte DI-Wasser hat einen pH-Wert von 5,7 und enthält Aluminium- und Eisen-Ionen nur in Spuren. In

organischen Medien ist die Löslichkeit deutlich erhöht. Bereits im Ausgangsfluid n-Hexadecan sind 1,1 mg/L Aluminium und 0,5 mg/L Eisen gelöst.



**Abb. 4.50:** Gesamteisen- und Aluminiumgehalte im Ausgangsstoff Hexadecan ( $t_0 = 0$  d), in den postexperimentellen Fluiden nach  $t_{1,4} = 3-25$  d Reaktionszeit (Versuche 31-34) und in der Probe aus dem Kontrollversuch 26<sub>K</sub> ohne Wasser ( $t = 25$  d; ungefüllte Symbole). Die Größe der Punkte entspricht der Fehlergrenze.

In den Versuchen 31-34 steigt der Aluminiumgehalt gering, der Eisengehalt signifikant an. Aluminium stammt von den Tonmineral-Kutanen (Illit, Chlorit) und Eisen von den Hämatit-Kutanen im Rotsandstein. Die Kontrollversuche (22<sub>K</sub>, 24<sub>K</sub>, 26<sub>K</sub>) zeigen, dass Eisen nur durch das komplexe Zusammenwirken von DI-Wasser, n-Hexadecan und Hämatit-Kutanen in Lösung geht. Die Lösung von Kationen im organischen Medium erfolgt häufig durch die Bildung von Komplexen, wobei Aluminiumkomplexe meist farblos und Eisenkomplexe meist tiefrot gefärbt sind. Die postexperimentellen organischen Fluide sind unterschiedlich stark gefärbt (Abb. 4.51).

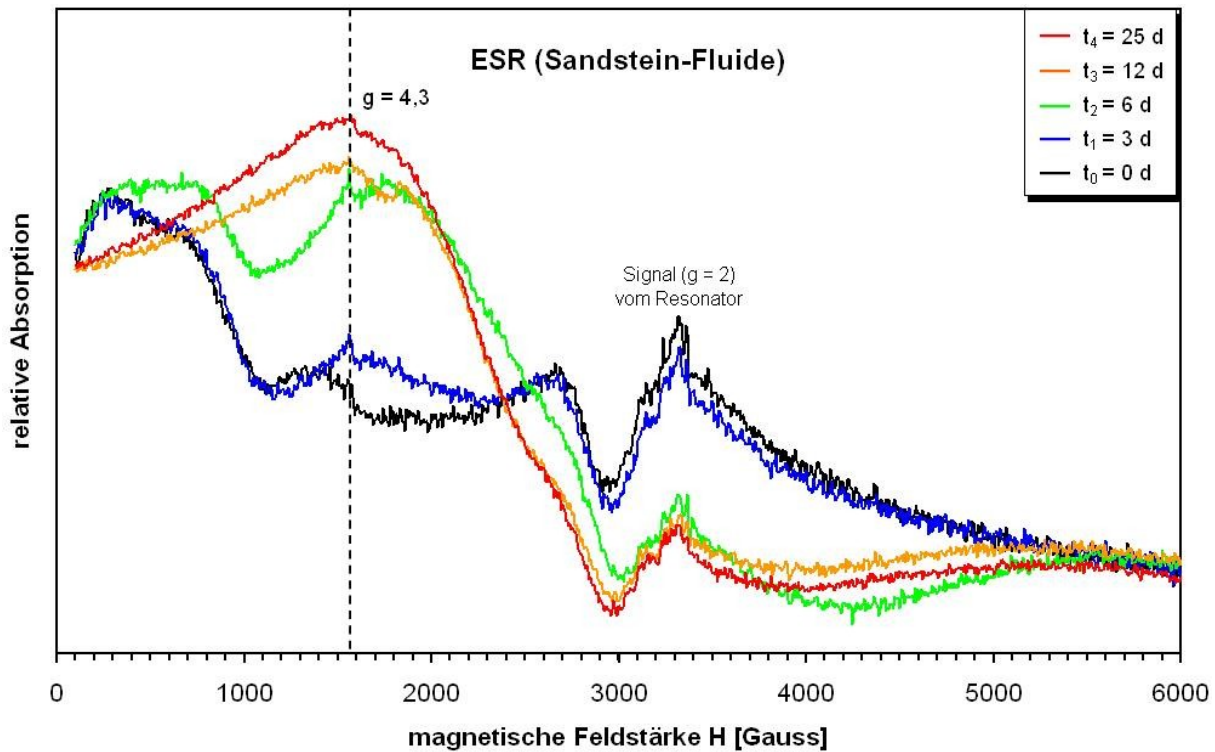


**Abb. 4.51:** Vergleich der Färbungen des Ausgangsstoffes Hexadecan (links, Reaktionszeit  $t_0 = 0$  d) und der postexperimentellen organischen Fluide aus den Versuchen 31-34 ( $t_{1,4} = 3-25$  d;  $T = 200^\circ\text{C}$ ). Im Bild rechts das organische Fluid aus dem Kontrollversuch 26<sub>K</sub> ohne Einsatz von Wasser ( $t_4 = 25$  d).

Der Ausgangsstoff Hexadecan ( $t = 0$  d) ist farblos, die postexperimentellen Organika nach drei Tagen hellgelb, nach sechs Tagen dunkelgelb, nach zwölf Tagen orange und nach 25 Tagen dunkelbraun gefärbt. Die Probe aus dem Kontrollversuch 26<sub>K</sub> ohne DI-Wasser nach 25-tägiger Reaktionszeit ist hellgelb gefärbt. Im Gegensatz zu den farblich kaum veränderten Fluiden der analogen Experimente mit Hämatit (Versuche 27-30) zeigen die Fluide aus den Versuchen mit Rotsandstein zunehmende Braunfärbungen, die mit dem steigenden Eisengehalt korrelieren. Die ESR-Spektroskopie wurde angewandt, um  $\text{Fe}^{3+}$  qualitativ nach-

zuweisen und die Art der Bindung festzustellen. Möglich wären eine kolloidale Verteilung des Katalysators Hämatit in der Flüssigkeit oder eine Bindung des  $\text{Fe}^{3+}$  an die organischen Reaktanden in Form eines oder mehrerer metallorganischer Komplexe.

In den Spektrogrammen der organischen Fluide treten drei Signale auf, bei einer magnetischen Feldstärke  $H = 1000$  G, im Bereich von 1500-3000 G und 2300-3500 G (Abb. 4.52).



**Abb. 4.52:** Spektrogramme der organischen Fluide aus den Versuchen 31-34 mit Sandstein bei 200°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ( $t_{1-4} = 3-25$  d). In der initialen Probe ( $t_0 = 0$  d) wurden keine metallorganischen Komplexe nachgewiesen, während sich in den postexperimentellen Proben ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex ( $g = 4,3$ ) befindet. Das Signal ab 2300 G ( $g = 2$ ) stammt vom Resonator.

### Interpretation

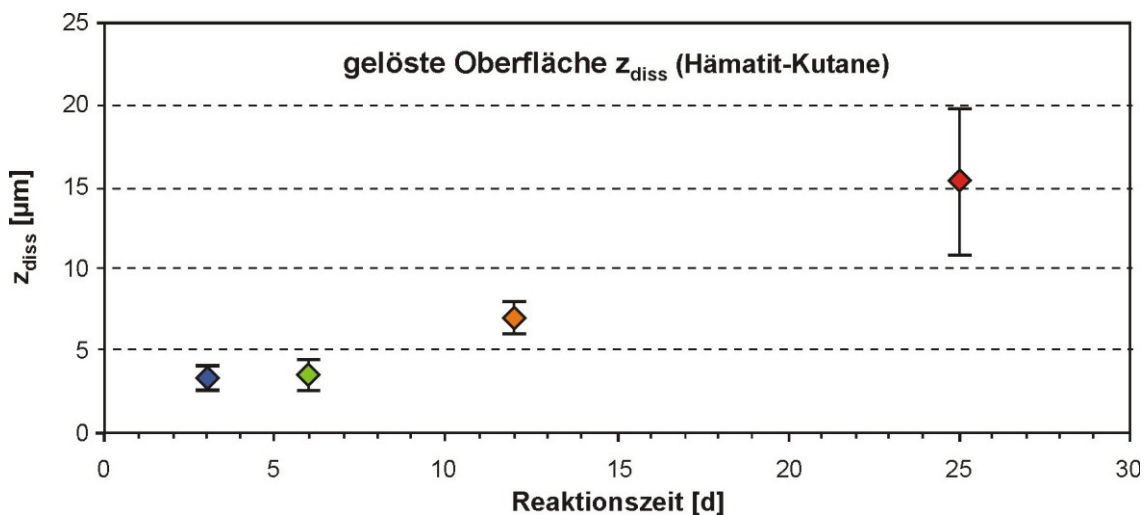
Das erste Signal bei 1000 G ist einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplex mit vermutlich axialer Symmetrie ( $g_x = g_y \neq g_z$ ) zuzuordnen, der bereits im Ausgangsstoff n-Hexadecan enthalten ist. Die Mengen sind so gering, dass sie im Grenzbereich der Nachweisbarkeit liegen und in den Fluiden mit längeren Reaktionszeiten nicht detektiert wurden. Das zweite Signal bei 1553 G ( $g = 4,3$ ) tritt in den postexperimentellen Fluiden signifikant zunehmend ab drei Tagen Reaktionszeit auf. Wie in den postexperimentellen organischen Fluiden aus den Versuchen mit Hämatiterz (Abschn. 4.2.3.3, S. 94) handelt es sich um  $\text{Fe}^{3+}$ -high-spin-Zentren ( $S = 5/2$ ), die häufig oktaedrisch koordinierte Komplexe (Koordinationszahl 6), typischerweise mit Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder anderen Alkanoaten (vgl. Gl. 22, S. 114; Tafel 12A) bilden und häufig bei zunehmender Konzentration kräftige Farben von rot bis rotbraun aufweisen (Holleman & Wiberg, 2007). Die Entstehung von oxo-/ hydroxogruppenhaltigen  $\text{Fe(III)}$ -Komplexen kann ausgeschlossen werden, aufgrund der Kontrollversuche ohne n-Hexadecan bzw. ohne Wasser, in denen keine Komplexe entstanden sind. Die Liganden müssen organisch und aus einer Zwischenstufe der n-Alkan-Oxidation (Carbonsäuren) entstanden sein. Die Form der Spektren weist auf die Geometrie des Ligandenfeldes hin. Der metallorganische Komplex mit

$\text{Fe}^{3+}$  als Zentralion besitzt Liganden mit maximaler rhombischer Verzerrung ( $g_x \neq g_y \neq g_z$ ), d.h. dass mindestens zwei unterschiedliche der drei möglichen Liganden (Alkanoate) beteiligt sind. Das dritte Signal im Bereich von 2300-3000 G ( $g = 2$ ) stammt vom Resonator.

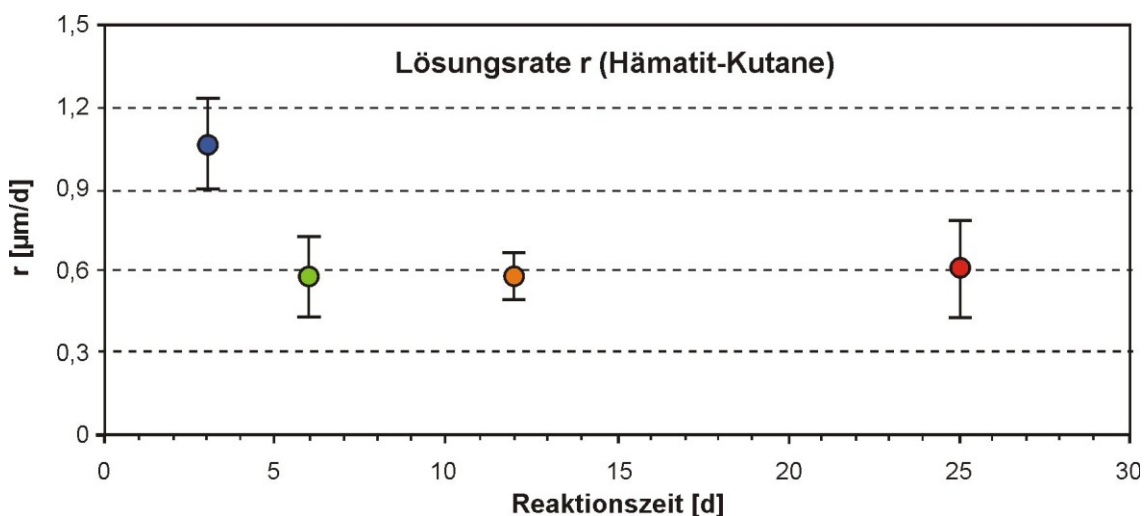
## 2) Veränderungen der Hämatit-Kutane

### Lösung der Oberflächen der Hämatit-Kutane im Rotsandstein

Die Oberflächen der Hämatit-Tonmineral-Kutane wurden während der Experimente signifikant gelöst. Der Lösungsbetrag  $z_{\text{diss}}$  wurde, wie in *Abschn. 3.3.3* beschrieben, quantifiziert. Nach drei und sechs Tagen wurden insgesamt  $4 \mu\text{m}$ , nach zwölf Tagen  $7 \mu\text{m}$  und nach 25 Tagen  $15 \mu\text{m}$  abgetragen (*Abb. 4.53*). Die Lösungsrate ist mit ca.  $1 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  zu Beginn am höchsten und ab sechs Tagen konstant bei  $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  (*Abb. 4.54*). Eine dreidimensionale Ansicht der Oberflächen der Hämatit-Kutane im prä- ( $t_0 = 0 \text{ d}$ ) und postexperimentellen ( $t_4 = 25 \text{ d}$ ) Vergleich ist in den *Tafeln 10A-D* dargestellt.



**Abb. 4.53:** Lösungsbeträge [ $\mu\text{m}$ ] mit Standardabweichungen der Mittelwerte der Hämatit-Kutane nach drei bis 25 Tagen, quantifiziert mit Topografie- und Volumenparametern.



**Abb. 4.54:** Lösungsraten [ $\mu\text{m}/\text{d}$ ] der Oberflächen der Hämatit-Kutane nach einer Reaktionszeit von drei, sechs, zwölf und 25 Tagen.

## Interpretation

Die Oberflächen der Hämatit-Tonmineral-Kutane werden während der gesamten Reaktionszeit von 25 Tagen gelöst, wobei die Lösungsraten am Anfang am höchsten sind. Ab dem 6. Reaktionstag stellt sich eine konstante Lösungsrate ein. Elementarer Kohlenstoff, wie in den Experimenten mit Hämatit (Versuche 27-30), bildet sich nicht, so dass keine Graphitschicht auf der Katalysatoroberfläche entstehen kann. Die n-Alkan-Oxidation verläuft durch die geringere Katalysatorkonzentration deutlich langsamer. Die maximalen Lösungsraten von  $1 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  zu Beginn der Reaktion sind vergleichbar mit den Experimenten mit reinem Hämatit ( $1,3 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$ , vgl. *Abb. 4.45*). Im weiteren Reaktionsverlauf werden die Hämatit-Tonmineral-Kutane weiter gelöst, die n-Alkan-Oxidation verläuft weiterhin unter Bildung von Carbonsäuren, die die Oberflächen der Hämatite und Tonminerale angreifen. In den Experimenten mit Hämatiterz ist die n-Alkan-Oxidation und Bildung der Carbonsäuren durch die hohe Katalysatorkonzentration nach drei Tagen abgeschlossen.

## 5 Diskussion

Ziel dieser Studie ist es, die Wechselwirkungen zwischen Erdölverbindungen (n-Alkanen) mit Hämatit-Kutanen an Mineraloberflächen in Erdölspeichergesteinen experimentell nachzustellen und die Auswirkungen auf Porosität, Permeabilität und Beschaffenheit der Hämatitoberflächen zu untersuchen und der Hypothese nachzugehen, dass bei der Oxidation von n-Alkanen und gleichzeitiger Reduktion der eisenoxidischen Mineralphasen langzeitstabile Carbonsäuren und Kohlendioxid entstehen. Die festen Ausgangsstoffe (Rotsandstein und Hämatit) und die verwendeten Fluide (n-Hexadecan und DI-Wasser) wurden in *Abschn. 4.1* charakterisiert. Die chemischen Reaktionen bei 200°C und 350°C sowie Veränderungen der Ausgangsstoffe während der Durchfluss-, CSPV- und Kieselglasampullenexperimente wurden in *Abschn. 4.2* beschrieben. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukten im Vergleich zu experimentellen Studien von [Shebl & Surdam \(1996\)](#), Art und Ursachen der Veränderungen der reaktiven Oberflächen, Reduktion der eingesetzten Eisenphasen (Hämatit-Kutane, Hämatiterz) und Ursache der Bleichung der Rotsandsteinproben bzgl. Phasentransformation der Eisenphasen mit Farbumschlag oder Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  in das mobilere  $\text{Fe}^{2+}$  und Export in gelöster Form.

### 5.1 Durchflussexperimente mit deionisiertem Wasser

#### Einfluss des Winkels zwischen Strömungsrichtung und Schichtung

Die maximal möglichen Winkel der Strömungsrichtung der Fluide zur Schichtung der Sandsteinproben wurden mit 0° (parallel) und 90° (senkrecht) gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuche ähneln sich im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten und pH-Werte sowie hinsichtlich der gelösten Spezies in den postexperimentellen Fluiden und den petrophysikalischen Eigenschaften (Porosität, Permeabilität) der durchströmten Sandsteinproben. Für einen signifikanten Unterschied zwischen paralleler und senkrechter Orientierung der strömenden Fluide zur Schichtung der Sandsteinproben sind die Dimensionen des Experimentes nicht ausreichend, d.h. es müsste mit einem weitaus größeren experimentellen Aufbau oder größeren Sandsteinplugs gearbeitet werden, wobei das Druckgefälle im Experiment stark erhöht werden müsste, um die für die Analytik notwendige Probenmenge zu gewinnen.

#### Lösung von Mineralphasen

Während der Durchflussexperimente wurden vor allem Carbonate und Feldspäte durch das schwach saure Ausgangsfluid (deionisiertes Wasser) gelöst. Durch die enthaltenen Carbonspezies sind die postexperimentellen Fluide mit pH-Wert um 9,0 basisch. Im Kurzzeitexperiment von zehn Stunden wurde die anfänglich stark zunehmende Lösung der Mineralphasen mit steigender Temperatur erfasst sowie das Erreichen einer konstanten Lösungsrate ab 150°C. Im weiteren Verlauf des Versuches, z.B. isotherm bei 200°C, wäre eine Abnahme der Lösungsrate, z.B. durch vollständige Lösung der Mineralphasen, die dem Fluid direkt zugänglich sind (reaktive Oberflächen) oder durch Erreichen eines chemischen Gleichgewichtes zwischen den Mineralphasen und dem durchströmenden oder ggf. stagnierenden Fluid zu erwarten.

## Bildung von organischen Säuren

Die Kontrollversuche von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) in einem Stahlzylinder ohne Durchflussmöglichkeit und kurzen Reaktionszeiten von drei Tagen mit Rotsandsteinproben vergleichbarer Zusammensetzung (Quarzarenite mit 2% Hämatit und 5-25% Carbonaten) und Geometrie in Reaktion mit Wasser liefern etwas gegensätzliche Ergebnisse mit saurem pH-Wert von 4,6 bei 200°C. Im Kontrollversuch Gestein-Wasser werden bereits ohne die Beteiligung von Kohlenwasserstoffen geringe Konzentrationen organischer Säuren und Säureanionen gebildet, deren Gehalte vergleichbar sind mit denen, die im Versuch mit Kohlenwasserstoffen entstanden sind (*Tab. 2.1, S. 15*). Die Autoren begründen das Ergebnis mit einem bei der petrographischen Analyse der Sandsteinproben nicht feststellbarem Kohlenstoffgehalt, der sich vermutlich in den Proben befand und geben einen Grenzwert von TOC > 0,07% an, ab dem sich bereits organische Säuren im Versuch Gestein-Wasser bilden können.

## 5.2 Experimente im Druckautoklaven

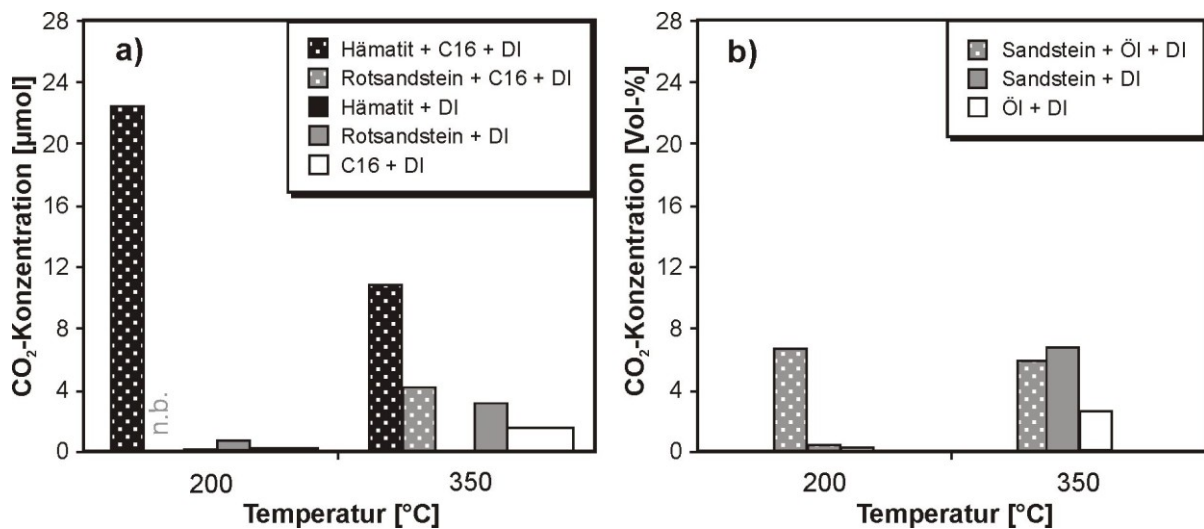
### Reaktionsmechanismen & Kohlendioxidkonzentrationen

In den CSPV-Experimenten treten zwei Reaktionsmechanismen der organischen Fluide in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur auf (*Tab. 5.1*). Bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  findet *n-Alkan-Oxidation* statt, welche einen eisenoxidischen Katalysator, wie Hämatit (Versuche 14-18) oder Hämatit-Kutane im Rotsandstein (Versuch 20), erfordert (vgl. Kontrollversuch 7<sub>K</sub>). Bei  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  findet *Pyrolyse* statt (Versuche 19, 21), die ohne Katalysatoren (vgl. Kontrollversuch 8<sub>K</sub>) verläuft. Die Kontrollversuche (9<sub>K</sub>, 10<sub>K</sub>) mit Hämatit und DI-Wasser ohne Hexadecan bewirken keine chemische Reaktion, während die Kontrollversuche (11<sub>K</sub>, 12<sub>K</sub>) mit Rotsandstein und DI-Wasser bereits im Sandstein vorhandene organische Komponenten (TOC) bei 200°C in geringem Maße lösen (Benzole) und bei 350°C verstärkt in das Fluid übergehen (Benzole und langkettige Aliphaten). Die Anwesenheit dieser Kohlenwasserstoffe bewirkt deshalb auch im Kontrollversuch ohne Hexadecan eine pyrolytische Reaktion.

**Tab. 5.1:** Übersicht zu den Reaktionsmechanismen der Experimente (7-21) in den Druckautoklaven (CSPV). K = Kontrollversuche, DI = deionisiertes Wasser, C16 = n-Hexadecan ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ), H-IC = Hämatit-Ililit-Kutane

Reaktionsmechanismen	T [°C]	t [d]	p [bar]	CO <sub>2</sub> [µmol]	Katalysator			Fluide	Versuchsnummer
					Typ	Bleichung	Oxidations-Status		
-	200	10	400	0	-	-	-	DI + C16	7 <sub>K</sub>
				0	Hämatit	n.b.	-	DI	9 <sub>K</sub>
				0,9	H-IC	keine	-	DI	11 <sub>K</sub>
Pyrolyse	350	10	400	1,6	-	-	-	DI + C16	8 <sub>K</sub>
-				0	Hämatit	n.b.	-	DI	10 <sub>K</sub>
Pyrolyse des TOC				3,2	H-IC	keine	-	DI	12 <sub>K</sub>
-	20	0	1	0	Hämatit	n.b.	unverändert	DI + C16	13
n-Alkan-Oxidation	200	3	14,4	unverändert			14		
		6	18,8	Goethit			15		
		12	24,2				16		
		25	25,4	unverändert			17		
		68	0,1	unverändert			18		
		n-Alkan-Oxidation, Eisenreduktion	96	0,1			H-IC		schwach
Pyrolyse	350	10	10,9	Hämatit	n.b.	unverändert	DI + C16	19	
Pyrolyse, Eisenreduktion			4,2	H-IC	deutlich	Magnetit (Fe <sup>2+</sup> )	DI + C16	21	

*Kohlendioxid* entsteht bei beiden Reaktionsmechanismen und mit beiden Katalysatoren. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen sind bei der n-Alkan-Oxidation (200°C) und bei hoher Katalysatorkonzentration (Hämatiterz) am höchsten. Signifikante Unterschiede gibt es in den  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen der Experimente mit Hämatit bei beiden Reaktionsmechanismen (schwarze Säulen mit Punktsignatur, *Abb. 5.1a*). Bei 200°C wird mit 23  $\mu\text{mol}$  doppelt so viel  $\text{CO}_2$  gebildet im Vergleich zum Versuch bei 350°C mit 11  $\mu\text{mol}$ . Beim Versuch mit geringer Katalysatorkonzentration (Rotsandstein) sind bei 350°C nur 4  $\mu\text{mol}$  entstanden (graue Säule mit Punktsignatur, *Abb. 5.1a*).



**Abb. 5.1:** Kohlendioxidkonzentrationen der a) CSPV-Experimente mit den Katalysatoren Hämatit und Rotsandstein, deren Kontrollen (Katalysator und Wasser, Hexadecan und Wasser) bei  $T_1 = 200^\circ\text{C}$  (n-Alkan-Oxidation) und  $T_2 = 350^\circ\text{C}$  (Pyrolyse) und zehn Tagen Reaktionszeit im Vergleich mit b) Experimenten von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) aus der Reaktion von Sandstein und Tensleep-Öl in einer Druckzelle. n.b. = nicht bestimmt

In den Experimenten von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) mit hämatitischem Sandstein, Tensleep-Öl und Wasser sind mit 7 Vol-% (200°C) und 6 Vol-% (350°C) vergleichbare Kohlendioxidmengen entstanden (*Abb. 5.1b*), trotz unterschiedlicher experimenteller Aufbauten und Dimensionen der eingesetzten Stoffe (*Tab. 5.2*).

**Tab. 5.2:** Parameter und eingesetzte Stoffmengen der Experimente von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) mit Erdöl und eigener CSPV-Experimente mit Hexadecan im Vergleich. eingesetzte Feststoffe: \*kompakt, \*\*pulverförmig

Parameter	Shebl & Surdam (1996)	CSPV-Experimente
Temperatur T [°C]	200-360°C	200°C; 350°C
Druck p [bar]	k.A.	400 bar
Reaktionszeit t [d]	3-14 d	3-25 d
Reaktionsvolumen $V_r$ [cm <sup>3</sup> ]	1000 cm <sup>3</sup>	0,3 cm <sup>3</sup>
DI-Wasser: $V_{\text{H}_2\text{O}}$ [mL]; $m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g]	200 mL (200 g)	(0,01 mL) 0,01 g
Organika: $V_{\text{org}}$ [mL]; $m_{\text{org}}$ [g]	Tensleep-Öl: 100 mL (ca. 90 g)	n-Hexadecan: (0,03 mL) 0,02 g
Feststoffe: $V_{\text{Sst}}$ [cm <sup>3</sup> ]; $m_{\text{Sst}}$ [g]	Sandstein*: 10-20 cm <sup>3</sup> (26-52 g)	Sandstein**: 0,3-0,6 g Hämatit**: 0,6-1,2 g
Hämatitanteil (Rotsandstein) [Vol-%]	1-2	1
Massenverhältnisse [g]:		
Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Rotsandstein	2 : 1 : 0,5	1 : 2 : 30-60
Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Hämatit-Kutane	2 : 1 : 0,005-0,01	1 : 2 : 0,3-0,6
Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Hämatit	-	1 : 2 : 60-120
Hämatit-Kutane : Hämatit	-	1 : 200



In den Kontrollversuchen bei 200°C und 350°C mit Hämatit und Wasser ist kein Kohlendioxid entstanden. Der TOC-Gehalt des Hämatits von 400 ppm wirkt sich nicht auf die Reaktion aus. In den Kontrollversuchen mit Rotsandstein und Wasser sind geringe Kohlendioxidmengen von 0,5 µmol (200°C) und 3 µmol (350°C) entstanden (graue Säulen, *Abb. 5.1a*). Ähnlich sind die gebildeten Kohlendioxidmengen in den Kontrollversuchen von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) mit 0,3 Vol-% (200°C) und 7 Vol-% (350°C). Die Kohlendioxidmengen in diesen Versuchen resultieren aus dem Carbonatgehalt (TIC) der Sandsteine. Der TOC-Gehalt hat keinen Einfluss auf die Reaktion. Die in den CSPV-Experimenten eingesetzte Rotsandsteinprobe (Sektion C) hat einen TIC-Gehalt von 1960 ppm und enthält 5% authigene Carbonate (mangan- und eisenreichen Calcit vom Typ II und reinen Calcit vom Typ III; vgl. *Abschn. 4.1.1.3, S. 53f.*). Den Gehalt authigener Carbonate des in ihren Experimenten eingesetzten Tensleep-Sandsteins geben [Shebl & Surdam \(1996\)](#) mit 5-25% an (*Abschn. 2.3.1, S. 15*). Die thermische Zersetzung von reinem Calcit erfolgt erst bei ca. 900°C ([Rösler, 1991](#)). In den Experimenten mit carbonatischen Sandsteinen wird die Reaktionstemperatur durch verschiedene Faktoren deutlich herabgesetzt: durch die Beteiligung von Wasser ([Greenwood, 1962](#)), die Erhöhung des Druckes ([Miller 1952; Weyl, 1959](#)) und die Bildung geringer Mengen Kohlendioxid ([Thompson, 1955](#)), die bei der Pyrolyse der organischen Ausgangsstoffe entstehen. Die entstandenen Kohlendioxidmengen bei den Kontrollversuchen ohne eisenoxidischen Katalysator mit den organischen Ausgangssubstanzen (n-Hexadecan bzw. Tensleep-Öl) sind mit 2 µmol bzw. 3 Vol-% ähnlich hoch (weiße Säulen, *Abb. 5.1a, b*) und in beiden Experimenten wesentlich geringer als in den Experimenten mit Rotsandstein- oder Hämatitkatalysator.

### Rolle der eisenoxidischen Katalysatoren

Ein eisenoxidischer Katalysator erhöht die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen der pyrolytischen Reaktion durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während er die n-Alkan-Oxidation (200°C) durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie erst ermöglicht. Die größere Kohlendioxidmenge bei den Experimenten mit Hämatit im Vergleich zu den Rotsandsteinversuchen wird durch die hohe Katalysatorkonzentration bedingt. Das Verhältnis der eisenoxidischen Katalysatoren in den Experimenten mit Rotsandstein (Hämatit-Kutane) zu den Experimenten mit Hämatiterz beträgt 1 : 200 (*Tab. 5.2*).

In den Versuchen 14-19 mit Hämatit (Eisenoxid) tritt keine *Reduktion* des Eisens auf. Durch die hohe Katalysatorkonzentration und gleichzeitigen Einsatz von Wasser wurde ein oxidativeres System im Vergleich zu den Experimenten mit Rotsandstein geschaffen. Die Fe(2p)-Bindungsenergie des hämatitischen Ausgangsmaterials erhöht sich sogar im Zeitreihenexperiment nach sechs Tagen und verschiebt sich in Richtung Goethit (*Abb. 4.34, S. 88*). Die Phasentransformation kann durch die eingesetzten Wassermengen bedingt sein. Nach langer Reaktionszeit (t = 25 d) regeneriert sich das Eisenoxid durch den Wasserverbrauch während der n-Alkan-Oxidation vollständig, die Phasenumwandlung wird revidiert.

Die Experimente mit hämatitischem Sandstein (Versuch 20 und 21) zeigen signifikante Verschiebungen zu geringeren Fe(2p)-Bindungsenergien nahe Magnetit und damit eine Reduktion des Hämatits (vgl. *Gl. 8+11*), wobei der Bleichungsgrad mit dem Oxidationsstatus des Eisens korreliert. D.h. bei langen Reaktionszeiten niedriger Reaktionstemperatur von 200°C (Versuch 20) ist die Bleichung wesentlich geringer als bei erhöhten Temperaturen von 350°C

und kurzen Reaktionszeiten (Versuch 21). Die Bleichung ist bei 350°C (Pyrolyse) deutlicher ausgeprägt als bei 200°C (n-Alkan-Oxidation). Eisenreduktion findet bei beiden Reaktionsmechanismen statt, da bei der Pyrolyse (durch Wasserstoffabstraktion) und bei der n-Alkan-Oxidation (stufenweiser Alkan-Abbau) der zur Reduktion des dreiwertigen Eisens nötige Wasserstoff entsteht.

### **Bildung von organischen Säuren**

In den Versuchen 20 und 21 mit Hämatit-Kutanen waren die Reaktionsbedingungen für die Bildung organischer Säuren optimal angepasst. Durch den geringen Katalysatoreinsatz wird die Reaktionsgeschwindigkeit verringert und dadurch der vollständige Abbau der n-Alkane sowie aller metastabilen Zwischenprodukte bis zum Kohlendioxid verzögert. Der hohe Druck von 400 bar übt auf das System einen Zwang aus, welches mit der Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes zugunsten der flüssigen Reaktionsprodukte ausweicht, d.h. weniger Kohlendioxid und mehr meta- oder instabile Zwischenprodukte in den Reaktionsprodukten auftreten. Organische Säuren sind instabile Zwischenprodukte der n-Alkan-Oxidation und in den durchgeführten Versuchen nicht langzeitstabil gewesen, dass sie gaschromatographisch nicht nachweisbar waren.

Im Versuch Gestein-Öl-Wasser von [Shebl & Surdam \(1996\)](#) sind geringe Mengen organischer Säureanionen entstanden (vgl. (Tab. 2.1, S. 15) bei sonst vergleichbaren eingesetzten Ausgangsstoffen (Rotsandstein ähnlicher Zusammensetzung, Öl, Wasser), Versuchsparametern (T = 200°C, t = 3-14 d) und gebildeter Kohlendioxidmengen (Abb. 5.1a, b). Zwei abweichende Parameter sind gegeben. Zum einen der Tonmineralgehalt der verwendeten Rotsandsteine. In dieser Arbeit wurden Hämatit-Tonmineral-Kutane mit geringem Anteil von Illit und Chlorit eingesetzt. Die Autoren beschreiben Hämatit-Kutane, aber keine Al-haltigen Tonminerale. Wenn der eingesetzte Tensleep-Sandstein keine Tonminerale enthält, könnte das die Ursache sein, warum die Säureanionen nach den Experimenten noch nachweisbar waren und nicht in Aluminiumkomplexen gebunden wurden (vgl. Rolle der Aluminiumkomplexe in Abschn. 5.3). Ein weiterer abweichender Parameter ist der Druck, über den die Autoren keine Aussage treffen. Bisher ist nicht geklärt, wie die organischen Säureanionen über längere Zeit stabilisiert werden konnten bzw. wodurch die gravierenden Unterschiede in den Reaktionsprodukten verursacht werden.

## **5.3 Experimente in Kieselglasampullen**

### **Reaktionsmechanismus & Kohlendioxid**

In den Experimenten in Kieselglasampullen bei 200°C und Reaktionszeiten von drei bis 25 Tagen mit Hämatit (Versuche 27-30) bzw. Rotsandstein (Versuche 31-34) wurde der Ausgangsstoff n-Hexadecan durch stufenweise n-Alkan-Oxidation abgebaut. In allen Versuchen ist Kohlendioxid entstanden (Tab. 5.3). Im Kontrollversuch mit Rotsandstein und DI-Wasser, ohne Einsatz von n-Hexadecan (Versuch 24<sub>K</sub>), wurde durch die beginnende thermische Zersetzung der authigenen Carbonate Kohlendioxid gebildet. In allen weiteren Kontrollversuchen wurde kein Kohlendioxid nachgewiesen.

**Tab. 5.3:** Übersicht zu den Reaktionsmechanismen der Experimente (22-34) in Kieselglasampullen. K = Kontrollversuche, DI = deionisiertes Wasser, C16 = n-Hexadecan (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), H-IC = Hämatit-IIIit-Kutane; \*CO<sub>2</sub> qualitativ

Reaktionsmechanismen	T [°C]	t [d]	p [bar]	CO <sub>2</sub> * (qual.)	Katalysator	Fluide	Versuchsnummer
-	200	25	<70	-	-	DI + C16	22 <sub>K</sub>
-				-	DI	23 <sub>K</sub>	
-				-	C16	25 <sub>K</sub>	
thermische Zersetzung der Carbonate				ja	H-IC	DI	24 <sub>K</sub>
Fe-Lösung der H-IC im org. Fluid		-		H-IC	C16	26 <sub>K</sub>	
n-Alkan-Oxidation (stark beschleunigt)		3		ja	Hämatit	DI + C16	27
		6					28
		12					29
		25					30
n-Alkan-Oxidation		3		ja	H-IC	DI + C16	31
		6					32
		12					33
		25					34

### Rolle der eisenoxidischen Katalysatoren

Das Verhältnis der eisenoxidischen Katalysatoren in den Experimenten mit Rotsandstein zu den Experimenten mit Hämatiterz beträgt 1 : 200 (Tab. 5.4). Die Versuchsreihen mit Hämatit (Versuche 27-30) und Rotsandstein (Versuche 31-34) unterscheiden sich durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Stadien der n-Alkan-Oxidation (vgl. Abschn. 5.4).

**Tab. 5.4:** Parameter und eingesetzte Stoffmengen der Experimente von Shebl & Surdam (1996) und eigener Experimente in Kieselglasampullen im Vergleich.

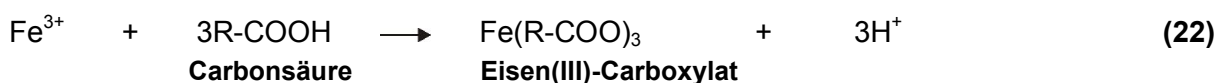
Parameter	Shebl & Surdam (1996)	Experimente in Kieselglasampullen
Temperatur T [°C]	200-360°C	200°C
Druck p [bar]	k.A.	<70 bar
Reaktionszeit t [d]	3-14 d	3-25 d
Reaktionsvolumen V <sub>r</sub> [cm <sup>3</sup> ]	1000 cm <sup>3</sup>	39-46 cm <sup>3</sup>
DI-Wasser: V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [mL]; m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [g]	200 mL (200 g)	1 mL (1 g)
Organika: V <sub>org</sub> [mL]; m <sub>org</sub> [g]	Tensleep-Öl: 100 mL (ca. 90 g)	n-Hexadecan: 0,5 mL (0,4 g)
Feststoffe: V <sub>Sst</sub> [cm <sup>3</sup> ]; m <sub>Sst</sub> [g]	Sandstein: 10-20 cm <sup>3</sup> (26-52 g) -	Sandstein: 0,25-0,5 cm <sup>3</sup> (0,6-1,3 g) Hämatit: 0,25-0,5 cm <sup>3</sup> (1,3-2,6 g)
Hämatitanteil im Rotsandstein [Vol-%]	1-2 Vol-%	1 Vol-%
Massenverhältnisse [g]: Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Rotsandstein Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Hämatit-Kutane Wasser : Öl; C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> : Hämatit Hämatit-Kutane : Hämatit	2 : 1 : 0,5 2 : 1 : 0,005-0,01 - -	2 : 1 : 1,2-2,6 2 : 1 : 0,01-0,03 2 : 1 : 2,6-5,2 1 : 200

In den Versuchen mit Hämatit als Katalysator ist der stufenweise Abbau der n-Alkane und aller metastabilen Zwischenprodukte bis zum stabilsten Produkt Kohlendioxid bereits nach drei Tagen Reaktionszeit vollständig verlaufen. In den Versuchen mit Rotsandstein (Hämatit-Kutane) war die Reaktion bis zur maximal gewählten Reaktionszeit von 25 Tagen noch nicht vollständig abgelaufen. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit mit nahezu vollständiger Um-

wandlung der organischen Phasen zu Kohlendioxid bei den Experimenten mit Hämatit im Vergleich zu den Rotsandsteinversuchen, wird durch die hohe Katalysatorkonzentration bedingt.

### **Bildung von Fe- und Al-Komplexen und die Rolle der Carbonsäuren**

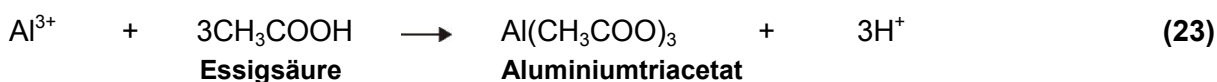
Die Eisen- und Aluminiumgehalte der postexperimentellen Fluide aus den Experimenten mit Rotsandstein (Versuche 31-34) steigen mit zunehmender Reaktionszeit und sind nach 25 Tagen Reaktionszeit etwa um den 30- bzw. dreifachen Wert erhöht (Abb. 4.50, S. 104). Die Fluide sind deutlich von hellgelb ( $t_1 = 3$  d) bis dunkelbraun ( $t_4 = 25$  d) gefärbt (Abb. 4.51).  $Fe^{3+}$  hat sich mit den Carbonsäuren zu einem metallorganischen Komplex nach folgender Gleichung verbunden.



Die räumliche Anordnung der drei organischen Liganden um das  $Fe^{3+}$ -Zentrum kann mittels ESR-Spektroskopie beschrieben werden. Durch die maximale rhombische Verzerrung kann auf unterschiedlich lange Carboxylat-Liganden (bis ca. C6) geschlossen werden (Struktur in *Tafel 12A*). Da mit der ESR-Spektroskopie nur trivalente Eisen-Ionen nachweisbar sind, wären auch metallorganische Komplexe mit divalenten Eisen-Ionen mit zwei Carboxylat-Liganden [Eisen(II)-Carboxylat] denkbar.

In den postexperimentellen Fluiden Versuche mit Hämatit (Versuche 27-30) sind Eisenkomplexe mit gleicher räumlicher Anordnung wie in den Versuchen mit Rotsandstein enthalten, allerdings nur in den ersten drei Reaktionstagen, solange Carbonsäuren entstanden sind. Die n-Alkan-Oxidation verlief durch die hohe Katalysatorkonzentration stark beschleunigt.

Die Ursache, dass in den postexperimentellen Fluiden alle metastabilen Zwischenprodukte bis auf freie Carbonsäuren nachgewiesen wurden, ist durch die Komplexbildung mit Eisen-Ionen der Hämatit-Kutane begründet. Der gleiche Mechanismus wird in der Literatur mit Aluminium-Ionen beschrieben. [Surdam et al. \(1984\)](#) beschreiben aufgrund ihrer Ergebnisse aus Experimenten mit Feldspat und organischen Säuren, dass sich der Aluminiumgehalt in Lösung nur erhöht, wenn Carbonsäuren anwesend sind. Der Aluminiumgehalt in Porenfluiden wird generell durch Reaktionen mit Tonmineralen bestimmt, was bereits im experimentellen Maßstab [Giles & de Boer \(1990\)](#) gelang, obwohl bisher angenommen wurde, dass Aluminium im Untergrund immobil ist. Die erhöhten Aluminiumgehalte in den Experimenten in Kieselglasampullen stammen von den Tonmineralen (Illit, Chlorit) des Rotsandsteines und wurden durch Carbonsäuren gelöst. [Giles \(1997\)](#) beschreibt allerdings auch die Kurzlebigkeit der Carbonsäuren. Essigsäure bildet, z.B. mit Aluminium den metallorganischen Komplex Aluminiumtriacetat (*Gl. 23, Tafel 12B*).



In Folge dieser Reaktion werden die Bindungsstellen der freien Carbonsäuren bzw. organischen Säureanionen ( $R-COO^-$ ) durch Al-Ionen besetzt und die Carbonsäuren de-

aktiviert (Harrison & Thyne, 1994). Damit sind sie nicht langzeitstabil und in den post-experimentellen Fluiden nicht bzw. nur als Komplex nachweisbar. Im Reservoirsandstein bewirkt die Deaktivierung der Carbonsäuren, dass die Mineraloberflächen, von z.B. Feldspäten und Carbonaten nicht mehr angegriffen werden bzw. signifikante Mengen gelöst werden. Damit entstehen keine sekundären Porositäten im Sandstein, so dass kein Reaktionspotenzial für Reservoirsandsteine besteht (Giles & Marshall, 1986; Giles et al., 1994 und Berger et al., 1997).

Konkurrierende Kationen zum Al-Ion sind Ca- und Mg-Ionen, wobei der stärkste mit Carbonsäuren gebildete Komplex der Aluminium-Komplex ist (Giles, 1997). Konkurrierende Säureanionen zur Essigsäure (Ethansäure) sind Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure (Ethandisäure) und Tricarbonsäuren, wie Zitronensäure (2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure). Der Einfluss dieser Säuren ist nach Giles et al. (1994) als gering einzuschätzen.

### **Bleichung**

Das hämatitische Eisen ist in der Versuchsreihe mit Rotsandstein durch Komplexbildung in Lösung gegangen, so dass es zuvor in ionarer Form im Reservoirsandstein mobilisiert und exportiert werden kann. Sind die exportierten Eisenmengen signifikant, verringert sich der Hämatitanteil (rot) im Sandstein, ohne dass es durch Reduktion zur Bildung von Magnetit (grau) kommt, was dann auch zu einer deutlichen Entfärbung bzw. Bleichung des Rotsandsteines führen kann.

### **Die Oberflächen der Eisenoxide und die Rolle der Kohlenstoffschicht**

Die Oberflächen der eisenoxidischen Katalysatoren wurden in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit von Carbonsäuren gelöst. Die Oberflächen des Hämatiterzes (Versuche 27-30) und der Hämatit-Kutane (Versuche 31-34) werden in den ersten drei Tagen mit etwa 1,1-1,3  $\mu\text{m}/\text{d}$  um ca. 4  $\mu\text{m}$  abgetragen. Danach wird die Oberfläche des Hämatiterzes nicht weiter gelöst, weil die Reaktionsgeschwindigkeit der n-Alkan-Oxidation durch die hohe Katalysatorkonzentration so stark beschleunigt wurde, dass der Stoffumsatz und damit auch die Bildung von Carbonsäuren nach drei Tagen beendet sind. Parallel zur stufenweisen n-Alkan-Oxidation verläuft durch die hohe Eisenoxidkonzentration auch die partielle bzw. unvollständige Oxidation der kurzkettigen n-Alkane (s. *Abschn. 5.5*), die ihre geringen Sauerstoffmengen vom Hämatit und ev. vom Wasser bezieht. Dabei entsteht elementarer Kohlenstoff, der sich auf der Hämatitoberfläche mit max. zwei Atomschichten Mächtigkeit abscheidet. Die reaktive Hämatitoberfläche, die bei weiterer Zufuhr von Kohlenwasserstoffen erneut eine stufenweise n-Alkan-Oxidation katalysieren könnte, wird dadurch passiviert. Bei den Hämatit-Kutanen stellt sich nach sechs Tagen Reaktionszeit eine konstante Lösungsrate von  $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$  ein, die zum Abtrag von insgesamt 7  $\mu\text{m}$  nach zwölf Tagen und 15  $\mu\text{m}$  nach 25 Tagen führt. Bedingt durch die geringere Konzentration des eisenoxidischen Katalysators verläuft die n-Alkan-Oxidation mit geringer Geschwindigkeit, aber kontinuierlich unter Bildung von Carbonsäuren bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen. Weiterhin bedingt durch die geringe Eisenoxidkonzentration steht nicht genügend Sauerstoff für eine partielle Oxidation der kurzkettigen n-Alkane zur Verfügung, so dass sich keine Kohlenstoffschicht auf den Hämatit-Kutanen ausbildet.

## Carbonsäuren und Kohlensäure

In den Versuchen mit Rotsandstein (Versuche 31-34) sind Carbonsäuren entstanden. Bis zu einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen sind sie sehr reaktiv und bilden Komplexe mit verfügbaren Kationen, vorzugsweise mit  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  von Eisenoxiden und Tonmineralen, die in dieser Studie nachgewiesen wurden. Dennoch haben sie die Oberflächen in kurzer Zeit lösen können. Neben Carbonsäuren ist auch Kohlendioxid entstanden, das zu einem geringen Teil zu Kohlensäure reagieren kann. Häufig wird diskutiert, welche organischen Säuren das größere Lösungspotenzial in einem Sandsteinreservoir haben. Kohlensäure ist mit einem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 6,52 eine mittelstarke, aber schwächere Säure als die Carbonsäuren, deren  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte im Bereich von 4,8 liegen, wie z.B. die Essigsäure mit einem  $\text{pK}_\text{S}$ -Wert von 4,75 (*Tab. A3-2, Anhang*). Carbonsäuren lösen beispielsweise carbonatische Zemente ( $\text{pK}_\text{S} = 10,40$ ) besser als Kohlensäure. Geochemische Modellierungen mit PhreeqC zur Lösung z.B. von Hämatit durch Kohlensäure bestätigen eine geringe Hämatitlösung (*Waldmann, 2011*). Kohlensäure wurde in den Versuchen mit Rotsandstein nicht nachgewiesen. In diesen Versuchen waren Carbonsäuren die reaktiven Spezies, die zur Lösung der Hämatitoberflächen geführt haben.

### 5.4 Stadien der stufenweisen n-Alkan-Oxidation

In den Experimenten im Druckautoklaven (CSPV) und in Kieselglasampullen wurden verschiedene Stadien der n-Alkan-Oxidation durch Unterschiede in den Reaktionsbedingungen erreicht, vor allem durch die Wahl des Druckes und der Menge des eingesetzten eisenoxidischen Katalysators. Es kann nach Anfangsstadium, medialem Stadium und Endstadium unterschieden werden (*Tab. 5.5*). Das Anfangsstadium ist durch den Abbau der lang- und mittelkettigen n-Alkane gekennzeichnet, der zur Bildung signifikanter Mengen kurzkettiger n-Alkane führt. Im medialen Stadium beginnt der Abbau der mittel- und kurzkettigen n-Alkane und im Endstadium sind die n-Alkane aller Kettenlängen vollständig zu Kohlendioxid oxidiert.

**Tab. 5.5:** Stadien der n-Alkan-Oxidation der CSPV-Experimente und Experimente in Kieselglasampullen im Vergleich hinsichtlich der verwendeten Drücke und Katalysatorkonzentrationen. Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit: (+) beschleunigend, (-) verzögernd

	CSPV	Kieselglasampullen
T [°C]	200	
t [d]	3-25	
p [bar]	400	<70
Hämatit	<b>mediales Stadium</b> (V. 14-17); [auch bei t = 68 d (V. 18)] + hohe Katalysatorkonzentration - hoher Druck	<b>Endstadium</b> (V. 27-30) + hohe Katalysatorkonzentration + niedriger Druck
Rotsandstein	<b>Anfangsstadium</b> [mediales Stadium bei t = 96 d (V. 20)] - geringe Katalysatorkonzentration - hoher Druck	<b>mediales Stadium</b> (V. 31-34) - geringe Katalysatorkonzentration + niedriger Druck

Im *Anfangsstadium* befindet sich die n-Alkan-Oxidation, wenn geringe Katalysatormengen, wie bei den Experimenten mit Rotsandsteinen mit geringem Hämatitanteil, und hohe Drücke, wie bei den CSPV-Experimenten, eingesetzt werden. Durch den hohen Druck wird ein Zwang auf das System ausgeübt, dem das System versucht auszuweichen, in dem das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Reaktion verschoben wird, deren Reaktionsprodukte keine Volumenzunahme aufweisen, d.h. zugunsten der flüssigen Reaktionsprodukte. Die Bildung von gasförmigen Reaktionsprodukten, wie kurzkettigen n-Alkanen oder Kohlendioxid, wird unterdrückt.

Das *Endstadium* der n-Alkan-Oxidation wird erreicht durch die hohe Katalysatorkonzentration, wie bei den Versuchen mit reinem Hämatit, und gleichzeitig niedrigem Druck, wie bei den Experimenten in Kieselglasampullen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird signifikant erhöht, die entstandenen Zwischenprodukte vollständig zu Kohlendioxid oxidiert. Durch den geringen Druck wird kein Zwang auf das System ausgeübt, das chemische Gleichgewicht liegt auf Seiten der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Die n-Alkan-Oxidation stellt sich im *medialen Stadium* ein, wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass entweder ein hoher Druck mit gleichzeitig hoher Katalysatorkonzentration oder niedriger Druck mit geringem Katalysatoreinsatz gewählt wird.

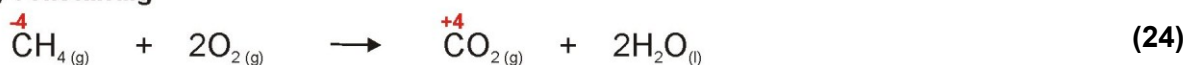
## 5.5 Graphit-Bildungsmechanismus

Bei der stark beschleunigten n-Alkan-Oxidation von Hexadecan mit Hämatit ist in den Experimenten in Kieselglasampullen elementarer Kohlenstoff entstanden. Stabilstes Endprodukt der n-Alkan-Oxidation ist Kohlendioxid. Die Reaktionsmechanismen, die zur Bildung von Graphit führen, werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

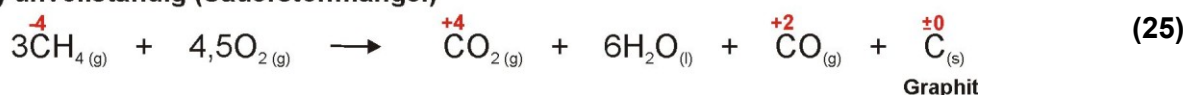
Bei der stufenweisen n-Alkan-Oxidation entstehen neben Kohlendioxid auch Methan (CH<sub>4</sub>) und kurzkettigere n-Alkane (R-H). Bei der Verbrennung von n-Alkanen entstehen immer Kohlendioxid und Wasser. In Abhängigkeit vom zur Verfügung stehenden Sauerstoffgehalt kann die Reaktion vollständig (Gl. 24) oder unvollständig (Gl. 25) verlaufen. Die Reaktionsbedingungen der Ampullenexperimente wurden analog den reduzierenden Bedingungen im Reservoir so gewählt, dass möglichst wenig Sauerstoff zur Verfügung steht (Arbeit unter Vakuum) und der Sauerstoff nur vom mineralischen Oxidanten Hämatit oder evtl. vom Wasser stammt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Oxidation unvollständig und neben Kohlendioxid und Wasser, den Produkten der n-Alkan-Oxidation, entstehen auch Kohlenmonoxid und elementarer Kohlenstoff bzw. Graphit (Gl. 25).

### Verbrennung von n-Alkanen (Beispiel Methan)

(a) vollständig



(b) unvollständig (Sauerstoffmangel)



Im Gasraum aller Kieselglasampullen mit Hämatitproben (Versuche 27-30) wurden neben Kohlendioxid auch geringe Mengen Kohlenmonoxid nachgewiesen (GC-MS), der Nachweis, dass die Oxidation unvollständig verlaufen ist.

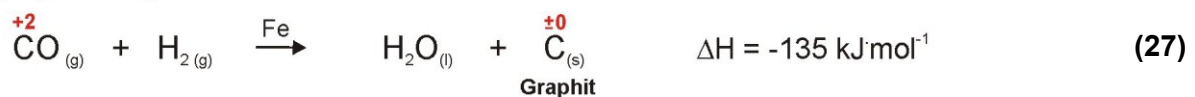
Auf der Oberfläche der Hämatitprobe mit der längsten Reaktionszeit ( $t = 25$  d) hat sich Kohlenstoff abgeschieden. Diese Beobachtung ist Gegenstand der aktuellen Katalyseforschung. Bisher werden zwei Prozesse des thermokatalytischen Mechanismus diskutiert, die zur Kohlenstoffbildung aus Kohlenmonoxid führen: die CO-Disproportionierung (Boudouard-Reaktion; Gl. 26) und die CO-Hydrierung (Gl. 27) (Nikolaev et al., 1999; Bladh et al., 2000; Moiala et al., 2003 und Nasibulin et al., 2006).

### Gasphasen-Synthese von Kohlenstoff an katalytischen Eisenpartikeln

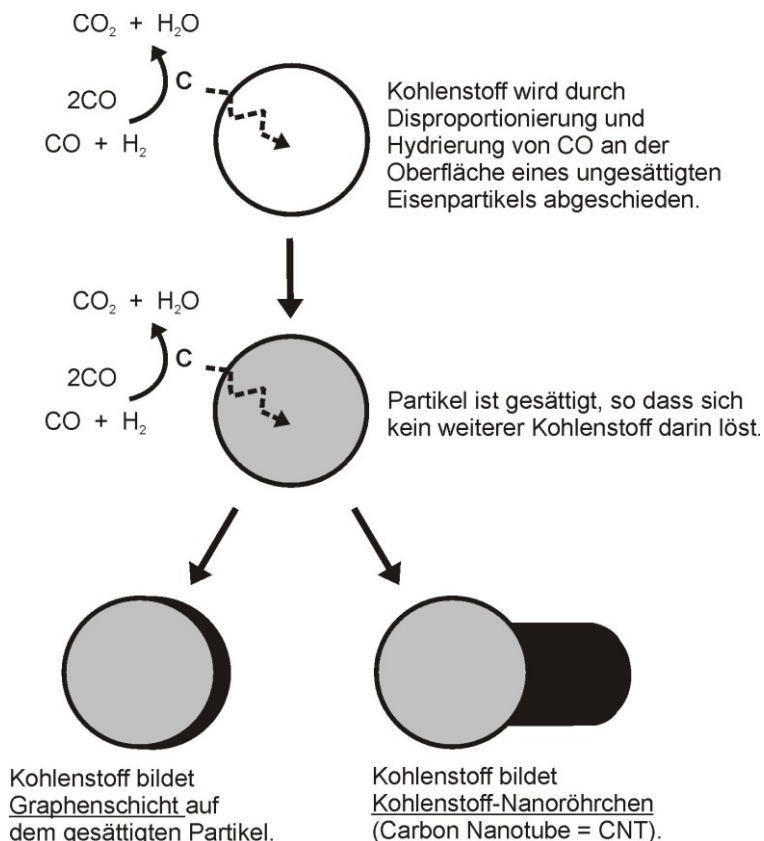
#### (a) Disproportionierung (Boudouard-Reaktion)



#### (b) Hydrierung



Celnik et al. (2008) führte Experimente im Temperaturbereich von 170-930°C durch und entwickelte ein einfaches Modell, bei dem Kohlenmonoxid zu Kohlenstoff an der Oberfläche von katalytischen Nano-Eisenpartikeln zerfällt (Abb. 5.2).



**Abb. 5.2:** Einfaches Modell für die Gasphasensynthese von Kohlenstoff an katalytischen Eisenoxidpartikeln in Gegenwart von Kohlenmonoxid, verändert nach Celnik et al. (2008). Der abgeschiedene Kohlenstoff bildet Graphenschichten oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes = CNT).



Der elementare Kohlenstoff lagert sich an die Oberfläche der Eisenpartikel und diffundiert so lange in diese hinein bis sie gesättigt sind. Dann beginnt der Kohlenstoff Graphenschichten zu akkumulieren, von denen ausgehend Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes) wachsen können.

Die gleiche Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu elementarem Kohlenstoff an katalytischen Eisenpartikeln wurde auch während der Zersetzung von verschiedenen gasförmigen Ausgangsstoffen beobachtet, die allerdings bei Temperaturen über 200°C ablaufen, z.B. Methan (Narkiewicz et al., 2004;  $T > 300^\circ\text{C}$ ), Kohlendioxid (Morjan et al., 2008;  $T = 600\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) und Ethen (Hofmann et al., 2005;  $T > 500^\circ\text{C}$ ).

## 5.6 Neuerungen und Ausblick

Neuerungen dieser Arbeit sind die drei eingesetzten experimentellen Aufbauten mit Anpassung der Parameter für die Simulation eines Sandsteinreservoirs. Bestehende Aufbauten, die normalerweise für andere Fragestellungen eingesetzt werden, wurden modifiziert. Die *triaxiale Durchflusszelle* wird üblicherweise für Kurzzeitmessungen, z.B. der Einphasen-Permeabilität, Gasdurchbruch- und Diffusionsversuchen (Schlömer & Krooss, 1997; Hildenbrand et al., 2004) mit maximalen Temperaturen bis 350°C und Drücken bis 500 bar eingesetzt. Der *extern beheizbare Druckautoklav (CSPV)* wird in den Geowissenschaften z.B. zur Untersuchung von Silicat-Wasser-Gleichgewichtsbeziehungen von metamorphen Gesteinen oder zur Abschätzung der Druckabhängigkeit der Viskosität silicatischer Schmelzen in der Erdkruste (Holtz, 2001; del Gaudio & Behrens, 2009) sowie zur Bestimmung der Kinetik von Reaktionen zur thermochemischen Sulfatreduktion (Ostertag-Henning & Scheeder, 2009), angewandt mit extremen Temperaturen bis 850°C und Drücken bis 5000 bar. Die *Kieselglasampullen* werden in der Glaschemie eingesetzt, z.B. für die Herstellung von Phosphatgläsern unter Vakuum (Stachel et al., 2002; Stachel & Barz, 2007). Die Kieselglasampullen werden üblicherweise sehr hoch bis 1000°C getempert und halten Drücken bis 70 bar stand. In allen Fällen, bis auf die erhöhten Druckbedingungen in den Kieselglasampullen, war die Anpassung an die gewünschten Parameter erfolgreich.

Die *Reaktionsbedingungen* waren optimal an die gewünschten Reaktionsprodukte angepasst und so gewählt, dass sie den Reservoirbedingungen der Rotliegendesandsteine in ca. 4-5 km Tiefe entsprechen. Die Wahl der Temperatur ( $T_1 = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 350^\circ\text{C}$ ) war entscheidend für den vorherrschenden Reaktionsmechanismus (n-Alkan-Oxidation oder Pyrolyse). Die Wahl des Druckes ( $p_1 < 70$  bar,  $p_2 = 400$  bar) hatte Auswirkung auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes der n-Alkan-Oxidation (vgl. Abschn. 5.4). Die Art und Menge des eisenoxidischen Katalysators (Hämatit oder Hämatit-Kutane) hatte einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Eine weitere Innovation sind die in den Druckautoklaven (CSPV) und Kieselglasampullen durchgeführten *Zeitreihenversuche*. Chemische Reaktionen verlaufen selten linear, sondern meist exponentiell, so dass die Reaktionszeiten jeweils von drei auf sechs, zwölf und 25 Tage verdoppelt wurden. Damit konnten mehrere Proben mit signifikanter Änderung, d.h. größere Mengen neuer Reaktionsprodukte gewonnen werden sowie ein weiter Reaktionsbereich mit noch technisch realisierbaren Langzeitexperimenten abgedeckt werden.

Neu in dieser Arbeit ist auch die Entstehung der nur wenige Atomlagen dicken *Graphit-schicht* auf den Oberflächen der natürlichen Hämatite. Nach der Entdeckung des Graphens durch die beiden russischen Physiker Konstantin Novoselov und Andre Geim im Jahr 2004 (Novoselov et al., 2004; Novoselov et al., 2005; Geim & Novoselov, 2007) wurden diese ultradünnen Kohlenstoffschichten oder -nanoröhrchen in den chemischen Wissenschaften mit synthetischen Nano-Eisenpartikeln von Celnik et al. (2008) und von Nigrovski et al. (2008) unter mikrowellenassistierten Bedingungen mit Hämatit katalysiert und erstmals beschrieben. Diese Kohlenstoffschichten könnten sich auch in Rotsandsteinreservoirien bilden und ursprünglich aktive Mineraloberflächen passivieren und weitere Reaktionen mit Formationswässern unterbinden.

Eine weitere Neuerung ist die Bindung der entstandenen kurzkettigen Carbonsäuren mit Eisen-Ionen der Hämatit-Kutane im Rotsandstein. Bisher wurde die Komplexierung vor allem für Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Ionen aus Tonmineralen diskutiert. Die Carbonsäuren sind nicht langzeitstabil, dennoch lösen sie in kurzer Zeit signifikante Mengen porenraumexponierter Mineraloberflächen, unter anderem auch die Oberflächen der eisenoxidischen Katalysatoren, was bei den niedrigen pH-Werten zum Export von Eisen(III)-Ionen und Bleichung des roten Sandsteines führt, ohne dass eine Reduktion des tri- zum bivalenten Eisen stattgefunden haben muss.

Zukünftige, erfolgversprechende, experimentelle Ansätze zu weiteren Versuchen mit z.B. salinaren Fluiden, welche die Zusammensetzung der Formationswässer in Reservoirgesteinen noch besser simulieren, sind Versuche in flexiblen Goldsäcken, wie sie bereits an der BGR Hannover für andere Anwendungen durchgeführt werden (Ostertag et al., 2008). Die inerten Reaktionsgefäße aus Gold haben den Vorteil, dass sie die Reservoirbedingungen optimal simulieren und während des Versuches Proben entnommen oder Ausgangsstoffe hinzugefügt werden können, dass der Versuch kontinuierlich verlaufen kann und nicht bei jeder Beprobung unterbrochen werden muss sowie aufwändige Aufheiz- und Abkühlphasen sowie Druckstabilisierung vermieden werden.

## 6 Zusammenfassung

Rotsandsteine sind wichtige Speichergesteine für Erdöl und -gas. Im Norddeutschen Becken (NDB) wurden Sandsteine der Permtrias in Tiefen von etwa 3500-5200 m versenkt. Die diagenetische Entwicklung dieser Gesteine ist die Folge von Fluid-Gesteins-Wechselwirkungen, die nach der Ablagerung der Sedimente und während der Versenkung ablaufen. Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkungen zwischen Erdölverbindungen (n-Alkanen) und Hämatit-Kutanen an Mineraloberflächen in Erdölspeichergesteinen experimentell nachzustellen, die Art der Reaktionsmechanismen herauszuarbeiten und die Auswirkungen auf Mineralogie, Porosität und Permeabilität sowie die Oberflächenrauheiten der katalytisch wirksamen Eisenoxide im prä- und postexperimentellen Vergleich zu untersuchen. Um dieser Aufgabenstellung gerecht werden, wurden drei verschiedene experimentelle Aufbauten (*Abschn. 3.2*) eingesetzt. Die Hauptkenntnisse aus den Experimenten sind:

### Durchflusseexperimente

Die Durchflusseexperimente mit DI-Wasser und Rotsandstein bei hohem Druck von 400 bar und Temperaturen bis 200°C verdeutlichen, dass *Mineralphasen* bereits durch deionisiertes Wasser, das sich nicht im chemischen Gleichgewicht mit den umgebenden Phasen befindet und ohne Beteiligung von organischen Säuren aus dem Sandstein gelöst werden. Überwiegend wurden Calcium-Ionen und Carbonatspezies ( $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$ ) von authigenen Calciten, Aluminium-, Kalium- und Silicium-Ionen von den detritischen Feldspäten und in geringen Konzentrationen Barium- und Sulfat-Ionen von authigenen Baryten gelöst. Eisen wurde in den postexperimentellen Fluiden nicht nachgewiesen, dass eisenhaltige Calcite oder Hämatit-Kutane nicht gelöst wurden. Die beiden Durchflusseexperimente wurden mit unterschiedlicher Orientierung parallel (Versuch 2) und senkrecht (Versuch 3) der Schichtung des Sandsteins relativ zur Strömungsrichtung in gleicher Weise durchgeführt. In beiden Fällen waren Art und Konzentration der gelösten Spezies nahezu identisch, so dass größere experimentelle Maßstäbe notwendig sind, um signifikante Unterschiede zu detektieren.

Die initiale *Permeabilität* der Rotsandsteinprobe ist sehr gering. Die vertikale Permeabilität  $K_v = 19$  nD ist etwas geringer als die horizontale Permeabilität  $K_h = 29$  nD, was durch die eingeschalteten Feinsandlamellen im mittelkörnigen Sandstein bedingt ist. Reservoirs mit Permeabilitäten  $K < 1$  mD werden als „poor“ bzw. „tight“ charakterisiert. Nach den Durchflusseexperimenten in beiden Orientierungen haben sich neue Wegsamkeiten für durchströmende Fluide gebildet. Die horizontale Permeabilität ist um 9% und die vertikale Permeabilität um 16% gestiegen. Die geringe initiale *Porosität* von 5% hat sich durch den hohen triaxialen Druck hingegen nicht erhöht bzw. liegt im Fehlerbereich des Messverfahrens (Pointcounting).

### Experimente in Druckautoklaven (CSPV)

Durch Experimente in extern beheizbaren Druckautoklaven bei hohem Druck von 400 bar mit den katalytisch wirksamen, pulverförmigen Feststoffen (hämatitischer Sandstein und Hämatiterz) und der organischen Modellsubstanz n-Hexadecan ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) wird die *Temperaturabhängigkeit* der Reaktionsmechanismen bei zwei gewählten Temperaturen anschaulich. Die stufenweise n-Alkan-Oxidation verläuft bei 200°C und erfordert einen eisenoxidischen

Katalysator. Nachgewiesen wurden alle stabilen Reaktionsprodukte, d.h. alle n-Alkan-Stufen mit bis zum CO<sub>2</sub>. Bei höherer Temperatur von 350°C findet Pyrolyse statt, die auch ohne Katalysator verläuft. Stabile Endprodukte sind n-Alkane mit anderem Verteilungsmuster als bei der n-Alkan-Oxidation, n-Alkene und iso-Alkane, die nur bei pyrolytischer Zersetzung entstehen. Bei beiden Reaktionsmechanismen und mit beiden Katalysatoren entsteht Kohlendioxid, wobei die Mengen bei der n-Alkan-Oxidation höher sind als bei der Pyrolyse.

Die eingesetzten *Katalysatormengen* wirken sich deutlich auf beide Reaktionsmechanismen aus. Bei der n-Alkan-Oxidation setzt der eisenoxidische Katalysator die Aktivierungsenergie herab und ermöglicht somit erst die Reaktion, während er bei der Pyrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant erhöht. Mit dem Hämatiterz wurde die 200-fache Menge Eisenoxid eingesetzt gegenüber dem Rotsandstein mit ca. 1 Vol-% Hämatit-Kutane. Die Versuche mit Hämatit bei 200°C führten sehr schnell (innerhalb von drei bis 25 Tagen) zu den gewünschten Abbauprodukten der stufenweisen n-Alkan-Oxidation, während mit dem Rotsandstein bei gleicher Temperatur ausgedehnte Reaktionszeiten von 96 Tagen erforderlich waren, um vergleichbare Produktverteilungen zu erhalten.

Durch den deutlich beschleunigten Reaktionsverlauf bei den Versuchen mit Hämatit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und durch die hohe Katalysatorkonzentration, ändert sich der *Oxidationsstatus* des Hämatits nur geringfügig nach sechs Tagen Reaktionszeit und verschiebt sich Richtung Goethit ( $\alpha$ -FeOOH), ebenfalls ein Fe<sup>3+</sup>-Mineral. Es hat keine Reduktion des Fe<sup>3+</sup>-Minerals stattgefunden. Nach zwölf Tagen hat sich der Katalysator wieder bis in den Ausgangszustand regeneriert. In den Versuchen mit Rotsandstein ist der Oxidationsstatus der Hämatit-Kutane bei 200°C nach 96 Tagen (Versuch 20) geringfügig und bei 350°C nach zehn Tagen deutlich Richtung Magnetit [Fe<sup>II</sup>(Fe<sup>III</sup>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], eine Mineralphase mit di- und trivalentem Eisen, verschoben. Es hat eine irreversible Reduktion der Hämatit-Kutane stattgefunden. *Der Bleichungsgrad* des Rotsandsteinmaterials beim Langzeitversuch bei 200°C ist schwach und beim Versuch bei erhöhter Temperatur von 350°C deutlich ausgeprägt.

### Experimente in Kieselglasampullen

Die Versuche mit stäbchenförmigen, einseitig polierten Hämatit- und Rotsandsteinproben und der Modellsubstanz n-Hexadecan in Zeitreihen von drei bis 25 Tagen bei 200°C und vergleichsweise niedrigem Druck von max. 70 bar in Kieselglasampullen verdeutlichen die *Druckabhängigkeit* der n-Alkan-Oxidation. Im Vergleich zu den CSPV-Experimenten verläuft die n-Alkan-Oxidation bei einem geringeren Druck mit höherer Geschwindigkeit. In den Versuchen mit Hämatit ist bereits nach drei Tagen das Endstadium der n-Alkan-Oxidation erreicht, was durch den vollständigen Abbau aller n-Alkan-Stufen bis zum stabilsten Endprodukt Kohlendioxid gekennzeichnet ist. Die Versuche mit Rotsandstein verlaufen durch den 200-fach geringeren *Katalysatoreinsatz* deutlich langsamer. Die n-Alkane sind bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen noch nicht vollständig abgebaut. Die n-Alkan-Oxidation befindet sich im medialen Stadium (vgl. *Tab. 5.5*).

Die stabilen Endprodukte der stufenweisen n-Alkan-Oxidation, wie n-Alkane aller Kettenlängen und CO<sub>2</sub> sowie die metastabilen Zwischenprodukte, wie n-Alkene, Alkanole (Alkohole), Alkanone (Ketone) außer den *Carbonsäuren* konnten in den Versuchen mit Rotsandstein nachgewiesen werden. Carbonsäuren sind im 4. Reaktionsschritt der n-Alkan-Oxidation

entstanden, sind aus zwei Gründen nicht langzeitstabil. Sie werden im 5. Schritt unter Decarboxylierung zu Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen zersetzt oder haben unter Metallsalzbildung abreagiert. Die Bildung von organischen Komplexen aus verschiedenen kurzkettigen Carbonsäuren mit Kationen aus mineralischen Bestandteilen des Sandsteines wurde nachgewiesen. Signifikant war die mit der Reaktionszeit zunehmende Konzentration von farbigen Eisen(III)-Carboxylaten in den postexperimentellen Fluiden. In der Literatur wird die Komplexbildung von Ethansäure (Essigsäure) mit Aluminium-Ionen aus Tonmineralen zu Aluminiumtriacetat diskutiert (Giles, 1997) und damit die Kurzlebigkeit der freien Carbonsäuren begründet. Im Sandsteinreservoir hat das zur Folge, dass die für die Verbesserung der Reservoirqualität erforderliche Lösung von z.B. Feldspäten und Carbonaten, die sekundäre Porositäten schaffen würden, ausbleibt.

Die *Bleichung* der Rotsandsteine kann durch zwei Mechanismen erklärt werden: durch die bereits in den CSPV-Experimenten beschriebene Reduktion von rot färbenden Hämatit in grau färbenden Magnetit oder die in den Experimenten in Kieselglasampullen aufgetretene direkte Lösung von  $\text{Fe}^{3+}$  aus den Hämatit-Kutanen durch Carbonsäuren und Export des freiwerdenden Eisens bei niedrigen pH-Werten.

Die *Oberflächen* der eisenoxidischen Katalysatoren wurden während der Versuche in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit von Carbonsäuren gelöst. In den ersten drei Tagen wurden die Oberflächen beider Eisenoxide mit gleicher Geschwindigkeit von 1,1-1,3  $\mu\text{m}/\text{d}$  um ca. 4  $\mu\text{m}$  abgetragen. Danach werden die Oberflächen des Hämatiterzes nicht mehr gelöst, bedingt durch die hohe Katalysatorkonzentration und die damit verbundene signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der n-Alkan-Oxidation, die nach drei Tagen vollständig verlaufen ist und keine weiteren Carbonsäuren gebildet werden. Die Oberflächen der Hämatit-Kutane werden durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und kontinuierliche Bildung von Carbonsäuren bis zur maximalen Reaktionszeit von 25 Tagen gelöst. Nach zwölf Tagen wurden 7  $\mu\text{m}$  und nach 25 Tagen 15  $\mu\text{m}$  abgetragen.

Auf den polierten Oberflächen des Hämatiterzes hat sich eine ultradünne *Graphitschicht* abgeschieden, deren Mächtigkeit etwa zwei Atomlagen (ca. 340 pm) beträgt. Diese entsteht durch unvollständige n-Alkan-Oxidation, die bei genügend Sauerstoffverfügbarkeit, z.B. von hohen Konzentrationen mineralischer Oxidanten wie Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oder von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), parallel zur stufenweisen n-Alkan-Oxidation verläuft. Die reaktive Katalysatoroberfläche wird durch die Kohlenstoffschicht passiviert und unterbindet weitere katalytische Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen.

### **Carbonsäuren unter verschiedenen Bedingungen**

Durch diese Arbeit wird bestätigt, dass Carbonsäuren in hämatitischen Reservoirsandsteinen entstehen können. Hohe Drücke, wie sie in größeren Reservoirtiefen von einigen km auftreten, hemmen allerdings die Bildung von Carbonsäuren bei gleichzeitig geringen Gehalten der katalytisch wirksamen Hämatit-Kutane (meist unter 1 Vol-%). Für die n-Alkan-Oxidation sind dann sehr lange Zeiträume notwendig, um Carbonsäuren zu bilden. Bereits im experimentellen Maßstab waren dafür Langzeitexperimente von drei Monaten erforderlich (*Versuch 20* mit  $t = 96$  d). Um die Bildungsrate der Carbonsäuren zu erhöhen, sind Änderungen bei zwei Parametern denkbar: (1) eine Verringerung des auflastenden Druckes

(*Versuche 31-34*), was geologisch nachvollziehbar wäre durch Hebung der Sandsteinhorizonte und Abtragung der darüber liegenden Deckschichten oder (2) die deutliche Erhöhung des Hämatitanteils im Sandstein. Letzteres wurde in den *Versuchen 14-16* mit reinem Hämatiterz simuliert. Carbonsäuren bilden sich unter Reservoirbedingungen, d.h. in größeren Tiefen und hohem Druck in Sandsteinen mit geringem Hämatitgehalt (gewöhnlich <1%) erschwert und nur über lange Zeiträume. Hinzu kommt, dass Reservoirsandsteine meist Kationen wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  aus Eisenoxiden, Tonmineralen und Carbonaten zur Verfügung stellen, die sich mit den entstandenen Carbonsäuren zu metallorganischen Komplexen verbinden. In dieser Form können keine signifikanten Mengen Feldspäte oder Carbonate im Reservoir gelöst werden, die Voraussetzung für Bildung sekundärer Porositäten und Verbesserung der Speichereigenschaften der Reservoirsandsteine sind.

Mit den durchgeführten Experimenten konnte gezeigt werden, in welcher Weise n-Alkane als Vertreter des Erdöls mit Hämatit-Kutanen in Reservoirsandsteinen interagieren. Zwei Reaktionsmechanismen zum n-Alkan-Abbau herrschen in Abhängigkeit von der Temperatur vor. Carbonsäuren werden nur unter bestimmten Druck-Bedingungen und bei Anwesenheit eines eisenoxidischen Katalysators gebildet und können die Feldspäte und Carbonate eines Reservoirsandsteins lösen, sekundäre Porositäten schaffen und die Reservoirqualität verbessern, wenn sie nicht durch Metall-Ionen, wie Aluminium, Calcium oder Magnesium aus den Tonmineralen, komplex gebunden werden.

## 7 Literatur

- Almon, W.R. (1981): Depositional environment and diagenesis of Permian Rotliegendes sandstones in the Dutch sector of the Southern North Sea.- In: *Clays and the Resource Geologist*, Longstaffe, F.J., Calgary (Assoc. Canada Short Course Handbook), **7**:19-147.
- Atkins, P.W. & de Paula, J. (2001): *Atkin's Physical Chemistry*.- Oxford, New York (Oxford University Press), 1180 S.
- Baccar, M.B., Fritz, B. & Madé, B. (1993): Diagenetic albitization of K-feldspar and plagioclase in sandstone reservoirs: thermodynamic and kinetic modeling.- *J. Sediment. Res.* **63** (6): 1100-1109.
- Barker, C. & Takach, N.E. (1992): Prediction of natural gas composition in ultradeep sandstone reservoirs.- *AAPG Bull.*, **76** (12): 1859-1873.
- Barr, T.L. (1994): *Modern ESCA - The principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.- London, Tokyo (CRC Press), 358 S.
- Barr, T.L. & Yin, M. (1992): Concerted x-ray photoelectron spectroscopy study of the character of selected carbonaceous materials.- *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**: 2788-2795.
- Bath, A.H., Milodowski, A.E. & Spiro, B. (1987): Diagenesis of carbonate cements in Permo-Triassic sandstone in the Wessex and East Yorkshire - Lancashire basins, UK: a stable isotope study.- In: *Diagenesis of sedimentary sequences*, Marshall, J.D., London (Geol. Soc. Spec. Pub.): 173-190.
- Beard, D.C. & Weyl, P.K. (1973): Influence of texture on porosity and permeability of unconsolidated sand.- *AAPG Bull.*, **57** (2): 349-369.
- Béhar, F. & Vandenbrouke, M. (1986): Représentation chimique de la structure des kérogènes et des asphaltènes en fonction de leur origine et de leur degré d'évolution.- *Rev. Inst. Franc. Pétr.*, **41**: 163-188.
- Beitler, B., Chan, M.A., Parry, W. T. (2003): Bleaching of Jurassic Navajo Sandstone on Colorado Plateau Laramide highs: Evidence of exhumed hydrocarbon supergiants?- *Geology*, **31** (12): 1041-1044.
- Bender, F. & Hedemann, H.-A. (1983): Zwanzig Jahre erfolgreiche Rotliegend-Exploration in Nordwestdeutschland - weitere Aussichten auch im Präperm?- *Erdöl-Erdgas*, **99**: 39-49.
- Berger, G., Lachapagne, J.-C., Velde, B., Beauford, D. & Lanson, B. (1997): Kinetic constraints on illitization reactions and the effects of organic diagenesis in sandstone/shale sequences.- *Applied Geochemistry*, **12**: 23-35.
- Berner, R.A. (1969): Goethite stability and the origin of red beds.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**: 267-273.
- Bjørlykke, K. (1983): Diagenetic reactions in sandstones.- In: *Sediment Diagenesis*, Parker, A. & Sellwood, B.W., Dordrecht, Boston, Lancaster (Reidel): 169-213.
- Bjørlykke, K. (1984): Formation of secondary porosity: How important is it?- In: *Clastic Diagenesis*, McDonald, D.A. & Surdam, R.C., Tulsa (AAPG Memoir), **37**: 227-289.
- Bladh, K., Falk, L.K.L. & Rohmund, F. (2000): On the iron-catalysed growth of single-walled carbon nanotubes and encapsulated metal particles in the gas phase.- *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **70** (3): 317-322.
- Blouri, B., Hamdan, F. & Herault, D. (1985): Mild cracking of high-molecular-weight hydrocarbons.- *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24** (1): 30-37.
- Blum, A. & Lasaga, A. (1988): Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals.- *Nature*, **331**: 431-433.

- Blum, A. & Lasaga, A. (1991): The role of surface speciation in the dissolution of albite.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 2193-2201.
- Blunt, L. & Jiang, X. (2003): Advanced techniques for assessment surface topography: Development of a Basis for 3D Surface Texture Standards.- London (Butterworth-Heinemann), 340 S.
- Boigk, H. (1981): Erdöl und Erdölgas in der Bundesrepublik Deutschland.- Stuttgart (Enke), 330 S.
- Boles, J.R. (1982): Active albitization of plagioclase in Gulf Coast Tertiary.- *Am. J. Sci.*, **282**: 165-180.
- Bouchet, A., Meunier, A. & Sardini, P. (2000): Minéraux argileux: Structure cristalline, Identification par diffraction de rayon X.- *Bull. Centres Rech. Explor.-Prod. Elf Aquitaine*, **23**: 136.
- Brady, P.V. & Walther, J.V. (1989): Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25°C.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**: 2823-2830.
- Brady, P.V. & Walther, J.V. (1992): Surface chemistry and silicate dissolution at elevated temperatures.- *Am. J. Sci.*, **292**: 639-658.
- Bragg, W.H. & Bragg, W.L. (1913): The Reflection of X-rays by Crystals.- *Proc. R. Soc. Lond. A*, **88**: 428-438.
- Brindley, G.W. & Brown, G. (1980): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.- London (Mineral. Soc. Monograph), 495 S.
- Brink, H.-J. (2003): Die Entstehung des Norddeutschen Beckens - ein Metamorphose-Modell.- *Dt. Geoph. Ges. Mitteilungen*, **4**: 2-18.
- Bruhn, F., Bruckschen, P., Richter, D.K., Meijer, J., Stephan, A. & Veizer, J. (1995): Diagenetic history of sedimentary carbonates: constraints from combined cathodoluminescence and trace element analyses by micro-PIXE.- *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **104**: 409-414.
- Brunauer, S., Emmet, P.H. & Teller, E. (1938): Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.- *J. Amer. Chem. Soc.*, **60** (2): 309-319.
- Burley, S.D. (1984): Patterns of diagenesis in the Sherwood Sandstone Group (Triassic), UK.- *Clay Minerals*, **19**: 403-440.
- Burley, S.D. (1986): The development and destruction of porosity within Upper Jurassic reservoir sandstones of the Piper and Tartan Fields, Outer Moray Firth, North Sea.- *Clay Min.*, **21**: 649-694.
- Burnham, A.K., Gregg, H.R., Ward, R.L., Knauss, K.G., Copenhaver, S.A., Reynolds, J.G. & Sanborn, R. (1997): Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane-1,2-C-13(2) and dodec-1-ene-1,2-C-13(2) doped in petroleum and n-hexadecane.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61** (17): 3725-3737.
- Celnik, M., West, R., Morgan, N., Kraft, M., Moisala, A., Wen, J., Green, W. & Richter, H. (2008): Modelling gas-phase synthesis of single-walled carbon nanotubes on iron catalyst particles.- *Carbon*, **46** (3): 422-433.
- Chan, M.A., Parry, W.T. & Bowman, J.R. (2000): Diagenetic hematite and manganese oxides and fault-related fluid flow in jurassic sandstones, Southeastern Utah.- *AAPG Bull.*, **84** (9): 1281-1310.
- Chen, Y. & Brantley, S.L. (1997): Temperature- and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH.- *Chemical Geology*, **135**: 275-290.
- Cheng, Y. & Zheng, Y.F. (2006): Influence of negative voltage on the structure and properties of DLC films deposited on NiTi alloys by PBII.- *J. Mater. Sci.*, **41**: 4179-4183.
- Chukhrov, F.V. (1973): On mineralogical and geochemical criteria in the genesis of red beds.- *Chem. Geol.*, **12**: 67-75.



- Cord, M. (1994): Diagenese äolischer Sandsteine im Oberrotliegenden Norddeutschlands.- Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz: 119 S.
- Cornell, R.M. & Schwertmann, U. (2003): The Iron Oxides.- Weinheim (Wiley-VCH), 703 S.
- Crossey, L.J., Surdam, R.C. & Lahann, R. (1986): Application of organic/inorganic diagenesis to porosity prediction.- In: Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis, Gautier, D.L., Tulsa, SEPM Spec. Pub., **38**: 147-155.
- Curtis, C.D. (1983): Link between aluminium mobility and destruction of secondary porosity.- AAPG Bull., **63** (3): 380-384.
- D**achroth, W.R. (2002): Handbuch der Baugeologie und Geotechnik.- Berlin (Springer), 681 S.
- Darcy, H. (1856): Les fontaines publiques de la ville de Dijon.- Paris (Dalmont), 647 S.
- de Boer, C.B. & Dekkers, M.J. (2001): Unusual thermomagnetic behaviour of haematites: neoformation of highly magnetic spinel phase on heating air.- Geophys. J. Int., **144**: 481-494.
- Decker, J. & Helmold, K.P. (1985): The effect of grain size on detrital modes: a test of the Gazzi-Dickinson point-counting method - Discussion.- J. Sediment. Res., **55** (4): 618-619.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1992): An Introduction to the Rock-Forming Minerals.- Harlow (The geological society), 696 S.
- de Faria, D.L.A., Silva, S.V. & Oliveira, M.T. (1997): Raman Microspectroscopy of some Iron Oxides and Oxyhydroxides.- Journal of Raman Spectroscopy, **28** (11): 873-878.
- del Gaudio, P. & Behrens, H. (2009): An experimental study on the pressure dependence of viscosity in silicate melts.- J. Chem. Phys., **131**: 044504-1-14.
- Depeyre, D., Flicoteaux, C. & Chardaire, C. (1985): Pure n-hexadecane thermal steam cracking.- Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **24** (4): 1251-1258.
- Deutrich, T. (1993): Illitbildung in Rotliegend-Sandsteinen des Norddeutschen Beckens.- Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz: 179 S.
- Dickson, J.A.D. (1966): Carbonate identification and genesis as revealed by staining.- J. Sediment. Res., **36** (2): 491-505.
- Doue, F. & Guiochon, G. (1968): Etude théorique et expérimentale de la cinétique de décomposition thermique du n-hexadecane, de son mécanisme et de la composition du mélange des produits obtenus.- J. Chim. Phys., **64**: 395-409.
- Drever, J.I. (1997): The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments.- 3rd ed., Englewood Cliffs, N.J. (Prentice-Hall, Inc.), 436 S.
- E**berl, D.D., Skordon, J. & Northrop, H.R. (1986): Potassium fixation in smectite by wetting and drying.- In: Geochemical processes at mineral surfaces, Davies, J.A. & Hayes, K.F. (ACS Symp. Ser.), **323**: 296-326.
- Eggleston, C.M., Stack, A.G., Rosso, K.M., Higgins, S.R., Bice, A.M., Boese, S.W., Pribyl, R.D. & Nichols, J.J. (2003): The structure of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (001) surfaces in aqueous media: Scanning tunneling microscopy and resonant tunneling calculations of coexisting O and Fe terminations.- Geochim. Cosmochim. Acta, **67**: 985-1000.
- Eglinton, T.I., Curtis, C.D. & Rowland, S.J. (1987): Generation of water-soluble organic acids from kerogen during hydrous pyrolysis: Implications for porosity development.- Mineral. Mag., **51**: 495-503.
- Ehrenberg, S.N. (1989): Assessing the relative importance of compaction, processes and cementation to reduction of porosity in sandstones - discussion; compaction and porosity evolution of Pliocene sandstones, Ventura Basin, California - discussion.- AAPG Bull., **73** (10): 1274-1276.

- Ehrenberg, S.N. & Jakobsen, K.G. (2001): Plagioclase dissolution related to biodegradation of oil in Brent Group sandstones (Middle Jurassic) of Gulfaks Field, northern North Sea.- *Sedimentology*, **48**: 703-721.
- Fabuss, B.M., Borsanyi, A.S., Satterfield, C.N., Lait, R.I. & Smith, J.O. (1962): Rapid thermal cracking of n-hexadecane at elevated pressures.- *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **1** (4): 293-299.
- Fabuss, B.M., Smith, J.O. & Satterfield, C.N. (1964): Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons.- In: *Adv. Pet. Chem. Refin.*, McKetta, J.J., New York, Interscience Publ. **9**:156-201.
- Fairburn, J.A., Behie, L.A. & Svrcek, W.Y. (1990): Ultraprolysis of n-hexadecane in a novel micro-reactor.- *Fuel*, **69**: 1537-1545.
- Fein, J.B. (1991a): Experimental study of aluminum-, calcium-, and magnesium-acetate complexing at 80°C.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**: 955-964.
- Fein, J.B. (1991b): Experimental study of aluminum-oxalate complexing at 80°C: Implications for the formation of secondary porosity within sedimentary reservoirs.- *Geology*, **19**: 1037-1040.
- Ferrari, A.C. (2007): Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects.- *Solid State Commun.*, **143**: 47-57.
- Ferrari, A.C. & Robertson, J. (2001): Origin of the 1150-cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond.- *Phys. Rev. B*, **63**: 121405-1 – 121405-5.
- Fischer, C., Dunkl, I., von Eynatten, H., Wijbrans, J.R. & Gaupp, R. (2012): Products and timing of diagenetic processes in Upper Rotliegend sandstones from Bebertal (North German Basin, Parchim Formation, Flechtingen High, Germany).- *Geol. Mag.*: in press
- Fischer, C., Gaupp, R. & Rusek, M. (2003): Oberrotliegendes in Bebertal: Räumliches Faziesmodell einer äolisch-fluvialen Schichtenfolge.- unveröff. Studie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 59 S.
- Fischer, C., Karius, V., Weidler, P.G. & Lüttge, A. (2008): Relationship between Micrometer to Sub-micrometer Surface Roughness and Topography Variations of Natural Iron Oxides and Trace Element Concentrations.- *Langmuir*, **24**: 3250-3266.
- Fischer, C. & Lüttge, A. (2007): Converged surface roughness parameters - a new tool to quantify rock surface morphology and reactivity alteration.- *Am. J. Sci*, **307**: 955-973.
- Folk, R.L. (1976): Reddening of desert sands: Simpson Desert, N.T., Australia.- *J. Sedim. Pet.*, **46**: 604-615.
- Ford, T.J. (1986): Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanisms.- *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**: 240-243.
- Foxford, K.A., Garden, I.R., Guscott, S.C., Burley, S.D., Lewis, J.J.M., Walsh, J.J. & Watterson, J. (1996): The Field Geology of the Moab Fault.- In: *Geology and Resources of the Paradox Basin: Utah Geological Association Guidebook*, Huffman, A.C., Lund, W.R. & Godwin, L.H., Salt Lake City, **25**: 265-283.
- Frank, J.R., Carpenter, A.B. & Eglesby, T.W. (1982): Cathodoluminescence and composition of calcite cement in the Taum Sauk Limestone (Upper Cambrian), Southeast Missouri.- *J. Sediment. Res.*, **52** (2): 631-638.
- Franks, S.G. & Forester, R.W. (1984): Relationships among secondary porosity, pore-fluid chemistry and carbon dioxide, Texas Gulf Coast.- In: *Clastic Diagenesis*, McDonald, D.A. & Surdam, R.C., Tulsa, AAPG Memoir, **37**: 63-80.
- Friedman, G.M. (1959): Identification of carbonate minerals by staining methods.- *J. Sediment. Res.*, **29** (1): 87-97.

- Füchtbauer, H. (1974): Zur Diagenese fluviatiler Sandsteine.- Geol. Rdsch., **63**: 904-924.
- Garden, I.R., Guscott, S.C., Foxford, K.A., Burley, S.D., Walsh, J.J. & Watterson, J. (1997): An exhumed fill and spill hydrocarbon fairway on the Entrada sandstone of the Moab anticline, Utah.- In: Migration and interaction in sedimentary basins and orogenic belts, Hendry, J., Carey, P., Parnell, J., Ruffell, A. & Worden, R., Belfast, Northern Ireland (Sec. Int. Conf. on Fluid Ev.): 287-290.
- Gaupp, R. (1996): Diagenesis types and their application in diagenesis mapping.- Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I, **1994** (11/12): 1183-1199.
- Gaupp, R. & Fischer, C. (1999): Diagenese der Oberrotliegend-Sedimente des Flechtinger Höhenzuges.- Jena (Institut für Geowissenschaften), unveröff., 63 S.
- Gaupp, R., Matter, A., Platt, J., Ramseyer, K. & Walzebuck, J. (1993): Diagenesis and Fluid Evolution of Deeply Buried Permian (Rotliegende) Gas Reservoirs, Northwest Germany.- AAPG Bull., **77** (7): 1111-1128.
- Gaupp, R. & Solms, M. (2005): Part 1: Sedimentological and Petrological Investigations.- In: Paleo Oil- and Gasfields in the Rotliegend of the North German Basin: Effects upon Hydrocarbon Reservoir Quality, Gaupp, R. et al., DGMK-Forschungsbericht, Hamburg: 1.1-1.44.
- Gaupp, R., Solms, M., Baunack, C., Pudlo, D., Oncken, O., Krawczyk, C., Tanner, D., Littke, R., Schwarzer, D., Trappe, H., Schubarth-Engelschall, J. & Samiee, R. (2004): Paleo Oil- and Gasfields in the Rotliegend of the North German Basin: effects upon Hydrocarbon Reservoir Quality. Final Report DGMK Research Project **593-8**.- Hamburg (German Soc. Petrol. Coal Sci. Technol.), 210 S.
- Geim, A.K. & Novoselov, K.S. (2007): The rise of graphene.- Nature Materials, **6**: 183-191.
- Giggenbach, W.F. (1997): Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high-heatflow sedimentary basins.- Geochim. Cosmochim. Acta, **61** (17): 3763-3785.
- Giles, M. (1997): Diagenesis: A quantitative perspective: Implications for Basin Modelling and Rock Property Prediction.- Dordrecht, The Netherlands (Kluwer), 544 S.
- Giles, M.R. & de Boer, R.B. (1990): Origin and Significance of Redistributive Secondary Porosity.- Mar. Petrol. Geol., **7** (4): 378-397.
- Giles, M.R., de Boer, R.B. & Marshall, J.D. (1994): How important are organic acids in generating secondary porosity in the subsurface.- In: Organic acids in geological processes, Pittman, E.D. & Lewan, M.D., Berlin, Heidelberg (Springer): 445-470.
- Giles, M.R. & Marshall, J.D. (1986): Constraints on the Development of Secondary Porosity in the Subsurface - Re-evaluation of Processes.- Mar. Petrol Geol., **3** (3): 243-255.
- Glennie, K.W. (2001): Exploration activities in the Netherlands and North-West Europe since Groningen.- Geologie en Mijnbouw, **80** (1): 33-52.
- Glennie, K.W. & Provan, D.M.J. (1990): Lower Permian Rotliegend reservoir of the Southern North Sea gas province.- In: Classic Petroleum Provinces, Brooks, J., London (Geol. Soc. Spec. Pub.), **50**: 399-416.
- Goddard, E.N., Trask, P.D., de Ford, R.K., Rove, O.N., Singewald, J.T. & Overbreck, R.M. (1948): Rock-Color Chart.- Boulder, Colorado (Geological Society of America), 11 S.
- Grasserbauer, M., Dudek, H.J. & Ebel, M.F. (1986): Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMS, AES und XPS.- Berlin (Akademie-Verlag), 300 S.
- Greenwood, H.J. (1962): Metamorphic reactions involving two volatile components.- Ann. Rept. Dir. Geophys. Lab, **61**: 82-85.
- Grellert, R., Hauschild, G. & Ziemann, J. (1982): Die Chemie des Erdöls.- Berlin (V & W), 144 S.

- Groenendyk, H., Levy, E.J. & Sarnar, S.F. (1970): Controlled thermolytic dissociation of hexadecane and methyl decanoate.- *J. Chromatogr. Sci.*, **8**: 115-121.
- Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C. & McIntyre, N.S. (2004): Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds.- *Surface and Interface Analysis*, **36** (12): 1564-1574.
- Gualtieri, A.F. & Venturelli, P. (1999): In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction.- *Am. Mineralogist*, **84**: 895-904.
- Gupta, R.P. & Sen, S.K. (1975): Calculation of multiplet structure of p-core vacancy levels.- *Physical Review B*, **12** (1): 15-19.
- Hamilton, D.K. & Wilson, T. (1982): Three-dimensional surface measurement using the confocal scanning microscope.- *Appl. Phys. B*, **27**: 211-213.
- Hancock, N.J. (1978): Possible causes of Rotliegend sandstone diagenesis in northern West Germany.- *J. Geol. Soc. London*, **135**: 35-40.
- Hansley, P.L. & Nuccio, V.F. (1992): Upper Cretaceous Shannon Sandstone Reservoir, Powder River Basin, Wyoming: evidence for organic acid diagenesis.- *AAPG Bull.*, **76**: 781-791.
- Harrell, J. (1984): A Visual Comparator for Degree of Sorting in Thin and Plane Sections.- *J. Sediment. Res.*, **54** (2): 646-650.
- Harrison, W.J. & Thyne, G.D. (1992): Prediction of diagenetic reactions in the presence of organic acids.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**: 565-586.
- Hartmann, M. (1963): Einige geochemische Untersuchungen an Sandsteinen aus Perm und Trias.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **27** (5): 459-499.
- Hasner, K. (2004): Untersuchungen an Hämatit-Tonmineralkrusten in Rotliegendesandsteinen des Norddeutschen Beckens.- Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena: 141 S.
- Haszeldine, R.S., Quinn, O., England, G., Wilkinson, M., Shipton, Z.K., Evans, J.P., Heath, J., Crossey, L., Ballentine, C.J. & Graham, C. (2005): Natural Geochemical Analogues for Carbon Dioxide Storage in Deep Geological Porous Reservoirs, a United Kingdom Perspective.- *Oil Gas Sci. Technol.*, **60** (1): 33-49.
- Herrmann, I. (2005): Entwicklung und Optimierung neuer Präparationsverfahren für Übergangsmetall-basierte Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion.- Dissertation, Freie Universität Berlin: 241 S.
- Herron, M.M. (1988): Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data.- *J. Sediment. Res.*, **58** (5): 820-829.
- Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. (2005): Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.- Stuttgart (Thieme), 456 S.
- Hildenbrand, A., Schloemer, S., Krooss, B. & Littke, R. (2004): Gas breakthrough experiments on pelitic rocks: comparative study with N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.- *Geofluids*, **4**: 61-80.
- Hochella, M.F.J., Eggleston, C.M., Elings, V.B., Parks, G.A., Brown, G.E.J., Wu, C.M. & Kjoller, K. (1989): Mineralogy in two dimensions: Scanning tunneling microscopy of semiconducting minerals with implications for geochemical reactivity.- *Am. Mineral.*, **74**: 1233-1246.
- Hofmann, S., Cantoro, M., Kleinsorge, B., Casiraghi, C., Parvez, A., Robertson, J. & Ducati, C. (2005): Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth.- *J. Appl. Phys.*, **98**: 34308-34315
- Holleman, A.F. & Wiberg, E. (2007): Lehrbuch der Anorganischen Chemie.- Berlin (de Gruyter), 2149 S.

- Holtz, F., Johannes, W., Tamic, N. & Behrens, H. (2001): Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications.- *Lithos*, **56** (1): 1-14.
- Housecroft, C.E. & Sharpe, A.G. (2006): *Anorganische Chemie*.- München (Pearson Stud.), 1013 S.
- Houseknecht, D.W. (1987): Assessing the Relative Importance of Compaction Processes and Cementation to Reduction of Porosity in Sandstones.- *AAPG Bull.*, **71** (6): 633-642.
- Howarth, R.J. (1998): Improved estimators of uncertainty in proportions, point-counting, and pass-fail test results.- *American Journal of Science*, **298**: 594-607.
- Hutcheon, I., Shevalier, M. & Abercrombie, H.J. (1993): pH buffering by metastable mineral-fluid equilibria and evolution of carbon-dioxide fugacity during burial diagenesis.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** (5): 1017-1027.
- Ingersoll, R.V., Bullard, T.F., Ford, R.L., Grimm, J.P., Pickle, J.D. & Sares, S.W. (1984): The effect of grain size on detrital modes: a test of the Gazzi-Dickinson point-counting method.- *J. Sediment. Res.*, **54** (1): 103-116.
- IUPAC (2011): *Compendium of Chemical Terminology Gold Book* (International Union of Pure and Applied Chemistry), 1622 S.
- Jackson, K.J., Burnham, A.K., Braun, R.L. & Knauss, K.G. (1995): Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking.- *Org. Geochem.*, **23** (10): 941-953.
- Kallay, N. & Matijevic, E. (1985): Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite.- *Langmuir*, **1**: 195-201.
- Kaupp, M., Bühl, M. & Malkin, V.G. (2004): *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*.- Weinheim (Wiley-VCH), 621 S.
- Kharaka, Y.K., Law, L.M., Carothers, W.W. & Goerlitz, D.F. (1986): Role of organic species dissolved in formation waters from sedimentary basins in mineral diagenesis.- In: *Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis*, Gautier, D.L. (Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 38): 111-122.
- Khorasheh, F. & Gray, M.R. (1993): High-pressure thermal cracking of n-hexadecane in aromatic solvents.- *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**: 1853-1863.
- Kossiakoff, A. & Rice, F.A. (1943): Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals.- *J. Am. Chem. Soc.*, **65**: 590-595.
- Kostecki, R. & McLarnon, F. (2003): Microprobe study of the effect of Li intercalation on the structure of graphite.- *J. Powder Sources*, **119-121**: 550-554.
- Krooss, B.M. (1985): *Experimentelle Untersuchungen der Diffusion niedermolekularer Kohlenwasserstoffe in wassergesättigten Sedimentgesteinen*.- Dissertation, RWTH Aachen: 215 S.
- Krooss, B.M. & Schaefer, R.G. (1987): Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks - I. A new experimental procedure.- *Org. Geochem.*, **11** (3): 193-199.
- Krooss, B.M. & Leythaeuser, D. (1988): Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks - II. Results and geochemical significance.- *Org. Geochem.*, **12** (2): 91-108.
- Langmuir, D. (1971): Particle size effect on the reaction Goethite = Hematite + Water.- *Am. J. Sci.*, **271**: 147-156.
- Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Baradat, J. & Lacharpagne, J.-C. (1996): Illitization of diagenetic kaolinite-to-dickite conversion series: Late-stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend sandstone reservoir, offshore of the Netherlands.- *J. Sediment. Res.*, **66** (3): 501-518.

- Larson, E.E. & Walker, T.R. (1975): Development of chemical remanent magnetization during early stages of red-bed formation in Late Cenozoic sediments, Baja California.- *Geol. Soc. Am. Bull.*, **86**: 639-650.
- Lechthaler, M. & Bauer, W. (2006): Rauigkeit und Topografie – ein Vergleich unterschiedlicher Messverfahren.- *Wbl. f. Papierfab.*, **21**: 1227-1232.
- Lee, M., Aronson, J.L. & Savin, S.M. (1989): Timing and Conditions of Permian Rotliegende Sandstone Diagenesis, Southern North Sea: K/Ar and Oxygen Isotopic Data.- *AAPG Bull.*, **73** (2): 195-215.
- Levorsen, A.I. & Berry, F.A.F. (2001): *Geology of Petroleum*.- Tulsa, Oklahoma (American Association of Petroleum Geologists Foundation), 724 S.
- Lundegard, P.D. & Land, L.S. (1986): Carbon dioxide and organic acids: Their role in porosity enhancement and cementation, Paleogene of the Texas Gulf Coast.- In: *Roles of organic matter in sediment diagenesis*, Gautier, D.L. Tulsa, SEPM Spec. Pub., **38**: 129-146.
- Lundegard, P.D., Land, L.S. & Galloway, W.E. (1984): Problem of Secondary Porosity - Frio Formation (Oligocene), Texas Gulf-Coast.- *Geology*, **12** (7): 399-402.
- Lüttge, A., Bolton, E.W. & Lasaga, A.C. (1999): An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite: The role of reactive surface area.- *Am. J. Sci.*, **299**: 652-678.
- Lüttge, A., Winkler, U. & Lasaga, A.C. (2003): Interferometric study of the dolomite dissolution: A new conceptual model for mineral dissolution.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**: 1099-1116.
- Mabbs, F.E. & Collinson, D. (1992): *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds (Studies in Inorganic Chemistry)*.- München (Elsevier), 1326 S.
- Macaulay, C.I., Fallick, A.E., McLaughlin, O.M., Haszeldine, R.S. & Pearson, M.J. (1998): The significance of delta 13C of carbonate cements in reservoir sandstones: a regional perspective from the Jurassic of the northern North Sea.- In: *Carbonate cementation in sandstones: Distribution patterns and geochemical evolution*, Int. Ass. Sed. Spec. Pub., Morad, S., Oxford (Blackwell), **26**: 395-408.
- Machel, H.G. (2001): Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights - *Sed. Geol.*, **140**: 143-175.
- Marin, K., Tudorache, A. & Vladescu, L. (2010): Aluminium Determination and Speciation Modelling in Groundwater from the Area of a Future Radioactive Waste Repository.- *Rev. Chim.*, **61** (5): 431-438.
- Matlack, K.S., Houseknecht, D.W. & Appelin, K.R. (1989): Emplacement of clay into sand by infiltration.- *J. Sediment. Res.*, **59**: 77-87.
- McBride, E.F. (1963): A classification of common sandstones.- *J. Sediment. Res.*, **33** (3): 664-669.
- McBride, E.F. (1989): Quartz cementation in sandstones: a review.- *Earth Sci. Rev.*, **26**: 69-112.
- McCollom, T.M. & Seewald, J.S. (2003a): Experimental constraints on the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: I. Formic acid and formate.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (19): 3625-3644.
- McCollom, T.M. & Seewald, J.S. (2003b): Experimental study of the hydrothermal reactivity of organic acids and acid anions: II. Acetic acid, acetate, and valeric acid.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (19): 3645-3664.
- McCollom, T.M., Seewald, J.S. & Simoneit, B.R.T. (2001): Reactivity of monocyclic aromatic compounds under hydrothermal conditions.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65** (3): 455-468.
- McIntyre, N.S. & Zetaruk, D.G. (1977): X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Iron-Oxides.- *Analytical Chemistry*, **49** (11): 1521-1529.

- McKinley, J.M., Worden, R.H. & Ruffell, A.H. (2003): Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis.- In: Clay Mineral Cements in Sandstones, Worden, R. & Morad, S., Int. Ass. Sed. Spec. Pub., Oxford (Blackwell), **34**: 109-128.
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M. & Littke, R. (2006): Flow-through experiments in red bed sandstones of the Northern German Basin (NGB).- SPP-Tagung; Eringerfeld, Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M. & Littke, R. (2007a): Durchflusseperimente mit organischen Verbindungen in klastischen Erdölspeichergesteinen.- DGMK Tagungsbericht **2007-1**; Celle, Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M. & Littke, R. (2007b): Flow-through experiments of organic compounds in clastic reservoir rocks.- Sediment-Conference 2007; Brixen/Bressanone (Italy), Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M., Littke, R., Ondruschka, B., Scholz, P. & Stachel, D. (2008a): Experimente zu Reaktionen von n-Alkanen mit Hämatit-Kutanen in klastischen Erdölspeichergesteinen.- DGMK-Tagungsbericht **2008-1**; Celle, Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M. & Littke, R. (2008b): Flow cell experiments of organic compounds in clastic reservoir rocks.- AAPG/SEPM-Conference; San Antonio/Texas (USA), Abstracts, Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M., Behrens, H. & Scholz, P. (2008c): Experiments to reactions of organic compounds with hematite in clastic reservoir rocks.- Remediation Symposium; Jena, Vortrag
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M., Behrens, H., Scholz, P. & Littke, R. (2008d): Experiments to reactions of organic compounds with hematite in clastic reservoir rocks (PHI-Project, SPP 1135).- GEO 2008; Aachen, Abstracts, Vortrag & Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Krooss, B.M., Littke, R., Ondruschka, B., Scholz, P. & Stachel, D. (2008e): Experiments to reactions of organic compounds with hematitic reservoir rocks.- AAPG International Conference; Cape Town (South Africa), Abstracts, Poster
- Meier, A., Gaupp, R., Holtz, F., Fischer, C., Ostertag-Henning, Ch. & Scholz, P. (2009): Experiments to reactions of n-alkanes with hematite in clastic reservoir rocks.- DGMK Tagungsbericht **2009-1**; Celle, Vortrag
- Meier, A., Ondruschka, B., Stachel, D., Jandt, K., Ciobota, V., Popp, J. & Gaupp, R. (2010): Surface investigations to reactions of organic compounds with hematite in clastic reservoir rocks.- DFG-Berichtskolloquium des Bio-Geo-Graduiertenkollegs; Dornburg, Poster
- Metcalf, R., Rochelle, C.A., Savage, D. & Higgs, J.W. (1994): Fluid-rock interactions during continental red bed diagenesis: implications for theoretical models of mineralization in sedimentary basins.- In: Geofluids: Origin, migration and evolution of fluids in sedimentary basins, Parnell, J., London (The Geological Society), **78**: 301-324.
- Miller, J.P. (1952): A portion of the system calcium carbonate-carbon dioxide-water, with geological implications.- Am. J. Sci., **250**: 161-203.
- Moisala, A., Nasibulin, A.G. & Kauppinen, E.I. (2003): The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review - J. Phys. Condens. Matter, **15** (42): S3011-S3035.
- Moore, D.M. & Reynolds, R.C. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.- Oxford (Oxford University Press), 400 S.
- Morad, S., Bergan, M., Knarud, R. & Nystuen, J.P. (1990): Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre Field, Norwegian North Sea.- J. Sediment. Res., **60**: 411-425.
- Morjan, I., Soare, I., Alexandrescu, R., Gavrilă-Florescu, L., Morjan, R.-E., Prodan, G., Fleacă, C., Sandu, I., Voicu, I., Dumitrache, F. & Popovici, E. (2008): Carbon nanotubes grown by catalytic CO<sub>2</sub> laser-induced chemical vapor deposition on core-shell Fe/C composite nanoparticles - Infrared Phys. & Technol., **51** (3): 186-197.

Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P. & Bomben, K.D. (1995): Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data (Physical Electronics), 261 S.

Mücke, A. (1994): Part I. Postdiagenetic ferruginization of sedimentary rocks (sandstones, oolitic ironstones, kaolins and bauxites) - including a comparative study of the redding of red beds.- In: Diagenesis, IV. Developments in Sedimentology, Wolf, K.H. & Chilingarian, G.V., Amsterdam (Elsevier), **51**: 361-423.

Mushrush, G.W. & Hazlett, R.N. (1984): Pyrolysis of organic compounds containing long unbranched alkyl groups.- *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**: 288-294.

Narkiewicz, U., Arabczyk, W., Konicki, W. & Kucharewicz, I. (2004): Studies of the Kinetics of Methane Decomposition on the Nanocrystalline Iron to Carbon Deposition Formation.- *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **8**: 53-58.

Nasibulin, A.G., Brown, D.P., Queipo, P., Gonzalez, D., Jiang, H. & Kauppinen, E.I. (2006): An essential role of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide.- *Chem. Phys. Lett.*, **417** (1-3): 179-184.

Newville, M. (2004): Fundamentals of XAFS.- Chicago, IL (Consortium for Advanced Radiation Sources), 41 S.

Nigrovski, B., Zavyalova, U., Scholz, P., Müller, M., Pollok, K. & Ondruschka, B. (2008): Microwave-assisted catalytic oxidative dehydrogenation of ethylbenzene on iron oxide loaded carbon nanotubes.- *Carbon*, **46**: 1678-1686.

Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K., Rohmund, F., Colbert, D.T., Smith, K. & Smalley, R.E. (1999): Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide.- *Chem. Phys. Lett.*, **313**: 91-97.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. & Firsov, A.A. (2004): Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films - *Science*, **306** (5696): 666-669.

Novoselov, K.S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T.J., Khotkevich, V.V., Morozov, S.V. & Geim, A.K. (2005): Two-dimensional atomic crystals.- *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **Bd. 102** (30): 10451-10453.

Ostertag-Henning, C. & Scheeder, G. (2009): Molecular hydrogen and the process of thermochemical sulfate reduction.- *Goldschmidt (19th)*, Davos, Switzerland: A979.

Ostertag-Henning, C., Scheeder, G. & Behrens, H. (2008): Limitierende Faktoren der Thermochemischen Sulfatreduktion - Experimentelle Ansätze.- *DGMK Frühjahrstagung, Celle, (Vortrag)*

Ostertag-Henning, C., Scheeder, G., Hentscher, M. & Bach, W. (2010): Reassessing reaction rates for TSR by experiments and modelling.- *Goldschmidt (20th)*, Knoxville, Tennessee: A780.

Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P. & Ohnenstetter, D. (2000): Cathodoluminescence in geosciences.- Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (Springer), 514 S.

Parnell, J. & Eakin, P. (1987): The replacement of sandstones by uraniferous hydrocarbons: significance for petroleum migration.- *Mineral. Mag.*, **51**: 505-515.

Parry, W.T., Chan, M.A. & Beitler, B. (2004): Chemical bleaching indicates episodes of fluid flow in deformation bands in sandstone.- *AAPG Bull.*, **88** (2): 175-191.

Petschick, R. (2002): Röntgendiffraktometrie in der Sedimentologie.- *Schriftenr. dt. geol. Ges.*, **18**: 99-118.

Pettijohn, F.J., Potter, P.E. & Siever, R. (1987): Sand and sandstone.- New York (Springer), 553 S.



- Platt, J.D. (1991): The Diagenesis of Early Permian Rotliegend deposits from northwest Germany.- Dissertation, Universität Bern: 317 S.
- Platt, J.D. (1993): Controls on clay mineral distribution and chemistry in the early Permian Rotliegend of Germany.- *Clay Minerals*, **28**: 393-416.
- Platt, J.D. (1994): Geochemical evolution of pore waters in the Rotliegend (Early Permian) of northern Germany.- *Mar. Petrol. Geol.*, **11** (1): 66-78.
- Powers, M.C. (1953): A new roundness scale for sedimentary particles.- *J. Sediment. Petrol.*, **23**: 117-119.
- Pye, K. & Krinsley, D.H. (1986): Diagenetic carbonate and evaporite minerals in Rotliegend aeolian sandstones of the southern North Sea: Their nature and relationship to secondary porosity development.- *Clay Min.*, **21**: 443-457.
- Rebick, C. (1981): H<sub>2</sub>S Catalysis of n-Hexadecane Pyrolysis.- *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**: 54-59.
- Reinicke, K.-M. (1984): Statik und Dynamik des Lagerstätteninhaltes.- In: *Angewandte Geowissenschaften, Geologie der Kohlenwasserstoffe, Hydrogeologie, Ingenieurgeologie, Angewandte Geowissenschaften in Raumplanung und Umweltschutz (Band 3)*, Bender, F., Stuttgart (Thieme): 142-212.
- Rice, F.O. (1931): The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons.- *J. Am. Chem. Soc.*, **53**: 1959-1972.
- Rice, F.O. & Herzfeld, K.F. (1934): The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions.- *J. Am. Chem. Soc.*, **56**: 284-289.
- Richter, D.K. & Zinkernagel, U. (1981): Zur Anwendung der Kathodolumineszenz in der Karbonatpetrographie.- *Geol. Rdsch.*, **70**: 1276-1302.
- Rösler, H.J. (1991): *Lehrbuch der Mineralogie*.- Leipzig (Dt. Verlag f. Grundstoffind.), 844 S.
- Safarik, I. & Strausz, O.P. (1996): The thermal decomposition of hydrocarbons, Part 1. n-alkanes (C<sub>>5</sub>).- *Res. Chem. Intermed.*, **22** (3): 275-314.
- Sah, R.E., Deen, M.J., Zhang, J.F., Yota, J. & Kamakura, Y. (2005): *Silicon Nitride, Silicon Dioxide Thin Insulating Films, and Other Emerging Dielectrics VIII*.- Pennington, New Jersey (Electrochemical Society), 588 S.
- Saigal, G.C., Bjørlykke, K. & Larter, S. (1992): The Effects of Oil Emplacement on Diagenetic Processes - Examples from the Fulmar Reservoir Sandstones, Central North Sea.- *AAPG Bull.*, **76** (7): 1024-1033.
- Saigal, G.C., Morad, S., Bjørlykke, K., Egeberg, P.K. & Aagaard, P. (1988): Diagenetic albitization of detrital K-feldspars in Jurassic, Lower Cretaceous and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway, I. Textures and origin.- *J. Sediment. Res.*, **58**: 1003-1013.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P. (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*.- Heidelberg, Berlin (Spektrum), 593 S.
- Schlömer, S. (1998): *Abdichtungseigenschaften pelitischer Gesteine - Experimentelle Charakterisierung und geologische Relevanz*.- Dissertation, Forschungszentrum Jülich, RWTH Aachen: 212 S.
- Schlömer, S. & Krooss, B.M. (1997): Experimental characterisation of the hydrocarbon sealing efficiency of cap rocks.- *Mar. Petrol. Geol.*, **14** (5): 565-580.
- Schluger, P.R. & Robertson, H.E. (1975): Mineralogy and chemistry of the Patapsco Formation, Maryland, related to the ground-water geochemistry and flow system: A distribution to the origin of red beds.- *Geol. Soc. Am. Bull.*, **86**: 153-158.

- Schmidt, V. & McDonald, D.A. (1979): The role of secondary porosity in the course of sandstone diagenesis.- SEPM Special Publication, **26**: 175-207.
- Schmidt, V., McDonald, D.A. & Platt, R.L. (1977): Pore geometry and reservoir aspects of secondary porosity in sandstones.- Bull. Can. Petrol. Geol., **25**: 271-290.
- Schöner, R. (2005): Comparison of Rotliegend sandstone diagenesis from the northern and southern margin of the Northern German Basin, and implications for the importance of organic maturation and migration.- Dissertation, Inst. f. Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena: 160 S.
- Schöner, R. & Gaupp, R. (2005): Contrasting red bed diagenesis: the southern and northern margin of the Central European Basin.- Int. J. Earth. Sc. (Geol. Rdsch), **94**: 897-916.
- Seewald, J.S. (1994): Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions.- Nature, **370** (6487): 285-287.
- Seewald, J.S. (2001a): Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: constraints from mineral buffered laboratory experiments.- Geochim. Cosmochim. Acta, **65** (10): 1641-1664.
- Seewald, J.S. (2003): Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins.- Nature, **426**: 327-333.
- Seewald, J.S. (2006): Experimental investigation of single carbon compounds under hydrothermal conditions.- Geochim. Cosmochim. Acta, **70**: 446-470.
- Seewald, J. S., Benitez-Nelson, B. C. & Whelan, J. K. (1998): Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas.- Geochim. Cosmochim. Acta, **62** (9): 1599-1617.
- Seidel, H., Csepregi, L., Heuberger, A. & Baumgärtel, H. (1990): Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions.- J. Electrochem. Soc., **137** (11): 3612-3626.
- Shaw, H.F. (1972): The preparation of orientated clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a suction-onto-ceramic tile method.- Clay Minerals, **9** (3): 349-350.
- Shebl, M.A. & Surdam, R.C. (1995): Hydrocarbon-water-rock interaction: Redox reaction as a mechanism for sandstone reservoir porosity enhancement.- AAPG Bull., **79** (6): 924.
- Shebl, M.A. & Surdam, R.C. (1996): Redox reactions in hydrocarbon clastic reservoirs: experimental validation of this mechanism for porosity enhancement.- Chemical Geology, **132** (1-4): 103-117.
- Siskin, M. & Katritzky, A.R. (1991): Reactivity of Organic Compounds in Hot Water: Geochemical and Technological Implications.- Science, **254**: 231-237.
- Skoog, D.A. & Leary, J.J. (1996): Instrumentelle Analytik.- Berlin (Springer), 898 S.
- Stachel, D. & Barz, A. (2007): Structure investigations of ultraphosphate glasses with some water content.- Journal of Physics and Chemistry of Solids, **68**: 1021-1023.
- Stachel, D., Hoffmann, A.-K. & Ruck, S. (2002): Structure formation by H<sub>2</sub>O and Me<sup>II</sup>O (Me<sup>II</sup>=Cu and Co) in ultraphosphate glasses with low cation contents.- Glass Sci. Technol., **75** (C2): 469.
- Stout, K.J., Blunt, L. & Mainsah, E. (2000): Development of Methods for Characterisation of Roughness in Three Dimensions (Ultra Precision Technology Series).- London (Penton Press), 384 S.
- Surdam, R.C. (1997): The Role of organic-inorganic interactions in clastic diagenesis, Dallas (Tx), Abstracts, AAPG Bull.: A113.
- Surdam, R.C. & Crossey, L.J. (1985): Organic-Inorganic Reactions during Progressive Burial - Key to Porosity and Permeability Enhancement and Preservation.- Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, **315** (1531): 135-156.

- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. & Heasler, H. P. (1989): Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis.- AAPG Bull., **73** (1): 1-23.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J. & Lahann, R. (1984): Mineral oxidants and porosity enhancement.- AAPG Bull., Conference Abstracts, **68**: 532.
- Surdam, R.C., Jiao, Z.S. & MacGowan, D.B. (1993): Redox reactions involving hydrocarbons and mineral oxidants: a mechanism for significant porosity enhancement in sandstones.- AAPG Bull., **77** (9): 1509-1518.
- Surdam, R.C., Jiao, Z.S. & MacGowan, D.B. (1999): Redox reactions involving hydrocarbons and mineral oxidants: a mechanism for significant porosity enhancement in sandstones: reply.- AAPG Bull., **83**: 672-673.
- Taillefert, M., Lienemann, C.P., Gaillard, J.F. & Perret, D. (2000): Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake.- Geochim. Cosmochim. Acta, **64** (2): 169-183.
- Thomas, T.R. (1999): Rough Surfaces.- London (Imperial College Press), 296 S.
- Thompson, J.B. (1955): The thermodynamic basis for the mineral facies concept - Am. J. Sci., **253**: 65-103.
- Tiab, D. & Donaldson, E.C. (2004): Petrophysics -Theory and Practise of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties.- Tulsa, Oklahoma (Gulf Professional Publishing & Elsevier), 889 S.
- Torrent, J. & Schwertmann, U. (1987): Influence of hematite on the colour of red beds.- J. Sediment. Petrol., **57**: 682-686.
- Tschentscher, T., McCarthy, J.E., Honkimaki, V. & Suortti, P. (1998): High-energy magnetic Compton scattering experiments at ESRF.- Journal of Synchrotron Radiation, **5** (3): 940-942.
- Tucker, M.E. (1996): Methoden der Sedimentologie.- Stuttgart (Enke), 366 S.
- Tuinstra, F. & Koenig, J.L. (1970): Raman spectrum of graphite.- J. Chem. Phys., **53** (3): 1126-1130
- Turner, P. (1980): Continental red beds - Development in sedimentology.- Amsterdam (Elsevier), 562 S.
- Tuttle, O.F. (1949): Two Pressure Vessels for Silicate-Water Studies.- Geological Society of America Bulletin, **60** (10): 1727-1729.
- Van Houten, F.B. (1968): Iron rims in red beds.- Geol. Soc. Am. Bull, **79**: 399-416.
- Van Houten, F.B. (1973): Origin of red beds. A review 1961-1972.- Ann. Rev. Earth Planet. Sci., **1**: 39-61.
- van Keer, I., Muchez, P. & Viaene, W. (1998): Clay mineralogical variations and evolutions in sandstone sequences near a coal seam and shales in the Westphalian of the Campine Basin.- Clay Min., **33**: 159-169.
- Velde, B. (1995): Origin and mineralogy of clays.- Berlin (Springer), 334 S.
- Verma, H.R. (2007): Atomic and Nuclear Analytical Methods.- Berlin (Springer), 375 S.
- Voge, H.H. & Good, G.M. (1949): Thermal cracking of higher paraffins.- Journal of the American Chemical Society, **71** (2): 593-597.
- Vollhardt, K.P.C. & Schore, N.E. (2000): Organische Chemie.- Weinheim (Wiley-VCH), 1445 S.
- von Eynatten, H. & Gaupp, R. (1999): Provenance of cretaceous synorogenic sandstones in the Eastern Alps: constraints from framework petrography, heavy mineral analysis, and mineral chemistry.- Sed. Geol., **124**: 81-111.

- Waldmann, S. (2011): Geological and mineralogical investigation of Rotliegend gas reservoirs in the Netherlands and their potential for CO<sub>2</sub> storage.- Dissertation, Inst. f. Geowissenschaften, Friedrich-Schiller-Universität Jena: 169 S.
- Walker, T.R. (1967): Formation of red beds in modern and ancient deserts.- *Geol. Soc. Am. Bull.*, **78**: 353-368.
- Walker, T.R. (1976): Diagenetic origin of continental red beds.- In: *The Continental Permian in Central, West, and South Europe*, Falke, H., Dordrecht (Reidel): 240-282.
- Walker, T.R. (1984): 1984 SEPM Presidential address: Diagenetic albitization of potassium feldspar in arkosic sandstones.- *J. Sediment. Res.*, **54** (1): 3-16.
- Walker, T.R., Waugh, B. & Grone, J.A. (1978): Diagenesis in first-cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern US and northwestern Mexico.- *Geol. Soc. Am. Bull.*, **89**: 19-32.
- Watanabe, M., Tsukagoshi, M., Hirakoso, H., Adschiri, T. & Arai, K. (2000): Kinetics and product distribution of n-hexadecane pyrolysis.- *AIChE Journal*, **46** (4): 843-856.
- Watts, J.F. & Wolstenholme, J. (2003): *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* - Chichester, England (Wiley), 212 S.
- Weibel, R. (1998): Diagenesis in oxidising and locally reducing conditions - an example from the Triassic Skagerrak Formation, Denmark.- *Sed. Geol.*, **121** (3-4): 259-276.
- Weibel, R. & Grobety, B. (1999): Pseudomorphous transformation of goethite needles into hematite in sediments of the Triassic Skagerrak Formation, Denmark.- *Clay Minerals*, **34**: 657-660.
- Weyl, P.K. (1959): The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**: 214-225.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G.E. & Martin, F. (2001): Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study.- *Am. Mineralogist*, **86**: 714-730.
- Wolfgramm, M. & Schmidt-Mumm, A. (2002): Die zeitliche Einordnung diagenetischer und hydrothermaler Fluidphasen im Nordostdeutschen Becken (NEDB).- *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, **3/4**: 237-256.
- Wondraczek, L., Sen, S., Behrens, H. & Youngman, R.E. (2007): Structure-energy map of alkali borosilicate glasses: Effects of pressure and temperature.- *Physical Review B*, **76** (1): 014202-1-8.
- Wood, J.R. (1994): Chemical Diagenesis.- In: *Reservoir quality assessment and prediction in clastic rocks*, Wilson, M.D. (SEPM): 119-136.
- Worden, R. (2000): Quartz cementation in sandstones.- *Int. Ass. Sed. Spec. Pub.*, Oxford (Blackwell), 342 S.
- Wyckoff, R.D., Botset, M., Muskat, M. & Reed, D.W. (1934): Measurement of permeability of porous media.- *AAPG Bull.*, **18** (2): 161-190.
- Xia, X., Dai, J. & Zeng, F. (1999): Redox reactions involving hydrocarbons and mineral oxidants: a mechanism for significant porosity enhancement in sandstones: discussion.- *AAPG Bull.*, **83**: 670-672.
- Zhou, P., Hollis, O.L. & Crynes, B.L. (1987): Thermolysis of higher molecular weight straight-chain alkanes.- *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**: 846-852.
- Ziegler, K. (1993): Diagenetic and geochemical history of the Rotliegend of the Southern North Sea (UK Sector): A comparative study.- Reading, Postgraduate Research Institute of Sedimentology, University of Reading/UK: 328 S.
- Zuffa, G.G. (1985): Optical analyses of arenites: influence of methodology on compositional results.- In: *Provenance of arenites*, Zuffa, G.G., Dordrecht (Reidel): 165-189.

Zwingmann, H., Clauer, N. & Gaupp, R. (1999): Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb, Sr, delta O18) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany).- *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63** (18): 2805-2823.

### Patente und Normen

DIN 4000-131: Sachmerkmal-Listen - Teil 131: Schleifwerkzeuge aus Schleifmittel auf Unterlage, Dt. Inst. f. Normung, Ausgabe 2003-10

DIN 18130-1: Baugrund, Versuche und Versuchsgeräte, Bestimmung des Wasserdurchlässigkeitsbeiwerts - Teil 1: Laborversuche, Dt. Inst. f. Normung, Ausgabe 1998-05

DIN EN 15936: Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung, Dt. Inst. f. Normung, Ausgabe 2010-12

DIN EN ISO 11562: Geometrische Produktspezifikationen (GPS)- Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Meßtechnische Eigenschaften von phasenkorrekten Filtern, Dt. Inst. f. Normung, Ausgabe 2011-05

EP 0378872 B1: Röhrborn, H.-J.: Verfahren zur Verhinderung von SO<sub>2</sub>-Bildung in bei der Bariumsulfidherstellung entstehenden Gasen. - Frankfurt a. Main (Deutschland), 13.12.89

### Geologische Karte

Bücking, H. (1906): Erläuterungen zur Geologischen Karte Blatt 5228 Schmalkalden.- Berlin (Königlich Preussische Geologische Landesanstalt), 71 S.

### Internetressourcen und Datenbanken

American Mineralogist Crystal Structure Database: Diffraction Database (XRD):  
<http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (freier Zugang)

Beilstein Cross Fire Online: Online Datenbank Organische Chemie:  
[http://rzblx10.uni-regensburg.de/dbinfo/detail.php?bib\\_id=thulb](http://rzblx10.uni-regensburg.de/dbinfo/detail.php?bib_id=thulb) (Uni-Lizenz)

National Institute of Standards and Technology: NIST-XPS-Database 20, Vers. 3.5 by Powell, C.J., Gaithersburg, Maryland (USA): Online Datenbank für Spektrallinien mittels Bindungsenergien  
<http://srdata.nist.gov/xps/EnergyTypeValSrch.aspx> (freier Zugang)

Raman Database Bersani, D. (2004):  
<http://www.fis.unipr.it/phevix/ramandb.html> (freier Zugang)

Raman free Database (2000-2010): Laboratoire de Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure ENS-Lyon (France) :  
[http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=graphite\(desordered\)](http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=graphite(desordered)) (freier Zugang)

### Software

AGILENT: The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (GC-MS) Version 2.0a (2009) by S. Stein, Y. Mirokhin, D. Tchekhovskoi & G. Mallard, Gaithersburg, Maryland (USA)

BRUKER AXS: TOPAS R 2.1 - General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data (XRD) (2003), Karlsruhe

HELICON-FOCUS 5.0.10 Pro (2009) by Kozub, D., Khmelik, V., Shapoval, J., Chentsov, V., Yatsenko, S., Litovchenko, B. & Starikh, V., Kharkov (Ukraine)

PETSCHICK, R.: MacDiff (2002), Frankfurt am Main

SeaSolve Inc.: PeakFit 4.12 (1999-2003), Framingham, Massachusetts (USA)

ZEISS: Laser Scanning Microscope LSM 510 - Release Version 4.2 (2007), Jena-Heidelberg

ZEISS: AxioVision Release Version 4.8 (2009), Jena-Heidelberg

## **Anhang: Tafeln**

### **Tafel 1:**

Rotliegendesandstein mit den Sektionen A-F inkl. Farbcode

### **Tafel 2:**

Diagramm der Lithoklastenanteile im Rotliegendesandstein

### **Tafel 3:**

Detritische Mineralogie I - Petrographie der detritischen Quarze und Feldspäte

### **Tafel 4:**

Detritische Mineralogie II - Petrographie der Lithoklasten

### **Tafel 5:**

Authigene Mineralogie I - Petrographie und Geochemie authigener Mineralphasen

### **Tafel 6:**

Authigene Mineralogie II - Petrographie und Geochemie authigener Mineralphasen

### **Tafel 7:**

Authigene Mineralogie III - REM-Aufnahmen (SE-Modus) authigener Mineralphasen

### **Tafel 8:**

Hämatit-Kutane im Rotliegendesandstein im prä- und postexperimentellen Vergleich

### **Tafel 9:**

Hämatitoberflächen im prä- und postexperimentellen Vergleich (LSM)

### **Tafel 10:**

Oberflächen der Hämatit-Kutane im prä- und postexperimentellen Vergleich (LSM)

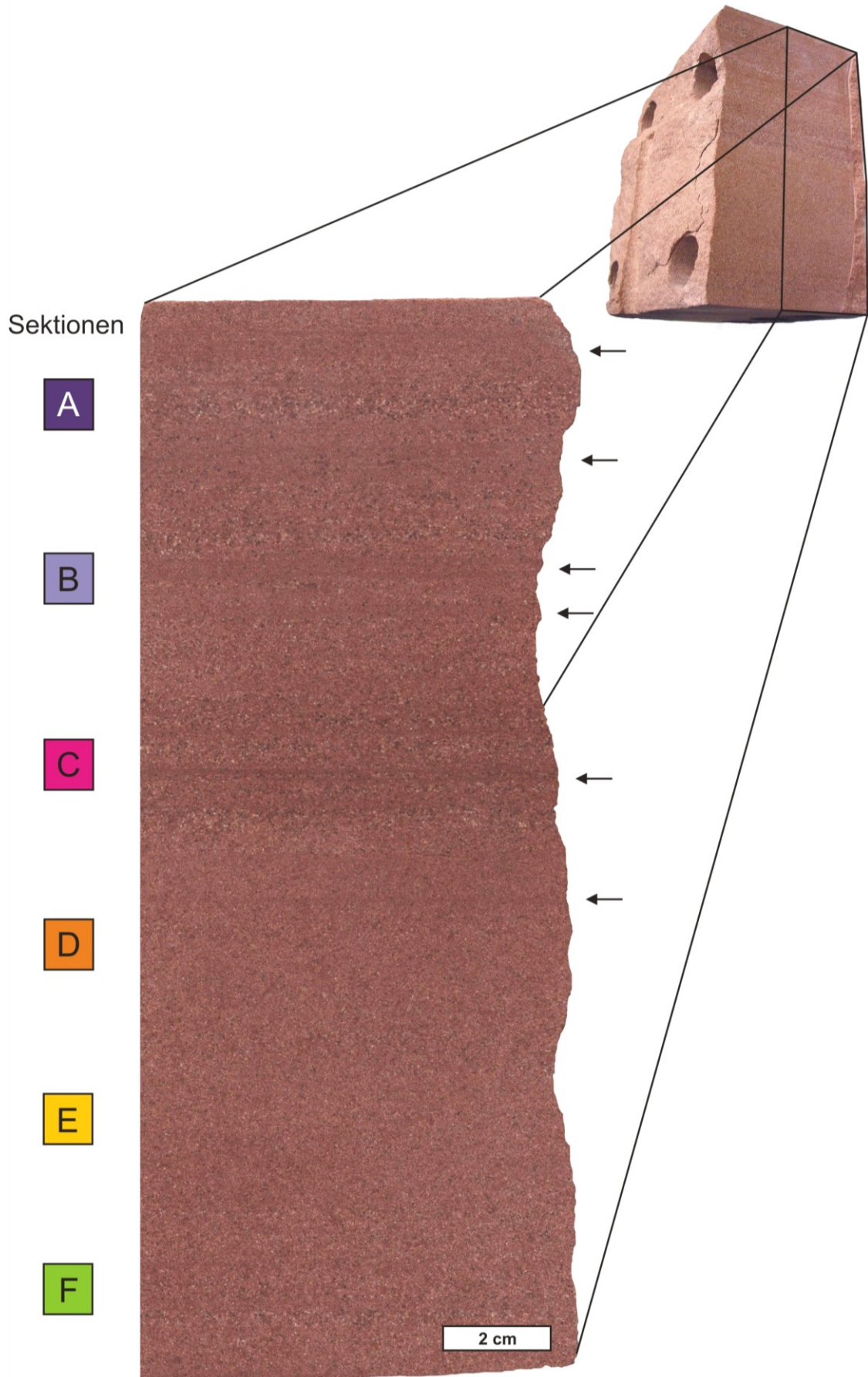
### **Tafel 11:**

Fällungs-pH-Bereiche von Metallhydroxiden ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ )

### **Tafel 12:**

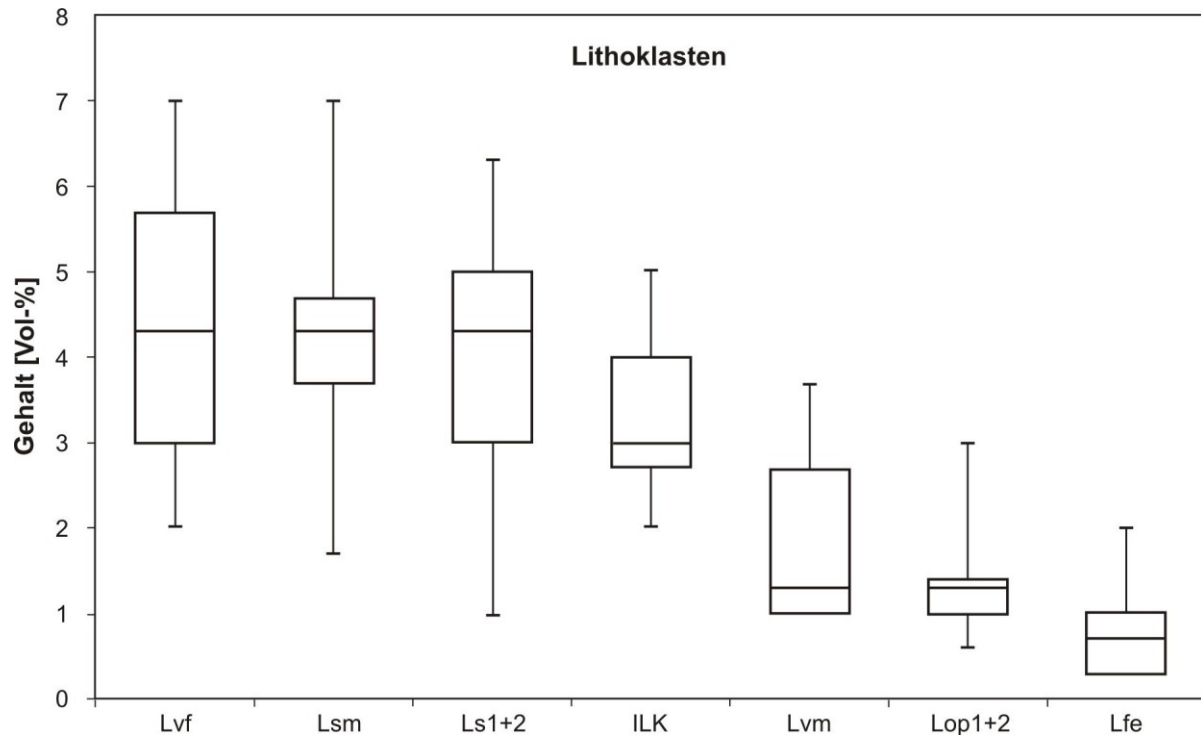
Chemische Reaktionsgleichungen zur Bildung von oktaedrischen Eisen- und Aluminium-Komplexen

**Tafel 1:** Polierter Anschnitt des Rotliegendesandsteins senkrecht zur makroskopischen Schichtung mit den sechs definierten Sektionen A-F und verwendetem Farbcode. Die Pfeile zeigen auf feinkörnige Laminae im mittelkörnigen Sandstein, die in den Sektionen A-C auftreten.





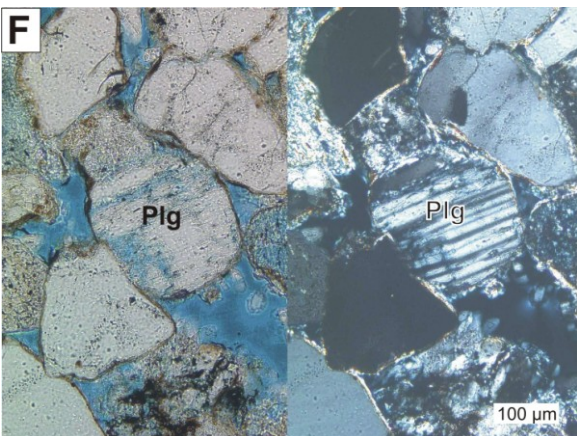
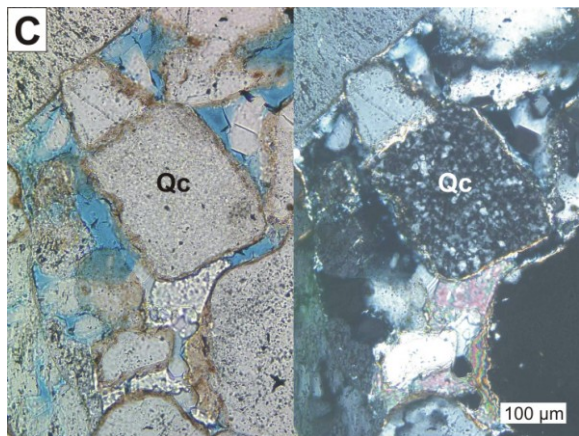
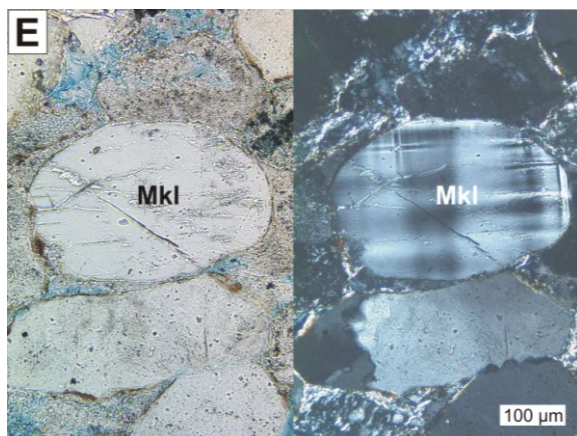
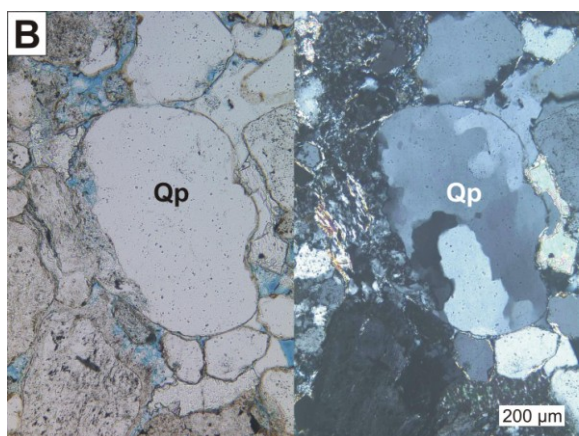
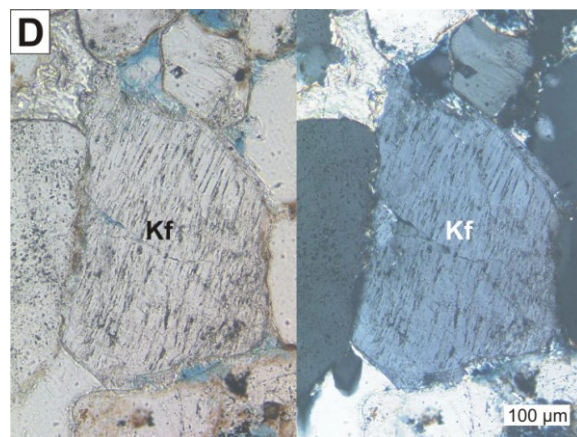
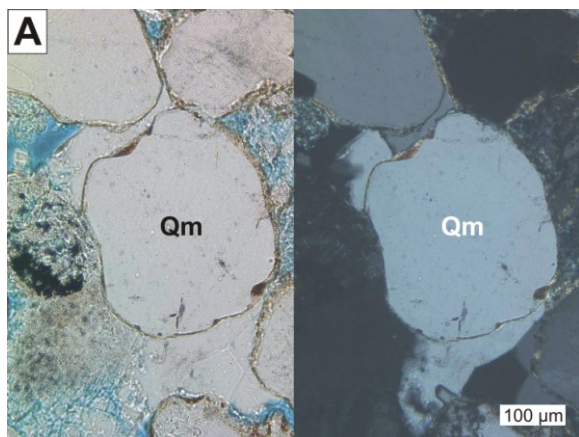
**Tafel 2:** Die Rotsandsteinproben (n = 17) haben einen Lithoklastenanteil von 23 Vol-%, quantifiziert durch Pointcounting im Dünnschliff. Die größten Anteile haben felsische Vulkanoklasten (Lvf), metamorphe Klasten/Kieselschiefer (Lsm), sedimentäre Lithoklasten/Sand- und Siltsteine (Ls) und illitisierte Lithoklasten/Tonklasten (ILK). Weniger häufig sind mafische Vulkanoklasten (Lvm), opake Fe-Mn-haltige Lithoklasten (Lop) und stark alterierte braune Eisenoxidklasten (Lfe).



**Tafel 3:** Detritische Mineralogie I - Petrographie der detritischen Quarze und Feldspäte

Aufnahmen im Hellfeld (links) und unter gekreuzten Polarisatoren (rechts).

- A:** Monoquarz (Qm) mit gerader Auslöschung.
- B:** Polyquarz (Qp) mit ungleichmäßiger Subkornbildung.
- C:** Chert (Qc) ist kryptokristalliner Quarz, dessen Subkörner im mikroskopischen Maßstab nicht mehr aufgelöst werden können.
- D, E:** Kalifeldspat (Kf) enthält bis zu 3 Mol-% Na und bis zu 0,4 Mol-% Ba (EMS-Analysen detritischer Kalifeldspäte in *Tab. A5-2, Anhang*). E = selten tritt Mikroklin (Mkl) auf, ein Feldspat dessen Si- und Al-Atome aufgrund der höheren Bildungstemperatur genau vorgeschriebene Plätze im Gitter einnehmen (Mikroklingitter).
- F:** Plagioklas (Plg) mit polysynthetischen Zwillingsbildung tritt im Vergleich zu Kalifeldspat weniger häufig auf. Es handelt sich um reine Albite (EMS-Analysen der detritischen Plagioklase in *Tab. A5-2, Anhang*).

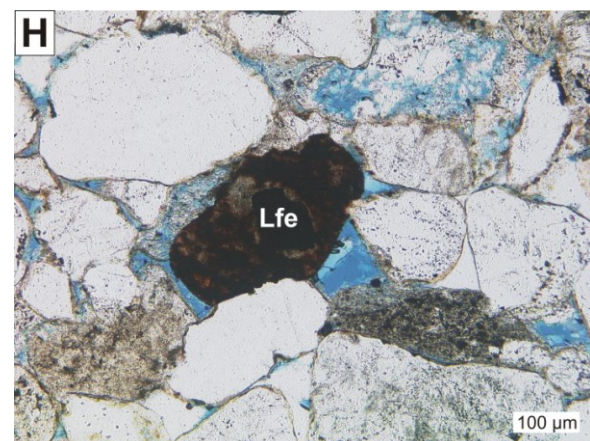
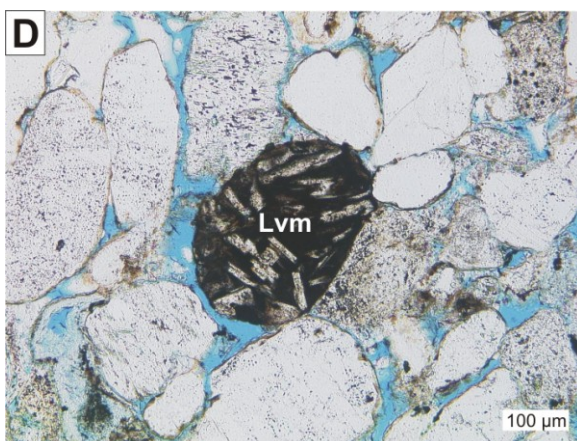
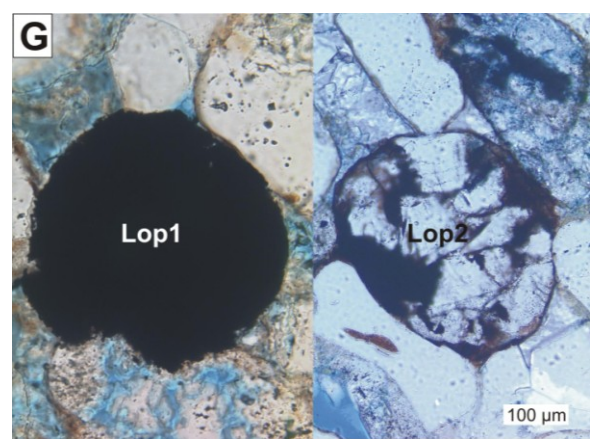
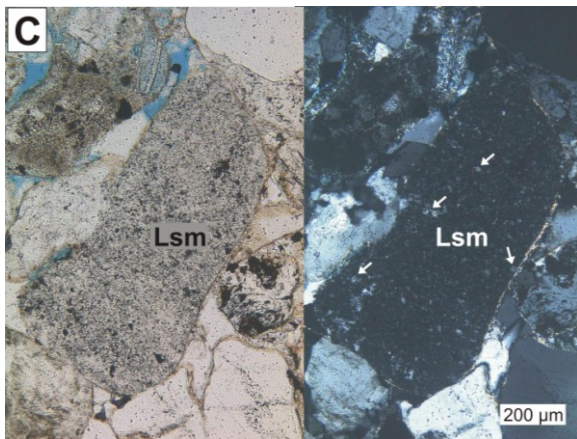
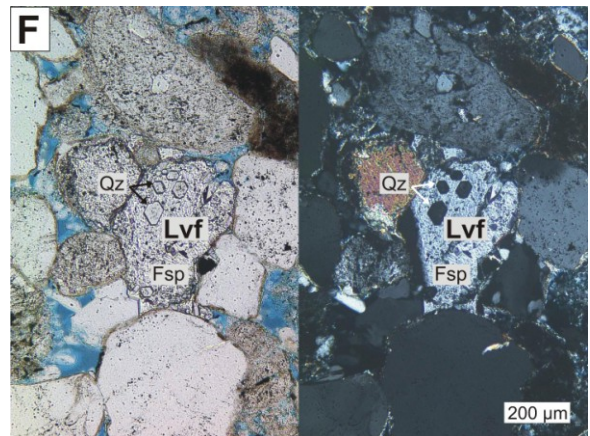
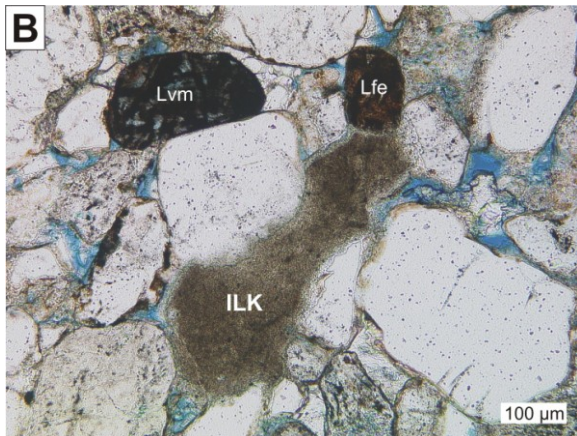
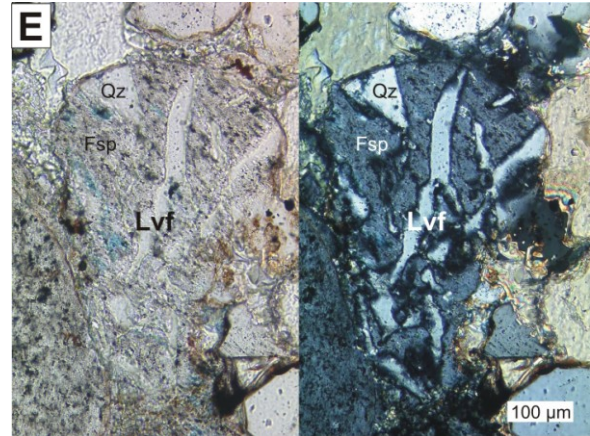
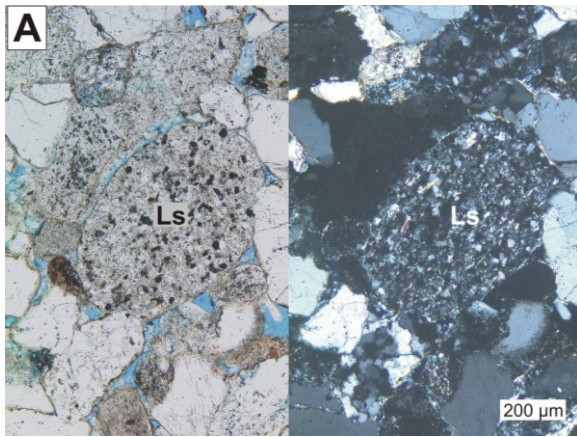


**Tafel 4:** Detritische Mineralogie II - Petrographie der Lithoklasten

A, C, E, F: Aufnahmen im Hellfeld (links) und unter gekreuzten Polarisatoren (rechts).

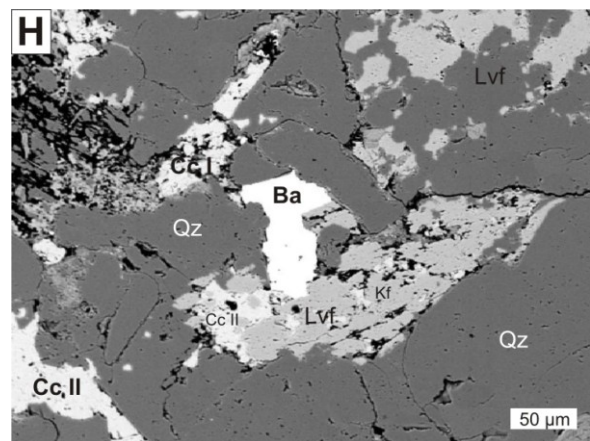
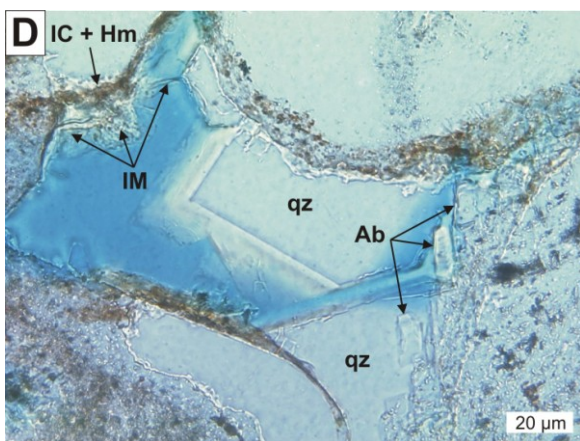
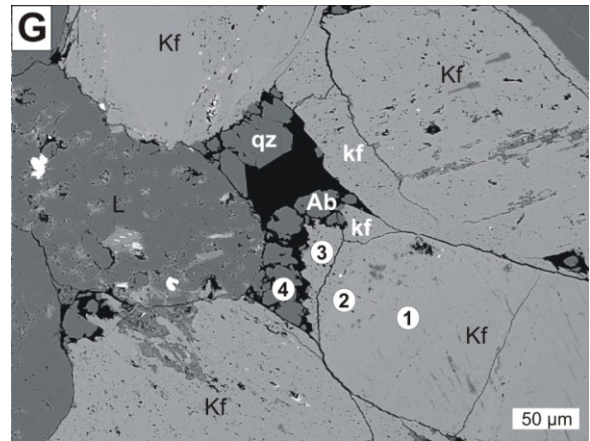
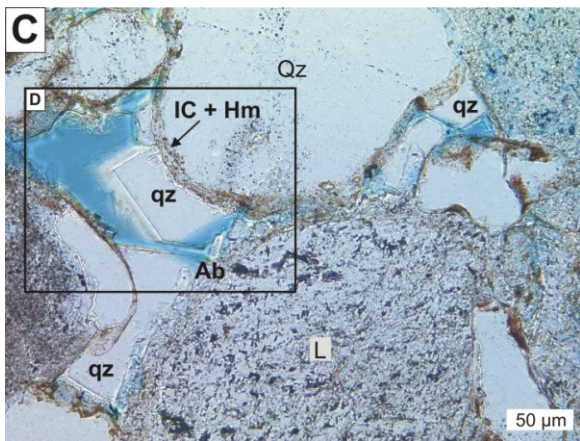
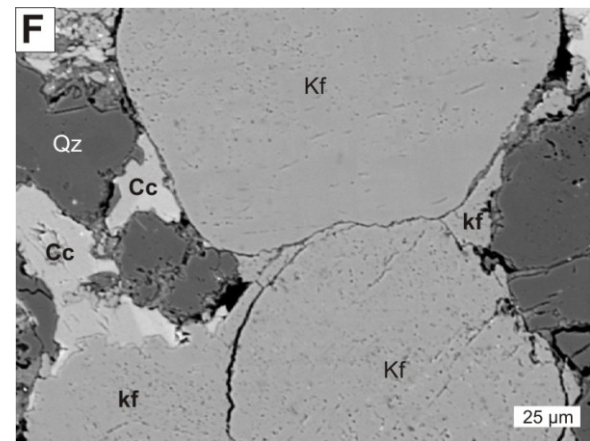
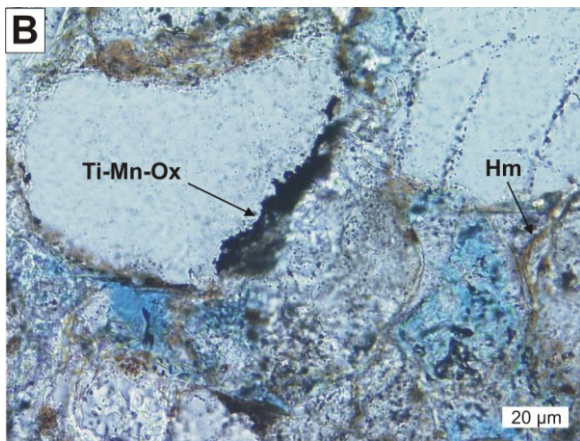
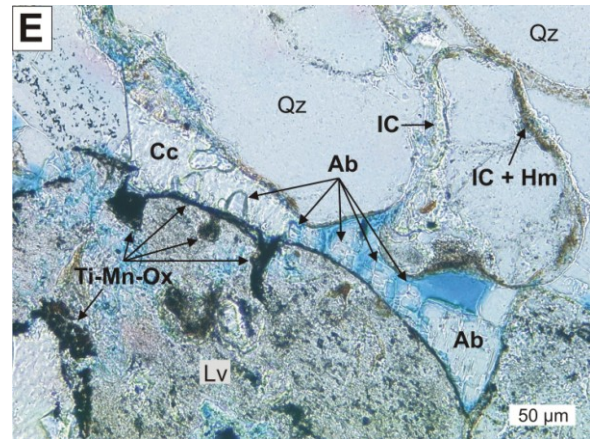
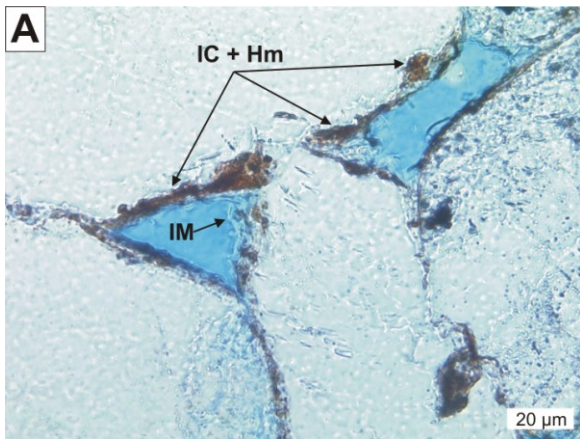
B, D, G, H: Aufnahmen im Hellfeld.

- A:** Sedimentärer Lithoklast. Der Siltsteinklast Ls2 enthält Quarz, Schichtsilikate und opake Phasen.
- B:** Illitisierter Tonklast (ILK), der durch die zunehmende mechanische Kompaktion während der Versenkung duktil verformt wurde. Links oberhalb ein mafischer Vulkanoklast Lvm (vgl. *Tafel 4D*) rechts oberhalb ein Eisen-Oxid-Klast Lfe (vgl. *Tafel 4H*).
- C:** Metamorpher Lithoklast (Lsm). Der kryptokristalline Kieselchieferklast zeigt an einigen Stellen noch ca. 20 µm große Radiolarien (siehe weiße Pfeile).
- D:** Mafischer Vulkanoklast (Lvm) mit weißen Feldspatleisten in opaker Matrix.
- E, F:** Felsische Vulkanoklasten (Lvf). Deutlich sind die Quarz-Feldspat-Verwachsungen zu erkennen. Quarz ist im Hellfeld (links) heller als Feldspat. In Bild F sind die Quarze idiomorph ausgebildet und senkrecht zur c-Achse geschnitten, so dass die Prismenflächen deutlich zu erkennen sind.
- G:** Sedimentäre opake Lithoklasten (Lop), die nach [Fischer et al. \(2003\)](#) aus Mn-Ti-Oxiden bestehen. Typ 1 ist homogen und vollständig opak. Typ 2 enthält neben der opaken Phase (Bindemittel) auch andere, schlecht gerundete Mineralphasen (Detritus), die vermutlich aus Feldspat oder Quarz bestehen.
- H:** Eisen-Oxid-Klast (Lfe). Vermutlich gehen diese stark alterierten Klasten aus metamorphen Klasten (Lsm) oder mafischen Vulkanoklasten (Lvm) hervor.



**Tafel 5:** Authigene Mineralogie I - Petrographie und Geochemie authigener Mineralphasen

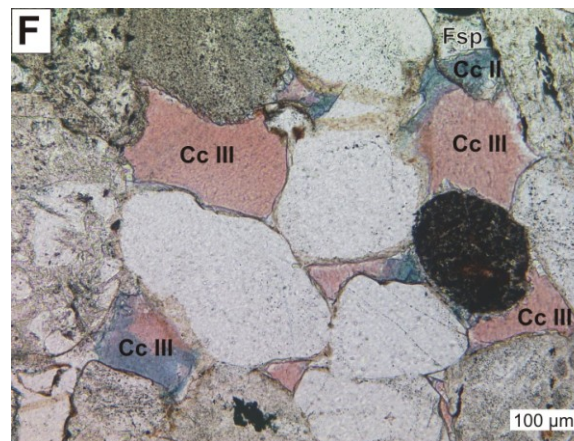
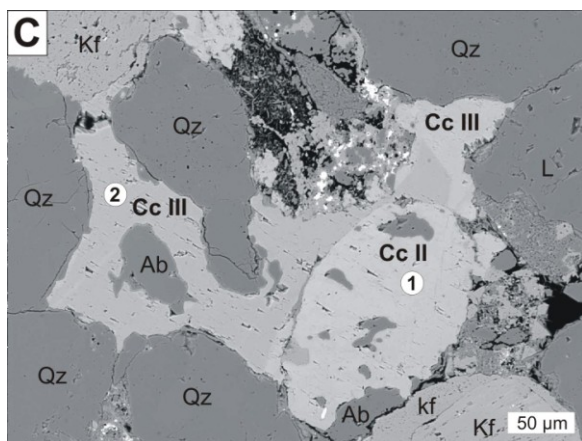
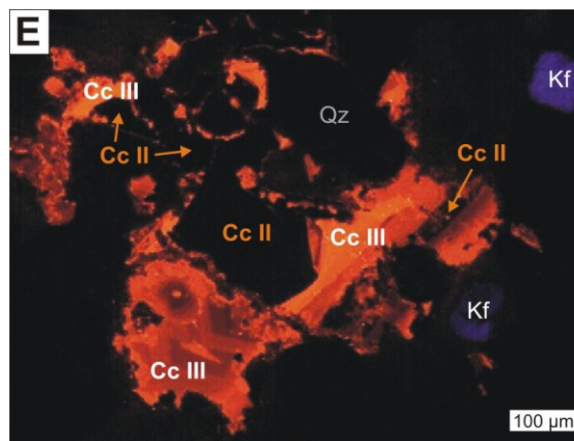
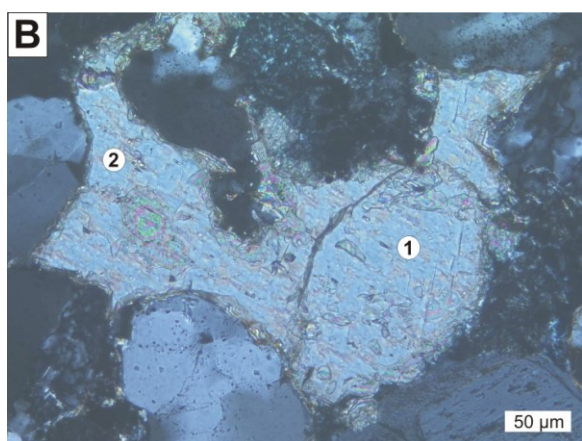
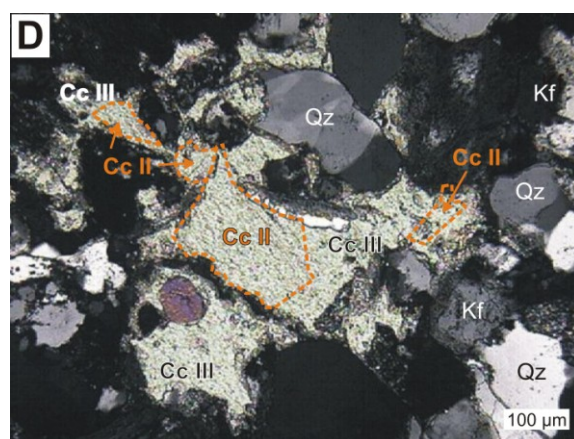
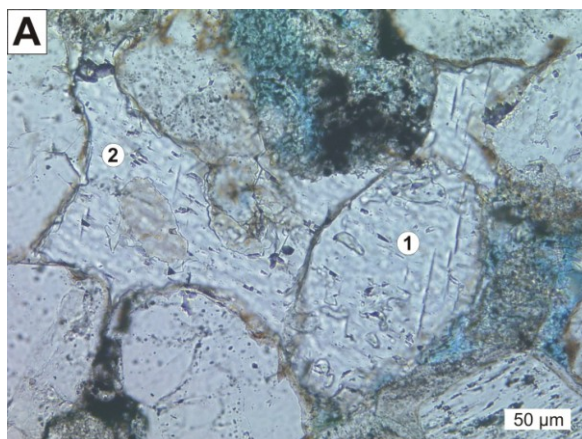
- A:** Die Kornoberflächen sind teilweise mit Hämatit (Hm)-Kutanen (rotbraun) überzogen. Häufig sind diese mit Illit-Kutanen (IC) assoziiert. Aufnahme im Hellfeld, blau = offener Porenraum
- B:** Titan-Mangan-Oxide (Ti-Mn-Ox) bilden opake, nicht durchgängige Krusten auf detritischen Körnern und sind syn- bis postgenetisch zu den Hämatit-Kutanen (Hm) entstanden. Aufnahme im Hellfeld, blau = offener Porenraum
- C:** Syntaxialer Quarz (qz) wächst auf den Hämatit-Illit-Kutanen (Hm-IC) in den offenen Porenraum (blau) und füllt diesen teilweise aus. Aufnahme im Hellfeld
- D:** Vergrößerung von Bild C zeigt rechts im Bild authigenen Albit (Ab) auf einem Vulkanoklasten (Lv). Syntaxialer Quarz wird von mesodiagenetischem Maschenillit (IM) überwachsen. Aufnahme im Hellfeld, blau = offener Porenraum
- E:** Ensemble verschiedener authigener Mineralphasen: Illit-Kutane (IC) und Hämatit-Illit-Kutane (Hm-IC) variierender Dicke überwiegend auf detritischen Quarzen, Titan-Mangan-Oxide wurden innerhalb und um einen Vulkanoklasten abgeschieden, Calcit (Cc) füllt den restlichen Porenraum. Aufnahme im Hellfeld, blau = offener Porenraum
- F:** Authigener Kalifeldspat (kf) auf detritischen Kalifeldspäten (Kf). Calcit (Cc) füllt den restlichen Porenraum. BSE-Aufnahme, schwarz = offener Porenraum
- G:** Kalifeldspatkorn (Kf) mit Kalifeldspat- (kf) und Albitzement (Ab). Die Albitisierung erfolgte mesodiagenetisch nach der Bildung des authigenen (eodiagenetischen) Kalifeldspates. Der detritische Kalifeldspat enthält 0,2 bzw. 0,4 Mol-% Barium und 1 bzw. 2 Mol-% Natrium (Punkt 1 = EMS-Punkt D\_47, Punkt 2 = EMS-Punkt D\_48). Der Kalifeldspatzement enthält hingegen kein Ba oder Na (Punkt 3 = EMS-Punkt D\_49). Der Albit ist chemisch sehr rein (Punkt 4 = EMS-Punkt D\_50). BSE-Aufnahme, Punkte 1-4 = Phasen quantitativ bestimmt mit EMS-WDX (*Tab. A5-2*), alle anderen Phasen semiquantitativ mit EMS-EDX bestimmt, weitere Abkürzungen: qz – authigener Quarz, L - Lithoklast, schwarz = offener Porenraum
- H:** Baryt-Zemente als spät-mesodiagenetische Bildung im sekundären Porenraum. Calcit (Cc II) ersetzt teilweise die Kalifeldspatkomponente (Kf) eines felsischen Vulkanoklasten (Lv<sub>f</sub>), ist aber auch porenraumfüllend (links unten). Lv<sub>f</sub> – felsischer Vulkanoklast, BSE-Aufnahme, schwarz = offener Porenraum



**Tafel 6:** Authigene Mineralogie II - Petrographie und Geochemie der Carbonat-Zemente

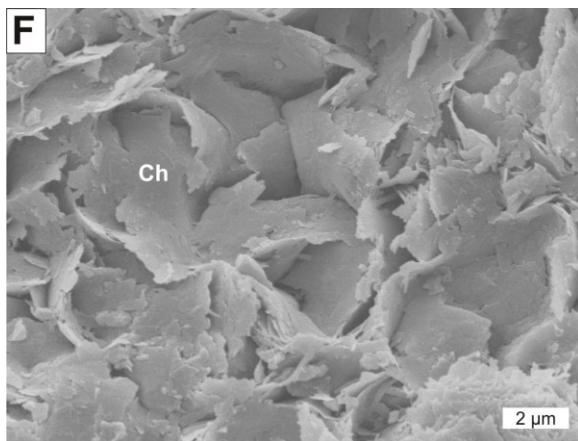
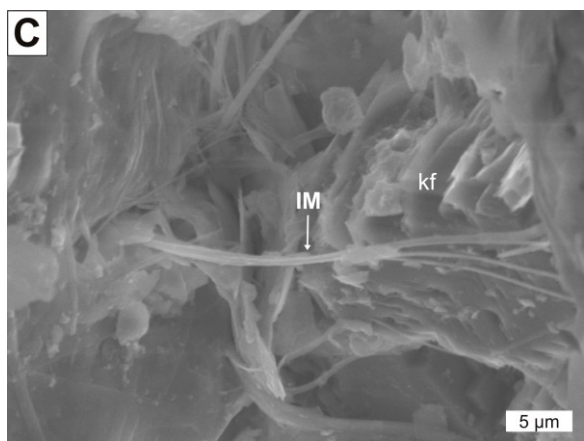
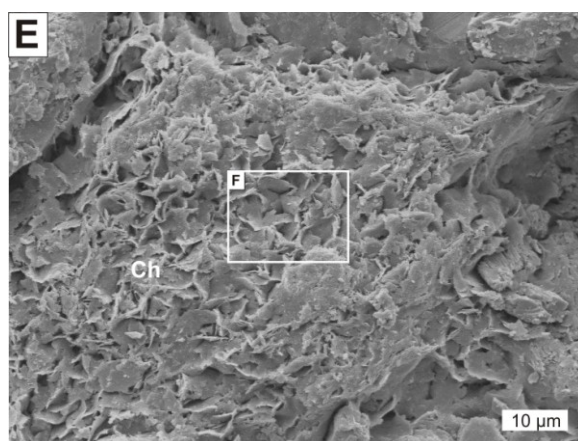
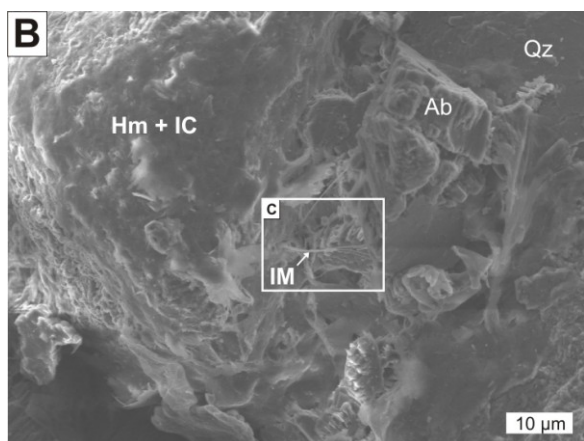
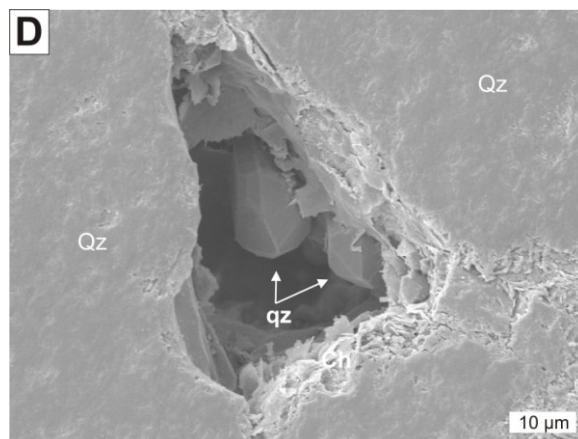
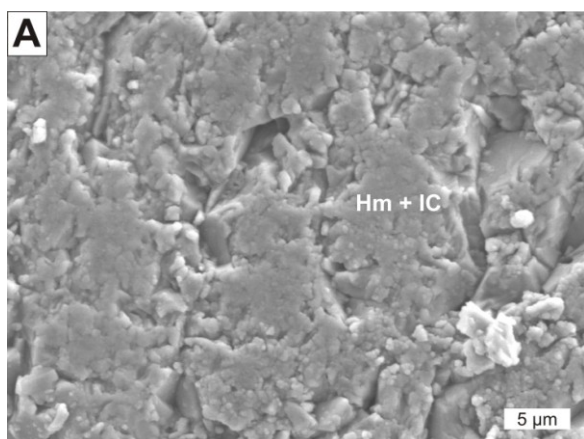
- A-C:** Mesodiagenetischer Calcit-Zement (Cc II) ersetzt detritischen Feldspat und enthält 3 Mol-% Mangan und 1 Mol-% Eisen (Punkt 2 = EMS-Punkt E\_09). Später telodiagenetischer Calcit (Cc III) füllt Porenraum und hat kein Mangan oder Eisen (Punkt 1 = EMS-Punkt E\_10). A = Hellfeld, B = gekreuzte Polarisatoren, C = BSE-Bild (Rückstreuелеktronenbild), markierte Punkte 1 & 2 = Phasen quantitativ bestimmt mit EMS-WDX (*Tab. A5-1*), alle anderen Phasen semiquantitativ mit EMS-EDX bestimmt, Abkürzungen: Ab – Albit, Cc – Calcit, Kf – Kalifeldspat (detritisch), kf – Kalifeldspat (authigen), L – Lithoklast, Qz – Quarz, hellblau in Bild A, schwarz in Bild C = offener Porenraum
- D, E:** Die beiden Calcit-Generationen II und III im Vergleich. Calcit-Zement (Cc II), der aufgrund des Eisengehaltes von 0,6-1,9 Mol-% nicht luminesziert ( $\text{Fe}^{2+}$  als Auslöschzentrum). Fast reiner Calcit (Cc III) zeigt leuchtorange Lumineszenz. Die Zonierung wird durch geringste Spuren Eisen verursacht, was die Lumineszenz bis dunkelorange abschwächt. D = gekreuzte Polarisatoren, E = Kathodolumineszenz-Aufnahme
- F:** Der mesodiagenetische Calcit-Zement (Cc II) verdrängt detritischen Feldspat (im Bild oben rechts) und ist durch den Eisengehalt blau eingefärbt (Anfärbung mit Ferricyanid). Der späte, porenfüllende, poikilitische Calcit (Cc III) ist rot gefärbt (Anfärbung mit ARS). Stellenweise ist er blau gefärbt durch geringste Eisenmengen, was auf einen zonaren Aufbau schließen lässt, der besonders deutlich in den KL-Aufnahmen wird. Die Blaufärbung geht meist von Porenwickeln aus, so dass vermutlich erst die reine Calcitphase, dann die etwas eisenreichere in den Porenraum vorgedrungen ist. Qz – detritischer Quarz (zeigt normal schwach blaue Lumineszenz, erscheint hier schwarz durch kurze Belichtungszeit), Kf – detritische Feldspäte mit leuchtend blauer Lumineszenz, Aufnahme im Hellfeld





**Tafel 7:** Authigene Mineralogie III - REM-Aufnahmen (SE-Modus) authigener Phasen

- A:** Oberfläche eines detritischen Kornes, das mit Hämatit-Illit-Kutanen (Hm-IC) überzogen ist. Das gemeinsame Auftreten von Hämatit und Illit ist typisch für Rotliegendesandsteine. (gesägte Probe, SE-Bild, Vergrößerung 2000x, C-Bedampfung)
- B:** Quarzkorn mit Hm-IC (links), Maschenillit (Bildmitte) und authigenem Albit (Ab) rechts. (gebrochene Probe, SE-Bild, Vergrößerung 1000x, Au-Bedampfung)
- C:** Vergrößerung von Bild B. Ein 15 µm langer fibröser Illit (IM) überbrückt den Porenraum zwischen zwei detritischen Körnern und verzweigt im Kontakt mit den Kutanen der angrenzenden Körner. Im Hintergrund authigener Kalifeldspat (kf). (gebrochene Probe, SE-Bild, Vergrößerung 5000x, Au-Bedampfung)
- D:** Authigener, idiomorpher Quarz (qz), der in den Porenraum wächst.  
Qz - detritische Quarzkörner  
(polierte Probe, SE-Bild, Vergrößerung 1000x, Au-Bedampfung)
- E:** Chloritrasen (Ch) auf einem detritischen Korn.  
(gebrochene Probe SE-Bild, Vergrößerung 1000x, Au-Bedampfung)
- F:** Die Vergrößerung von Bild E zeigt Radialchlorit. Die lappig gegliederten Kristalle orientieren sich wabenartig (honeycomb fabrics nach [Platt, 1993](#)) auf einem detritischen Korn. Die Enden sind häufig gezackt.  
(gebrochene Probe, SE-Bild, Vergrößerung 5000x, Au-Bedampfung)



**Tafel 8:** Hämatit-Kutane im Rotliegendesandstein im prä- und postexperimentellen Vergleich

Aufnahmen im Hellfeld und Stapelung mehrerer Aufnahmen zur Erhöhung der Schärfentiefe.

**A-D:** Initiales, gebrochenes Rotliegendesandsteinmaterial aus Einzelkörnern mit glatten Oberflächen. Die leicht rötlichen bis deutlichen roten Hämatit-Kutane (Hm) sind über die gesamte Oberfläche der detritischen Quarze mit variierender Dicke verteilt. Sie erzeugen die Rotfärbung des Sandsteins.

B = Kombination aus acht Einzelaufnahmen

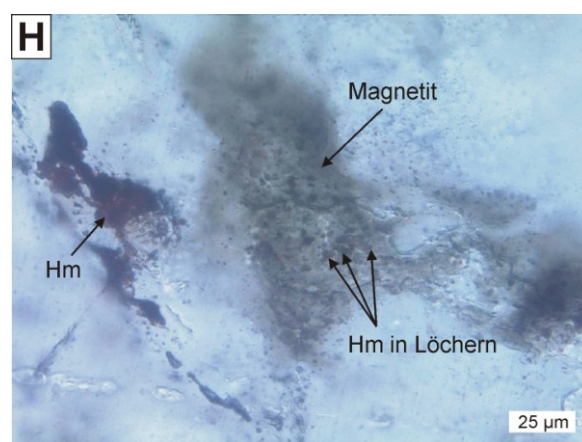
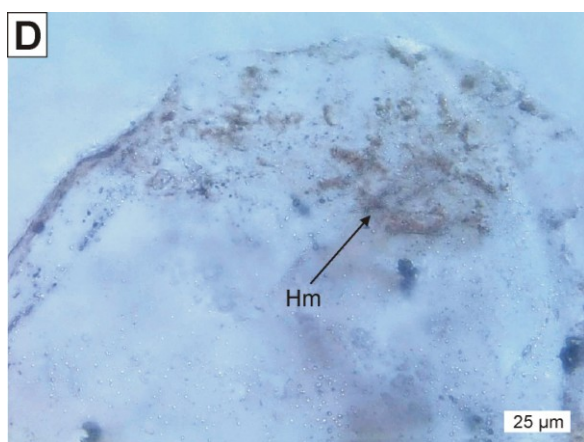
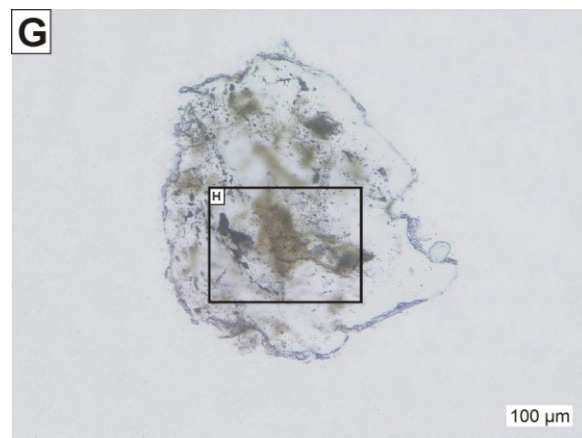
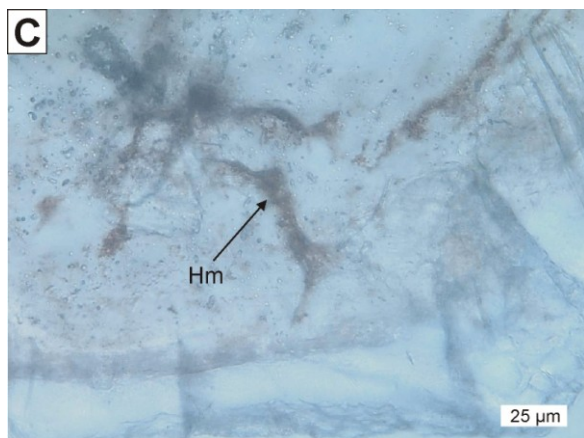
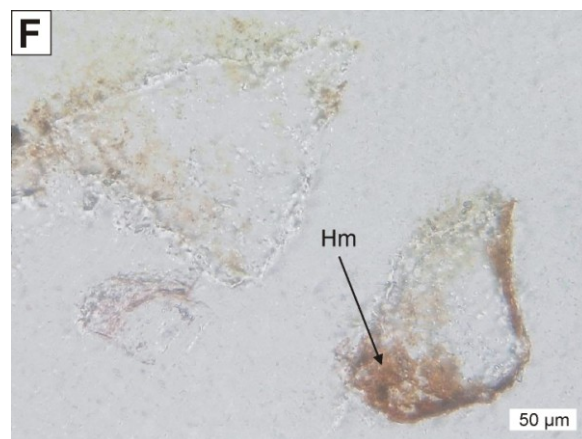
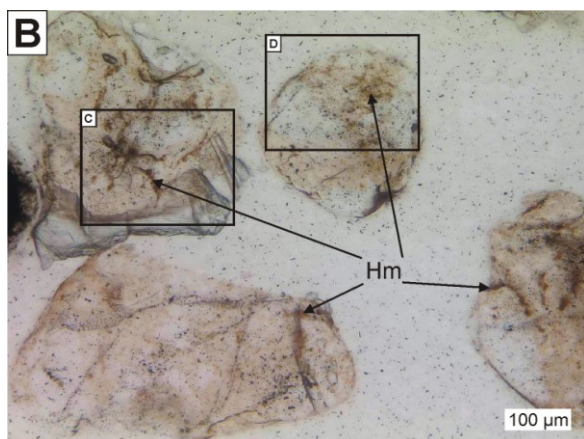
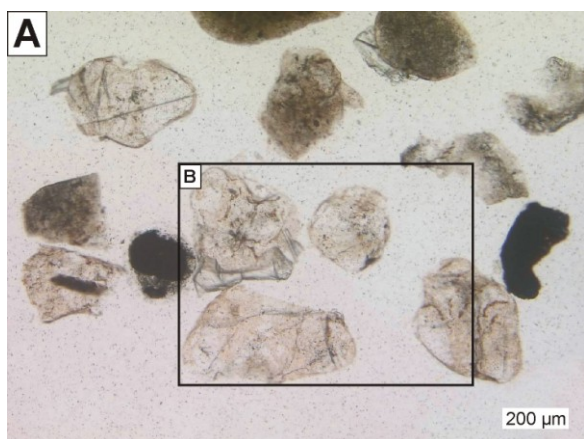
C, D = Kombination aus jeweils neun Einzelaufnahmen

**E, F:** Postexperimentelles Rotliegendesandsteinmaterial aus dem Langzeitversuch im Druckautoklaven (CSPV) bei  $T = 200^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 400$  bar und  $t = 96$  Tagen (Versuch 20). Die Oberflächen sind wellig und deutlich beansprucht. Die rötliche Färbung und Dicke der Hämatit-Kutane sind in vielen Bereichen vermindert (F links oben). An einigen geschützten Stellen sind sie noch deutlich präsent (F rechts unten).

Kombination aus vier bzw. sechs Einzelaufnahmen

**G, H:** Postexperimentelles Rotliegendesandsteinmaterial aus dem Versuch im Druckautoklaven (CSPV) bei  $T = 350^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 400$  bar und  $t = 10$  Tagen (Versuch 21). Die Oberflächen sind stark beansprucht. Der Rotsandstein ist deutlich gebleicht mit einer grauen, kryptokristallinen Mineralphase (Magnetit?, positiver  $\text{Fe}^{2+}$ -Nachweis mit XPS, H rechts). In einigen Bereichen, meist Vertiefungen in den Quarzkörnern, befinden sich noch rote Hämatitpartien (H links), die dem Fluid weniger ausgesetzt waren (nicht reaktive Oberflächen).

H = Kombination aus drei Einzelaufnahmen



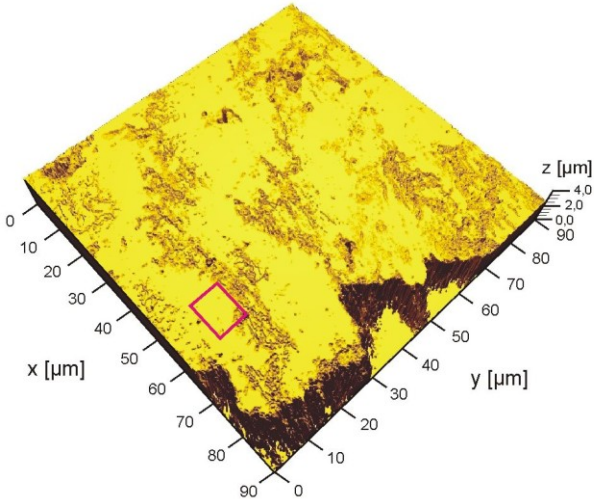
**Tafel 9:** Hämatitoberflächen im prä- und postexperimentellen Vergleich (Laser-Scanning-Mikroskopie)

Falschfarben-Darstellung (depth coding) der Höheninformationen (Modus: No Palette) in gelb ( $z = 0\text{-}3\ \mu\text{m}$ )

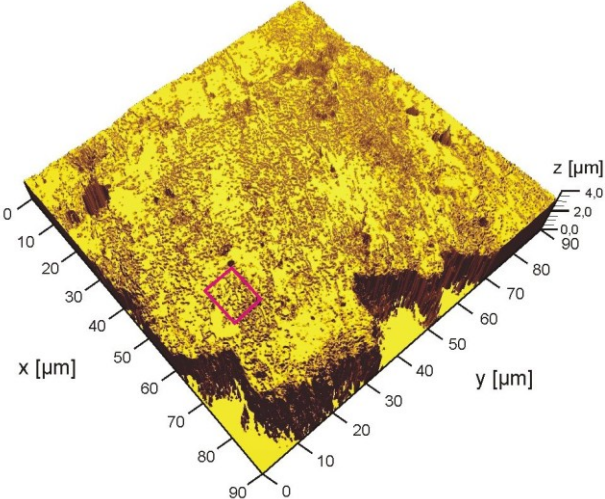
**A, B:** 3D-Übersichtsfelder ( $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ ) der Hämatitoberflächen im glatten Ausgangszustand (initial,  $t_0 = 0\ \text{d}$ ) und postexperimentell mit leicht erhöhter Rauheit nach einer Reaktionszeit von 25 Tagen ( $t_4 = 25\ \text{d}$ ), bestimmt mittels Laser Scanning Mikroskop (LSM). Versuch 30 in Kieselglasampullen bei  $T = 200^\circ\text{C}$  mit n-Hexadecan und deionisiertem Wasser. Pro Probe wurden bis zu fünf Übersichtsmessfelder aufgenommen und davon jeweils bis zu fünf kleinere Messfelder ( $10\ \mu\text{m} \times 14\ \mu\text{m}$ ) für die Bestimmung der Rauheits- und Volumenparameter definiert. Exemplarisch ist ein Messfeld rot markiert.

**C, D:** 3D-Darstellung des exemplarischen, kleineren Messfeldes aus den *Tafeln 9A* und *9B* im prä- und postexperimentellen Vergleich.

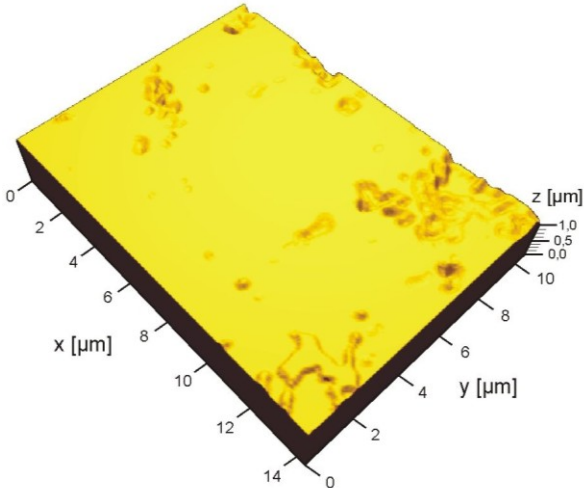
**A** initial



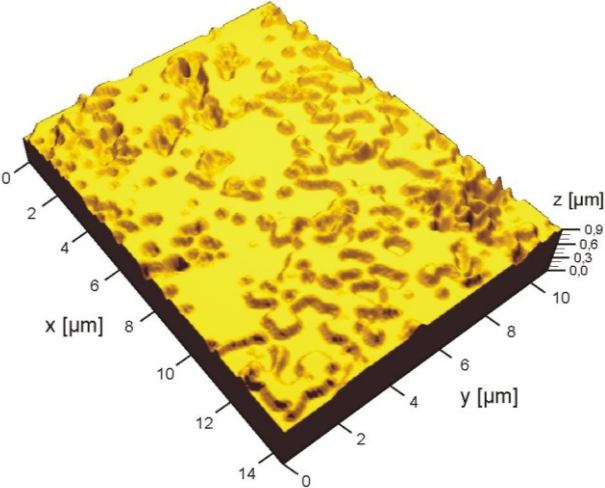
**B**  $t_4 = 25$  d



**C** initial



**D**  $t_4 = 25$  d



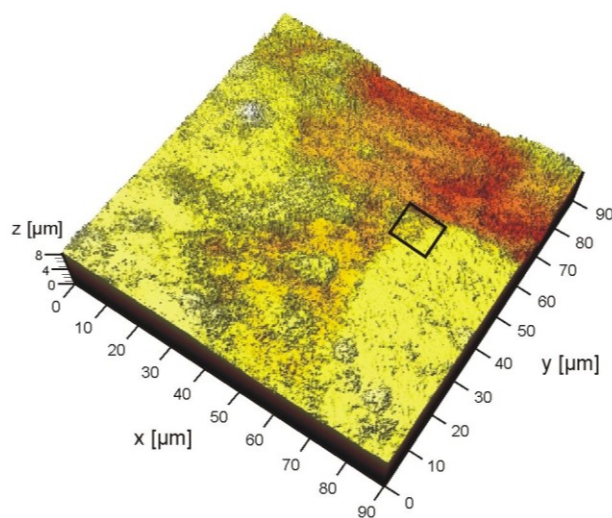
**Tafel 10:** Oberflächen der Hämatit-Kutane im prä- und postexperimentellen Vergleich (Laser-Scanning-Mikroskopie)

Falschfarben-Darstellung (depth coding) der Höheninformationen (Modus: Glow Scale) von dunkelrot ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) bis hellgelb ( $z = 8 \mu\text{m}$ ):

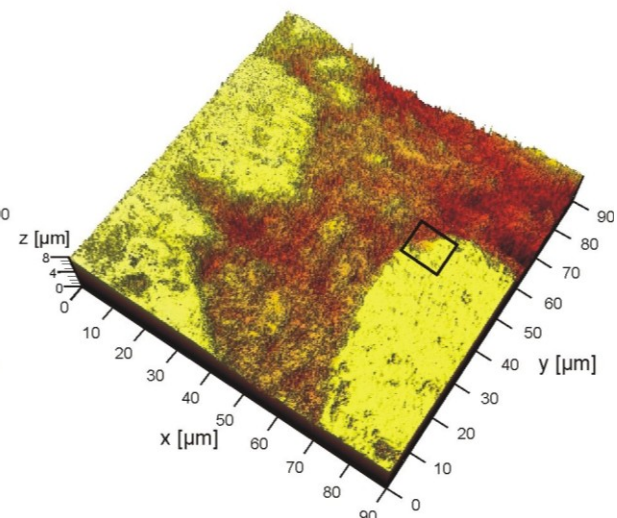
- A, B:** 3D-Übersichtsfelder ( $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$ ) der Oberflächen der Hämatit-Kutane auf zwei detritischen Quarzen (rechts und links im Bild) im Ausgangszustand (initial,  $t_0 = 0 \text{ d}$ ) und postexperimentell nach 25 Tagen ( $t_4 = 25 \text{ d}$ ), bestimmt mittels Laser Scanning Mikroskop (LSM). Versuch 34 in Kieselglasampullen bei  $T = 200^\circ\text{C}$  mit n-Hexadecan und deionisiertem Wasser. Pro Probe wurden mehrere Übersichtsmessfelder aufgenommen und jeweils kleinere Messfelder ( $10 \mu\text{m} \times 14 \mu\text{m}$ ) für die Bestimmung der Rauheits- und Volumenparameter definiert. Exemplarisch ist ein Messfeld schwarz markiert.
- C, D:** 3D-Darstellung des exemplarischen, kleineren Messfeldes aus den *Tafeln 10A* und *10B* im prä- und postexperimentellen Vergleich.



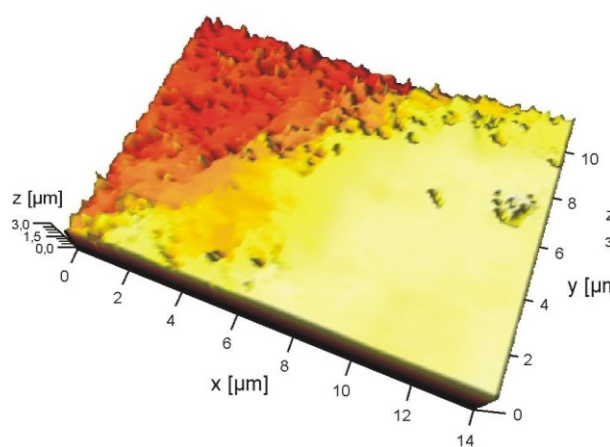
**A** initial



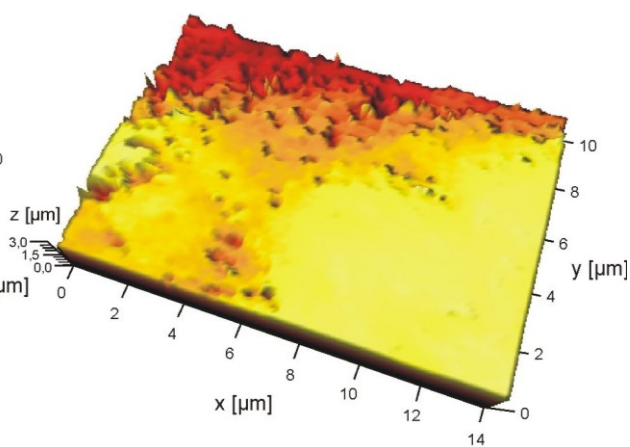
**B**  $t_4 = 25$  d



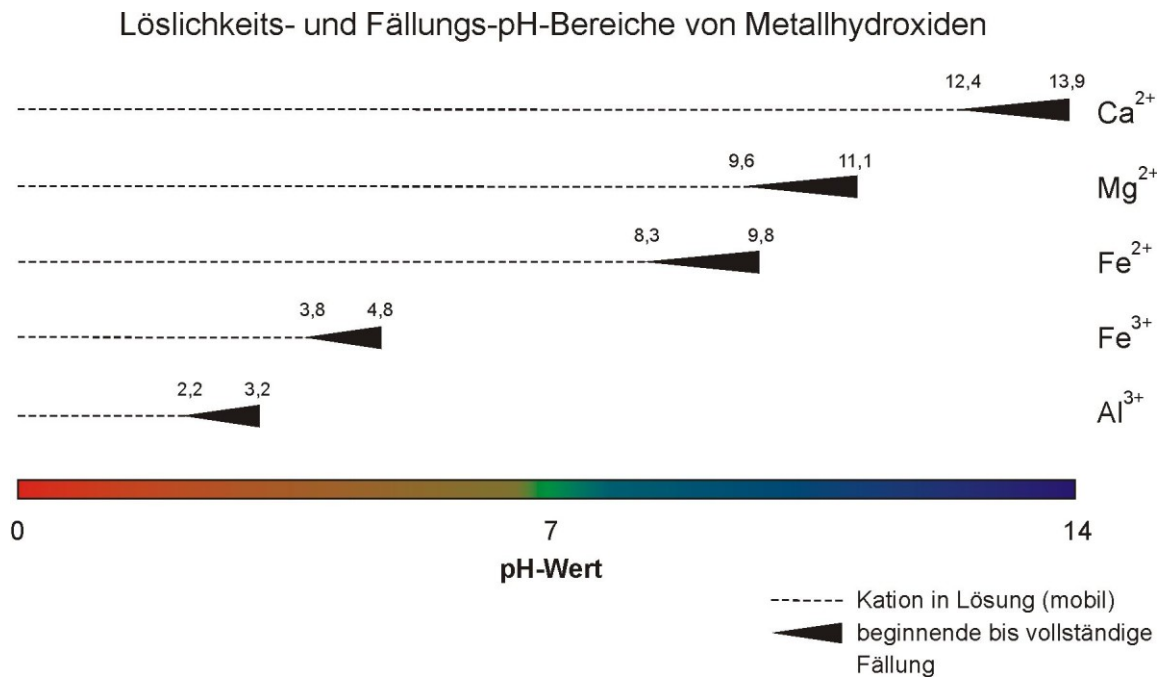
**C** initial



**D**  $t_4 = 25$  d

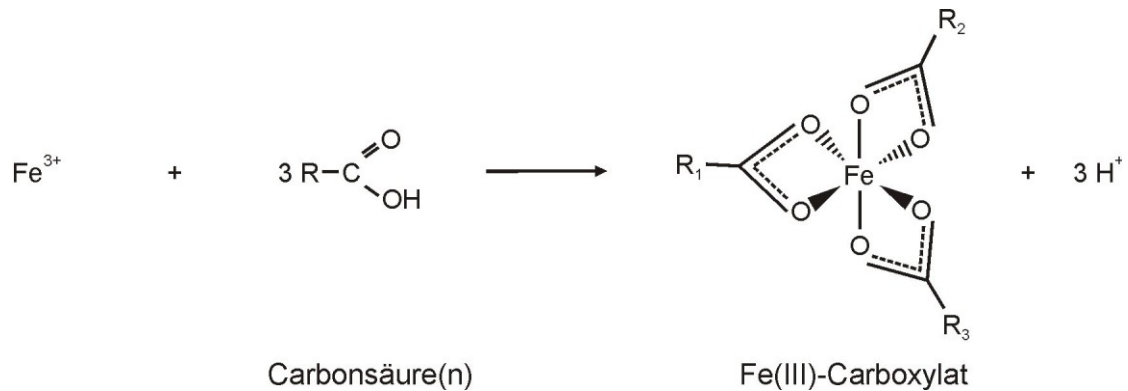


**Tafel 11:** Der Fällungs-pH-Bereich von Metallhydroxiden ist abhängig vom Löslichkeitsprodukt des Hydroxides und des zu fällenden Kations. Die folgende Abbildung zeigt die Löslichkeits- und Fällungsbereiche verschiedener Hydroxide (Daten aus [Holleman & Wiberg, 2007](#)):

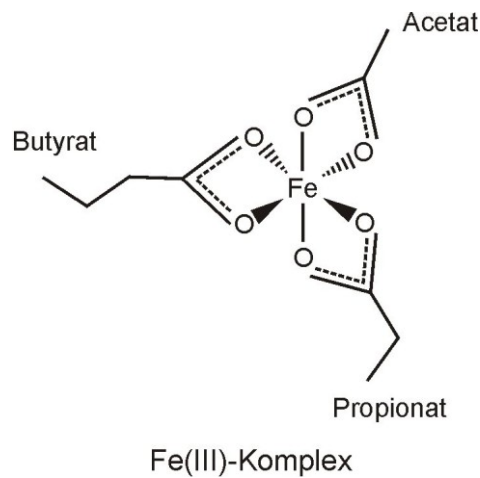


**Tafel 12:** Chemische Reaktionsgleichungen mit Strukturformeln zur Bildung von oktaedrischen Eisen- und Aluminium-Komplexen (Koordinationszahl 6).

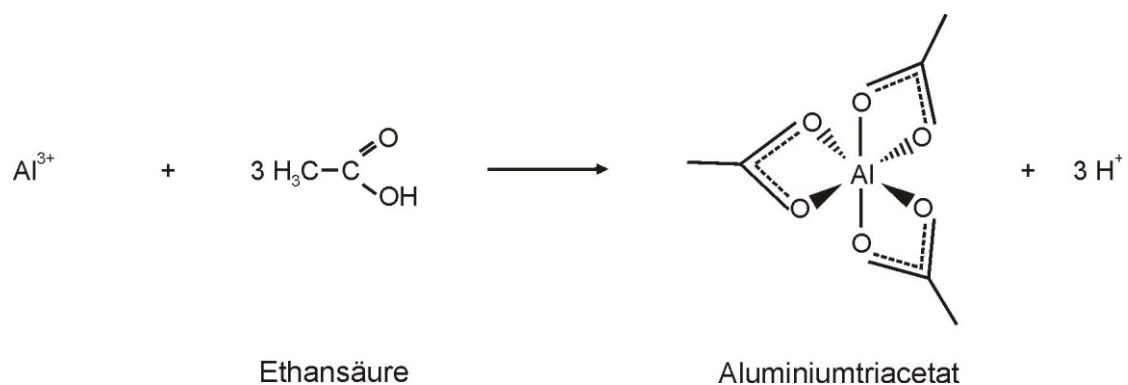
**A:** Bildung tiefroter Eisen(III)-Carboxylate aus bis zu drei verschiedenen Carbonsäuren; Beispiele von Methan- bis Butansäure mit  $R = H$  (Methansäure),  $= CH_3$  (Ethansäure),  $= H_3C-CH_2$  (Propansäure),  $= H_3C-(CH_2)_2$  (Butansäure);  $R_{1-3} =$  Carboxylat-Ionen



Beispiel eines Fe(III)-Carboxylates mit Alkanoaten verschiedener Kettenlänge, die eine rhombische Verzerrung im ESR-Spektrum erzeugen können. Aufgrund der abnehmenden Reaktivität mit zunehmender Kettenlänge sind Carboxylate von C1 (Methanoat = Formiat) bis C6 (Hexanoat = Hexyrat) denkbar.



**B:** Bildung des farblosen Aluminiumacetats aus Ethansäure.



## **Anhang: Tabellen**

### **Tabelle A1:**

Übersicht über experimentelle Untersuchungen zur Hexadecan-Pyrolyse

### **Tabelle A2:**

Oxidationszahlen von Kohlenstoff zur Veranschaulichung von Redoxreaktionen

### **Tabelle A3:**

Übersicht zu den Eigenschaften ausgewählter n-Alkane und organischer Säuren

### **Tabelle A4:**

Petrographische Daten der Sandsteinproben:

**Tabelle A4-1:** Ganulometrie

**Tabelle A4-2:** Detritische Mineralphasen

**Tabelle A4-3:** Authigene Mineralphasen, Porosität, IGV

**Tabelle A4-4:** Authigene Mineralphasen, Porosität, IGV, Diagenesetyp

**Tabelle A4-5:** Diagenese-Log

### **Tabelle A5:**

Mikrosonden-Analysen (EMS-WDX):

**Tabelle A5-1:** Carbonat-Zemente (Rotliegendesandstein)

**Tabelle A5-2:** Detritische und authigene Feldspäte (Rotliegendesandstein)

### **Tabelle A6:**

Permeabilitätswerte aus den Durchflussexperimenten mit zugehörigen Porositäten

### **Tabelle A7:**

Geochemische Analysen (RFA):

**Tabelle A7-1:** Rotliegendesandsteinproben

**Tabelle A7-2:** Postexperimentelle Rotsandsteinproben (CSPV-Experimente)

**Tabelle A7-3:** Hämatitproben und Kieselglasampullen

### **Tabelle A8:**

Hydrochemische Vollanalyse, physikochemische und organoleptische Parameter der wässrigen Proben 5 und 18 aus den Durchflussexperimenten im Vergleich

**Tabelle A1:** Übersicht über einige experimentelle Untersuchungen zur Hexadecan-Pyrolyse

Autor	Jahr	Experiment	T [°C]	p [bar]	Produkte & Erkenntnisse
Jackson et al.	1995	Goldsack-Autoklaven (Dickson-Typ)	300-370	150-600	n-Alkane C1-C16+ mit zunehmender Reaktionszeit, steigt Umsatz und Anteil von C5-C15 und C16+
Ford	1986	Batch-Reaktor (Glas-Innenverkleidung)	330-420	310-470	> geringer Umsatz: n-Alkane (C1-C14) & 1-Alkene (C2-C14) > hoher Umsatz: zusätzlich geradkettige und verzweigte Alkane C18-C30 (durch Reaktion von C16-Radikalen mit 1-Alkenen)
Doue & Guiochon	1968	geschlossene Pyrex-Glasampullen	350-520	0,5-200	1,5 bar: keine Alkane >C5 150 bar: C3-C13 gleiche Anteile Alkane & 1-Alkene (Rice-Kossiakoff-Mechanismus)
Zhou et al.	1987	Durchflussreaktor (rostfreier Stahl)	350-620	1	1-Alkene C2-C15 (Radikalketten-Mechanismus)
Khorasheh & Gray	1993	Durchflussreaktor (Glas-Innenverkleidung)	380-450	137	Umsatz 1-10%: n-Alkane (C1-C14, C18-C31) & 1-Alkene (C2-C15) -> Produktverteilung abhängig vom Gesamtumsatz (1-Alkene nehmen ab, n-Alkane nehmen zu mit steigendem Umsatz)
Blouri et al.	1985	Mikroreaktor (Stahl)	400-440	20	C8-C13: ähnliche Gehalte 1-Alkene und n-Alkane, wenige n-Alkane <C5 (Gegensatz zu Rice-Kossiakoff-Theorie), Erklärung: molekulare Zersetzung statt Radikalketten-Mechanismus
Mushrush & Hazlett	1984	Batch-Reaktor (Stahl)	450	6	> kurze Reaktionszeit: 1-Alkene > lange Reaktionszeit: n-Alkane > n-Alkane meist in Initialphase & im gesamten C-Zahlbereich, 1-Alkene > Alkane
Voge & Good	1949	Durchflussreaktor (rostfreier Stahl)	500	1 & 21	> 20 Produkte von C1-C14: 1 bar: überwiegend CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> & C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 21 bar: Trend zu hochmolekularen KW (C6-C14)
Groenendyk et al.	1970	Durchfluss-System (Gold-Spule)	517-589	k.A.	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> & 1-Alkene von C <sub>2</sub> -C <sub>15</sub>
Fairburn et al.	1990	Ultraschnelle Pyrolyse	576-842	1	Umsätze: <10%: 1-Alkene (C2-C15) & n-Alkane (C1-C3) (Rice-Kossiakoff-Mech.) 40%: 1-Alkene (C2-C4) & n-Alkane (C1-C3) Zersetzung höherer Alkene >40%: einfache Aromaten, H <sub>2</sub> >85%: 2-Ring-Polyaromaten >90%: 3-Ring-Polyaromaten >>90%: Multiring-Polyaromaten
Fabuss et al.	1962	Durchflussreaktor (rostfreier Stahl)	593-704	14, 34 & 68	> bei hohen Drücken: Anstieg n-Alkane >C5 68 bar: 30% der C5-C13-Fraktion sind Alkane
Depeyre et al.	1985	Durchflussreaktor (rostfreier Stahl, Quarz)	600-850	1	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Aromaten 650°C: Max. 1-Alkene (C5-C15) 800°C: keine Alkene (Radikalketten-Mechanismus)

**Tabelle A2:** Oxidationszahlen von Kohlenstoff zur Veranschaulichung von Redoxreaktionen: Die Oxidationszahl (= Oxidationsstufe, Oxidationswert, elektrochemische Wertigkeit) gibt an, wie viele Elementarladungen ein Atom innerhalb einer Verbindung aufgenommen oder abgegeben hat, wenn alle Nachbaratome mit ihren gemeinsamen Elektronenpaaren entfernt werden würden. Die Bestimmung der OZ einzelner Atome ist bei Redoxreaktionen ein nützlicher Formalismus, um zu verdeutlichen, welche Reaktion abläuft. Die Übertragung der Elektronen von einem Atom auf ein anderes zeigt sich daran, dass sich die OZ des Donators (Stoff, der Elektronen abgibt) erhöht und die des Akzeptors (Stoff, der Elektronen aufnimmt) verringert (Vollhardt & Schore, 2000).

Oxidationszahlen von Kohlenstoff	Beispiele organischer Verbindungen
-4	Alkane: CH <sub>4</sub> (Methan)
-3	Alkane: R-CH <sub>3</sub>
-2	Alkane: R <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , Alkohole: H <sub>3</sub> C-OH
-1	primäre Alkohole: R-CH <sub>2</sub> OH
0	sekundäre Alkohole: R <sub>2</sub> -CHOH
+1	Aldehyd: R-CH=O, tertiärer Alkohol: R <sub>3</sub> -COH
+2	Keton: R <sub>2</sub> -C=O, Carbonsäuren: H-COOH (Methansäure)
+3	Carbonsäuren: R-COOH
+4	CO <sub>2</sub>

**Tabelle A3-1:** Übersicht zu den Eigenschaften ausgewählter n-Alkane; g = gaseous (gasförmig), l = liquid (flüssig), s = solid (fest); Dichte bei T = 20°C, außer: \*Dichte gasförmiger Stoffe bei T<sub>SP</sub>

n-Alkan	Summenformel	Molekulargewicht [g/mol]	Aggregatzustand	Dichte [g/L]	Schmelztemperatur T <sub>SM</sub> [°C]	Siedetemperatur T <sub>SP</sub> [°C]	Kettenlängen nach IUPAC (2011)
Methan	CH <sub>4</sub>	16	g	0,42*	-184	-164	kurzkettig
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	g	0,54*	-172	-89	
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44	g	0,58*	-190	-45	
n-Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58	g	0,60*	-135	-0,5	
n-Pentan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72	l	0,63	-130	36	mittelkettig
n-Hexan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86	l	0,66	-94	69	
n-Heptan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	l	0,68	-91	98	
n-Octan	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	l	0,72	-57	126	
n-Nonan	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128	l	0,70	-51	151	
n-Decan	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142	l	0,73	-30	174	
n-Undecan	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156	l	0,74	-26	196	langkettig
n-Dodecan	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	l	0,75	-12	215	
n-Tridecan	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	l	0,76	-6	234	
n-Tetradecan	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	s	0,76	6	253	
n-Pentadecan	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	s	0,77	10	271	
<b>n-Hexadecan</b>	<b>C<sub>16</sub>H<sub>34</sub></b>	<b>226</b>	<b>s</b>	<b>0,78</b>	<b>18</b>	<b>287</b>	

**Tabelle A3-2:** Übersicht zu den Eigenschaften ausgewählter organischer Säuren

Verbindung	Trivialname	Formel	Säurestärke	pK <sub>s</sub>	Aggregatzustand	Wasserlöslichkeit [g/100 g H <sub>2</sub> O]
Methansäure	Ameisensäure	HCOOH	stark	3,75	l	unendlich
Ethansäure	Essigsäure	CH <sub>3</sub> COOH	mittelstark	4,75	l	unendlich
Propansäure	Propionsäure	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH		4,88	l	unendlich
Butansäure	Buttersäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH		4,82	l	unendlich
Pentansäure	Valeriansäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH		4,81	l	3,7
Hexansäure	Capronsäure	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH		4,85	l	1,0
Kohlensäure		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		6,52	l	0,3
Carbonat		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	schwach	10,40	l	0,0013
Kohlendioxid		CO <sub>2</sub>	-	-	g	0,17

**Tabelle A4:** Petrographische Daten der Rotsandsteinproben, analysiert an Dünnschliffen mit Point-count-Verfahren (300 Punkte pro Schliff). Erläuterung der Abkürzungen:

**detritische Komponenten:**

Qz:	Quarz (ungegliedert)
Qm:	Monoquarz
Qp:	Polyquarz
Qc:	Chert (mikro- bis kryptokristalliner Quarz)
Kf:	Kalifeldspat (frisch oder teilweise alteriert zu Sericit/Illit), häufig als Mikroklin (Mkl)
Plg:	Plagioklase (selten frisch, meist teilweise alteriert zu Sericit/Illit)
Lv:	Vulkanoklasten (Lvm - mafisch, z.B. Basalte mit Plagioklaseinsprenglingen, Lvf - felsisch, Quarz-Feldspatgefüge)
Ls:	sedimentäre Lithoklasten (Ls1,2 - Sand-/ Siltsteine mit illitischen und eisenoxidischen Zementen)
ILK:	illitisierter Lithoklast (i.d.R. duktile Tonklasten, z.T. stark deformiert, alteriert, illitisiert)
Lsm:	metamorphe Klasten: Kieselschiefer, z.T. Radiolarien erkennbar und teilweise mit anderen Körnern, wie Kf oder Qm, z.T. stark alteriert (→ Lfe)
Lfe:	Fe-Oxid-Klasten: rostbraune Klasten (Lsm od. Lv) mit alterierten Fe-Mg-Mineralen oder Fe-haltigen Schwermineralen; rotbraune Kieselschiefer
Lop:	opake Fe-Mn-Ti-Oxid-Klasten (Lop1 - homogen, Lop2 - mit anderen Komponenten, z.B. Quarz)
SM:	Schwerminerale: opake Phasen, Zirkon, Rutil, Apatit
Re:	detritische Körner ersetzt durch authigene Phasen (hauptsächlich Calcit), der detritische Ursprung ist durch Relikte ehemaliger Körner, Kutinierung oder opake Einschlüsse erkennbar

**authigene Komponenten:**

Il:	Illit (IC = Illit Coating, IM = Maschenillit)
Hm:	Hämatit
Mn-Ti-Ox:	Aggregate von Mangan-Titan-Oxiden
qz:	Quarz, Quarzanwachssäume
Fsp:	Feldspat (kf-Kalifeldspat, Ab-Albit)
Cc:	Calcit (rot eingefärbt)
Fe-Cc:	Eisen-Calcit (blau eingefärbt ab 1% Eisengehalt nach <a href="#">Dickson, 1966</a> )
Ch:	Chlorit
Ba:	Baryt

**Porosität:**

$\Phi_{\text{inter}}$ :	intergranulare Porosität
$P_{\text{intra}}$ :	intragranulare Porosität (in Feldspäten)
$\Sigma$ Porosität =	$\Phi_{\text{inter}} + \Phi_{\text{intra}}$
IGV (Intergranularvolumen) =	$\Phi_{\text{inter}} + \text{Zemente}$

**Granulometrie:**

Mittelwert 1, 2:	Mittelwerte der Korngrößen von 100 Körnern pro Probe im Dünnschliff (1 = dominante Lage, 2 = zweite Lage)
max. Kgr.:	maximale Korngröße im Dünnschliff
Sortierung:	abgeschätzt nach Vergleichsbildern von <a href="#">Beard &amp; Weyl (1973)</a> und <a href="#">Harrell (1984)</a> in 5 Klassen: (1) $\sigma < 0,35$ = sehr gut sortiert; (2) $\sigma = 0,35-0,5$ = gut sortiert; (3) $\sigma = 0,5-1,0$ = mäßig sortiert; (4) $1,0-2,0$ = schlecht sortiert; (5) $\sigma > 2,0$ = sehr schlecht sortiert
Rundung:	klassifiziert in 6 Stufen: 0 = stark angular, 1 = angular, 2 = subangular, 3 = schwach gerundet, 4 = gerundet, 5 = gut gerundet; nach Rundungsskala von <a href="#">Powers (1953)</a>
Kornkontakte:	klassifiziert in 5 Stufen: 0 = kein Kontakt, 1 = Punktkontakt, 2 = Längskontakt, 3 = Konkav-Konvex-Kontakt, 4 = suturierte Körner; nach <a href="#">Pettijohn et al. (1987)</a>





Tabelle A4-3: Fortsetzung petrographische Daten (authigene Mineralphasen, Porosität, IGV)

Sektion	Probe	3) authigene Mineralphasen											4) Porosität			Σ	5) IGV
		Il	Hm	Mn-/Ti-Ox	Qz	Fsp	Fe-Cc	Cc	Ch	Ba	Re	Σ <sub>auth</sub>	Φ <sub>inter</sub>	Φ <sub>intra</sub>	Σ	total Σ <sub>det</sub> +Σ <sub>auth</sub>	Σ <sub>auth</sub> - Re+ Φ <sub>inter</sub>
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<b>A</b>	10877-1	0,7	1,0	1,3	2,3	0,7	0,7	4,0	0,0	0,3	0,0	11,0	2,7	0,7	3,4	100	13,7
	10877-2	0,0	2,0	1,7	4,3	0,7	1,0	3,4	0,3	0,3	0,7	14,4	2,3	0,7	3,0	100	16,0
	10877-3	0,3	0,7	1,7	4,0	0,7	0,7	3,7	0,0	0,7	0,7	13,2	2,0	0,3	2,3	100	14,5
<b>B</b>	10878-1	0,0	1,0	1,0	1,7	0,3	0,7	5,0	0,3	0,3	0,3	10,6	2,3	0,3	2,6	100	12,6
	10878-2	0,7	0,7	0,7	1,3	0,7	1,3	4,3	0,0	0,7	0,7	11,1	3,0	0,3	3,3	100	13,4
	10878-3	0,0	0,7	0,7	1,7	0,7	1,0	3,7	0,0	0,3	1,0	9,8	2,3	0,7	3,0	100	11,1
<b>C</b>	10779-1	0,3	1,0	0,7	2,0	1,3	1,3	5,7	0,0	0,3	0,7	13,3	2,3	0,3	2,6	100	14,9
	10779-2	0,0	1,0	0,7	2,3	0,7	1,3	6,3	0,0	0,3	0,7	13,3	2,7	0,3	3,0	100	15,3
<b>D</b>	10780-1	0,0	1,0	0,3	3,0	0,7	1,7	5,3	0,3	0,0	0,7	13,0	2,7	0,7	3,4	100	15,0
	10780-2	0,0	0,7	0,7	3,3	0,7	1,3	6,3	0,0	0,3	0,7	14,0	2,3	0,3	2,6	100	15,6
	10780-3	0,3	0,7	0,7	2,7	0,7	1,0	4,3	0,0	0,0	0,7	11,1	3,3	0,7	4,0	100	13,7
<b>E</b>	10781-1	0,0	1,0	0,7	3,3	0,0	1,3	5,0	0,0	0,3	1,3	12,9	3,0	0,3	3,3	100	14,6
	10781-2	0,0	1,0	1,0	3,3	0,7	1,0	4,3	0,3	0,0	1,0	12,6	3,3	0,7	4,0	100	14,9
	10781-3	0,7	1,0	2,0	3,3	0,0	1,3	5,7	0,0	0,3	1,0	15,3	3,7	0,7	4,4	100	18,0
<b>F</b>	10782-1	0,0	1,3	1,7	4,3	0,0	1,7	5,3	0,0	0,0	0,7	15,0	3,7	1,3	5,0	100	18,0
	10782-2	0,3	0,7	2,0	4,0	0,0	1,7	5,0	0,0	0,3	1,3	15,3	3,0	1,3	4,3	100	17,0
	10782-3	0,0	0,7	1,0	3,7	0,3	2,0	4,4	0,0	0,0	1,7	13,8	2,0	1,0	3,0	100	14,1
	<b>Mittelwert</b>	0,2	1,0	1,1	3,0	0,5	1,2	4,8	0,1	0,3	0,8	12,9	2,7	0,6	3,4	100	15,6

Tabelle A4-4: Fortsetzung petrographische Daten (authigene Phasen, Porosität, IGV, Diagenesetyp nach Gaupp, 1996)

Sektion	Probe	3) authigene Mineralphasen			4) Porosität			5) IGV			6) Diagenesetyp
		Σ <sub>auth</sub>			ΣΦ			Σ <sub>auth</sub> -Re+Φ <sub>inter</sub>			
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
<b>A</b>	10877-1	11,0	12,8	12,0	3,4	2,9	2,9	13,7	15,1	14,5	H-IC
	10877-2	14,4			3,0			16,0			H-IC
	10877-3	13,2			2,3			14,5			H-IC
<b>B</b>	10878-1	10,6	10,4	12,0	2,6	3,0	2,9	12,6	12,9	14,5	H-IC
	10878-2	11,1			3,3			13,4			H-IC
	10878-3	9,8			3,0			11,1			H-IC
<b>C</b>	10779-1	13,3	13,3	12,0	2,6	2,8	2,8	14,9	15,8	14,5	H-IC
	10779-2	13,3			3,0			15,3			H-IC
<b>D</b>	10780-1	13,0	12,6	13,6	3,4	3,3	3,3	15,0	15,4	16,6	H-IC
	10780-2	14,0			2,6			15,6			H-IC
	10780-3	11,1			4,0			13,7			H-IC
<b>E</b>	10781-1	12,9	13,5	13,6	3,3	3,9	3,8	14,6	16,8	16,6	H-IC
	10781-2	12,6			4,0			14,9			H-IC
	10781-3	15,3			4,4			18,0			H-IC
<b>F</b>	10782-1	15,0	14,7	13,6	5,0	4,1	4,1	18,0	17,6	16,6	H-IC
	10782-2	15,3			4,3			17,0			H-IC
	10782-3	13,8			3,0			14,1			H-IC
	<b>Mittelwert</b>	12,9			3,4			15,6			

**Tabelle A4-5:** Diagenese-Log der Rotliegendesandsteinproben mit Klassifikation der Diagenese-Typen nach Gaupp (1996)

■ häufig, ▨ untergeordnet, □<sup>SP</sup> in Spuren vorhanden

SB = Sabkha, IC = Illit-Kutane, H = Hämatit, D = Dolomit, C = Chlorit, FL = Feldspatlösung, K = Kaolinit, IM = Maschenillit, A = Ankerit/Siderit, B = Bitumen, Q = später Quarz, BA = Baryt

Alle Proben sind dem H-IC-Diagenese-Typ zugeordnet. Untergeordnet tritt Sabkha-Zementation aus den *eodiagenetischen* Neubildungen Calcit I, früher Quarz und Kalifeldspat auf, die das Korngefüge während der tiefen Versenkung stützten. In Spuren sind *mesodiagenetische* Zemente, wie Chlorit, Maschenillit und Baryt vorhanden. Mesodiagenetisch ist auch die Lösung authigener Feldspäte (Kalifeldspat und Albit) sowie die vollständige Lösung des eodiagenetischen Calcit I und mesodiagenetischen Eisen-Calcits (Calcit II). Der telodiagenetische Calcit III bleibt im Diagenese-Log unberücksichtigt.

Diagenese-Typ (Gaupp, 1996)		Probe											
		SB	IC	H	D	C	FL	K	IM	A	B	Q	BA
A	10877-1	▨	■	■			SP		SP				SP
	10877-2	■	■	■			SP		SP				SP
	10877-3	▨	■	■			SP		SP				SP
B	10878-1	▨	■	■		SP	SP		SP				SP
	10878-2	■	■	■			SP		SP				SP
	10878-3	▨	■	■			SP		SP				SP
C	10799-1	▨	■	■			SP		SP				SP
	10799-2	▨	■	■			SP		SP				SP
D	10780-1	▨	■	■		SP	SP		SP				
	10780-2	■	■	■			SP		SP				SP
	10780-3	▨	■	■			SP		SP				
E	10781-1	▨	■	■			SP		SP				
	10781-2	■	■	■		SP	SP		SP				
	10781-3	▨	■	■			SP		SP				SP
F	10782-1	▨	■	■			SP		SP				
	10782-2	■	■	■			SP		SP				SP
	10782-3	▨	■	■			SP		SP				



**Tabelle A5-2:** Mikrosonden-Analysen (EMS-WDX) der detritischen und authigenen Feldspäte im Rotliegendesandstein; <NWG = Wert unterhalb der Nachweisgrenze

Sektion	Probe/ Position	chemische Zusammensetzung [Gew-%]									
		SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SrO	BaO	Σ
<b>detritischer Kalifeldspat</b>											
A	A_12_det	64,84	0,92	15,22	<NWG	<NWG	18,67	<NWG	<NWG	0,37	100,03
	A_13	64,78	0,13	16,52	<NWG	<NWG	18,39	<NWG	<NWG	<NWG	99,82
	A_15_det	64,84	0,75	15,61	<NWG	<NWG	18,61	<NWG	<NWG	0,18	99,99
	A_18	65,29	0,70	15,71	<NWG	<NWG	18,48	<NWG	<NWG	0,19	100,37
	A_33	64,52	<NWG	14,78	<NWG	<NWG	18,75	<NWG	<NWG	0,68	98,73
B	B_20	64,76	0,65	15,48	<NWG	<NWG	18,88	<NWG	<NWG	<NWG	99,77
	B_29	65,02	0,55	15,74	<NWG	<NWG	18,49	<NWG	<NWG	0,10	99,90
C	C_10_det	64,64	0,83	15,25	<NWG	0,06	18,52	<NWG	0,15	0,53	99,98
	C_13	64,54	0,17	16,32	<NWG	0,09	18,33	<NWG	<NWG	<NWG	99,45
D	D_41	65,26	1,86	14,23	<NWG	<NWG	18,87	<NWG	0,09	0,66	100,97
	D_43	65,06	0,29	16,58	<NWG	0,06	18,42	<NWG	<NWG	<NWG	100,41
	D_44	65,56	0,33	16,54	<NWG	<NWG	18,43	<NWG	0,03	<NWG	100,90
	D_47	64,52	0,64	15,76	<NWG	<NWG	18,63	<NWG	<NWG	0,38	99,94
	D_48	65,16	1,10	14,98	<NWG	<NWG	18,78	<NWG	<NWG	0,55	100,56
	D_53	64,76	0,78	15,57	0,07	0,07	18,79	0,03	0,05	0,20	100,32
	D_54	63,99	0,17	16,77	0,04	<NWG	18,27	<NWG	<NWG	<NWG	99,23
	D_56	65,19	0,23	16,72	<NWG	<NWG	18,52	<NWG	<NWG	0,13	100,79
	D_58	64,93	0,21	16,63	<NWG	<NWG	18,40	<NWG	<NWG	0,07	100,24
	D_59	65,47	0,13	16,66	<NWG	<NWG	18,36	<NWG	<NWG	<NWG	100,62
E	E_22	65,31	0,38	16,71	<NWG	<NWG	18,41	<NWG	<NWG	<NWG	100,81
	E_23	65,27	0,40	16,44	<NWG	<NWG	18,38	<NWG	<NWG	0,13	100,61
	E_26	64,90	0,18	16,61	0,05	<NWG	18,36	<NWG	<NWG	0,09	100,19
<b>authigener Kalifeldspat</b>											
A	A_12_auth	64,91	0,12	16,32	<NWG	<NWG	18,29	<NWG	<NWG	<NWG	99,76
B	B_05	64,90	0,13	16,33	<NWG	<NWG	18,32	<NWG	<NWG	<NWG	99,68
D	D_49	65,08	0,10	16,74	<NWG	<NWG	18,40	<NWG	<NWG	<NWG	100,32
<b>detritischer Albit</b>											
A	A_15	68,87	11,53	<NWG	<NWG	<NWG	19,40	<NWG	<NWG	<NWG	99,80
	A_17	68,12	11,50	0,06	0,12	<NWG	19,72	<NWG	0,04	<NWG	99,56
	A_21	68,47	11,70	0,04	<NWG	<NWG	19,47	<NWG	<NWG	<NWG	99,68
B	B_08	68,37	11,55	0,05	0,20	<NWG	19,61	<NWG	<NWG	<NWG	99,78
	B_22	69,13	11,86	0,03	<NWG	<NWG	19,57	<NWG	<NWG	<NWG	100,59
D	D_27	69,35	11,92	0,08	<NWG	<NWG	19,74	<NWG	0,03	<NWG	101,12
	D_28	69,34	11,81	0,07	0,05	<NWG	19,70	<NWG	<NWG	<NWG	100,98
	D_42	69,15	11,90	0,03	<NWG	<NWG	19,53	<NWG	<NWG	<NWG	100,61
	D_55	68,74	11,49	0,09	0,23	<NWG	19,80	<NWG	<NWG	0,07	100,42
	D_57	68,50	11,73	0,07	0,15	0,06	19,83	<NWG	<NWG	<NWG	100,34
E	E_17	68,73	11,72	0,06	<NWG	<NWG	19,63	<NWG	<NWG	<NWG	100,14
	E_24	68,77	11,71	0,12	0,21	<NWG	19,67	<NWG	<NWG	<NWG	100,48
<b>authigener Albit</b>											
B	B_06	68,60	11,74	0,04	<NWG	<NWG	19,52	<NWG	<NWG	<NWG	99,90
C	C_10_auth	68,82	11,80	0,06	<NWG	<NWG	19,69	<NWG	<NWG	<NWG	100,37
D	D_45	68,57	11,64	0,10	0,37	<NWG	19,80	<NWG	<NWG	<NWG	100,49
	D_46	68,85	11,76	0,12	0,17	<NWG	19,33	<NWG	<NWG	<NWG	100,22
	D_50	68,71	11,81	0,05	<NWG	<NWG	19,52	<NWG	0,04	<NWG	100,13
	D_51	68,81	11,72	0,04	<NWG	0,06	19,55	<NWG	<NWG	<NWG	100,18
	D_52	69,10	11,91	0,04	<NWG	<NWG	19,48	<NWG	<NWG	<NWG	100,53
	D_60	69,35	11,99	<NWG	<NWG	<NWG	19,54	<NWG	0,04	<NWG	100,92
	E	E_21	69,11	11,76	0,07	<NWG	<NWG	19,33	<NWG	<NWG	<NWG
E	E_25	68,89	11,58	0,14	0,22	<NWG	19,78	<NWG	<NWG	<NWG	100,60
	E_27	68,90	11,55	0,03	<NWG	<NWG	19,31	<NWG	<NWG	<NWG	99,79

Tabelle A5-2: Mikrosonden-Analysen (EMS-WDX) Feldspäte, Fortsetzung

Sektion	Probe/ Position	Strukturformel (Ionenanzahl bzgl. 24 Sauerstoffe)									
		Si	Na	K	Ca	Fe	Al	Mg	Sr	Ba	Σ
<b>detritischer Kalifeldspat</b>											
A	A_12_det	8,980	0,248	2,689	<NWG	<NWG	3,047	<NWG	<NWG	0,020	14,985
	A_13	9,001	0,034	2,928	<NWG	<NWG	3,012	<NWG	<NWG	<NWG	14,975
	A_15_det	8,988	0,203	2,761	<NWG	<NWG	3,041	<NWG	<NWG	0,010	15,002
	A_18	9,008	0,188	2,765	<NWG	<NWG	3,005	<NWG	<NWG	0,010	14,976
	A_33	9,077	<NWG	2,653	<NWG	<NWG	3,109	<NWG	<NWG	0,038	14,877
B	B_20	8,989	0,176	2,741	<NWG	<NWG	3,089	<NWG	<NWG	0,002	14,996
	B_29	9,012	0,148	2,783	<NWG	<NWG	3,020	<NWG	<NWG	0,006	14,969
C	C_10_det	8,969	0,224	2,699	<NWG	0,006	3,029	<NWG	0,012	0,029	14,969
	C_13	9,001	0,046	2,904	<NWG	0,011	3,013	<NWG	<NWG	<NWG	14,974
D	D_41	8,939	0,494	2,487	<NWG	<NWG	3,046	<NWG	0,007	0,035	15,009
	D_43	8,991	0,078	2,923	<NWG	0,007	3,000	<NWG	<NWG	<NWG	15,000
	D_44	9,010	0,089	2,900	<NWG	<NWG	2,985	<NWG	0,003	<NWG	14,987
	D_47	8,963	0,174	2,793	<NWG	<NWG	3,050	<NWG	<NWG	0,021	15,000
	D_48	8,974	0,293	2,632	<NWG	<NWG	3,048	<NWG	<NWG	0,030	14,977
	D_53	8,952	0,209	2,746	0,010	0,008	3,061	0,007	0,004	0,011	15,008
	D_54	8,964	0,046	2,997	0,006	<NWG	3,016	<NWG	<NWG	<NWG	15,029
	D_56	8,981	0,060	2,939	<NWG	<NWG	3,007	<NWG	<NWG	0,007	14,994
	D_58	8,993	0,057	2,938	<NWG	<NWG	3,003	<NWG	<NWG	0,004	14,996
	D_59	9,018	0,035	2,927	<NWG	<NWG	2,981	<NWG	<NWG	<NWG	14,961
E	E_22	8,980	0,102	2,931	<NWG	<NWG	2,983	<NWG	<NWG	<NWG	14,997
	E_23	8,997	0,106	2,891	<NWG	<NWG	2,986	<NWG	<NWG	0,007	14,987
	E_26	8,993	0,048	2,936	0,007	<NWG	2,998	<NWG	<NWG	0,005	14,988
<b>authigener Kalifeldspat</b>											
A	A_12_auth	9,021	0,032	2,893	<NWG	<NWG	2,996	<NWG	0,004	0,004	14,949
B	B_05	9,027	0,034	2,897	<NWG	<NWG	3,003	<NWG	<NWG	<NWG	14,961
D	D_49	9,003	0,027	2,954	<NWG	<NWG	3,000	<NWG	<NWG	<NWG	14,984
<b>detritischer Albit</b>											
A	A_15	9,027	2,930	<NWG	<NWG	<NWG	2,997	<NWG	<NWG	<NWG	14,954
	A_17	8,969	2,936	0,010	0,016	<NWG	3,060	<NWG	0,003	<NWG	14,995
	A_21	8,987	2,977	0,006	<NWG	<NWG	3,012	<NWG	<NWG	<NWG	14,982
B	B_08	8,975	2,940	0,008	0,028	<NWG	3,034	<NWG	<NWG	<NWG	14,984
	B_22	8,991	2,991	0,005	<NWG	<NWG	3,000	<NWG	<NWG	<NWG	14,987
D	D_27	8,984	2,994	0,013	<NWG	<NWG	3,014	<NWG	0,002	<NWG	15,007
	D_28	8,993	2,970	0,012	0,008	<NWG	3,011	<NWG	<NWG	<NWG	14,994
	D_42	8,996	3,001	0,004	<NWG	<NWG	2,994	<NWG	<NWG	<NWG	14,996
	D_55	8,973	2,908	0,015	0,032	<NWG	3,046	<NWG	<NWG	0,003	14,978
	D_57	8,951	2,972	0,011	0,022	0,007	3,054	<NWG	<NWG	<NWG	15,015
E	E_17	8,990	2,972	0,010	<NWG	<NWG	3,026	<NWG	<NWG	<NWG	14,998
	E_24	8,966	2,960	0,020	0,029	<NWG	3,022	<NWG	<NWG	<NWG	14,997
<b>authigener Albit</b>											
B	B_06	8,991	2,983	0,007	0,003	0,001	3,015	<NWG	<NWG	<NWG	15,000
C	C_10_auth	8,983	2,986	0,011	0,003	0,000	3,029	<NWG	<NWG	<NWG	15,012
D	D_45	8,940	2,942	0,017	0,052	0,004	3,043	<NWG	<NWG	<NWG	14,998
	D_46	8,987	2,976	0,020	0,023	0,005	2,974	<NWG	<NWG	<NWG	14,984
	D_50	8,989	2,996	0,008	0,001	0,000	3,010	<NWG	0,003	<NWG	15,007
	D_51	8,997	2,971	0,006	0,000	0,006	3,013	<NWG	<NWG	<NWG	14,993
	D_52	8,997	3,007	0,007	0,001	0,000	2,989	<NWG	<NWG	<NWG	15,001
	D_60	8,991	3,014	0,001	0,003	0,002	2,986	<NWG	0,003	<NWG	15,001
E	E_21	9,011	2,973	0,012	0,004	0,002	2,971	<NWG	<NWG	<NWG	14,973
	E_25	8,974	2,925	0,022	0,031	0,003	3,037	<NWG	<NWG	<NWG	14,992
	E_27	9,035	2,936	0,006	0,000	0,002	2,984	<NWG	<NWG	<NWG	14,963

**Tabelle A6:** Permeabilitäten K in Nanodarcy [nD] aus den Durchflussexperimenten mit Orientierung der Durchflussrichtung vertikal (v) und horizontal (h) zur makroskopischen Schichtung sowie zugehörige Porositäten. Die Proben A und F sind repräsentativ für den laminierten bzw. nicht laminierten Bereich. **(1)** Messungen am Ausgangsmaterial, **(2)** Messungen im prä- und post-experimentellen Vergleich; MW = Mittelwert aus je 20 Einzelwerten, Stabw = Standardabweichung vom Mittelwert, Min = Minima der Einzelwerte, Max = Maxima der Einzelwerte

Permeabilität K [nD]								
	(1) Ausgangsmaterial				(2) prä- und post-experimentelle Messungen im Vergleich			
	prä-experimentell				prä-exp	post-exp	prä-exp	post-exp
Versuchsnummer	-	-	-	-	2		3	
Messreihe	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl	A <sub>h</sub>	A <sub>v</sub>	F <sub>h</sub>	F <sub>v</sub>	F <sub>h</sub> (Plug 1)		F <sub>v</sub> (Plug 2)	
1	26,3	9,6	27,0	20,7	28,3	31,0	18,6	21,4
2	26,4	6,1	37,5	19,4	30,3	34,4	18,6	23,0
3	27,6	5,6	28,7	18,1	29,5	32,2	18,6	21,4
4	24,7	5,4	25,2	18,1	24,3	26,9	18,6	21,4
5	24,0	8,6	34,5	18,2	33,2	40,0	18,0	24,9
6	26,2	8,3	29,2	18,2	33,5	39,2	16,3	23,0
7	27,1	6,6	36,7	18,4	34,8	35,8	20,1	21,4
8	25,5	8,3	18,7	18,2	23,7	27,2	17,8	21,4
9	27,1	10,0	28,2	18,4	27,4	31,1	17,6	21,4
10	22,6	11,1	35,2	19,5	34,2	39,3	17,8	23,0
11	23,8	14,6	27,0	20,4	25,7	27,5	19,6	21,4
12	28,3	14,9	19,7	18,9	21,9	23,1	19,8	21,4
13	23,0	10,9	25,7	20,5	28,2	28,4	19,8	19,9
14	24,4	12,8	26,8	19,5	25,1	23,9	19,8	18,7
15	23,7	10,9	24,2	19,9	26,7	31,8	19,8	24,9
16	27,3	17,2	29,1	20,5	30,0	34,9	19,8	24,9
17	20,4	8,6	29,3	19,8	32,2	32,0	20,1	19,9
18	27,0	17,1	28,1	20,2	27,6	29,9	20,2	23,0
19	24,6	14,5	26,5	20,3	25,9	27,2	19,9	21,4
20	27,4	10,8	30,5	20,7	34,5	36,3	19,9	21,8
<b>MW</b>	<b>25,4</b>	<b>10,6</b>	<b>28,4</b>	<b>19,4</b>	<b>28,9</b>	<b>31,6</b>	<b>19,0</b>	<b>22,0</b>
Stabw	2,1	3,6	4,9	1,0	3,9	5,0	1,1	1,7
Min	20,4	5,4	18,7	18,1	21,9	23,1	16,3	18,7
Max	28,3	17,2	37,5	20,7	34,8	40,0	20,2	24,9
Porosität [%]								
Gesamtporosität					5,0	3,3	3,0	2,0
intergranulare Porosität					3,7	2,0	2,0	1,0
intragranulare Porosität					1,3	1,3	1,0	1,0

**Tabelle A7:** Geochemische Analysen (RFA); <NWG = Wert unterhalb der Nachweisgrenze**Tabelle A7-1:** Geochemische Analysen der initialen Rotliegendesandsteinproben (Sektionen A-F)

Sektion	A		B		C		D		E		F	
Probe	A I	A II	B I	B II	C I	C II	D I	D II	E I	E II	F I	F II
<b>Hauptelemente [Gew-%]</b>												
SiO <sub>2</sub>	82,51	82,07	82,91	82,10	80,46	81,31	82,18	82,49	82,95	81,86	81,21	82,07
TiO <sub>2</sub>	0,22	0,21	0,18	0,17	0,17	0,18	0,14	0,14	0,15	0,15	0,17	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,29	7,29	6,98	6,99	6,52	6,09	6,31	6,39	6,37	6,40	6,43	6,55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,26	1,28	1,06	1,06	1,09	1,10	0,91	0,93	0,94	0,93	1,00	1,02
MnO	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08	0,06	0,06	0,06	0,06
MgO	0,16	0,17	0,16	0,15	0,14	0,16	0,14	0,14	0,14	0,16	0,15	0,14
CaO	2,05	2,15	1,97	2,10	3,43	3,53	2,92	2,89	2,38	2,44	2,54	2,59
Na <sub>2</sub> O	0,65	0,66	0,71	0,68	0,60	0,59	0,56	0,54	0,57	0,58	0,60	0,59
K <sub>2</sub> O	3,28	3,29	3,23	3,24	3,06	3,13	2,91	2,90	2,98	2,97	3,04	3,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06
SO <sub>3</sub>	0,01	<NWG	0,05	0,04	0,06	0,06	0,15	0,14	0,19	0,16	0,10	0,10
LOI	2,70	2,82	2,62	2,65	3,65	3,81	3,33	3,28	2,85	2,82	2,93	2,93
Summe	100,22	100,05	99,95	99,30	99,30	100,08	99,66	99,96	99,64	98,56	98,27	99,31
<b>Spurenelemente [ppm]</b>												
V	31	31	32	31	31	33	34	34	34	37	30	34
Cr	9	14	11	10	10	8	6	6	4	9	6	4
Co	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Ni	32	32	30	31	31	29	31	30	30	31	30	29
Cu	7	7	9	6	6	6	9	6	8	9	6	10
Zn	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Rb	124	126	120	120	112	113	111	112	115	115	114	114
Sr	42	40	49	48	54	54	62	63	64	66	56	55
Y	10	8	9	9	10	11	10	10	9	10	10	10
Zr	154	166	120	120	137	145	95	93	105	103	116	115
Nb	6	7	6	5	7	7	3	5	4	5	3	5
Ba	705	679	1396	1329	1589	1580	2825	2944	3130	3169	2242	2196
Pb	11	14	15	13	13	9	11	11	12	11	10	12
U	3	2	1	2	<NWG	<NWG	4	1	2	1	5	1
S	67	51	247	241	331	313	692	720	768	779	509	499
Cl	46	40	49	55	44	45	45	42	43	47	49	53

**Tabelle A7-2:** Geochemische Analysen der in den CSPV-Experimenten eingesetzten initialen Rotliegendesandsteinproben (Sektion C) im Vergleich zu den postexperimentellen Proben (aus den Versuchen 4<sub>v</sub>, 6<sub>v</sub>, 12<sub>K</sub>, 20 und 21); V = Vorversuch, K = Kontrollversuch

Probe	C I	001	005	007	103	C II	011
Versuchsnummer	-	4 <sub>v</sub>	6 <sub>v</sub>	20	21	-	12 <sub>K</sub>
T [°C]	-	300	200	200	350	-	350
t [d]	-	10	49	96	10	-	10
<b>Hauptelemente [Gew-%]</b>							
SiO <sub>2</sub>	80,46	82,57	82,84	82,57	84,08	81,31	83,03
TiO <sub>2</sub>	0,17	0,13	0,11	0,12	0,15	0,18	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,52	6,54	6,54	6,48	6,55	6,09	6,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,09	0,91	0,79	0,81	0,86	1,10	0,87
MnO	0,07	0,07	0,06	0,08	0,04	0,08	0,08
MgO	0,14	0,13	0,14	0,12	0,13	0,16	0,11
CaO	3,43	3,01	2,96	3,06	1,60	3,53	2,99
Na <sub>2</sub> O	0,60	0,56	0,51	0,52	0,56	0,59	0,50
K <sub>2</sub> O	3,06	3,01	3,00	3,05	2,80	3,13	2,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06
SO <sub>3</sub>	0,06	0,09	0,09	0,05	0,11	0,06	0,07
LOI	3,65	3,58	3,56	3,73	3,67	3,81	3,67
Summe	99,30	100,66	100,65	100,62	100,60	100,08	100,21

**Tabelle A7-3:** RFA-Analysen der Eisenerzproben (Goethit, Hämatit) und der Kieselglasampullen

Probe	Goe-1	Hm-1	Kieselglas
<b>Hauptelemente [Gew-%]</b>			
SiO <sub>2</sub>	2,13	1,09	99,08
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	0,71	0,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,23	79,36	0,04
MnO	7,31	17,73	<NWG
MgO	0,31	0,28	<NWG
CaO	0,09	0,10	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,04	0,02
K <sub>2</sub> O	0,08	0,11	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,07	0,01
SO <sub>3</sub>	<NWG	<NWG	<NWG
<b>Summe</b>	<b>99,81</b>	<b>99,50</b>	<b>99,74</b>
LOI	11,08	7,83	0,14
<b>Spurenelemente [ppm]</b>			
V	6	7	12
Cr	<NWG	20	10
Co	<NWG	122	75
Ni	23	28	26
Cu	5	<NWG	<NWG
Zn	<NWG	<NWG	<NWG
Rb	8	7	7
Sr	10	34	65
Y	2	5	4
Zr	15	4	3
Nb	<NWG	1	1
Ba	<NWG	1834	3319
Pb	4	46	48
U	3	1	2
S	<NWG	144	284
Cl	<NWG	<NWG	<NWG



**Tabelle A8:** Hydrochemische Vollanalyse, physikochemische und organoleptische Parameter der wässrigen postexperimentellen Proben 5 und 18 aus dem Durchflussexperiment im Vergleich. Die Proben wurden bei 100°C während der Experimente mit Orientierung der Strömungsrichtung parallel (Versuch 2) und senkrecht zur Schichtung (Versuch 3) entnommen.

Kationen				Anionen			
Methode	Element	c [µg/L]		Methode	Spezies	c [µg/L]	
		Probe 5	Probe 18			Probe 5	Probe 18
ICP-OES	Al	332,1	345,6	Photo	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0	0,0
ICP-MS	Ba	97,7	97,7	Photo	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1697,3	2261,3
ICP-OES	Ca	764,0	876,0	Titration	Cl <sup>-</sup>	51,9	0,0
ICP-MS	Co	0,0	0,0	Titration	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	12960,0	11280,0
ICP-MS	Cr	0,1	0,1	Titration	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8790,0	7320,0
ICP-MS	Cu	1,9	1,9	TDS* [µg/L]		31714,4	31116,1
ICP-OES	Fe	0,0	0,0	TDS* [mg/L]		31,7	31,1
ICP-OES	K	2059,0	2416,0	<b>physikochemische Parameter</b>			
ICP-OES	Li	0,8	0,8	Temperatur [°C]		27,1	27,1
ICP-OES	Mg	404,6	410,7	elektrische Leitfähigkeit [µS/cm]		53,5	60,4
ICP-MS	Mn	0,5	0,5	pH-Wert		9,35	9,34
ICP-OES	Na	220,5	337,5	<b>organoleptische Parameter</b>			
ICP-MS	Ni	0,4	0,4	Färbung		farblos	farblos
ICP-OES	P	0,0	0,0	Trübung		ohne	ohne
ICP-OES	S	648,0	720,0	Geruch		ohne	ohne
ICP-OES	Si	3564,0	4926,0	Geschmack		n.b.	n.b.
ICP-MS	Sr	13,4	13,4	*Annahme: Werte unterhalb der Nachweisgrenze Null gesetzt			
ICP-MS	V	2,1	2,1				
ICP-MS	Zn	2,1	2,1				
ICP-MS	Rb	6,5	6,5				
ICP-MS	Cs	0,6	0,6				
ICP-MS	Pb	96,9	96,9				
ICP-MS							
<b>Plausibilität der Ionenbilanz</b>							
	Σ Anionen [mmol/L]		Σ Kationen [mmol/L]		Ionenbilanzfehler: Fehler [%] = Σ Kat - Σ An / 0,5 (Σ Kat + Σ An) · 100		
<b>Probe 5</b>	0,613		0,762		21,7		
<b>Probe 18</b>	0,987		0,543		58,0		
Wertung: Bei einer Ionensumme bis 2 mmol/L sollte der Fehler <5% sein. Abweichung hier durch ungenaue Bestimmung der Carbonatspezies (Grenze der Methodik erreicht: Titriereinheit tropft schneller als Messelektrode den pH-Wert messen kann).							
<b>Plausibilität des pH-Wertes</b>							
	gemessen		berechnet: pH = pKs + [-lg (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )]; pKs = 10,40; c [mmol/L]				
<b>Probe 5</b>	9,35		9,92				
<b>Probe 18</b>	9,34		9,90				
Die gemessenen und berechneten Werte weichen nur 6% voneinander ab und sind plausibel.							
<b>Plausibilität der elektrischen Leitfähigkeit</b>							
	gemessen		berechnet: elektrische Leitfähigkeit [µS/cm] = (κ <sub>i</sub> · c)/z; Einzelleitfähigkeit κ <sub>i</sub> [S cm <sup>2</sup> /mol], c [mmol/L], Ladungszahl z				
<b>Probe 5</b>	53,5		45,8				
<b>Probe 18</b>	60,4		43,6				
Die gemessenen Werte sind etwas höher als die berechneten. Die Formel zur Berechnung geht von T = 25°C aus. Die Temperaturen der postexperimentellen Lösungen waren 2°C höher, was die Leitfähigkeit geringfügig erhöhen kann.							
<b>Parameterpaare</b>							
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> = 3 S c [mg/L]						
<b>Probe 5</b>	1,70	1,94					
<b>Probe 18</b>	2,26	2,16					
Die Konzentrationen der Parameterpaare sind ähnlich und plausibel.							



## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1.1:</b>	Schematische Übersicht zum Arbeitsablauf dieser Studie.....	3
<b>Abb. 2.1a:</b>	Produktverteilung einer n-Hexadecan-Pyrolyse bei 350°C und vier Stunden Reaktionszeit mit geringem Stoffumsatz.....	11
<b>Abb. 2.1b:</b>	Produktverteilung einer n-Hexadecan-Pyrolyse bei 350°C und vier Tagen Reaktionszeit mit hohem Stoffumsatz.....	12
<b>Abb. 2.2:</b>	Allgemeines Reaktionsschema für den oxidativen n-Alkan-Abbau unter hydrothermalen Bedingungen.....	13
<b>Abb. 3.1:</b>	Aufbau der Triaxialzelle für Durchflusseexperimente.....	20
<b>Abb. 3.2:</b>	Schema zur Durchführung der Durchflusseexperimente.....	21
<b>Abb. 3.3:</b>	Versuchsaufbau zur Erstellung der Kieselglasampullen.....	25
<b>Abb. 3.4:</b>	Öffnung und Beprobung der Kieselglasampullen zur Analyse der Gasphasen.....	25
<b>Abb. 3.5:</b>	Übersicht der angewandten Methoden dieser Studie.....	27
<b>Abb. 3.6:</b>	2D-Skizze zur Erläuterung der Topografie- und Volumenparameter der postexperimentellen Oberflächen.....	32
<b>Abb. 3.7:</b>	Schematische Darstellung der angewandten Methoden zur Analytik der prä- und postexperimentellen Fluide (Gase und Flüssigkeiten).....	41
<b>Abb. 3.8:</b>	Mögliche Spinzustände im 3d-Orbital von $Fe^{3+}$ .....	44
<b>Abb. 4.1:</b>	Häufigkeitsverteilung von Korngrößenklassen der Rotliegendesandsteinproben.....	45
<b>Abb. 4.2:</b>	Detritische Zusammensetzung der Einzelproben im QFL-Diagramm.....	47
<b>Abb. 4.3:</b>	Boxplot der authigenen Phasen in den Rotliegendesandsteinproben A-F.....	47
<b>Abb. 4.4:</b>	Diffraktogramme der Rotliegendesandsteinprobe.....	49
<b>Abb. 4.5:</b>	Raman-Spektren der Punktanalysen von Hämatit und Quarz der initialen Rotsandsteinprobe.....	50
<b>Abb. 4.6:</b>	Raman-Flächenscans an der gebrochenen Sandsteinprobe im Grenzbereich zweier detritischer Quarzkörner mit Hämatit-Kutanen.....	51
<b>Abb. 4.7:</b>	Chemische Zusammensetzung der authigenen Carbonate im ternären Diagramm.....	54
<b>Abb. 4.8:</b>	Mikroskopische Aufnahmen der Hämatit-Kutane an gebrochenen Proben im Auflicht.....	55
<b>Abb. 4.9:</b>	Aufnahmen der Flächenscans der Hämatit-Tonmineral-Kutane im Rotliegendesandstein (XANES).....	56
<b>Abb. 4.10:</b>	Diagenetische Sequenz der Rotliegendesandsteinproben.....	57
<b>Abb. 4.11:</b>	Horizontale und vertikale Permeabilitäten der initialen Rotsandsteinproben.....	58
<b>Abb. 4.12:</b>	Porositäts-Permeabilitäts-Diagramm der Rotsandsteinproben.....	59
<b>Abb. 4.13:</b>	IGV-Zement-Porositäts-Diagramm der Rotsandsteinproben.....	60

<b>Abb. 4.14:</b>	Geochemische Klassifikation der Rotliegendesandsteinproben.....	63
<b>Abb. 4.15:</b>	Diffraktogramme der initialen Eisenerzprobe.....	64
<b>Abb. 4.16:</b>	Raman-Spektrum der initialen Hämatitprobe.....	65
<b>Abb. 4.17:</b>	6-Punkt-Stickstoff-BET-Adsorptionsisothermen von Goethit und Hämatit.....	65
<b>Abb. 4.18:</b>	Massenspektrum von n-Hexadecan (M = 226).....	67
<b>Abb. 4.19:</b>	Chromatogramm von n-Hexadecan (GC-MS).....	67
<b>Abb. 4.20:</b>	Elektrische Leitfähigkeiten und pH-Werte der Fluide nach den Durchflussexperimenten.....	70
<b>Abb. 4.21a:</b>	Konzentrationen der gelösten ionischen Spezies nach den Durchflussexperimenten.....	71
<b>Abb. 4.21b:</b>	Ausschnitt aus Diagramm in <i>Abb. 4.21a</i> .....	72
<b>Abb. 4.22:</b>	Horizontale und vertikale Permeabilitäten der postexperimentellen Rotsandsteinproben.....	74
<b>Abb. 4.23:</b>	Initialer und postexperimenteller Porenraum der Sandsteinprobe.....	75
<b>Abb. 4.24:</b>	Farbvergleich der initial roten Sandsteinprobe mit gebleichtem Material aus den Vorversuchen (4 <sub>v</sub> -6 <sub>v</sub> ).....	77
<b>Abb. 4.25:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 7 <sub>k</sub> .....	78
<b>Abb. 4.26a:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 8 <sub>k</sub> .....	79
<b>Abb. 4.26b:</b>	Chromatogramm nach Auftrennung des postexperimentellen Fluides (Kontrollversuch 8 <sub>k</sub> ).....	79
<b>Abb. 4.27:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 11 <sub>k</sub> .....	80
<b>Abb. 4.28:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 12 <sub>k</sub> .....	81
<b>Abb. 4.29a:</b>	Chromatogramme (GC-FID) der postexperimentellen Fluide (Versuche 13-17).....	82
<b>Abb. 4.29b:</b>	Chromatogramme (GC-WLD) der postexperimentellen Fluide (Versuche 13-17).....	82
<b>Abb. 4.30:</b>	Konzentrationen der Reaktionsprodukte aus den Versuchen 13-17.....	83
<b>Abb. 4.31:</b>	Bildungsraten der Reaktionsprodukte aus den Versuchen 13-17.....	83
<b>Abb. 4.32:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Kontrollversuch 18.....	84
<b>Abb. 4.33a:</b>	Chromatogramme des postexperimentellen Fluide aus dem Versuch 19 und Kontrollversuch 8 <sub>k</sub> .....	85
<b>Abb. 4.33b:</b>	Chromatogramme nach Auftrennung der postexperimentellen Fluide aus dem Versuch 19 und Kontrollversuch 8 <sub>k</sub> .....	86
<b>Abb. 4.34:</b>	Fe(2p)-Spektrogramme von Hämatit im prä- und postexperimentellen Vergleich.....	87
<b>Abb. 4.35:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Versuch 20.....	88
<b>Abb. 4.36:</b>	Chromatogramm des postexperimentellen Fluides aus dem Versuch 21.....	89

<b>Abb. 4.37:</b>	Fe(2p)-Spektren (XPS) des Rotsandsteinmaterials im prä- und postexperimentellen Vergleich (Versuche 20, 21).....	91
<b>Abb. 4.38:</b>	Färbungen des Ausgangsstoffes n-Hexadecan und der postexperimentellen organischen Fluide im Vergleich (Versuche 27-30).....	93
<b>Abb. 4.39:</b>	Spektrogramme (ESR) des initialen Fluids und der postexperimentellen Fluide (Versuche 27-30).....	94
<b>Abb. 4.40:</b>	Fe(2p)-Spektren (XPS) der polierten Hämatitoberflächen im prä- und postexperimentellen Vergleich (Versuche 27-30).....	95
<b>Abb. 4.41:</b>	Raman-Spektren zum Graphit-Nachweis auf der postexperimentellen Hämatit-Oberfläche.....	96
<b>Abb. 4.42:</b>	C(1s)-Spektren (XPS) der Hämatitoberfläche initial und postexperimentell mit Graphitschicht.....	98
<b>Abb. 4.43:</b>	Schema zu den prä- und postexperimentellen Hämatitproben mit den Messpositionen und Tiefenprofil.....	99
<b>Abb. 4.44:</b>	Lösungsbeträgen der postexperimentellen Hämatitoberflächen (LSM).....	100
<b>Abb. 4.45:</b>	Lösungsraten der postexperimentellen Hämatitoberflächen (LSM).....	100
<b>Abb. 4.46:</b>	Chromatogramme der postexperimentellen Gasphasen (Versuche 31-34).....	101
<b>Abb. 4.47:</b>	Relative Konzentrationen der entstandenen kurzkettigen n-Alkane (Versuche 31-34).....	101
<b>Abb. 4.48:</b>	Bildungsraten (pro Tag) der entstandenen kurzkettigen n-Alkane (Versuche 31-34).....	102
<b>Abb. 4.49:</b>	Chromatogramme der postexperimentellen Flüssigphasen (Versuche 31-34).....	102
<b>Abb. 4.50:</b>	Gesamteisen- und Aluminiumgehalte im Ausgangsstoff Hexadecan und in den postexperimentellen Fluiden (Versuche 31-34).....	104
<b>Abb. 4.51:</b>	Färbungen des Ausgangsstoffes n-Hexadecan und der postexperimentellen organischen Fluide im Vergleich (Versuche 31-34).....	104
<b>Abb. 4.52:</b>	Spektrogramme (ESR) des initialen Fluids und der postexperimentellen Fluide (Versuche 31-34).....	105
<b>Abb. 4.53:</b>	Lösungsbeträge der postexperimentellen Oberflächen der Hämatit-Kutane (LSM).....	106
<b>Abb. 4.54:</b>	Lösungsraten der postexperimentellen Oberflächen der Hämatit-Kutane (LSM).....	106
<b>Abb. 5.1:</b>	Kohlendioxidkonzentrationen eigener CSPV-Experimente mit Experimenten von <a href="#">Shebl &amp; Surdam (1996)</a> im Vergleich.....	110
<b>Abb. 5.2:</b>	Modell für die Gasphasensynthese von Kohlenstoff an katalytischen Eisenoxidpartikeln verändert nach <a href="#">Celnik et al. (2008)</a> .....	118

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 2.1:</b>	Parameter und chemische Analysen der Pyrolyse-Experimente von Shebl & Surdam (1996).....	15
<b>Tab. 3.1:</b>	Übersicht zu den Messparametern der Oberflächenquantifizierung mittels LSM.....	30
<b>Tab. 3.2:</b>	Rauheits- und Volumenparameter.....	32
<b>Tab. 3.3:</b>	Messparameter der Mikrosonden-Analysen.....	33
<b>Tab. 3.4:</b>	Bindungsenergien im Fe(2p)-Spektrum von Eisenoxiden.....	34
<b>Tab. 3.5:</b>	Bindungsenergien im C(1s)-Spektrum von Kohlenstoffverbindungen.....	35
<b>Tab. 3.6:</b>	Nachweisgrenzen der Haupt- und Spurenelementgehalte der RFA.....	35
<b>Tab. 3.7:</b>	Gemessene Wellenzahlen(bereiche) der Punkt- und Flächenanalysen mit Referenzen für Hämatit und Quarz (Raman-Spektroskopie).....	39
<b>Tab. 3.8:</b>	BET-Oberflächen von Eisenoxiden.....	40
<b>Tab. 4.1:</b>	Modellierter Hämatit- und Chloritgehalt der Eisenspezies ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) in den Hämatit-Tonmineral-Kutanen.....	57
<b>Tab. 4.2:</b>	Kohlenstoffgehalte (TOC, TIC, TC) der Rotsandsteinproben.....	63
<b>Tab. 4.3:</b>	Kohlenstoffgehalte (TOC, TIC, TC) des Hämatierzes.....	66
<b>Tab. 4.4:</b>	Hydrochemische Vollanalyse des deionisierten Wassers.....	68
<b>Tab. 4.5:</b>	Übersicht zu den Experimenten in der Durchflusszelle (Versuche 1-3).....	69
<b>Tab. 4.6:</b>	Übersicht zu den Experimenten in den extern beheizten Druckautoklaven (Versuche 4-21).....	76
<b>Tab. 4.7:</b>	Übersicht zu den Experimenten in Kieselglasampullen (Versuche 22-34).....	92
<b>Tab. 4.8:</b>	Beschreibung der analysierten Kohlenstoffverbindungen in den C(1s)-Spektren (XPS).....	97
<b>Tab. 4.9:</b>	Gesamteisen- und Aluminiumgehalte in den prä- und postexperimentellen Fluiden (ICP-MS).....	103
<b>Tab. 5.1:</b>	Übersicht zu den Reaktionsmechanismen der Experimente in den Druckautoklaven (Versuche 7-21).....	109
<b>Tab. 5.2:</b>	Vergleich der Parameter und eingesetzten Stoffmengen der Experimente von <a href="#">Shebl &amp; Surdam (1996)</a> und eigener CSPV-Experimente.....	110
<b>Tab. 5.3:</b>	Übersicht zu den Reaktionsmechanismen der Experimente in Kieselglasampullen (Versuche 22-34).....	113
<b>Tab. 5.4:</b>	Vergleich der Parameter und eingesetzten Stoffmengen der Experimente von <a href="#">Shebl &amp; Surdam (1996)</a> und eigener Experimente in Kieselglasampullen.....	113
<b>Tab. 5.5:</b>	Stadien der n-Alkan-Oxidation der CSPV-Experimente und Experimente in Kieselglasampullen in Anhängigkeit von Druck und Katalysatorkonzentration.....	116

## Gleichungsverzeichnis

Gleichung (1):	Pyrolyse von Hexadecan.....	9
Gleichung (2):	Wasserstoff-Abstraktion.....	9
Gleichung (3):	Rekombination von Radikalen zu niederen Alkanen (Bsp.: Propan).....	10
Gleichung (4):	Rekombination von Radikalen zu höheren Alkanen (Bsp.: Octadecan).....	10
Gleichung (5):	Radikalabbau.....	10
Gleichung (6):	Dehydrierung von Alkanen ( $\beta$ -Eliminierung).....	12
Gleichung (7):	Hydratisierung von Alkenen ( $A_E$ -Reaktion).....	12
Gleichung (8):	Oxidation von Alkanolen.....	12
Gleichung (9):	Oxidation von Alkanonen.....	12
Gleichung (10):	Decarboxylierung von Carbonsäuren.....	13
Gleichung (11):	Reduktion von Hämatit zu Magnetit.....	14
Gleichung (12):	Gesetz von <a href="#">Darcy (1856)</a> .....	19
Gleichung (13):	Umrechnung der Einheit der Permeabilität von Darcy in $m^2$ .....	19
Gleichung (14):	Berechnung der Rauhtiefe $R_t$ .....	30
Gleichung (15):	Berechnung der 10-Punkt-Höhe $R_z$ .....	31
Gleichung (16):	Berechnung der durchschnittlichen Höhe $\mu$ .....	31
Gleichung (17):	Berechnung des quadratischen Mittenrauhwertes $R_q$ .....	31
Gleichung (18):	Berechnung des Verhältnisses der Oberflächengrößen $F$ .....	31
Gleichung (19):	Bragg'sche Gleichung nach <a href="#">Bragg &amp; Bragg (1913)</a> .....	37
Gleichung (20):	empirische Formel zur Berechnung der Flächenausdehnung von Graphen-Ebenen nach <a href="#">Tuinstra &amp; Koenig (1979)</a> .....	39
Gleichung (21):	Energiedifferenz ungepaarter Elektronen im Grundzustand und im angeregten Zustand.....	44
Gleichung (22):	Reaktionsgleichung zur Bildung von Eisen-Carboxylat-Komplexen.....	114
Gleichung (23):	Reaktionsgleichung zur Bildung von Aluminium-Acetat-Komplexen.....	115
Gleichung (24):	Reaktionsgleichung zur unvollständigen Verbrennung von n-Alkanen bei Sauerstoffmangel am Beispiel von Methan.....	118
Gleichung (25):	Reaktionsgleichung zur vollständigen Verbrennung von n-Alkanen am Beispiel von Methan.....	118
Gleichung (26):	Reaktionsgleichung zur Kohlenmonoxid-Disproportionierung (Boudouard-Reaktion).....	118
Gleichung (27):	Reaktionsgleichung zur Kohlenmonoxid-Hydrierung.....	118





## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Prof. Reinhard Gaupp initiiert und betreut. Bei ihm möchte ich mich für die interessante Aufgabenstellung, die intensive Betreuung und die Möglichkeit zur Weiterbildung auf dem Gebiet der Erdölgeologie sowie der Präsentation meiner Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen bedanken.

Frau Prof. Dörte Stachel danke ich für die experimentellen Anregungen bei der Entwicklung neuer Experimente in Kieselglasampullen sowie für die anregenden Diskussionen und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die diese Arbeit finanziert hat (GA 457/10-1,2) im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1135 (Dynamik sedimentärer Systeme unter wechselnden Spannungsregimen am Beispiel des Zentraleuropäischen Beckensystems). Weiterhin danke ich dem Bio-Geo-Graduiertenkolleg (GRK 1257/1) unter Leitung von Prof. Erika Kothe für die finanzielle Unterstützung bei der Analytik.

Für diese Arbeit waren zahlreiche Analysemethoden und Laborexperimente notwendig, bei denen ich große Unterstützung von verschiedenen Arbeitsgruppen innerhalb und außerhalb der FSU Jena erhalten habe:

Am Institut für Geowissenschaften (IGW) danke ich Sigrid Bergmann und Frank Linde für die aufwändige Probenpräparation (Erstellung von Dünn- und Anschliffen der Sandsteine und Eisenerze), die Hilfe beim Zuschneiden und Bohren der Proben und bei der Durchführung der Langzeitexperimente. Weiterhin erhielt ich Unterstützung von Dr. Dirk Merten, Ines Kamp, Gerit Weinzierl und Ulrike Buhler (ICP-MS/-OES) von der Arbeitsgruppe Prof. Georg Büchel, bei geochemischen Analysen (RFA) von Michael Ude (Arbeitsgruppe Prof. Lothar Viereck-Götte), bei der XRD-Analytik von Dr. Ulrich Bläß und Steffi Richter (Kohlenstoffbedampfung der Proben) von der Arbeitsgruppe Prof. Falko Langenhorst und bei der TOC-Bestimmung von Frau Gundula Rudolph (Arbeitsgruppe Prof. Kai Uwe Totsche). Dr. Karin Eusterhues danke ich für die kurzfristigen Messungen am Synchrotron in Grenoble und die Unterstützung bei der Quantifizierung der Eisengehalte mittels XPS. Frank Buchwald und Volker Schwarz möchte ich für die technische Unterstützung bei der Durchführung der Langzeitexperimente und Entwicklung von Reaktionsschutzbehältern für die Kieselglasampullen danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt den beiden Arbeitsgruppen von Frau Prof. Dörte Stachel am Institut für Glaschemie (OSI) und Prof. Bernd Ondruschka am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) für die erfolgreiche Kooperation bzgl. neuer experimenteller Ansätze zur katalytischen n-Alkan-Oxidation in Kieselglasgefäßen. Hierbei waren mir Dr. Peter Scholz, Prof. Dörte Stachel und Dietmar Güttler bei der Entwicklung der Experimente sowie Frau Beate Fähndrich (GC-MS) und Antje Tied (GC-FID) bei der Beprobungstechnik und Durchführung der GC-Analysen eine große Unterstützung. Benjamin Jäger, Dr. Achim Stolle, Thomas Krech und Stefan Schüssler danke ich für die fachlichen Gespräche und Hilfe bei chemisch-analytischen Fragestellungen. Am Institut für Glaschemie wurden weiterhin Analysen von Dr. Matthias Müller (XRD mit Rietveld-Quantifizierung) und Dr. Günter Völksch (REM) an meinen Proben durchgeführt.

Vom Institut für Physikalische Chemie (IPC) danke ich ganz herzlich der Glasbläserin Frau Heike Süß für die Erstellung der Reaktionsgefäße aus Kieselglas nach Vorlage, was bei den hohen Verarbeitungstemperaturen und z.T. ungewöhnlichen Maßen nicht immer einfach zu realisieren war. Valerian Ciobota (Arbeitsgruppe Prof. Jürgen Popp) möchte ich danken für die Durchführung der Raman-Analysen an meinen Sandsteinen und Hämatiten sowie Dr. Jochen Schmidt und Anna Schmidt für die BET-Analysen (Arbeitsgruppe Prof. em. Wolfgang Vogelsberger).

Dr. Manfred Friedrich und Bärbel Rambach von der Arbeitsgruppe Prof. Winfried Plass am Institut für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) danke ich für die ESR-Messungen an meinen organischen Fluiden.

Am Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie (IMT) danke ich der Arbeitsgruppe von Prof. Klaus Jandt für die Unterstützung bei den Oberflächenanalytik, insbesondere Hans-Jürgen Hempel und Heidrun Garlipp für die Anpassung der Parameter am Laser-Scanning-Mikroskop und Ralf Wagner für die XPS-Messungen an meinen Proben.

Vom Institut für Spezielle Zoologie und Evolutionsbiologie danke ich PD Dr. Hans Pohl und Dr. Frank Friedrich für die Einführung in die Rasterelektronenmikroskopie am ESEM.

Für die gute Kooperation bezüglich der Experimente am Hochdruckautoklaven (CSPV) danke ich Prof. Francois Holtz und Prof. Harald Behrens vom Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover. Torsten Bolte sei ganz herzlich für die aufwändige Probenpräparation und Durchführung der Experimente gedankt. Dr. Christian Ostertag-Henning vom Bereich Organische Geochemie und Petrographie der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) Hannover gilt mein herzlicher Dank für die Analysen an den organischen Fluiden in den Goldkapseln und die anregenden und hilfreichen fachlichen Gespräche.

Dr. Bernhard Krooss und Prof. Ralf Littke vom Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle (LEK) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes Petroleum-Hematite Interactions (PHI). Mein besonderer Dank gilt Sascha Alles und Matus Gasparik für die Durchführung der Experimente mit der triaxialen Durchflusszelle. Anke Jurisch danke ich für den fachlichen Austausch und das nette Willkommenheißen in Aachen.

Prof. Andreas Lüttge und Dr. Cornelius Fischer von der Rice University Houston gilt mein besonderer Dank für die Idee und Anwendung innovativer Oberflächenmethoden (VSI, LSM) an meinen Proben. Ein herzlicher Dank für die interessanten fachlichen Diskussionen und den netten Empfang vor Ort im April 2008.

Für die Einführung in die Laser-Scanning-Mikroskopie und Unterstützung bei den Einstellungen und Messungen danke ich Dr. Gernot Arp (Abteilung Geobiologie) von der Georg-August-Universität Göttingen.

Dr. Andreas Kronz hat mir eine Einführung in die Mikrosondenanalytik gegeben und mich während der Messungen an der Uni Göttingen (Abteilung Geochemie) unterstützt.

Frau Dr. Annett Rechtenbach (Arbeitsgruppe Prof. Jörg Töpfer) vom Fachbereich Werkstofftechnik (SciTec) der FH Jena danke ich für die XRD-Analysen mit Rietveld-Quantifizierung an meinen Sandsteinproben.

Prof. Jens Götze vom Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg danke ich für die Kathodolumineszenz-Untersuchungen.

Dr. Dieter Pudlo, Robert Lippmann, Dr. Robert Schöner, Bernd Kohlhepp, Vanessa Roth, Dr. Daniela Siegel, Dr. Thomas Voigt, PD Dr. Peter Malischewsky, José Baena, Nadine John und Alexandra Prewisch danke ich für die hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Eltern, die mir immer eine große Stütze waren und meinem Freund Alexander für die vielen Aufmunterungen und die Anregungen zu neuen experimentellen Ansätzen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

### **Selbstständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 20.12.2011

*Angela Heier*