# INKOHLUNG UND ERDÖL

Beiträge der Kohlenpetrologie zur Prospektion auf Erdöl und Erdgas



# Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen

Band 24

# Inkohlung und Erdöl

Beiträge der Kohlenpetrologie zur Prospektion auf Erdöl und Erdgas

**Ein Symposium** 

Mit Beiträgen von

H. BARTENSTEIN · C.-D. CLAUSEN · D. HELING · P. HOYER K. LEUTERITZ · K. OTTENJANN · M. TEICHMÜLLER · R. TEICHMÜLLER K. N. THOME · M. WOLF

Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen Krefeld 1974

Fortschr Geol. Rheinld. u. Westf.	24	S. I-VIII, 1-184	61 Abb.	15 Tab.	28 Taf.	Krefeld 1974
-----------------------------------	----	------------------	---------	---------	---------	--------------

Für die Herausgabe verantwortlich: Dipl.-Ing. E. REICHE Präsident des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

Für die Redaktion verantwortlich: Dipl.-Geol. Dr. E. WIEGEL Geologiedirektor im Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

Vertrieb:

Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

Gesamtherstellung: Thomas-Druckerei, 4152 Kempen-Niederrhein 1

# In memoriam

# ROBERT POTONIÉ

dem Pionier und Förderer der genetischen Petrologie von Kohlen und Stabil-Bitumina

# Vorwort

Eine wichtige Aufgabe des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen ist die Untersuchung der Kohle. Das gilt für die Lagerstättengeologie der Steinkohlen im Ruhr-, Aachener und Ibbenbürener Revier sowie der Braunkohle im Kölner Raum. Das gilt aber auch für den Rohstoff überhaupt. Dabei hat sich in den vielen hundert Kohlenbohrungen, die im Lande Nordrhein-Westfalen seit 1946 niedergebracht wurden, immer wieder gezeigt, daß die Kohle sich um so mehr verändert, je tiefer sie im Laufe der Erdgeschichte versenkt und je stärker sie dabei erhitzt worden ist. Diese gesetzmäßigen Veränderungen der Kohle werden unter dem Begriff "Inkohlung" zusammengefaßt. Der Inkohlungsgrad einer Kohle ist sehr wesentlich für ihre Eigenschaften und ihre Verwendungsmöglichkeiten. Darum wurde seit 1946 im Geologischen Landesamt den Inkohlungsfragen gebührend Beachtung geschenkt. Dem Fortschritt der Technik entsprechend, wurden neue Methoden ausgearbeitet, um den Inkohlungsgrad möglichst präzise zu erfassen, sei es chemisch, sei es physikalisch, — insbesondere optisch.

Auch die Methode der Inkohlungsgrad-Bestimmung fein disperser organischer Substanzen in Sedimenten wurde im Geologischen Landesamt entwickelt. Sie gestattet, die thermische Beanspruchung der Gesteine auch bei geringer Diagenese vertikal und regional zu verfolgen und kann somit zur Klärung von Fragen der Paläogeographie, Tektonik und der magmatischen Aufheizung beitragen. Eine besonders große — inzwischen auch internationale — Bedeutung hat diese Methode bei der Bearbeitung von Erdölbohrungen gewonnen. Deshalb ergab sich sehr bald eine Zusammenarbeit des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen mit der Erdöl-Industrie. Diese brachte seit 1946 45 Bohrungen in Nordrhein-Westfalen nieder, darunter auch (mit finanzieller Hilfe des Landes) die fast 6000 m tiefe Bohrung Münsterland 1. Das Erdöl reagiert — wie die Kohle — als organische Substanz empfindlich auf jede Temperaturerhöhung: Entstehung und Zerstörung des Erdöls, d. h. seine "birth line" und "dead line", hängen von der Höhe und Dauer der geothermischen Erhitzung ab. Dasselbe gilt für die Inkohlung. Es lag daher nahe, in der Bohrung Münsterland 1 die Beziehungen zwischen der Inkohlung und dem Auftreten und der Art von Kohlenwasserstoffen in gemeinsamer Arbeit mit Vertretern der Erdöl-Industrie und einem Experten für organische Geochemie (Prof. WELTE) zu klären. Die vielen exakten Feststellungen, die man dabei in dem ungewöhnlich großen Tiefenbereich der Bohrung Münsterland 1 machte, fanden großes Interesse. Der sowjetrussische Kohlenforscher LOPATIN kam auf Grund der in der Bohrung Münsterland 1 erzielten Ergebnisse zu quantitativen Schlußfolgerungen über die Abhängigkeit der Inkohlung von der Temperatur und der Dauer der Erhitzung. Diese Schlußfolgerungen lösten eine lebhafte Diskussion aus. Sie ist noch in vollem Gange und gab zu weiteren Untersuchungen der Bohrproben Anlaß.

In Zusammenarbeit mit der Erdöl-Industrie werden ferner die Relationen zwischen der Inkohlung und der Erdöl-Destruktion im Dach des Bramscher Intrusivs und seiner weiteren Umgebung an Hand von weit über tausend Bohrproben verfolgt. Diese Untersuchung führte das Geologische Landesamt Nordrhein-Westfalen zunächst im Rahmen einer Gemeinschaftsaufgabe der Geologischen Landesämter der Bundesrepublik Deutschland durch — im Anschluß an eine Bearbeitung der damals noch vielerorts abgebauten Wealden-Kohlen.

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wurde schließlich der Zusammenhang zwischen Inkohlung, Erdölbildung und Tonmineral-Diagenese in Abhängigkeit von der Geothermik untersucht — abermals in Zusammenarbeit mit der Erdöl-Industrie, verschiedenen Hochschul-Instituten und der Bergbauforschung. Prof. WELTE (Technische Hochschule Aachen) übernahm dabei die organisch-geochemischen Untersuchungen zur Kohlenwasserstoff-Diagenese, Prof. HELING vom Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg untersuchte die Diagenese der Tonsteine. Dr. KARWEIL (Bergbau-Forschung GmbH, Essen) ermittelte die Paläotemperaturen auf Grund der Inkohlungsdaten durch reaktionskinetische Berechnungen. Frau Dr. TEICHMÜLLER (Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen) lieferte Inkohlungsdaten auf Grund von mikroskopischen Messungen der Vitrinitreflexion der Mikrohärte und der Fluoreszenz-Eigenschaften an fein disperser organischer Substanz. — Für diese Untersuchungen wurden Bohrungen der Erdöl-Industrie aus dem Oberrheingraben herangezogen, weil dort die derzeitigen geothermischen Gradienten bekannt sind. Hinzu kommt, daß sie regional besonders stark schwanken. Es war deshalb zu erwarten, daß sich dort der Einfluß der Temperatur auf die Diagenese besonders deutlich bemerkbar machen würde. Dr. DOEBL (Wintershall AG) bearbeitete die geologischen, geophysikalischen und geothermischen Unterlagen. — Die bisherigen Ergebnisse sprechen u. E. dafür, daß der Oberrheingraben einmal zu einem Schulbeispiel für die Erdölgenese wird. Für uns bot dieses Forschungsvorhaben die Möglichkeit, die mikroskopischen Methoden der Inkohlungsgradbestimmung an disperser organischer Substanz in Bohrproben auf das Gebiet der Fluoreszenz-Mikroskopie zu erweitern.

Wegen der Aktualität der dargelegten Themenkreise hat H. KARRENBERG — Präsident des GLA NW bis 1974 — im Oktober 1973 angeregt, daß möglichst bald über die methodischen Grundlagenarbeiten zur Fluoreszenz-Mikroskopie und über die ersten damit erzielten Resultate berichtet würde. Diese sollten so einem größeren Interessentenkreis schnell zugänglich gemacht werden. Es lag dabei nahe, diese Darstellungen mit einigen Arbeitsergebnissen zu verbinden, die in den gleichen Fragenkomplex fallen und an denen das Geologische Landesamt Nordrhein-Westfalen seit 1946 intensiv mitwirkt.

Die erste Arbeit berichtet über die Methode spektraler Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten in Kohlen-Anschliffen. Diese Methode wurde im Rahmen des genannten Forschungsvorhabens der Deutschen Forschungsgemeinschaft in den letzten beiden Jahren im Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen entwickelt. Sie basiert auf früheren Untersuchungen von Prof. STACH (Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen), Dr. JACOB (Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover) und vor allem von Dr. VAN GIJZEL (Nimwegen). Die mit der neuen Methode an einer Inkohlungsreihe vom Torf bis zur Gaskohle erzielten Ergebnisse zeigen, daß sich die Liptinit-Macerale (speziell der Sporinit) bei der Diagenese in ganz charakteristischer Weise ändern. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch in Sedimentgesteinen, die keine humosen Substanzen führen, die Inkohlung quantitativ zu messen. Das ist bei Erdöl-Bohrungen besonders wichtig.

Aus den beiden anschließenden Arbeiten von Frau Dr. TEICHMÜLLER ergibt sich, daß die Fluoreszenz-Mikroskopie auch ein unentbehrliches Hilfsmittel darstellt für die Identifizierung und Untersuchung bislang noch unbekannter liptinitischer Bestandteile der Kohle und für die Klärung der Beziehungen zwischen der Inkohlung und der Neubildung und Umformung bituminöser Substanzen. Wir freuen uns, daß diesen Beiträgen einige Farbtafeln beigegeben werden konnten. Sie beweisen, wieviel aussagekräftiger das Fluoreszenzbild gegenüber dem mikroskopischen Bild bei Normal-Beleuchtung ist. Gerade die Bestandteile der Kohle und der Erdölmuttergesteine, die sich durch hohe Wasserstoffgehalte auszeichnen und damit für die Neubildung von Kohlenwasserstoffen prädestiniert sind, haben die Eigenschaft, bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht selbst zu leuchten. Zum ersten Mal wird offenbar, daß auch in der Kohle sich fluoreszierende, liptinitische Bestandteile in einem ganz bestimmten Inkohlungsbereich neu bilden. Damit ist eine direkte Parallele dieses Inkohlungsstadiums zur Erdölbildung aus dem Kerogen der Erdölmuttergesteine gegeben. Selbstverständlich bedarf die fluoreszenzmikroskopische Methode der Ergänzung, vor allem durch chemische Untersuchungen. Dankenswerterweise sprang auch hier wieder die Erdölindustrie - in diesem Falle Shell Research in Rijswijk - helfend ein.

Untersuchungen mit der Mikrosonde (Dr. PIETZNER, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen) bestätigten die mikroskopischen Befunde. Wertvolle Anregungen zu weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet erhielt Frau Dr. TEICHMÜLLER im Anschluß an ihren Vortrag über die in Krefeld laufenden fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen auf der Gordon Conference on Coal Science<sup>\*</sup> in den USA 1973.

<sup>•</sup> Auf dieser Konferenz standen Probleme der Kohlenverflüssigung und -vergasung zur Debatte.

Der vierte Beitrag gilt der Frage nach den Relationen zwischen der Diagenese der Tonminerale und der Diagenese der organischen Substanzen. Wieweit trägt das Wasser, das bei der Entwässerung der Tonminerale frei wird, dazu bei, das aus dem Kerogen ausgetretene Erdöl zu transportieren? Diesen Fragen gingen Prof. HELING und Frau Dr. TEICHMÜLLER im Rahmen des erwähnten Forschungsvorhabens der DFG nach und zwar sowohl im Oberrheingraben als auch an Hand eines reichen Probenmaterials aus einer 5000 m tiefen Bohrung in Louisiana, das uns die Pan American Petroleum Corporation dankenswerterweise zu diesem Zweck zur Verfügung stellte.

Auch die Arbeit von Dr. BARTENSTEIN (Mobil Oil AG in Deutschland) und Dr. R. TEICHMÜLLER (Krefeld) ist aus einer engen jahrzehntelangen Zusammenarbeit des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen mit der Erdölindustrie erwachsen. Sie betrifft die Frage, welche Gesichtspunkte bei einer Erdgas-Exploration im präkarbonischen Untergrund Nordwestdeutschlands berücksichtigt werden müssen und wieweit dabei Inkohlungsuntersuchungen weiterhelfen können.

Ergänzt wird dieser Beitrag durch ein Inkohlungsprofil vom Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkarbons bis zum Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges (Drs. HOYER, CLAUSEN, LEUTERITZ, R. TEICHMÜLLER & K. N. THOME, Krefeld). Das Profil stützt sich unter anderem auf die Inkohlungsdaten der Bohrungen Warstein 1 und Passau 1/2 des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen und auf die Daten der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a, die das Geologische Landesamt in Zusammenhang mit der Mobil Oil AG in Deutschland kürzlich niederbrachte. Der Nachweis eines großen Wärmedomes innerhalb einer seismischen Hochlage ist für die Erdgasexploration im Devon wichtig. Das Inkohlungsprofil zeigt, daß sich Seismik und Inkohlungsuntersuchungen gegenseitig ergänzen.

Die angeschnittenen Fragen sind alle mehr oder weniger unter kohlenpetrologischen Gesichtspunkten — speziell solchen der Inkohlung — betrachtet. Das mikroskopische Bild steht im Vordergrund. Die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen der bituminösen Substanzen in Kohlen und minerogenen Gesteinen sind noch in der Entwicklung. Mehr als bisher müssen sie gekoppelt werden mit chemischen Untersuchungen. Dies bedarf einer systematischen Zusammenarbeit von Kohlenpetrologen und Geochemikern.

Krefeld, im April 1974

H. KARRENBERG

E. REICHE

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Vorwort (Karrenberg, H. & Reiche, E.)	v
<ul> <li>OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. &amp; WOLF, M.: Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Be- stimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen</li></ul>	1
<ul> <li>TEICHMÜLLER, M.: Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit</li> <li>Einleitung S. 38. Probenmaterial und Untersuchungsmethode S. 39. Neue Macerale der Liptinit- Gruppe S. 41. Fluorinit S. 41. Bituminit S. 48. Exsudatinit S. 51. Beobachtungen und Gedanken zur Entstehung des Micrinits S. 55. Gedanken zur Neubildung von Maceralen bei der Inkohlung S. 59. Ausblick S. 61</li> </ul>	37
<ul> <li>TEICHMÜLLER, M.: Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls</li> <li>Einleitung S. 67. Zur Entstehung und Zerstörung des Erdöls bei der Diagenese S. 68. Ausgangs- substanzen des Erdöls in der Kohle S. 71. Probenmaterial und Untersuchungsmethoden S. 73. Mikroskopische Beobachtungen S. 76. Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit S. 76. Vor- kommen von Exsudatinit S. 80. Schmierfilme S. 85. Fluoreszierende Vitrinite S. 87. Veränderungen mit zunehmender Inkohlung S. 88. Chemische Untersuchungen S. 93. Ergebnisse aus der Literatur S. 93. Ergebnisse von mikroskopisch untersuchten Kohlenproben S. 97. Diskussion der Ergeb- nisse S. 100. Inkohlung und Bituminierung, - Erdöl aus Kohle? S. 100. Bituminierung und diagene- tische Vergelung S. 103. Bituminierung und Verkokungseigenschaften S. 104. Bituminierung und Hydrierung S. 107. Ausblick S. 108.</li> </ul>	65
HELING, D. & TEICHMÜLLER, M.: Die Grenze Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung in der Grauen Schichtenfolge des Oligo- zäns im Oberrheingraben	113
<ul> <li>BARTENSTEIN, H. &amp; TEICHMÜLLER, R.: Inkohlungsuntersuchungen, ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten?</li> <li>Einleitung S. 130. Beziehungen zwischen Inkohlungsgrad und Kohlenwasserstoff-Vorkommen S. 131. Zum derzeitigen Stand der regionalen Inkohlungsuntersuchungen im Variscikum und Subvariscikum Nordwestdeutschlands S. 139. Zur Inkohlung im Paläozoikum unter dem nord- deutschen Flachland und in seinen Nachbarräumen S. 141. Nordsee S. 141. Groningen S. 144. Zur Devon-Exploration in Nordwestdeutschland S. 146. Auswirkung jüngerer Magmatite auf die Inkohlung S. 151. Inkohlung und Erdölvorkommen im Paläozoikum am Südwestsaum der Osteuropäischen Tafel S. 152. Rückblick S. 153. Oberkarbon S. 153. Devon S. 155.</li> </ul>	129
<ul> <li>HOYER, P., CLAUSEN, CD., LEUTERITZ, K., TEICHMÜLLER, R. &amp; THOME, K. N.: Ein In- kohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges</li> <li>Einleitung S. 162. Geologische Grundlagen des Inkohlungsprofiles S. 163. Inkohlung und Illit- Kristallinität im Bereich des geplanten Geotraverse-Teilstücks S. 165. Ergebnis S. 168.</li> </ul>	161
Autorenregister	173
Orts- und Sachregister	175
VIII	

# Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen

Mit 26 Abbildungen, 3 Tabellen und 1 Tafel

Von Karl Ottenjann, Marlies Teichmüller und Monika Wolf\*

#### Inhalt

	Zusammenfassung	S.	2
	Abstract	S.	2
1.	Einleitung	S.	2
2.	Voraussetzungen zur mikroskopischen Messung von Fluoreszenz-		
	Spektren der Sporinite	S.	4
3.	Apparatur	S.	5
4.	Messen und Korrektur der Meßdaten	S.	9
	4.1. Auswahl der Objekte	S.	9
	4.2. Messen der Spektralkurven	S.	10
	4.3. Messen des Untergrundes	S.	10
	4.4. Ermittlung weiterer Korrekturen	S.	12
	4.5. Umformung der registrierten Kurven in korrigierte Spektral-		
	kurven	S.	16
5.	Darstellung der Sporinit-Fluoreszenz	S.	18
	5.1. Die Spektralkurve	S.	18
	5.2. Ableitung numerischer Spektralparameter	S.	18
	5.3. Numerische Parameter für die Alteration	S.	19
6.	Meßergebnisse und ihre Beziehung zur Inkohlung	S.	20
	6.1. Die Spektralkurven von Sporiniten verschiedenen Inkohlungs-		
	grades	S.	20
	6.2. Numerische Spektralparameter in Beziehung zur Inkohlung	S.	23
	6.3. Alteration und Alterationsparameter in Beziehung zur Inkoh-		
	lung	S.	26
7.	Fazit und Ausblick	S.	32
	Literatur	S.	34

<sup>•</sup> Anschrift der Autoren: K. OTTENJANN, Dr. M. TEICHMÜLLER, Dr. M. WOLF, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

Z u s a m m e n f a s s u n g : Mit Hilfe eines Mikroskop-Photometers werden die Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten bei Auflicht-Anregung bestimmt. Die beschriebene Apparatur erlaubt Messungen im Wellenlängen-Bereich zwischen etwa 400 und 700 nm. Die Spektren werden bei Beginn der Bestrahlung aufgenommen. Die registrierten Kurven werden korrigiert, d. h., die apparativen Einflüsse werden soweit als möglich eliminiert.

Die Untersuchung von 43 Proben einer Inkohlungsreihe vom Torf- bis zum Gaskohlen-Stadium ergab, daß sich die Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten mit zunehmender Inkohlung in charakteristischer Weise verändern: während Sporinite aus Torfen Peaks im Wellenlängen-Bereich zwischen 400 und 500 nm liefern, sind Braunkohlen (Weich-, Matt- und die meisten Glanzbraunkohlen) durch ein Maximum bei 560—580 nm und Steinkohlen (Flamm-, Gasflamm- und Gaskohlen) durch ein Maximum bei 630—670 nm charakterisiert. Im Grenzbereich Glanzbraunkohle/Flammkohle treten zweigipfelige Spektren auf. In Kohlen mit weniger als 28 % Flüchtigen Bestandteilen (im Vitrit) sind mit der beschriebenen Methode keine Messungen mehr möglich.

Aus den Spektren werden Kennzahlen abgeleitet, wie die Lage des Spektral-Maximums ( $\lambda$  max) und der Rot/Grün-Quotient (Q) und in Beziehung gesetzt zu den üblichen Parametern der Inkohlung (Kohlenstoff-Gehalt, Flüchtige Bestandteile, Wassergehalt, Brennwert, Reflexionsvermögen). Die Beziehungen zeigen, daß die Mikro-Spektrofluorometrie von Sporiniten einen zusätzlichen Weg eröffnet, um den Diagenesegrad gering inkohlter Kohlen mikroskopisch zu bestimmen. Die beschriebene Methode dürfte daher von besonderem Interesse sein für die Untersuchung fein disperser organischer Substanzen in den Sedimentgesteinen im Hinblick auf die Erdöl-Prospektion.

A b stract: Fluorescence spectra of sporinites are measured by means of a photomultiplier microscope equiped for incident light excitation. The equipment described here allows measurements in the range between about 400 and 700 nm wavelength. The spectra are measured immediately after onset of irradiation. The recorded spectral curves are corrected as far as possible for influences of the equipment.

The study of 43 samples of different degree of coalification (rank), ranging from peat to medium volatile bituminous coals showed that the fluorescence spectra of sporinites change in a characteristic manner as the rank increases: Whereas sporinites from peats gave peaks in a range between 400 and 500 nm, sporinites from brown coals, lignites, subbituminous coals and high volatile bituminous C coals are characterized by a fluorescence maximum at 560—580 nm, and sporinites from high volatile bituminous B and A and medium volatile bituminous coals by maxima between 630—670 nm. At the boundary high volatile bituminous coals C/B spectra with two maxima occur. In coals with less than 28 % volatile matter (vitrite basis) fluorescence measurements of sporinites are not possible, at least with the equipment described here.

Numerical values derived from the spectra, as the position of the maximum  $(\lambda \max)$ and the red/green quotient (Q) are plotted against the common coalification parameters (carbon content, volatile matter, moisture, calorific value, reflectivity). The relationships show, that microspectro-fluorometrie of sporinites is an additional way to determine the degree of diagenesis of low rank coals under the microscope. Therefore the described method may be of special interest for the study of finely dispersed organic matter in sedimentary rocks in respect to oil prospecting.

#### 1. Einleitung

Das Interesse der Erdöl-Prospektion an einer zuverlässigen Bestimmung des Diagenese-Grades von Kohlen und kohligen Substanzen in den Sedimenten wird immer größer. Denn das Erdöl bildet sich bekanntlich aus dem Kerogen bei einem Diagenese-Grad, der demjenigen von Glanzbraunkohlen und hochflüchtigen Steinkohlen entspricht. Gerade in diesen niedrig inkohlten Bereichen macht aber die mikroskopische Bestimmung des Inkohlungsgrades — die für geringe Substanzmengen die einzig mögliche ist — Schwierigkeiten. Das Reflexionsvermögen

der Huminite in Braunkohlen und der Vitrinite in hochflüchtigen Steinkohlen kann stark schwanken und erlaubt oft nur grobe Angaben des Inkohlungsgrades. Eine weitere mikroskopische Untersuchungsmethode zur Bestimmung des Diagenese-Grades von gering inkohlten Kohlen und pflanzlichen Resten in Sedimenten ist deshalb erwünscht.

Viele Substanzen, darunter auch die Liptinite gering inkohlter Kohlen, haben die Eigenschaft, durch Bestrahlung mit Licht zum Selbstleuchten angeregt zu werden: sie lumineszieren. Hört die Lumineszenz gleichzeitig mit der Bestrahlung wieder auf, spricht man per definitionem von Fluoreszenz, tritt auch nach Ende der Bestrahlung noch Lumineszenz auf, spricht man von Phosphoreszenz. Phosphoreszenz liegt dann vor, wenn das Nachleuchten mindestens eine Mikrosekunde (=  $10^{-6}$  s) anhält. Da mit unseren Meßinstrumenten nicht nachzuweisen ist, ob Liptinite phosphoreszieren oder nur fluoreszieren (nach subjektivem Eindruck hört das Selbstleuchten nach Abschalten der Bestrahlung auf), wäre es richtig, nur den Überbegriff Lumineszenz zu verwenden. In der Mikroskop-Technik hat sich in den letzten Jahren der Begriff Fluoreszenz jedoch als allgemeiner Ausdruck eingebürgert. Deshalb wird in dieser Arbeit das Selbstleuchten der Sporinite als Fluoreszenz bezeichnet. Sporinite emittieren ein breites Spektrum verschiedenfarbigen Lichtes, das man durch geeignete Filter zerlegen und mittels Photo-Multiplier analysieren kann. Diese Methode, die vor allem in der Biologie angewandt wird, wird als Mikro-Spektrofluorometrie bezeichnet. Sie hat große diagnostische Bedeutung.

Fluoreszenz-mikroskopische Untersuchungen an Liptinit-Maceralen in Kohlen sind schon früher mit Erfolg angewandt worden. Sie waren jedoch meist descriptiver Art (Schochardt 1943, Jacob 1964, Stach 1969). Darum lag es nahe, die Fluoreszenz-Erscheinungen zu messen und zu prüfen, ob die Ergebnisse mit denen chemischer Inkohlungsgrad-Bestimmungen harmonieren. Von den Liptinit-Maceralen erschien uns der Sporinit für die Untersuchungen besonders geeignet. Er ist gegenüber kurzfristigen chemischen Einflüssen im Torfmoor — wie Oxydation — relativ stabil (resistenter als z. B. Resinit). Außerdem tritt er ziemlich häufig auf und ist eindeutig zu identifizieren. Schon bei subjektiver Beobachtung stellt man fest, daß die Fluoreszenz-Farben des Sporinits sich mit dem Inkohlungsgrad ändern. Diese Unterschiede durch spektrale Messungen quantitativ zu erfassen, war das Ziel unserer Untersuchungen.

Bislang sind in der Kohlenpetrographie zwei Arten von Fluoreszenz-Messungen bei Auflicht-Anregung durchgeführt worden:

- 1. die Bestimmung der Fluoreszenz-Intensität des emittierten Lichtes eines bestimmten schmalen Wellenlängen-Bereichs durch Vergleich mit einem Standard ("Mikro-Fluorometrie") (JACOB 1964, 1972)
- 2. die Messung von Fluoreszenz-Spektren, also die Analyse des emittierten Lichtes, wobei die relativen Intensitäten des Lichtes verschiedener Wellenlängen bestimmt werden ("Mikro-Spektrofluorometrie") (HOMANN 1972)

Die zweite Methode erschien uns besonders entwicklungswürdig zu sein, denn sie wird nicht durch Probleme der Eichung und der Objektdicke erschwert, wie das bei der ersten Methode der Fall ist. Sie geht zurück auf die Pionierarbeiten von van GIJZEL (1967), der — als Palynologe — spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporomorphen erstmals im Durchlicht durchführte. Er isolierte Sporen und Pollen aus Torfen und später auch aus Kohlen durch Maceration mit Oxydationsmitteln. Da die Sporomorphen bei der Maceration ihre ursprünglichen Fluoreszenz-Eigenschaften ändern können, hat HOMANN (1972) Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten erstmals an polierten Anschliffen im Auflicht gemessen. Er arbeitete dabei im Wellenlängen-Bereich von 500 bis 600 nm. Die Messungen wurden nach dem Ausklingen der durch die Bestrahlung verursachten Änderungen der Fluoreszenz-Intensität und Fluoreszenz-Farbe aufgenommen. Das Abwarten dieser Veränderungen, die wir "Alteration" nennen, erforderte in manchen Fällen sehr viel Zeit. Wie bisher üblich, wertete HOMANN die gemessenen Intensitäten ohne weitere Korrekturen für die apparativen Einflüsse aus. Dadurch, und durch die abgeschlossene Alteration, ergaben sich nur relativ geringe Unterschiede bei den Spektralwerten von Sporiniten unterschiedlich starker Inkohlung.

Wir haben die HOMANN'sche Methode zu verbessern versucht, indem wir den meßbaren Wellenlängen-Bereich erweiterten und durch entsprechende Korrekturen die Einflüsse der Apparatur auf die Fluoreszenz-Spektren weitgehend eliminierten. Da wir zu Beginn der Bestrahlung messen, benötigen wir sehr viel weniger Zeit. Außerdem können sich die Spektren verschieden stark inkohlter Sporinite nicht durch die Alteration angleichen.

Die Anwendbarkeit unserer Methodik für Inkohlungsuntersuchungen wurde an einer Serie von 49 Proben geprüft, die den Inkohlungsbereich vom Torf bis zur Grenze Gas-/Fettkohle umfassen.

# 2. Voraussetzungen zur mikroskopischen Messung von Fluoreszenz-Spektren der Sporinite

Nach dem STOKE'schen Gesetz (KOHLRAUSCH 1968) ist das Fluoreszenz-Licht (= Emission) langwelliger als das Erregerlicht (= Excitation). Die Excitation kann mit monochromatischem Licht oder mit Licht eines mehr oder weniger größeren Wellenlängen-Bereichs erfolgen. Im letzten Fall ist ein Teil des Fluoreszenz-Lichtes von einem Teil des Erregerlichtes überlagert. Dieser, im Wellenlängen-Bereich der Excitation liegende Teil des Fluoreszenz-Lichtes kann bei der spektralen Zerlegung nicht erfaßt werden. Man mißt daher den Teil des Fluoreszenz-Spektrums, der außerhalb der maximalen Wellenlänge des Erregerlichtes liegt.

Die optische Industrie berücksichtigt bei der Fluoreszenz-Ausrüstung ihrer Mikroskope in erster Linie die Wünsche der Biologen und Mediziner. Deshalb wurden Fluoreszenz-Untersuchungen der Kohlenpetrographen bislang mit diesem Zubehör durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, daß das übliche Fluoreszenz-Mikroskop für Spektral-Messungen an Sporiniten unter etwas anderen Gesichtspunkten zusammengestellt werden muß. Daher waren einige zwar geringfügige, aber in ihrer Auswirkung wesentliche Änderungen der Apparatur notwendig. Mit der von uns gewählten Geräte-Anordnung können wir die Fluoreszenz-Intensität in einem Spektral-Bereich von etwa 400—700 nm messen. Es ist möglich, daß für den Inkohlungsgrad typische Spektral-Maxima sich auch im Bereich des ultravioletten und infraroten Lichtes befinden. Messungen im UV- und IR-Bereich erfordern jedoch ein kostspieliges Mikroskop-Zubehör, das uns zur Zeit nicht zur Verfügung steht.

Wie viele organische Substanzen, verändert sich auch der Sporinit im Verlaufe der Bestrahlung durch photochemische Prozesse. Dabei kann die Fluoreszenz-Intensität zu- oder abnehmen und sich die Farbe (und damit das Spektrum) verändern. Wir nennen diese Fluoreszenz-Änderungen "Alteration". Je nachdem ob eine Intensitätszunahme oder Intensitätsabnahme stattfindet, spricht man von positiver oder negativer Alteration.

Änderungen der Fluoreszenz-Intensität an Sporomorphen sind schon von VAN GIJZEL (1971) unter dem Namen "Fading" beschrieben worden. Da Sporinite aus Kohlen bei der Bestrahlung in den meisten Fällen kein Schwinden, sondern eine Steigerung der Fluoreszenz-Intensität erfahren, ist u. E. die Bezeichnung "Alteration" treffender.

Wegen der Alteration sollten Fluoreszenz-Untersuchungen nur an frisch polierten Anschliffen vorgenommen werden. Auch sollten einmal bestrahlte Kohlenschliffe nicht für Reflexions-Messungen benutzt werden, bevor sie nicht neu poliert wurden. Um den Einfluß der Alteration auszuschalten bzw. möglichst gering zu halten, müssen Fluoreszenz-Spektren sofort nach Beginn der Bestrahlung in möglichst kurzer Zeit gemessen werden.

### 3. Apparatur

Die Messungen wurden mit einem Leitz-Orthoplan-Mikroskop mit MPV-Photometer durchgeführt. Die Grundausrüstung dieses Gerätes, einschließlich der elektronischen Einrichtungen, wird auch für Reflexionsmessungen in kohlenpetrographischen Laboratorien gebraucht. Abb. 1 zeigt die benutzte Apparatur im Photo. In Abb. 2 sind die wesentlichen Einzelteile dieser Apparatur und die Bereiche für Excitation und Emission schematisch dargestellt.

Da wir mit Glasoptik arbeiten, kommt für die Anregung nur der Wellenlängen-Bereich ab 320 nm in Frage, somit ist eine lang wellige UV-Anregung möglich. Als Erregerlampe ist deshalb eine Quecksilber-Höchstdrucklampe geeignet. Wir wählten die gleichstrombetriebene 100 Watt-Lampe. Sie wird von einem stabilisierten Versorgungsgerät gespeist, dem ein magnetischer Spannungs-Konstanthalter vorgeschaltet ist. Quecksilber-Höchstdrucklampen dieses Typs brennen ruhig und mit gleichbleibender Helligkeit in einer für eine Messung ausreichenden Zeit. Voraussetzung ist, daß sie zu Beginn der ersten Brennstunden sorgfältig justiert wurden und mehrere Stunden weitgehend erschütterungsfrei einbrennen konnten. Mit der Lampe wird eine gut definierte Anregung erzielt. Sie liegt bei ca. 365 nm  $\pm$  30 nm und wird vorwiegend von den Quecksilber-Linien bei 365 und 366 nm erzeugt. An der Anregung ist außer dem Licht dieser beiden Quecksilber-Linien das Kontinuum der Lampe beteiligt.

Als Erregerfilter wurde eine Kombination von drei 2 mm dicken UG 1-Filtern der Firma Schott benutzt. Die Transmission der drei Filter liegt bei 40 %, die Halbwertsbreite ist etwa 50 nm. Die beim UG 1-Filter vorhandene Rotdurchlässigkeit beginnt bei drei hintereinander geschalteten Filtern erst jenseits einer Wellenlänge von 700 nm. Sie beträgt hier nur noch wenige Prozent. Die den Quecksilber-Linien 365 und 366 nm benachbarten intensiven Linien des Quecksilber-Spektrums liegen außerhalb des Durchlaß-Bereichs dieser Erregerfilter. Den Erregerfiltern vorgeschaltet ist ein Wärmeschutzfilter.

Die Leuchtfeldblende ist bei Fluoreszenz-Messungen von untergeordneter Bedeutung, denn die Quecksilber-Höchstdrucklampe 100 W leuchtet nur ein sehr kleines Feld aus, wenn man die Helligkeit optimal ausnützen will. Der Streulicht-Anteil kann durch die Blenden-Einstellung vermindert werden. Dadurch erhöht sich der Bildkontrast.

Anstelle des Auflicht-Illuminators (Opak-Illuminator) des Orthoplan-Mikroskopes wird der Fluoreszenz-Auflicht-Illuminator nach PLOEM verwendet. Er enthält vier Kombinationen von einander angepaßten Teilerspiegeln und Sperrfiltern. Wir benutzen den Teilerspiegel TK 400 (Stellung 1). Abb. 3 zeigt, daß dieser Teilerspiegel eine Reflexions-Charakteristik mit sehr steiler



Abb. 1. Apparatur zur Messung von Sporinit-Fluoreszenz-Spektren bei Auflicht-Anregung.
1 = Vorschaltgerät für die Quecksilber-Höchstdrucklampe; 2 = hochstabilisiertes Netzgerät für die Photo-Multiplier-Saugspannung; 3 = hochstabilisiertes, stromgeregeltes Netzgerät für Halogenlampe; 4 = magnetischer Spannungskonstanthalter zu 1; 5 = Lampenhaus 100 mit Halogenlampe 100 W; 6 = Meßblende; 7 = Multiplier-Gehäuse; 8 = Schalter für den Filterantrieb; 9 = Fluoreszenz-Auflichtilluminator nach PLOEM; 10 = Lampenhaus 100 Z mit Quecksilber-Höchstdrucklampe 100 W; 11 = Photometerokular mit Kleinbildkamera; 12 = Motor für den Filterantrieb; 13 = Interferenz-Verlauffilter; 14 = Potentiometerschreiber; 15 = Anschliff und Immersionsöl

Kante und hohem Reflexionsvermögen und ein der Reflexionscharakteristik spiegelbildlich entsprechendes Transmissionsvermögen hat.

Der Teil des Erregerlichtes, dessen Wellenlängen unter ca. 380 nm liegen, wird in hohem Maße von dem Teilerspiegel reflektiert. Für Licht mit zunehmender Wellenlänge nimmt das Reflexionsvermögen ab, es beträgt für 400 nm noch 50 % und wird fortschreitend geringer. In gleichem Maße nimmt das Transmissionsvermögen des Spiegels zu. Infolgedessen kann der längerwellige Teil des Erregerlichtes mit zunehmender Wellenlänge immer leichter den Spiegel passieren und anschließend in einer sogenannten Lichtfalle zerstreut werden. Das vom Objekt in geringem Maße reflektierte Erregerlicht (das im Bereich von etwa 400—450 nm die Fluoreszenz überlagert) wird vom Spiegel teilweise reflektiert und in Richtung Lichtquelle ausgelenkt. Daher ist der Rest des Erregerlichtes, der mit in die Messung eingeht, sehr gering.

Aber auch ein Teil der Emission wird vom Spiegel reflektiert. Es sind dies — mit mehr als 50 % — die unter 400 nm liegenden Anteile der Emission (sie können wegen des Überschneidens von Excitation und Emission ohnehin nicht gemessen werden). Emissionslicht



Abb. 2. Schematische Darstellung der Geräte zur Messung von Sporinit-Fluoreszenzspektren und Spektralbereiche für Excitation und Emission

1 = Quecksilber-Höchstdrucklampe; 2 = Wärmeschutzfilter; 3 = Erregerfilter  $(3 \times 2 \text{ mm} \text{ UG } 1)$ ; 4 = dichromatischer Teilerspiegel des PLOEM-Illuminators; 5 = Lichtfalle; 6 = Objektiv; 7 = Anschliff; 8 = Meßblende; 9 = Interferenz-Verlauffilter; 10 = Motor für Interferenzfilter; 11 = Photomultiplier EMI 9558-S20; 12 = Potentiometerschreiber "SER-VOGOR"; 13 = Spannungs-Stabilisator für Multiplier; 14 = Stabilisator für Lampe



Abb. 3. Reflexions- und Transmissions-Charakteristik des Teilerspiegels TK 400

mit einer Wellenlänge von > 400 bis ca. 450 nm wird dagegen nur noch mit weniger als 50 % reflektiert. Dieser sehr kurzwellige Teil des Emissionslichtes gelangt daher nicht in vollem Ausmaß zur Messung und ist im vom Schreiber registrierten Spektrum stets unterbewertet. Dies wird jedoch bei der Korrektur berücksichtigt.

7

Das im PLOEM-Illuminator dem Spiegel zugeordnete Sperfilter K 400 wurde entfernt. Die Trennung von Excitation und Emission durch das Lampenspektrum, die Erregerfilter, die Reflexions- und Transmissionscharakteristik des Teilerspiegels und die kurzwellige Kante des Interferenz-Verlauffilters ist ausreichend exakt. Zusätzliche Sperfilter würden nur das zur Messung verfügbare Fluoreszenz-Licht schwächen und den meßbaren Wellenlängenbereich am kurzwelligen Ende beschneiden.

Ebenso wie bei der Auflicht-Hellfeldbeleuchtung wird bei Verwendung des Fluoreszenz-Auflichtilluminators das Objektiv als Beleuchtungslinse gebraucht. Die Helligkeit der Beleuchtung (und der Anregung) ist also unter anderem von der Apertur des Objektivs abhängig. Um eine möglichst intensive Anregung zu erzielen, werden Objektive höchstmöglicher Apertur verwendet. Das sind stark vergrößernde Olimmersionsobjektive. Da solche Objektive das Licht stark brechen, kann das Erregerlicht nicht allzu tief in das Objekt eindringen. Damit werden Unterschiede der Fluoreszenz-Intensität, die sich durch verschiedene Objektdicke ergeben, kleiner. Aus diesen Gründen verwenden wir das Objektiv Fl Ol 54/0.95.

Für das Aufsuchen und die Fokussierung des Präparates wird zum Schutze der Augen das Sperrfilter K 530 benutzt. Das Mikroskop-Photometer, das über dem binokularen Phototubus angebracht ist, analysiert das emittierte Licht. Es besteht unter anderem aus dem Photometer-Okular, der Meßblende mit dem Hilfsprojektor und dem Einstell-Okular, einigen Hilfslinsen, dem Interferenz-Verlauffilter und dem Photo-Multiplier.

Mit der Meßblende wird der zu messende Sporinit aus dem Gesamtbild ausgeblendet. Zur Justierung des Objektes auf die Öffnung der Meßblende dient der Blendenprojektor. Wir benutzen für unsere Messungen Lochblenden. Der Blenden-Durchmesser wird der Größe der Sporinite angepaßt und bleibt möglichst unverändert. Dadurch werden häufige Änderungen der Multiplier-Spannung und der Schreiber-Einstellung vermieden.

Mit den Justierschrauben, die sich am Blendenträger befinden, läßt sich die Position der Lochblende verändern. Dieses Verfahren, das bei Reflexionsmessungen zur Feinjustierung benutzt wird, darf bei der Fluoreszenz-Analyse nicht angewandt werden, denn die Verschiebung der Blende in der Richtung der Längsachse des darüberliegenden Verlauffilters bewirkt natürlich, daß der durch die Blende tretende Lichtstrahl an einem etwas anderen Ort das Filter passiert. Das führt zu einer falschen Registrierung der Wellenlänge ( $\lambda T_{max}$ ).

Der durch die Meßblende tretende Lichtstrahl durchläuft dann das Interferenz-Verlauffilter und trifft auf die Kathode des Photo-Multipliers. Auf diesem Wege wird es von einer Linse, die unterhalb des Interferenz-Verlauffilters angebracht ist, zu einem Lichtstrahl von  $\pm$  1 mm Durchmesser gebündelt. Bei Lichtstrahlen bis zu 1 mm Durchmesser wird die spezifische Halbwertsbreite des Verlauffilters nicht überschritten.

Das Interferenz-Verlauffilter VERIL B 60 (Schott) wird oberhalb der Meßblende in den für Filter vorgesehenen Schlitz des Photometers eingesetzt. Es dient zur Analyse des Fluoreszenz-Lichtes und erlaubt die Zerlegung des Lichtes im Wellenlängen-Bereich zwischen ca. 400 und 700 nm. Es ist ein Breitbandfilter mit relativ großer Halbwertsbreite ( $22 \pm 2$  nm), das aber den Vorzug relativ hoher Transmission besitzt. Das Filter hat eine Länge von 60 mm. Zwischen Länge ("Filterort") und der Wellenlänge maximaler Transmission ( $\lambda$  T<sub>max</sub>) herrscht keine streng lineare Beziehung. Das muß bei der Auswertung der Meßkurven (s. S. 16) berücksichtigt werden. Zur Messung wird das Verlauffilter durch einen kleinen Synchronmotor verschoben, so daß das emittierte Fluoreszenzlicht in einer Zeit von etwa 40 Sekunden nach seinen Wellenlängen-Anteilen gefiltert und gemessen werden kann. Start- und Stop-Position sind vorher auf der Filter-Skala markiert worden.

Wenn das Interferenz-Verlauffilter im Filterschlitz des MPV-Photometers per Hand schrittweise verschoben wird, erfordert die Messung eines Spektrums einige Minuten Zeit. Infolge der Alteration kann dadurch das Meßergebnis merklich beeinflußt werden.

Nach der spektralen Zerlegung des Fluoreszenzlichtes wird dieses durch eine Linse divergierend über das gesamte Fenster (Kathode) des Photo-Multipliers verteilt.

Während die Beziehung zwischen der Intensität eines monochromatischen Lichtes und dem vom Multiplier ausgehenden Photostrom linear ist, ist die Funktion von gleichen Lichtintensitäten unterschiedlicher Wellenlänge und Photostrom nicht linear. Mit anderen Worten: die Quanten-Ausbeute der Multiplier-Kathode hängt ab von der Wellenlänge des auftreffenden Lichtes. Das muß bei der Korrektur der Meßergebnisse berücksichtigt werden (s. S. 15). Die Rot-Empfindlichkeit des für Reflexionsmessungen gebräuchlichen Photo-Multipliers EMI 6094-S 11 reicht für Fluoreszenz-Spektralmessungen bis 700 nm nicht aus. Daher benutzen wir den Typ EMI 9558-S 20, der auch für Licht mit einer Wellenlänge von 700 nm noch empfindlich genug ist. Er ist auch hinsichtlich der Allgemein-Empfindlichkeit, des Rauschens und des Dunkelstroms geeignet. Für die Messung und Registrierung des Photostromes benutzen wir den Potentiometerschreiber SERVOGOR der Firma Metrawatt. Das Rauschen des Multiplier-Signals, insbesondere bei hohen Verstärkungen, unterdrücken wir, indem wir in den Schreiber-Eingang ein Zeitglied (RC-Glied) gelegt haben, das Frequenzen über etwa 20 Hz ausfiltert. Dies ermöglicht noch Messungen bei relativ hoher Verstärkung (hohe Multiplier-Saugspannung) und empfindlicher Meßbereich-Einstellung des Schreibers. Durch den Synchronlauf des Schreiberpapiers und des Antriebmotors für das Verlauffilter werden die Signale des Photomultipliers kontinuierlich registriert.

# 4. Messen und Korrektur der Meßdaten

#### 4.1. Auswahl der Objekte

Im Vergleich zur Durchlicht-Methode (van GIJZEL 1967, 1971) besteht der Vorteil der Messungen unter Auflicht-Anregung darin, daß die Fluoreszenz-Eigenschaften durch die Präparation nicht beeinflußt werden. Der Nachteil dieser Messungen ist, daß eine genaue Identifizierung der Sporen und Pollen nach Formgattungen oder sogar Formarten nicht möglich ist, denn im Anschliff sind nur Zufalls-Schnittlagen zu beobachten. Das trifft besonders für Körnerschliffe zu, aber auch für Stückschliffe. Nur selten werden im angeschliffenen Sporinit Einzelheiten der Struktur und Skulptur, die für die Bestimmung der Gattungen und Arten wesentlich sind, sichtbar. Andererseits wissen wir durch die Untersuchungen von van GIJZEL (1967) an rezenten und subfossilen Sporen, daß die verschiedenen Sporomorphen verschiedene Fluoreszenz-Spektren liefern. Wir haben daher versucht, im Anschliff wenigstens eine grobe Klassifizierung der Sporomorphen durchzuführen und nur bestimmte Typen gemessen.

In Tertiär-Proben sind zwei Sporomorphen-Gruppen gut zu unterscheiden: die luftsacktragenden Gymnospermen-Pollen und die kleinen ehemals drei- bis fünfeckigen oder spindelförmigen Pollen-Typen der Angiospermen. Sporen sind dann leicht zu identifizieren, wenn es sich um große glatte Formen handelt (z. B. verschiedene Lygodium-Sporen). Kleinere Sporen (z. B. von Sphagnum) können gelegentlich im Anschliff mit Angiospermen-Pollen verwechselt werden.

Sporen i. e. S. treten in den von uns untersuchten Tertiär-Proben, die vorwiegend aus dem Oligozän und Miozän stammen, stark zurück. Dagegen sind Angiospermen-Pollen weitaus am häufigsten an den Sporiniten tertiärer Ablagerungen beteiligt. Verwechselungen zwischen kleinen Sporen niederer Pflanzen und den Sporomorphen der Angiospermen sind wegen des ungleichen Zahlen-Verhältnisses in der Regel bedeutungslos. Wegen ihrer Häufigkeit und relativ leichten Erkennbarkeit haben wir Sporinite von Angiospermen-Pollen für die Messung von Fluoreszenz-Spektren benutzt.

Für die Untersuchung von Sporiniten in Flammkohlen, Gasflammkohlen und Gaskohlen waren wir in den meisten Fällen auf Proben aus dem Oberkarbon angewiesen. Deshalb konnten in diesen karbonischen und älteren Kohlen nur Mikrosporen gemessen werden. Dabei haben wir berücksichtigt, daß der Pollen nur eine spätere Entwicklung der Mikrosporen ist (Poronié et al. 1970, S. 466). Von den verschiedenen Formtypen wurden die am häufigsten auftretenden ausgewählt, das sind im allgemeinen die Tenuisporen.

Taf. 1 zeigt eine Auswahl von Sporiniten verschiedenen Alters und verschiedenen Inkohlungsgrades, die zur Messung verwandt wurden. Die Messungen ergaben, daß die Fluoreszenz-Spektralkurven von verschiedenen Sporinit-Individuen einer bestimmten Probe im allgemeinen sehr ähnlich sind. Trotzdem wurden je Probe fünf bis zehn verschiedene Sporinite gemessen, um für den Inkohlungsgrad möglichst repräsentative, mittlere Werte zu bekommen (vgl. Abb. 9).

#### 4.2. Messen der Spektralkurve

Bei der Messung der Fluoreszenz-Spektren wird ein Sporinit vom Angiospermen-Typ aufgesucht, in das Zentrum des von der Quecksilber-Lampe ausgeleuchteten Feldes gebracht und genau fokussiert. Danach werden gleichzeitig Verlauffilter-Antrieb und Papiertransport des Schreibers in Gang gesetzt und damit die vom Multiplier gemessenen verschiedenen Fluoreszenz-Intensitäten in Form einer Spektralkurve registriert.

Da mit der Bestrahlung des Sporinits auch die Alteration von Intensität und Farbe einsetzen kann, wird möglichst bald mit der Messung begonnen. Die Zeitdauer zwischen Bestrahlungsbeginn und dem Beginn der Messung ergibt sich aus der Zeit, die für die Einstellung und Fokussierung des Sporinits gebraucht wird. Sie beträgt etwa 1 Minute. In dieser kurzen Zeit wird der Verlauf der Spektralkurve durch die Alteration noch nicht wesentlich beeinflußt. Das ist nach unseren Beobachtungen erst nach längerer Bestrahlungszeit der Fall (vgl. Abb. 24).

Die registrierte Kurve enthält neben der eigentlichen Sporinit-Fluoreszenz alle Geräte-Einflüsse und den Untergrund. Um die wirkliche Sporinit-Fluoreszenz zu erhalten, müssen von der aufgenommenen Kurve der Untergrund abgezogen und die Geräte-Einflüsse durch entsprechende Korrekturen ausgeschaltet werden.

#### 4.3. Messen des Untergrundes

Der Untergrund besteht aus dem Dunkelstrom des Photo-Multipliers, der Eigenfluoreszenz der Mikroskop-Optik, eventuell eintretendem Fremdlicht und dem reflektierten Teil des Erregerlichts. Die jeweiligen Anteile, aus denen sich der Untergrund zusammensetzt, brauchen nicht bekannt zu sein. Es genügt, den Untergrundwert als Ganzes näherungsweise zu bestimmen. Dazu benutzt man ein Hilfsobjekt.

In dem zu untersuchenden Schliff wird ein nicht fluoreszierender Vitrinit (bei höher inkohlten Kohlen) oder ein Inertinit (bei Braunkohlen) aufgesucht. Notfalls kann auch ein Glas-Objektträger verwandt werden. Das Hilfsobjekt wird bestrahlt und in gleicher Weise und bei gleicher Geräte-Einstellung gemessen wie die Fluoreszenz der Sporinite.

Das Reflexions- und Absorptionsvermögen der nicht fluoreszierenden Hilfsobjekte weicht natürlich von dem des Sporinits ab. Der reflektierte Teil des Erregerlichtes entspricht deshalb nicht vollkommen demjenigen bei der Messung von Sporiniten. Insofern ist diese Bestimmung des Untergrundes nicht ganz exakt. Sie ist aber notwendig, weil der Untergrund, insbesondere bei höheren Verstärkungen der Multiplier-Saugspannung, einen deutlichen Anteil am gemessenen Wert ausmacht (vgl. Tab. 1).

λ (nm)	Meß- wert	_ Leer- wert	= Objekt = Meß- wert	t ×	Korr Fakt.	=	korr Meß- wert	× 100 max. Wert	= relative Intensität
410					7,00				
420	28	13	15		3,00		45		6
430	27	7	20		2,25		45		6
440	48	4	44		2,00		88		12
450	54	3	51		1,85		94		13
460	78	3	75		1,65		124		17
470	111	3	108		1,55		167		23
480	140	3	137		1,50		206		28
490	164	3	161		1,45		233		32
500	188	3	185		1,50		278		38
510	208	2	206		1,60		330		45
520	238	2	236		1,70		401		55
530	262	2	260		1,80		468		64
540	287	2	285		1,90		542		74
550	302	2	300		2,05		615		84
560	308	2	306		2,20		673		92
570	301	2	299		2,35		703		96
580	289	2	287		2,55		732		100
590	262	2	260		2,75		715		98
600	237	1	236		3,00		708		97
610	208	1	207		3,35		693		95
620	188	1	187		3,80		711		97
630	163	1	162		4,50		729		100
640	139	1	138		5,20		718		98
650	120	1	119		5,95		708		97
660	101	1	100		6,80		680		93
670	88	1	87		7,70		670		92
680	59	1	58		8,70		505		69
690	48	1	47		10,30		484		66

Tabelle 1 Beispiel für die Auswertung einer Meßwert-Reihe

Ebenso wie die Fluoreszenz-Intensität ist auch das Untergrund-Signal verschieden groß bei verschiedener Wellenlänge. Deshalb muß es über den gesamten Meßbereich hinweg zu jedem Spektrum aufgenommen werden. Durch Subtraktion des Untergrundes vom Meßsignal ergibt sich das tatsächliche Meßspektrum (vgl. Abb. 7).

11

# 4.4. Ermittlung weiterer Korrekturen

Betrachtet man die vom Schreiber registrierten Fluoreszenzkurven von Sporiniten verschiedenen Inkohlungsgrades, so ist selbst bei großen Inkohlungsunterschieden nur eine geringe Änderung des Kurvenverlaufs zu beobachten (Abb. 4).



Abb. 4. Gemessene und korrigierte Fluoreszenz-Spektralkurven einer Braunkohle (Bohrung Desdorf, Kölner Revier) und einer Flammkohle (Luisenthal, Saar)

Der sich immer wiederholende charakteristische Verlauf der registrierten Kurven wird im Bereich von 400 bis 500 nm durch das zunächst ansteigende und dann wechselnde Transmissionsvermögen des Teilerspiegels und im Bereich zwischen 500 und 700 nm von der stark zurückgehenden Empfindlichkeit des Photo-Multipliers bestimmt. Weitere, allerdings wesentlich geringere Verfälschungen werden von der Mikroskop-Optik und vom Interferenz-Verlauffilter verursacht. Um aus den gemessenen Kurven die tatsächlichen Spektren ermitteln zu können, müssen die Korrektur-Faktoren für die verschiedenen Geräte-Eigenschaften bestimmt werden. Da die registrierten Kurven die relativen Intensitäten bei den verschiedenen Wellenlängen darstellen, genügt es, nur den relativen Ein-

fluß der Apparatur festzustellen. Die Korrektur-Faktoren sind infolgedessen dimensionslose Zahlen, deren numerische Größe jeden beliebigen Wert annehmen kann, vorausgesetzt, daß dabei das Verhältnis der Faktoren untereinander gewahrt bleibt. Diese Einschränkung vereinfacht die Bestimmung der Korrektur-Faktoren.

Die Ermittlung der Korrektur-Faktoren muß selbstverständlich den Fluoreszenz-Messungen vorausgehen und bei den gleichen Geräte-Bedingungen durchgeführt werden wie die späteren Messungen.

Um den Einfluß der Mikroskop-Optik zu bestimmen, wurde das Spektrum einer Halogen-Mikroskoplampe durch einen Monochromator zerlegt und dann in zwei Arbeitsgängen mit und ohne Mikroskop gemessen. Aus dem Unterschied beider Meßergebnisse ergibt sich der Einfluß der spektralen Transmissionsverhältnisse des Mikroskops.





A Messung des Monochromator-Lichtes mit dazwischen geschaltetem Mikroskop

B Messung des Monochromator-Lichtes ohne Mikroskop

Abb. 5 zeigt schematisch die Arbeitsweise. Die Anordnung für die Messung ohne Mikroskop ist mit B bezeichnet. Hier trifft das vom Monochromator zerlegte Licht direkt auf den Photomultiplier. Die Messung mit dazwischen geschaltetem Mikroskop ist mit A bezeichnet. Den in Abb. 5 gestrichelt eingezeichneten Spiegel mußten wir zusätzlich einfügen, um das Monochromator-Spektrum in das Mikroskop einspiegeln zu können. Wir benutzen dazu den Spiegel für die Durchlicht-Beleuchtung im Mikroskopstativ. Da er bei der Messung der Sporinit-Spektren nicht benutzt wird, stellt er eine gewisse Fehlerquelle für die Bestimmung des Mikroskop-Einflusses dar. Durch wiederholte Messungen mit zwei verschieden stark gealterten Halogen-Lampen bei jeweils erneuter Einstellung der Stromversorgung haben wir Mittelwerte für beide Spektren (A und B) erhalten.

Das Ergebnis der beiden Messungen (A mit Mikroskop, B ohne Mikroskop) ist in Abb. 5, rechts, dargestellt. Naturgemäß war das durch das Mikroskop aufgenommene Spektrum sehr viel intensitätsschwächer als das direkt aufgenommene. Das kommt in der Abbildung nicht zum Ausdruck, weil hier in beiden Fällen das jeweilige Maximum = 100 gesetzt ist. Durch Variationen der Meßbedingungen stellten wir fest, daß kleine Änderungen des Lampenstroms und (im Rahmen der minimal und maximal zulässigen Werte) verschiedene Einstellungen der Multiplier-Saugspannung das gemessene Spektrum nicht erkennbar beeinflussen. Auch der Einfluß verschiedener Objektive ist gering. Eine deutliche Änderung der Mikroskop-Transmission stellten wir dagegen fest, wenn der Teilerspiegel TK 400 nm gegen ein anderes Exemplar mit geringfügig abweichender Charakteristik ausgetauscht wurde.

Die Bedingungen, die bei der Ermittlung der Mikroskop-Transmission eingehalten wurden, seien hier noch einmal zusammenfassend angegeben:

- 1. Benutzung einer Halogenlampe 100 W (betrieben mit 80 W), Alter der Lampe ca. 30 Brennstunden, vergleichsweise Benutzung einer neuen Halogenlampe gleichen Typs
- 2. Versorgung der Lampen durch hochstabilisiertes, stromgeregeltes Netzgerät
- 3. Brennzeit der Lampen während der Messungen ca. 8-10 Stunden
- 4. Benutzung eines Leitz-Geradsicht-Spiegelmonochromators mit Glasprisma, dabei verschiedene Einstellungen der Spaltbreite, alle unter 0,2 mm (entsprechend  $< 15 \text{ nm } \Delta \lambda$ )
- 5. Benutzung des Photo-Multipliers EMI 9558-S 20 mit hochstabilisierter Versorgungsspannung in Einstellungen zwischen 900 und 1800 V
- 6. Benutzung des Leitz-Orthoplanstativs mit binokularem Phototubus und PLOEM-Illuminator, Teilerspiegel TK 400, ohne Sperrfilter, Objektiv Fl Ol 54/0,95, Optik des Leitz-MPV-Photometers.

Obwohl man auch das Verlauffilter in die Messungen einbeziehen kann, haben wir davon abgesehen. Der Meßvorgang wird durch die dabei jeweils erforderliche äquivalente Einstellung des Monochromatorlichtes mit dem dazugehörigen  $\lambda$  T<sub>max</sub> des Verlauffilters kompliziert und verlangsamt. Die Ergebnisse wären damit nur unsicherer geworden.

Die Korrektur-Werte für die Verlauffilter-Transmission bei den verschiedenen Wellenlängen ermittelten wir durch inter- und extrapolieren der Transmissionswerte, die wir dem von der Herstellerfirma mitgelieferten Eichprotokoll für die Wellenlängen von 450, 550 und 650 nm entnahmen. Da die Transmission des Filters im Bereich zwischen 400 und 700 nm ca. 40 % beträgt und nur geringfügig variiert, kann diese Verfahrensweise keinen größeren Fehler verursachen. Lokale Unregelmäßigkeiten der Filterschicht bleiben bei dieser Arbeitsweise unberücksichtigt, ebenso die in Interferenzfiltern gelegentlich vorkommenden "Löcher". Sie müßten sich allerdings durch "Ausreißer" bei den Spektral-Messungen bemerkbar machen. Solche "Ausreißer" haben wir aber nicht beobachtet. Den stärksten Einfluß auf das registrierte Spektrum und damit den größten Anteil an der Korrektur hat die für die einzelnen Wellenlängen-Abschnitte stark unterschiedliche Empfindlichkeit des Photo-Multipliers. Das Maximum der Empfindlichkeit des Multipliers EMI 9558-S 20 liegt bei etwa 380 nm. Damit liegt unser Meßbereich (400—700 nm) im Bereich abnehmender Empfindlichkeit. Die Korrekturfaktoren für den Multiplier haben wir aus den von der Herstellerfirma mitgelieferten Angaben für die Sensitivität ("spectral response, quantum efficiency") entnommen.

Man muß damit rechnen, daß der individuelle Photo-Multiplier von den vom Hersteller für den Typ angegebenen Eigenschaften (Quantenausbeute, Lage des spektralen Maximums) etwas abweicht. Eine etwas andere Quantenausbeute beeinflußt unsere Ergebnisse nicht, da wir ja relative Intensitätsunterschiede messen. Abweichungen der spektralen Empfindlichkeit würden den Verlauf unserer Spektralkurven zwar im Detail, jedoch



Abb. 6. Transmissions-Verhältnisse von Mikroskop und Verlauffilter und die Sensitivität des Photo-Multipliers (von oben nach unten) und die sich daraus ergebende Gesamt-Korrektur (unterstes Diagramm)

nicht in der Tendenz beeinflussen. In unserem Falle haben wir uns jedoch durch Messungen z. B. eines bekannten Lampen-Spektrums vergewissert, daß die Charakteristik des eingesetzten Photo-Multipliers praktisch nicht von den angegebenen Daten der Serie abweicht.

Abb. 6 stellt die verfälschenden Eigenschaften von 1. Mikroskop, 2. Verlauffilter und 3. Photo-Multiplier in drei Diagrammen dar. Aus diesen Diagrammen wird in Schritten von 10 nm die Gesamtkorrektur für den Spektralbereich zwischen 400 und 700 nm ermittelt (Abb. 6 unteres Diagramm).



Abb. 7. Ermittlung der Meßwerte durch Abzug des Untergrundes (Kurve am linken Bildrand) in Stufen von je 10 nm aus dem Schreiber-Diagramm mit Hilfe der darüber liegenden Schablone und eines Meßstabes

# 4.5. Umformung der registrierten Kurven in korrigierte Spektralkurven

Das vom Schreiber registrierte Diagramm stellt die Fluoreszenz-Intensitäten für die verschiedenen Wellenlängen von 400—700 nm in linearer Abhängigkeit von der gleichförmigen Bewegung des Verlauffilters dar. Das Verhältnis der Wellenlänge jeweils maximaler Transmission ( $\lambda T_{max}$ ) zur Länge des Filterglases (in mm) ist jedoch nicht linear. Deshalb kann die bei einer bestimmten Wellenlänge gemessene Intensität nicht ohne weiteres aus dem Diagramm entnommen

werden. Die registrierten Kurven müssen also zuvor in Einzelwerte zerlegt werden.

Die  $\lambda$ -Abstände der Einzelwerte richten sich nach der Empfindlichkeit der gesamten Apparatur. Sie müssen so groß sein, daß von Schritt zu Schritt noch signifikante Unterschiede im Meßergebnis zu erwarten sind. Auch sollte die Zeit für den Rechenaufwand in vertretbaren Grenzen bleiben. Deshalb wurden die Einzelwerte in Abständen von 10 nm aus den gemessenen Kurven ermittelt.

Die Umformung der Kurven in Meßwert-Reihen läßt sich mit der in Abb. 7 gezeigten Schablone vereinfachen. Man legt das Meßprotokoll des Schreibers mit der Kurve für den Sporinit und den Untergrund unter die transparente Schablone. Die Längsachse der Schablone ist, entsprechend dem nichtlinearen Verlauf von  $\lambda$  T<sub>max</sub>/mm des Verlauffilters, in ungleiche Abschnitte geteilt, die jeweils den Wellenlängen-Stufen von 10 nm entsprechen. Die Länge der Schablone ist durch die Länge des registrierten Kurvenzugs gegeben. Die auf Abb. 7 horizontale Achse des Meß-Diagramms (und der Schablone) ist der Analog-Maßstab für den Meßwert. Er wird für jede 10-nm-Stufe als Differenz zwischen der Untergrundkurve und der gemessenen Sporinit-Kurve an der angelegten Millimeter-Skala abgelesen. Die abgelesenen Werte werden in ein vorbereitetes Rechenblatt eingetragen, das die Korrektur-Faktoren enthält. Durch Multiplikation mit den Korrektur-Faktoren wird für jede 10-nm-Stufe die relative Fluoreszenz-Intensität errechnet. Schließlich wird das jeweilige Fluoreszenz-Maximum = 100 gesetzt. So werden die auf das Maximum relativierten Werte erhalten (s. Tab. 1). Abb. 8 zeigt den Unterschied zwischen einer vom Schreiber registrierten Kurve und einer korrigierten Spektralkurve.



Abb. 8. Registrierte und korrigierte Spektralkurve eines Sporinits im nicht logarithmischen Intensitätsmaßstab

Aus den Einzel-Spektren von 3—10 Sporiniten ein und derselben Probe wird das mittlere relative Fluoreszenz-Spektrum in Schritten von 10 nm errechnet und graphisch dargestellt. Abb. 9 zeigt ein mittleres Spektrum, das aus sieben Einzel-Spektren von Sporiniten einer Weichbraunkohle abgeleitet wurde. An einem solchen Spektrum können numerische Fluoreszenz-Parameter, wie z. B. die Wellenlänge des Maximums ( $\lambda$  max) und das Rot/Grün-Verhältnis der Spektren (Rot/Grün-Quotient Q) bestimmt werden.



Abb. 9. Fluoreszenz-Spektren von sieben verschiedenen Sporiniten aus einer Weichbraunkohle (Bohrung Desdorf, Kölner Revier) und das daraus gebildete mittlere Spektrum

#### 5. Darstellung der Sporinit-Fluoreszenz

### 5.1. Die Spektralkurve

Die korrigierten mittleren Fluoreszenz-Spektralkurven werden in ein Diagramm übernommen, daß die relative Intensität in umgekehrt logarithmischem Maßstab darstellt. Dadurch werden die Maxima deutlicher hervorgehoben (vgl. Abb. 4, unten).

# 5.2. Ableitung numerischer Spektralparameter

Die korrigierten Spektralkurven der Sporinite ändern sich zwar sehr deutlich mit dem Inkohlungsgrad, für einen Vergleich mit anderen Inkohlungsparametern — wie z. B. Kohlenstoff-Gehalt oder Reflexionsvermögen — sind sie jedoch schlecht geeignet. Deshalb müssen aus den Kurven zahlenmäßige Daten gewonnen werden, die für das Fluoreszenz-Verhalten unterschiedlich inkohlter Sporinite typisch sind. Solche Werte haben bereits van GIJZEL (1967) und HOMANN (1972) aus ihren Spektralmessungen an Sporomorphen abgeleitet. Sie haben Zahlenangaben für die Lage des Maximums, den Spektral-Quotienten, die Halbwertsbreite, den Gelb/Rot-Anteil der Halbwertsbreite, gemacht.

Von den vielen verschiedenen Möglichkeiten zahlenmäßiger Angaben erscheinen uns die Maximumlage und der Rot/Grün-Quotient am besten geeignet für die Kennzeichnung des Inkohlungsgrades.

Zur Bestimmung der Maximumlage ( $\lambda$  max) addiert man die beiden Wellenlängen, bei denen die 98%/o-Intensitätslinie die Spektralkurve schneidet und dividiert diese Summe durch 2 (Abb. 10). Gelegentlich tritt der Fall auf, daß die 98%/o-Intensitätslinie die Spektralkurve an vier Stellen schneidet. Dabei handelt es sich um Spektren mit zwei Maxima von mindestens 98%/o relativer Intensität. In solchen Fällen wird  $\lambda$  max für beide Maxima angegeben (vgl. Abb. 12— 16, 22).



Abb. 10. Ermittlung der Maximumlage ( $\lambda$  max) und des Rot/Grün-Quotienten (Q) aus der Spektralkurve

Der Rot/Grün-Quotient Q wird nach folgender Gleichung bestimmt (vgl. Abb. 10):

$$Q = \frac{\text{relative Intensität bei 650 nm}}{\text{relative Intensität bei 500 nm}}$$

Für die Auswahl der Wellenlängen 500 nm und 650 nm zur Berechnung des Rot/Grün-Quotienten war entscheidend, daß alle untersuchten Sporinite Licht dieser Wellenlängen emittierten und daß die Zunahme des Rot-Anteils durch die Quotientenbildung deutlich zum Ausdruck gebracht wird.

# 5.3. Numerische Parameter für die Alteration

Maximumlage und Rot/Grün-Quotient eignen sich auch für einen Vergleich mit dem Spektralverhalten vor und nach der Alteration. Um diese Werte nach der Alteration von denen unterscheiden zu können, die bei Bestrahlungsbeginn ermittelt wurden, bezeichnen wir sie mit  $\lambda$  m a x' und Q'.

Die Alteration der Intensität  $A_I$  wird ausgedrückt durch die prozentuale Differenz zwischen der korrigierten Maximum-Intensität vor der Bestrahlung und der korrigierten Maximum-Intensität nach der Bestrahlung:

$$A_{I} = \left(\frac{\lambda \max' \cdot 100}{\lambda \max}\right) - 100$$

Einen korrekten Wert für die Summe der Intensitätsänderungen erhält man durch Planimetrieren der durch den korrigierten Kurvenzug begrenzten Fläche in einem Diagramm mit linearer Abszissen- und Ordinatenteilung. Stichproben haben ergeben, daß die hier beschriebene Auswertung zu annähernd gleichen Ergebnissen führt.

Durch die UV-Bestrahlung kann eine Intensitätszunahme oder -abnahme hervorgerufen werden. Entsprechend ist die Alteration der Intensität positiv oder negativ (vgl. Tab. 2 und 3 und Abb. 25).

Als Maßstab für die Alteration des Spektrums (As) gilt die unterschiedliche Lage des Intensitätsmaximums vor und nach der Bestrahlung:

$$A_{\rm S} = \lambda \max' - \lambda \max$$

A<sub>S</sub> kann ebenfalls positiv oder negativ sein, je nachdem ob sich das Maximum in den längerwelligen oder kürzerwelligen Bereich verlagert (s. Tab. 2 und 3).

Neben diesen Alterationsparametern wird die Alterationszeit  $(T_A)$  angegeben. Das ist die Bestrahlungszeit, die bis zum Abklingen der Alteration benötigt wird. Bei unseren Angaben von  $T_A$  betrachten wir die Alteration als abgeschlossen, wenn sich nach 10 Minuten keine Intensitäts-Änderungen mehr gezeigt haben.

## 6. Meßergebnisse und ihre Beziehung zur Inkohlung

6.1. Die Spektralkurven von Sporiniten verschiedenen Inkohlungsgrades

Nach der oben beschriebenen Methode wurden ursprünglich 49 Proben verschiedener Herkunft, verschiedenen Alters und verschiedener Fazies untersucht. Die Probenreihe umfaßt den Inkohlungsbereich vom Torf bis zur Grenze Gas-/ Fettkohle. In den meisten Fällen wurden Flözkohlen untersucht.

Ca. 10% der Proben lieferten Sporinit-Spektren mit einem vom "Normalfall" abweichenden Verlauf. Diese Proben wurden in die folgenden Betrachtungen über die Änderung der Fluoreszenz-Eigenschaften mit zunehmender Inkohlung nicht mit einbezogen. Die Abweichungen sind anscheinend auf eine besondere Kohlen-Fazies und auf vom Normalfall abweichende Diagenesefaktoren (Kontaktmetamorphose, radioaktive Einflüsse) zurückzuführen. Die Auswertung der Spektren dieser Proben bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

43 Proben ergaben Spektren, die eine deutliche Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad zeigten (Tab. 2). Die Inkohlungsdaten wurden in den meisten Fällen an Vitrit-Konzentraten bestimmt. Die in Klammern angegebenen Aschengehalte sind ein Hinweis für die Aussagekraft der üblichen Inkohlungsparameter (Wasser, Flüchtige Bestandteile, Kohlenstoff, Brennwert), denn mit steigendem Aschengehalt werden die auf aschefreie Substanz umgerechneten Daten bekanntlich wertloser. Bei Aschengehalten über 7 % sollte man auf das Reflexionsvermögen des Vitrinits als alleinigen brauchbaren Inkohlungs-Maßstab zurückgreifen.

Die mittleren Spektralkurven von Sporiniten der gleichen Proben-Reihe, die auf Tab. 2 aufgeführt ist, zeigt Abb. 11. In dieser Abbildung sind die Spektralkurven nach zunehmendem Inkohlungsgrad geordnet. Dabei sind die deutsche (DIN) und die amerikanische (ASTM) Kohlenklassifikation zugrunde gelegt. Die Spektren zeigen deutlich eine Verlagerung der Maxima und die langsame Entwicklung von Schultern über mehr oder weniger ausgeprägte Peaks zu Maxima und umgekehrt. Diese Entwicklung können numerische Parameter nicht

Abb. 11. Änderung der mittleren Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten mit zunehmendem Inkohlungsgrad auf Grund der deutschen (rechts) und nordamerikanischen (links) Kohlen-Klassifikation

# Tabelle 2

Herkunft, Alter, Inkohlungsgrad und Fluoreszenzparameter von Sporiniten verschiedenen Inkohlungsgrades

			Inkohlungsparameter						Fluoreszenzparameter								
Probe	Herkunft	Alter									Alteration (na			ach Messung an jeweils einem Sporinit)			
Nr.			Inkohlungsgrad	Wasser (Rohkohle) (af) <sup>1</sup> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Flücht. Best. (waf)² und Asche () ⁰/₀	Brennwert (af) kcal/kg	Kohlenstoff (waf) <sup>0</sup> /0	Reflexion Rm (Ol) %	bei Bestrahlun (Mittelwa λ max nm	gsbeginn erte) Q	bei Bestrah- lungsbeginn λ max nm	nach Alteration λ max' nm	Rot/Grün- Quotient Q'	Alteration derIntensität A <sub>I</sub> ⊿ I ⁰/₀	Alterations- zeit T <sub>A</sub> min	Alteration des Spektrums A <sub>S</sub> ⊿ λ max, nm	
7426 7253 7254 8046 9863	Everglades, Florida Everglades, Florida Everglades, Florida Philippi, Macedonien, 193 m Badas, NW-Borneo	Holozän Holozän Holozän Pleistozän Holozän	Riedgras-Torf Riedgras-Torf Taxodium-Torf Torf-Gyttja Torf	90,4 92,3 85,5 69,6 82,8	68,6       (11,9)         68,0       (12,8)         69,7       (7,6)         60,4       (21,0)         66,8       (1,0)	486 390 735	54,3 54,7 55,1 62,2 58,4	0,20 0,21 0,25 0,25 0,18	490 560 495 500 510 und <b>565</b> *	0,5 0,8 0,4 0,5 0,7	510 480 490 555	575 505 545 585	1,0 0,4 0,8 1,1	20 10 10 90	30 10 15 30	+ 65 + 25 + 55 + 30	
8561 8872 8553.72.13 8553.62.1 8553.71.7 8553.76.2 8390	Vereinigte Ville Fortuna, Garsdorf Bohrung Desdorf, 526 m Bohrung Desdorf, 478 m Bohrung Desdorf, 518 m Bohrung Desdorf, 543 m Messel, Hessen	mittleres Miozän mittleres Miozän mittleres Miozän mittleres Miozän mittleres Miozän mittleres Miozän Eozän	Weichbraunkohle Weichbraunkohle Weichbraunkohle Weichbraunkohle Weichbraunkohle Weichbraunkohle Weichbraunkohle	ca. 60 63,4 49,2 52,2 48,6 49,2 (14,3) <sup>3</sup>	54,3 (4,4) 57,4 (16,8) 54,5 (4,5) 54,0 (7,0) 51,7 (3,3) 50,7 (5,4) 58,1 (27,3)	2372 2621 3244 2802 3200 3128 4954	64,1 66,6 69,2 65,5 66,7 67,6 63,2	0,30 0,37 0,43 0,40 0,42 0,44 0,39	560 580 560 575 565 560 585	0,6 1,3 1,0 1,3 1,0 1,1 1,1 1,4	540 570 565 580 560 560 580	560 570 560 570 560 565 580	0,7 0,9 0,9 1,2 1,0 1,3 1,2	$ \begin{array}{r}20 \\ +130 \\ +70 \\ 0 \\ 0 \\ +70 \\ +170 \end{array} $	15 180 75 15 15 60 50	+20 -5 -10 +5 0	
8534 8533 7602 9605	Handlova Westfeld, Slowakei Handlova Westfeld, Slowakei Gottwald II, Böhmen Moskauer Becken, UdSSR	Miozän hohes Miozän unteres Miozän Unterkarbon	Mattbraunkohle Mattbraunkohle Mattbraunkohle Mattbraunkohle (Boghead)	24,7 24,1 (9,2) <sup>3</sup>	50,8 ( 6,9) 50,4 ( 6,9) 46,9 ( 2,9)	4703 4994 6291	67,4 70,8 72,9 ca. 70	0,30 0,32 0,37 0,42	560 570 570 575*	0,9 1,4 1,4 1,7	555 565* 575 575	560 560 560 575	1,0 1,1 1,0 1,6	+ 120 + 570 + 140 0	100 30 45 30	+ 5 - 5 - 15 0	
9591 3357 7603 2888 7604 8537	Valea Almașului, Rumänien Baccinello, Italien Peißenberg, Bayern Kushiro, Japan Hausham, Bayern Handlova Ostfeld, Slowakei	Oligozän unteres Pliozän oberes Oligozän Oligozän oberes Oligozän hohes Miozän	Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle	7,3 9,8 8,2 (5,7) <sup>3</sup> 7,5 10,1	57,3 (35,3) 45,0 (9,9) 50,8 (6,9) 48,7 (4,9) 48,3 (9,1) 43,1 (5,0)	6436 6825 7285 6692 6600	68,0 70,4 72,9 77,0 74,7 75,2	0,50 0,59 0,45 0,57 0,51 0,50	565 575* 585* 580* 640* 635*	1,3 2,0 2,6 1,9 2,8 2,2	580* 585* 580 590 und <b>630</b> * 635*	570 575* 565 570 590*	1,5 2,1 1,3 1,5 1,6	+210 0 +70 +60 +130	40 10 25 40 30	10 10 15 20 und <b>60</b> 45	
8154 8155 7598 8162 803 8572 2320 2884 8862 2876	Altendorf, Ruhr-Revier Altendorf, Ruhr-Revier Ensdorf, Saar-Revier Luisenthal, Saar-Revier Osterwald, Niedersachen Fürst Leopold, Ruhr-Revier Bohrung Coesfeld, Münsterland, 928 m Ishikari, Japan Sahara 6 Mine, Illinois Sakito, Japan	unteres Westfal C unteres Westfal C Stephan A Westfal C Wealden Westfal C Westfal C Oligozän Westfal Oligozän	Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle Flammkohle	3,5 4,2 3,8 1,7 3,3 5,0 8,9 3,0 2,4 1,7	$\begin{array}{cccccccc} 41,9 & (& 3,8) \\ 41,5 & (& 3,3) \\ 39,3 & (& 4,8) \\ 41,9 & (& 3,7) \\ 39,1 & (& 2,1) \\ 40,1 & (& 1,6) \\ 35,0 & (& 5,0) \\ 39,1 & (& 2,9) \\ 41,2 & (& 3,3) \\ 40,3 & (& 3,5) \end{array}$	7847 7806 7642 8227 7360 7650 8052 8239	81,5 82,5 77,7 84,4 80,4 79,2 ca. 77 80,4 82,8 84,1	0,69 0,75 0,83 0,82 0,83 0,62 0,66 0,84 0,80 0,77	580° 570° 575° 580 und 630° 585 und 635° 590 und 630° 640° 640° 645° 645°	2,0 2,0 1,9 2,6 2,5 2,0 2,5 2,6 2,9 3,1	580* 580* 580 und <b>635</b> * 580 und 635* 585 und 640* 645* 650* 665	560 570 570* 575 575 580 560 580 und <b>645</b> * 650* 660	1,2 1,3 1,6 1,9 1,7 1,1 1,2 2,1 2,8 4,4	$\begin{array}{r} + 90 \\ + 120 \\ + 60 \\ + 30 \\ + 80 \\ + 230 \\ + 320 \\ + 20 \\ + 20 \\ + 20 \\ + 30 \end{array}$	30 35 40 20 20 45 30 35 25 60	20 10 10 5 und 60 5 25 und 80 65 und 0 0 5	
9140 9141 9156 823 1268	Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 641 m Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 653 m Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 756 m Barsinghausen, Niedersachsen Münstereifel, Eifel	unteres Westfal B unteres Westfal B unteres Westfal B Wealden Unterdevon	Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle (Schieferton)	2,3 2,2 2,3 1,8	36,7 ( 1,4) 38,1 ( 3,0) 35,4 ( 2,0) 34,0 ( 5,1) ca. 33,5	8093 8153 8150	84,4 83,4 84,7 84,5 ca. 85	0,96 0,94 0,95 0,90 1,04	645 640* 650 650 660	3,0 3,3 3,7 3,8 3,0	660 635* 650 655 655	655 635* 650 650 650*	3,2 2,5 3,1 3,0 1,8	$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	30 25 25 25 25 20	5 0 0 5 5	
9177 9178 9183 9593 10281 10937	Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 989 m Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 842 m Bohrung Orsoy-Land, Niederrhein, 880 m Anina, Rumänien Bohrung Heessen 1, Ruhr-Revier, 864 m Bohrung Lohberg 4106/73, Ruhr-Revier, 396 m	unteres Westfal B unteres Westfal B unteres Westfal B Lias oberes Westfal A n oberes Westfal A	Gaskohle Gaskohle Gaskohle Gaskohle Gaskohle Gas-/Fettkohle	2,1 2,0 1,8 1,8 1,1 1,3	33,5 ( 3,2) 34,0 ( 2,5) 32,6 ( 0,6) 30,2 ( 0,8) 30,4 ( 6,6) 28,5	8299 8305 8325 8226 8485 8520	85,1 85,2 86,6 86,0 86,9 ca. 88	1,04 1,05 1,07 1,15 1,17 1,34	655 655 660 665 665 670	4,3 4,3 4,7 5,1 5,5 7,6	660 660 660 660 675 650	660 660 655 660 670 670	4,3 4,3 3,6 4,8 6,3	$ \begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	20 20 20 20 20 20 20	0 0 5 0 5 + 20	

<sup>1</sup> af = aschefreie Substanz <sup>2</sup> waf = wasser- und aschefreie Substanz <sup>3</sup> lufttrockeneKohle <sup>•</sup> zweigipfelige Spektren





wiedergeben. Deshalb sollen die Spektralkurven im folgenden ausführlich besprochen werden.

Die Spektren von Sporiniten aus Torfen sind besonders vielgestaltig. Sie haben mehrere Peaks. Gewöhnlich liegt das Maximum im Bereich um 500 nm. Der steile Anstieg einiger Torf-Kurven bei 400 nm weist darauf hin, daß in dem von uns nicht meßbaren UV-Bereich ( $\lambda < 400$  nm) ein weiterer Peak auftritt. In einem tropischen Torf von Borneo und einem subtropischen Torf von Florida wurden Sporinit-Spektren mit braunkohlenähnlichen Peaks gemessen.

Spektren von Sporiniten aus Braunkohlen sind durch ein Maximum bei 560—580 nm charakterisiert. In niederrheinischen Weichbraunkohlen aus der Bohrung Desdorf des niederrheinischen Reviers und in der eozänen Braunkohle von Messel wurde neben diesem Maximum andeutungsweise eine schwache Schulter bei ca. 630 nm registriert. In Mattbraun kohlen und Glanzbraunkohlen wird diese Schulter kräftiger und entwickelt sich schließlich in den tertiären Glanzbraunkohlen von Hausham und Handlova-Ost zum Maximum bei ca. 640 nm. Das frühere 560—580 nm-Maximum tritt in diesen beiden Glanzbraunkohlen bei 580 nm auf und ist dort zu einem sekundären Peak abgeklungen.

In den ersten drei karbonischen Flammkohlen (Schächte Altendorf und Ensdorf) unseres Inkohlungsdiagramms scheint — gegenüber den beiden tertiären Glanzbraunkohlen von Hausham und Handlova — das Fluoreszenz-Verhalten der Sporinite zunächst rückläufig zu sein. Denn das Maximum liegt in diesen Flammkohlen — ähnlich wie bei den Glanzbraunkohlen von Kushiro, Baccinello und Peissenberg — wieder bei 580 nm, während bei 640 nm nur ein kräftiger Sekundär-Peak erscheint. In diesem Falle ist zu berücksichtigen, daß wir an der Grenze Glanzbraunkohlen/Flammkohlen von Sporiniten aus tertiären Kohlen auf solche aus dem Karbon übergegangen sind. Die Exinen tertiärer Pollenkörner dürften chemisch etwas anders zusammengesetzt sein als die Exinen karbonischer Mikrosporen.

Im allgemeinen sind Fluoreszenzspektren von Sporiniten aus Steinkohlen durch ein Maximum bei 630—670 nm ausgezeichnet<sup>1</sup>. In den Sporinit-Spektren der karbonischen Flammkohlen bestehen zunächst zwei nahezu gleichwertige Maxima bei 580 und 630 nm (Luisenthal, Osterwald, Fürst Leopold, Coesfeld). Später verschwindet das 580 nm-Maximum allmählich. Das zeigt sich sowohl in Spektren aus tertiären Flammkohlen von Japan als auch bei einer karbonischen Flammkohle von Illinois.

In den Gasflammkohlen liegt das Maximum zunächst bei 640 nm. Es verschiebt sich mit zunehmender Inkohlung zu ein wenig höheren Wellenlängen (650-660 nm). Die Proben aus der Bohrung Orsoy zeigen diese Entwicklung sehr gut mit zunehmender Tiefe und damit mit zunehmendem Inkohlungsgrad. In den untersten Proben aus der Bohrung Orsoy verschwindet die in den oberen Teufen noch vorhandene 580 nm-Schulter endgültig. Hier ist das Gaskohlen-Stadium erreicht. Innerhalb des Gaskohlen-Stadiums liegt das Fluoreszenz-Maximum der Sporinite bei 660 bis 670 nm (Orsoy, Anina, Heessen, Bohrung Lohberg). Es hat sogar den Anschein, daß dieses Maximum sich mit zunehmender Inkohlung weiter in den Rot-Bereich bis über 700 nm hinaus verlagert. In höher inkohlten Kohlen (mit weniger als 28% Flüchtigen Bestandteilen im Vitrit) kön-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Die geringe Diskrepanz zwischen den Maximum-Werten in Tab. 2 einerseits und Abb. 11 andererseits ergibt sich aus der Berechnung von  $\lambda$  max nach Abb. 10.

nen wir mit unserer Apparatur keine Fluoreszenz-Spektren mehr messen. Die Intensität des sichtbaren Fluoreszenz-Lichtes ist hier zu gering. Für Messungen im Rot- und Ultrarot-Bereich ist ein anderer Multiplier erforderlich.

Die zusammenfassende Betrachtung der Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten verschiedenen Inkohlungsgrades zeigt den allmählichen Auf- und Abbau von drei verschiedenen Peak-Bereichen (um 500 nm, 560—580 nm, 630—670 nm). Maxima unter 500 nm treten nur in Torfen auf. Sporinite aus Braunkohlen (Weich- und Glanzbraunkohlen) haben im allgemeinen ihr Maximum bei 560—580 nm, solche aus Steinkohlen bei 630—670 nm. Sporinite aus Flammkohlen ergaben Spektren mit 2 Maxima, von denen das eine für Braunkohlen, das andere für Steinkohlen typisch ist. Innerhalb der für Kohlen typischen Peak-Bereiche (560—580 nm und 630—670 nm) driften die Maxima mit zunehmender Inkohlung von der kürzeren zur längeren Wellenlänge (z. B. von 630 nach 670 nm).

# 6.2. Numerische Spektralparameter in Beziehung zur Inkohlung

Die Betrachtung der Spektralkurven zeigt, daß die Maxima nur in bestimmten Wellenlängen-Bereichen auftreten. Im Laufe der Inkohlung verschiebt sich lediglich die Bedeutung dieser Maxima-Bereiche. Demzufolge ist mit linearen Beziehungen zwischen Maximum-Lage ( $\lambda$  max) und anderen Inkohlungsparametern nicht zu rechnen. Das verdeutlicht Abb. 12, in der  $\lambda$  max der Sporinite



Abb. 12. Beziehungen zwischen Kohlenstoff-Gehalt (waf) von Vitriniten und Maximum-Lage ( $\lambda$  max) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades in Beziehung gesetzt ist zum Kohlenstoff-Gehalt der entsprechenden Vitrite. Betrachtet man die Darstellung in vertikaler Richtung, so wird die Häufung der Werte in den oben genannten Peak-Bereichen besonders deutlich. Ebenso deutlich zeigt sich, wo die einzelnen Peak-Bereiche im Laufe fortschreitender Inkohlung sich gegenseitig ablösen. Spektral-Kurven, die zwei Maxima (über 98 % Intensität) haben, lassen sich mit je einem Maximum zweien der drei Gruppen zuordnen.

Die beiden Maxima solcher zweigipfeligen Spektren sind in Abb. 13 gestrichelt verbunden. Sporinite mit einem Maximum und einem starken Sekundär-Peak





24
Abb. 14. Beziehungen zwischen Flüchtigen Bestandteilen (waf) von Vitriten und Maximumlage ( $\lambda$  max) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

(>90 % Intensität) sind in Abb. 12—16 als offene Kreise dargestellt. Sie finden sich vor allem in Kohlen mit 72 % bis 83 % C, d. h. in Glanzbraunkohlen, Flamm- und Gasflammkohlen.

Ahnliche Bilder wie in Abb. 12 ergeben sich bei der graphischen Darstellung der Beziehungen zwischen  $\lambda$  max der Sporinite einerseits und Wassergehalt, Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen, Brennwert und Vitrit-Reflexion andererseits (Abb. 13—16).









Abb. 16. Beziehungen zwischen Reflexionsvermögen (% Rm<sub>Oel</sub>) von Vitriniten und Maximumlage (λ max) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

Die Abbildungen 17 bis 21 zeigen die Beziehungen zwischen Rot/Grün-Quotient (Q) und den üblichen Inkohlungs-Maßstäben. Nach Abb. 17 nimmt der Rot/Grün-Quotient der Sporinite vom Torf-Stadium bis zum Gasflammkohlen-Stadium (bei ca. 83% C) mit steigendem C-Gehalt nur wenig, wenn auch mehr oder weniger kontinuierlich, zu. In Gasflammkohlen mit ca. 83% C wird er plötzlich sprunghaft größer und steigt mit weiter zunehmender Inkohlung stark an. Die Fluoreszenz-Farbe ändert sich also hier schnell zum Rot. Im gleichen Sinne bestehen Beziehungen zwischen Rot/Grün-Quotienten und Flüchtigen Bestandteilen (Abb. 19): mit abnehmendem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen nimmt Q zuerst sehr langsam und von ca. 36 % Flüchtigen Bestandteilen an schnell zu. Nach Abb. 21 liegt der Knick in den Beziehungen zwischen Rot/Grün-Quotienten und Reflexionsvermögen bei ca. 0,90 % Rm<sub>Oel</sub>. Im Diagramm, das Brennwert und Rot/Grün-Quotient zueinander in Beziehung setzt (vgl. Abb. 20), knickt die Kurve bei ca. 8000 kcal/kg um. Die Beziehungen Q/Wassergehalt sind ähnlich (Abb. 18). Die Umbiegung der Kurve entspricht einem Wassergehalt von ca. 3%. Insgesamt ergibt sich also, daß vom Stadium der hochflüchtigen Steinkohlen ab der Rot/Grün-Quotient plötzlich stark zunimmt. Das bedeutet eine relativ starke Zunahme des Rot-Anteils in der Fluoreszenzfarbe der Sporinite.

# 6.3. Alteration und Alterationsparameter in Beziehung zur Inkohlung

Die Alteration, die wir einleitend in Kapitel 2 definiert haben, setzt in der Regel mit Bestrahlungsbeginn ein. Sie verläuft von Fall zu Fall mit unterschiedlicher Dauer und verschiedener Intensität (s. Tab. 3 und Abb. 25). Exakte

# Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung . . .



Abb. 17. Beziehungen zwischen Kohlenstoff-Gehalt (waf) von Vitriten und Rot/ Grün-Quotient (Q) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades





Abb. 18. Beziehungen zwischen Wassergehalt (Rohkohle, af) von Vitriten und Rot/Grün-Quotient (Q) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

 Abb. 19. Beziehungen zwischen Flüchtigen Bestandteilen (waf) von Vitriten und Rot/ Grün-Quotient (Q) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

27





Abb. 21. Beziehungen zwischen Reflexionsvermögen ( $^{0}$ , Rm<sub>Oel</sub>) von Vitrinten und Rot/Grün-Quotient (Q) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

 Abb. 20. Beziehungen zwischen Brennwert (Rohkohle, af) von Vitriten und Rot/Grün-Quotient (Q) von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

Messungen der Alteration stehen noch aus. Es fragt sich, ob die Alteration abhängig ist von der Wellenlänge und der Intensität des Erregerlichtes und ob das Ende der Alteration stets erreicht ist, wenn Intensität und Wellenlänge der Emission sich über eine längere Zeitdauer (z. B. 10 Minuten) nicht mehr ändern. In jedem Falle scheint die Alteration irreversibel zu sein.

Die Daten für die Alteration sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Im Gegensatz zu den Fluoreszenz-Parametern bei Bestrahlungsbeginn, die Mittelwerte von 5—10 Sporiniten darstellen, basieren die Daten für die Alteration auf der Messung jeweils nur eines Sporinits.

Abb. 22 zeigt die Beziehungen zwischen Maximumlage nach Alteration ( $\lambda$  max') und Kohlenstoffgehalt. Aus einem Vergleich von Abb. 22 mit Abb. 12 ergibt sich, daß durch die Alteration die zweigipfeligen Spektren im Bereich der Glanzbraunkohlen und Flammkohlen sich in vielen Fällen in eingipfelige Spektren verwandelt haben, wobei das Maximum nach der Alteration vorwiegend im 560—580 nm-Bereich, seltener im 640—660 nm-Bereich liegt.

Der Rot/Grün-Quotient nach der Alteration (Q') ändert sich nach Abb. 23 mit zunehmendem Kohlenstoff-Gehalt in ähnlicher Weise wie der Quotient, der aus der bei Bestrahlungsbeginn aufgenommenen Kurve ermittelt



Abb. 22. Beziehungen zwischen Kohlenstoff-Gehalt (waf) von Vitriten und Maximumlage nach

der Alteration ( $\lambda$  max') von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungs-

grades

Abb. 23. Beziehungen zwischen Kohlenstoff-Gehalt (waf) von Vitriten und Rot/Grün-Quotient nach der Alteration (Q') von Sporinit-Spektren von Torfen und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades

wird (vgl. Abb. 17). Es fällt auf, daß Proben, die bei Bestrahlungsbeginn sich durch zweigipfelige Spektren auszeichnen, nach der Alteration — bezogen auf den C-Gehalt — weniger streuende Quotienten ergeben als vor der Bestrahlung. Das Inkohlungsband auf Abb. 23 ist daher im Grenzbereich Braunkohle/Steinkohle entsprechend schmaler als in Abb. 17.

Abb. 24 zeigt ein Beispiel für die Alteration eines Sporinits aus einer Flammkohle. Die maximale Fluoreszenz-Intensität nahm in diesem Fall durch die Bestrahlung innerhalb 30 Minuten um 100 % zu. Das Maximum verlagerte sich dabei um 50 nm in den kürzerwelligen Bereich des Spektrums. Abb. 25 stellt die abgeschlossene Alteration je eines Sporinits aus einem Torf und einer Glanzbraunkohle dar. Danach nahm die Intensität im Torf-Stadium durch die Bestrahlung etwas ab und das Maximum verschob sich um 65 nm in den längerwelligen Bereich, während im Glanzbraunkohlen-Stadium die Intensität auf 230 % der



Abb. 24. Beispiel für die fortschreitende Änderung eines Sporinit-Fluoreszenz-Spektrums einer Flammkohle durch Alteration. Bestrahlungszeit ( $T_A$ ) = 30 Minuten, Alteration der Intensität ( $A_T$ ) = + 100 %, spektrale Alteration ( $A_S$ ) = - 55 nm

Ausgangsintensität anstieg und das Maximum um 40 nm in den kürzerwelligen Bereich rückte.

Die Alteration der Intensität (A<sub>I</sub>) schwankt bei den einzelnen Proben nach Tab. 2 zwischen — 90 % und +570%. Eine Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad ist nur zum Teil erkennbar: In Sporiniten aus Torfen wurde stets eine Intensitätsabnahme während der Bestrahlung beobachtet. Sporinite aus Kohlen ergaben positive oder (seltener) keine Intensitätsänderung. Eine Ausnahme macht eine Weichbraunkohle aus dem Tagebau Vereinigte Ville des Kölner Reviers, die — ebenso wie die Torfe — eine negative Alteration der Intensität zeigte. Diese Kohle stammt aus dem obersten Teil des Hauptflözes und weist den geringsten Diagenese-Grad innerhalb des ganzen Beckens auf. Sehr starke Schwankungen des A<sub>I</sub>-Wertes (0 bis +570%) wurden bei allen Braunkohlen und bei den meisten Flammkohlen beobachtet. Höher inkohlte Kohlen (Gasflamm- und Gaskohlen) zeigten eine relativ geringe Intensitätszunahme (0 bis 30%).

Beziehungen zwischen Alterationszeit und Inkohlungsgrad haben sich nicht ergeben. Das hat früher auch Номами (1972) festgestellt.

Auch die s p e k trale Alteration (As) der Sporinit-Fluoreszenz ist nur wenig abhängig vom Inkohlungsgrad. Abb. 26 zeigt die Verlagerung der Maxima nach der Bestrahlung in Beziehung zum Kohlenstoff-Gehalt. Im Torfstadium verlagert sich im allgemeinen das Intensitätsmaximum ( $\lambda$  max) der Sporinite während der Excitation zu größeren Wellenlängen, der Anteil der Blau-/Grün-Emission nimmt also ab. Diese Erscheinung ist vergleichbar mit der Änderung der Sporinit-Spektren durch fortschreitende Inkohlung. Die alterierten Torfspektren sind ausgeglichener und ähnlich den Spektren von Braunkohlen-Sporiniten. In fast allen Braunkohlen verschiebt sich das Maximum unter dem Einfluß der Bestrahlung zu etwas geringeren (bis 10 nm) Wellenlängen und bleibt gewöhnlich in dem ursprünglichen Peak-Bereich von 560—580 nm. In Kohlen mit 75—83 % C verschwindet gewöhnlich ein Peak der für diesen Inkohlungsbereich charakteristischen



Abb. 25. Relative Fluoreszenz-Intensität zu Beginn der Bestrahlung A und nach dem Abklingen der Alteration B bei Sporiniten aus einem Torf (oben) und einer Glanzbraunkohle (unten).

Die maximale Intensität zu Beginn der Bestrahlung wurde in beiden Fällen gleich 100 gesetzt

Abb. 26. Beziehungen zwischen Kohlenstoff-Gehalt (waf) von Vitriten und Maximum-Verlagerung nach Alteration ( $\Delta \lambda \max = \lambda \max' - \lambda \max$ )

+100 nm

zweigipfeligen Spektren: Durch die Alteration entsteht ein Maximum entweder im Peak-Bereich von 560—580 nm oder von 630—670 nm; A<sub>S</sub> erreicht höchstens den Wert, der dem mittleren Abstand dieser beiden Peak-Bereiche entspricht. Bei höher inkohlten Kohlen tritt nur noch bei einem Teil der Proben eine Änderung der Maximumlage auf. Diese bleibt auf den für diese Kohle charakteristischen **Peak-Bereich (630—670 nm) beschränkt und besteht — bis auf eine Ausnahme —** stets in einer Verschiebung zum kürzerwelligen Bereich.

Kohlenart	Anzahl der untersuchten Proben	Alteration der Intensität ⊿ I in ⁰⁄₀	Alteration des Spektrums Δλmax	Alterationszeit T <sub>A</sub>
Torf	4	— 30 <sup>0</sup> /0	+ 45 nm	20 min
Weich-, Matt- und Glanzbraunkohlen	14	+ 110 %	— 5 nm	50 min
(Glanzbraunkohlen) und Flammkohlen	12	+ 100 %	— 35 nm*	35 min
Gasflamm- und Gaskohlen	11	+ 10 %	0	20 min

Tabelle 3

Mittelwerte für das Alterationsverhalten verschieden stark inkohlter Sporinite

\* Bei Spektren mit zwei Maxima (> 98 % rel. Int.) wurde die jeweils größere Maximumverlagerung berücksichtigt.

Tab. 3 gibt einen Überblick über die Beziehungen zwischen numerischen Alterations-Parametern und Inkohlungsgrad. Die Mittelwerte für die einzelnen Inkohlungsbereiche zeigen die negative Alteration der Intensität bei den Torfen, die sehr starke positive Alteration bei den Braunkohlen und Flammkohlen und die schwache positive Alteration bei den Gasflamm- und Gaskohlen. Die Alteration des Spektrums ist dagegen bei den Torfen stark positiv, bei den Braunkohlen schwach negativ und bei den Flammkohlen stark negativ. Bei Gasflamm- und Gaskohlen ist sie praktisch gleich Null.

# 7. Fazit und Ausblick

Die hier beschriebene Methode der Fluoreszenz-Analyse von Sporiniten im Anschliff hat u. E. den Vorteil, daß

- 1. bei Beginn der Bestrahlung (d. h. vor der Alteration) gemessen werden kann und daher viel Zeit gespart wird,
- 2. bei ihr die apparativen Einflüsse auf das registrierte Spektrum eliminiert werden und
- 3. dadurch Ergebnisse erzielt werden, die deutliche Beziehungen zum Inkohlungsgrad aufweisen.

Diese Beziehungen zeigen sich am klarsten in der Form der Spektralkurven selbst (Abb. 11). Mit zunehmendem Diagenesegrad ändern sich die Sporinit-Spektren nicht regelmäßig. Vielmehr treten drei eng begrenzte Peak-Bereiche auf, die bei den Wellenlängen 480—510 nm, 560—580 nm und 630—670 nm liegen und

#### Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung . . .

deren Bedeutung sich mit dem Inkohlungsgrad verändert. Während im Torf-Stadium das Maximum im Bereich um 500 nm liegt, zeichnen sich Sporinite aus Braunkohlen im allgemeinen durch Fluoreszenz-Maxima bei 560—580 nm und solche aus Steinkohlen durch Fluoreszenz-Maxima bei 630—670 nm aus. Dabei findet eine langsame Verlagerung der Maxima innerhalb des jeweiligen Peak-Bereiches von niedrigeren zu höheren Wellenlängen mit zunehmender Inkohlung statt. Ab Grenze Gas-/Fettkohle (ca. 28 %) Flüchtige Bestandteile im Vitrit) erlischt die mit unserer Apparatur meßbare Sporinit-Fluoreszenz.

Von den numerischen Fluoreszenz-Parametern zeigt der Rot/Grün-Quotient die engsten Beziehungen zu den herkömmlichen chemischen und optischen Inkohlungs-Parametern. Er ändert sich nur wenig bis zur Grenze Flamm-/Gasflammkohle (ca. 83 % C). Von hier ab nimmt er rasch zu und ist daher in Gasflamm- und Gaskohlen ein guter Inkohlungs-Maßstab. Der Rot/Grün-Quotient ändert sich nicht oder nicht wesentlich bei der Alteration.

Insgesamt ergibt sich, daß die hier beschriebene Methode als zusätzlicher optischer Inkohlungsparameter für fein disperse organische Substanzen geringen Inkohlungsgrades (Torf bis Grenze Gas-/Fettkohle) geeignet ist. Sie wird insbesondere dort wichtig, wo wenig humose Substanzen für die Messung der Vitrinit-Reflexion zur Verfügung stehen. Ein Vorteil ist, daß sie im "kritischen" Inkohlungs-Stadium maximaler Erdöl-Bildung (CASTANO 1973) d. h. im Gasflammund Gaskohlen-Stadium besonders empfindlich reagiert, weil hier der Rot-Anteil der Fluoreszenz-Spektren schnell zunimmt.

Für Kohlen, von denen genügend Substanz für die Wasser- und/oder Heizwert-Bestimmung zur Verfügung steht, erübrigt sich unsere Methode, denn sie ist gegenüber diesen beiden Parametern weniger empfindlich für feine Inkohlungsunterschiede.

Zweifellos kann die Methode durch apparative Änderungen noch verbessert werden. Dabei sollte man vor allem im weiteren Rot- und Infrarot-Bereich messen, denn es ist nach Abb. 11 sehr wahrscheinlich, daß Sporinite im Fettkohlen-Stadium ein Fluoreszenz-Maximum bei Wellenlängen über 700 nm haben. Für eine exaktere Berechnung der Korrektur-Faktoren ist es angebracht, sowohl die Sensitivität des Multipliers als auch die Transmission des Verlauffilters für jedes individuelle Exemplar bestimmen zu lassen.

Der Einfluß der Kohlen- bzw. Sedimentfazies auf die Sporinit-Spektren bedarf einer gründlicheren Untersuchung. Nach unseren Erfahrungen ist er vorhanden. So liefern z. B. Sporinite aus ehemaligen Gyttjen oft andere Fluoreszenz-Spektren als solche aus ehemaligen Torfen. Ebenso dürften Sporinit-Spektren aus Erdöl-Muttergesteinen sich etwas unterscheiden von denen aus Kohlen gleichen Diagenese-Grades. Hier fehlt noch eine systematische Untersuchung einer Inkohlungsreihe der Sapropelit-Fazies und die anschließende Korrelation Sapropel-/ Torffazies.

Die chemischen Hintergründe der verschiedenen Maxima und Maxima-Verschiebungen im Verlauf der Inkohlung und der Alteration sind noch unbekannt. Wird man in Zukunft die Maxima einem bestimmten chemischen Konstitutionstyp zuordnen können? Es ist bekannt, daß Sporinite aus einem komplizierten Gemisch von hochpolymeren Carotenoiden und carotenoiden Estern bestehen und konstitutionschemisch ein aliphatisch-terpenoides Skelett mit mehr oder weniger aromatischen Bezirken bilden, die mit zunehmender Inkohlung größer werden. Hier empfehlen sich kombinierte fluoreszenz-mikroskopische und chemisch-physikalische Untersuchungen (Infrarot-Spektroskopie, magnetische Kernresonanz, Elektronen-Spin-Resonanz) an isolierten Sporiniten und deren Pyrolyse-Produkten. Die Pyrolyse sollte bei relativ niedrigen Temperaturen, sehr langsamer Aufheizung und unter Druck durchgeführt werden, — Bedingungen, die denen bei der Inkohlung möglichst nahe kommen.

Die Anwendung unserer Methode auf andere Liptinit-Macerale als Sporinit und vor allem auf die Huminite und Vitrinite liegt auf der Hand. Das spektrale Fluoreszenz-Verhalten dürfte in Zukunft ein wichtiges diagnostisches Merkmal für die verschiedenen Liptinite und Huminite und für deren Verhalten bei der Inkohlung werden. Von besonderem Interesse sind dabei bituminöse Substanzen, die sich im Laufe der Inkohlung in der Kohle neu bilden. Hierüber wird in den folgenden Arbeiten dieses Bandes berichtet werden (M. TEICHMÜLLER 1974 a, b).

Dank. Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Vorhabens Te 53 durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Hilfe.

Den Herren Dr. VAN GIJZEL (Nijmwegen) und Dr. ROBOCK (Essen) sind wir zu großem Dank verpflichtet für Ratschläge und anregende Diskussionen. Herrn HINZ danken wir für seine unermüdliche Mitarbeit bei der Herstellung der Zeichnungen.

#### Literatur

- CASTANO, J. R.: Application of coal petrographic methods in relating level of organic metamorphism to generation of petroleum. — Vortrag 58. Jahrestagung der American Association of Petroleum Geologists in Anaheim, Californien 1973
- GIJZEL, P. VAN: Autofluorescence of fossil pollen and spores with special reference to age determination and coalification. — Leidse geol. Meded., 40, S. 263—317, 35 Abb., 3 Tab., 6 Taf., Leiden 1967
- Review of the UV-fluorescence microphotometry of fresh and fossil exines and exosporia. In: BROOKS et al.: Sporopollenin, S. 659—685, London, New York (Academic Press) 1971
- Номалл, W.: Zum spektralen Fluoreszenz-Verhalten des Sporinits in Kohlen-Anschliffen und die Bedeutung für die Inkohlungsgrad-Bestimmung. — Vortrag 25. Arbeitstagung Internat. Komm. für Kohlenpetrologie, Belgrad 1972. — [Unveröff.]
- JACOB, H.: Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Lumineszenzmikroskopie fossiler Brennstoffe. — Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 12, S. 569—588, 2 Abb., 7 Tab., 4 Taf., Krefeld 1964
- Mikroskop-Photometrie der organischen Stoffe von Böden. I. Organopetrographische Nomenklatur und mikroskop-photometrische Methodik. — Die Bodenkultur, 23, S. 217—226, 1 Abb., 4 Tab., Wien 1972

KOHLRAUSCH, E.: Praktische Physik. 1, 22. Aufl., 621 S., 334 Abb., Stuttgart (Teubner) 1968

KRAFT, W.: Die Technologie des Leitz-Fluoreszenzopak. — Leitz-Mitt. Wiss. u. Techn., 4, S. 239—242, 5 Abb., Wetzlar 1969

Die Fluoreszenzmikroskopie und ihre gerätetechnischen Anforderungen. — Leitz-Mitt.
Wiss. u. Techn., 5, S. 193—206, 9 Abb., 1 Tab., Wetzlar 1972

- POTONIÉ, R., REHNELT, K., STACH, E. & M. WOLF: Zustand der Sporen in den Kohlen "Sporinit". — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 17, S. 461—498, 12 Abb., 3 Tab., 4 Taf., Krefeld 1970
- SCHOCHARDT, M.: Grundlagen und neuere Erkenntnisse der angewandten Braunkohlenpetrographie. — 208 S., 95 Abb., Halle (Saale) (W. KNAPP), 1943

Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung . . .

- Sтасн, E.: Fortschritte der Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie in der Kohlenpetrographie. Freiberger Forsch.-H., C 242, S. 35—56, 1 Abb., 7 Taf., Leipzig 1969
- TEICHMÜLLER, M.: Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 37—64, 2 Abb., 2 Tab., 11 Taf., Krefeld 1974. — [1974a]
- Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 65—112, 10 Abb., 6 Tab., 15 Taf., Krefeld 1974. — [1974b]

Eingang des Manuskriptes: 19. 4. 1974

# Tafel 1

Beispiele für Sporinite, von denen Fluoreszenz-Spektren aufgenommen wurden

Fig.	1—3	Philippi, Macedonien, 193 m Teufe; Pleistozän, Torf-Stadium	
Fig.	4	Badas, Nordwest-Borneo;	

Holozän, Torf-StadiumFig. 5 Tagebau Vereinigte Ville, Niederrheinische Bucht;

Mittleres Miozän, Weichbraunkohlen-Stadium

- Fig. 6—8 Bohrung Desdorf, Niederrheinische Bucht, 543 m Teufe; Mittleres Miozän, Weichbraunkohlen-Stadium
- Fig. 9—10 Handlova Westfeld, Slowakei; Hohes Miozän, Mattbraunkohlen-Stadium
- Fig. 11 Moskauer Becken; Unterkarbon, Mattbraunkohlen-Stadium
- Fig. 12—13 Grube Peissenberg, Bayern; Oberes Oligozän, Glanzbraunkohlen-Stadium
- Fig. 14 Schacht Altendorf, Ruhrgebiet; unteres Westfal C, Flammkohlen-Stadium
- Fig. 15—16 Barsinghausen, Niedersachen; Wealden, Gasflammkohlen-Stadium

Alle Aufnahmen wurden mit dem Leitz-Orthomat hergestellt. Benutztes Film-Material: Ektachrome Umkehrfilme 23 DIN, Vergrößerung ca. 630fach

> UV-Anregung mit Xenon-Lampe und einem UG 1-Filter, 1 mm; Sperrfilter K 460 (= 460 nm)



Tafel 1



Von Marlies Teichmüller\*

Mit 2 Abbildungen, 2 Tabellen und 11 Tafeln

#### Inhalt

	Zusammenfassung	S. 37
	Abstract	S. 38
1.	Einleitung	S. 38
2.	Probenmaterial und Untersuchungsmethode	S. 39
3.	Neue Macerale der Liptinit-Gruppe	S. 41
	3.1. Der Fluorinit	S. 41
	3.2. Der Bituminit	S. 48
	3.3. Der Exsudatinit	S. 51
4.	Beobachtungen und Gedanken zur Entstehung des Micrinits	S. 55
5.	Gedanken zur Neubildung von Maceralen bei der Inkohlung	S. 59
6.	Ausblick	S. 61
	Literatur	S. 62

Zusammenfassung: Durch fluoreszenz-mikroskopische Untersuchungen von Glanzbraunkohlen und gering inkohlten Steinkohlen tertiären und karbonischen Alters aus verschiedenen Kohlenbecken der Welt wurden drei Macerale der Liptinit-Gruppe entdeckt, die bislang mit Mineralen, anderen Maceralen oder gar Hohlräumen in der Kohle verwechselt worden sind. Diese drei Macerale werden Fluorinit, Bituminit und Exsudatinit genannt. Ihre Erscheinungsweise im Anschliff bei normaler Beleuchtung, Olimmersion und ihre Fluoreszenz-Eigenschaften bei Anregung mit blauem Licht werden beschrieben und — z. T. farbig — abgebildet. Erste Ergebnisse von spektralen Fluoreszenz-Messungen unter UV-Anregung und von Mikrosonde-Untersuchungen werden mitgeteilt. Weiterhin werden Vorkommen, Genese und Diagenese dieser Macerale beschrieben bzw. diskutiert. Auf Grund der bisherigen Beobachtungen wird angenommen, daß der Fluorinit aus pflanzlichen Olen entstanden ist, daß der Bituminit auf Bakterien-Lipoide und bakterielle Zersetzungsprodukte fett- und eiweißreicher Ausgangssubstanzen zurückgeht und daß der Exsudatinit diagenetisch entstandene Exsudate repräsentiert, die von bestimmten Liptiniten und Vitriniten während der Inkohlung ausgeschwitzt werden. Es wird gezeigt, daß im Flamm-/Gasflammkohlen-Stadium feinkörniger Micrinit sich als Diagenese-Produkt des Bituminits bildet und daß der Exsudatinit mit zunehmender Inkohlung ebenfalls in eine inertinitisch reflektierende Substanz übergeht.

Die Genese des Micrinits wird auf Grund der Literatur und eigener Beobachtungen ausführlich diskutiert. Nach Ansicht der Autorin steht sie — ebenso wie die Genese des Exsudatinits — in Zusammenhang mit der Bildung erdöl-ähnlicher Substanzen in der

<sup>•</sup> Anschrift der Autorin: Dr. M. TEICHMÜLLER, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

Kohle im Verlauf der Inkohlung. Abschließend wird auf weitere Umwandlungen und Neubildungen von Maceralen bei der Inkohlung und die mögliche Entstehung von "Rank-Fusiniten" im Steinkohlen-Stadium aufmerksam gemacht. Die Ergebnisse legen eine Revision des Maceral-Begriffs und der derzeitigen Maceral-Klassifikation nahe.

Abstract: In the course of fluorescence microscopic studies of Tertiary and Carboniferous subbituminous and high volatile bituminous coals from different coal basins of the world three new macerals of the liptinite group were found. In the past they have been mistaken for mineral matter, other macerals or even empty spaces in the coal. The three macerals are named fluorinite, bituminite and exsudatinite. Their appearance in polished blocks under normal incident light, oil immersion and their fluorescence properties under blue light excitation are described and demonstrated by - partly coloured — microphotographs. First results of spectral fluorescence measurements under UV-excitation and of microprobe studies are reported. Occurrences, genesis and diagenesis of these macerals are described resp. discussed. The observations suggest that fluorinite derives from plant oils, bituminite originates from bacterial lipoids and decomposition products of mother substances which are rich in fats and proteins, and exsudatinite represents diagenetic exsudates, which are given off from certain liptinites and vitrinites during coalification. It is shown that in the stage of high volatile bituminous C and B coals (granular) micrinite is formed as a diagenetic product of bituminite, and that, with increasing rank, exsudatinite likewise is transformed into a substance with a high, inertinitic reflectance.

On the basis of the literature and of the author's observations the genesis of micrinite is discussed in detail. It is the opinion of the author that micrinite generation — as well as the formation of exsudatinite — is in context with the generation of petroleumlike substances in coals in the course of coalification. Finally attention is drawn to further transformations and new formations of macerals during coalification, and to the possible generation of "rank fusinites" in the stage of bituminous coal. The results suggest a revision of the maceral concept and of the actual maceral classification.

## 1. Einleitung

Die Macerale der Liptinit-Gruppe spielen in den meisten Kohlen eine untergeordnete Rolle, denn selten beträgt ihr Anteil in einem Flöz mehr als 10—15 %. Neuerdings rücken die Liptinite jedoch in das besondere Interesse der Kohlenpetrologen und Geochemiker. Der Grund dafür ist, daß sie von allen Kohlenbestandteilen den Ausgangssubstanzen des Erdöls am ähnlichsten sind. Sie entstehen aus relativ wasserstoffreichen Pflanzensubstanzen wie Sporopollenin, Cutin, Suberin, Harzen, Wachsen, Balsamen, Milchsäften, Fetten und Olen. Außerdem sind sehr wahrscheinlich auch Bakterien-Lipoide und bakterielle Zersetzungsprodukte von Eiweißen, Cellulose und anderen Kohlenhydraten an der Liptinit-Bildung beteiligt. Ein Teil der liptinitischen Substanzen in den Kohlen scheint — ähnlich wie das erdölbildende Kerogen — aus pflanzlichen Lipoiden, d. h. aus fettähnlichen Stoffen hervorgegangen zu sein.

Nach dem Internationalen Lexikon für Kohlenpetrologie (1971) setzt sich die Liptinit-(oder Exinit-)Gruppe<sup>1</sup> aus den Maceralen Sporinit, Cutinit, Suberinit, Resinit, Alginit und Liptodetrinit zusammen. Diese Marcerale zeichnen sich gegenüber den Maceralen der Vitrinit- und der Inertinitgruppe durch hohe Gehalte an Wasserstoff und Flüchtigen Bestandteilen, geringe Sauerstoffgehalte und große Teer-Ausbeuten aus. Das atomare H/C-Verhältnis ist größer als bei den Vitriniten und bedeutend größer als bei den Inertiniten. Auch der Anteil an aliphatischen Molekülgruppen ist bei den Liptiniten besonders groß. Unter

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Beide Bezeichnungen werden für die gleichen Bestandteile gebraucht.

dem Mikroskop sind die Liptinite in gering inkohlten Kohlen (Braunkohlen bis Gaskohlen) durch relativ hohe Lichtdurchlässigkeit im Durchlicht, entsprechend schwache Reflexion im Auflicht und durch ihre Fluoreszenz bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gekennzeichnet.

Für die Erkennung der Liptinit-Macerale, besonders in der Braunkohle, hat sich die Fluoreszenz-Mikroskopie als unentbehrlich erwiesen. Trotz der ausgezeichneten Pionierarbeiten von Schochardt (1943), JACOB (1952, 1964, 1969) und E. STACH (1969) wird dieses Verfahren, insbesondere in der Steinkohlenpetrologie, jedoch noch viel zu wenig angewandt. Wie aufschlußreich Fluoreszenz-Untersuchungen auch in Steinkohlen sein können, zeigt am besten die Gegenüberstellung von Mikrobildern eines Liptits aus einer Flammkohle des Saargebietes (Taf. 4, Fig. 2a und b), von denen das eine bei der üblichen Beleuchtung, unter Olimmersion, das andere bei Blaulicht-Bestrahlung aufgenommen wurde.

Bei fluoreszenz-mikroskopischen Untersuchungen, die der Klärung der Beziehungen zwischen Inkohlung und Erdölgenese dienen sollten (M. TEICHMÜLLER 1974) zeigte sich, daß es Liptinit-Macerale in Kohlenflözen gibt, die bisher noch nicht erkannt wurden. Bei der üblichen Auflicht-Mikroskopie mit weißem Licht und Olimmersion hat man sie bislang mit anderen Liptinit-Maceralen oder mit mineralischer Substanz oder gar mit Hohlräumen im Schliff verwechselt. Ihre Fluoreszenz-Eigenschaften beweisen, daß es selbständige Macerale der Liptinit-Gruppe sind, die man — wenn man sie erst einmal kennt — meist auch schon im normalen Auflicht identifizieren kann. Ihre Genese ist z. T. sehr verschieden von der der bekannten Liptinit-Macerale. Im folgenden sollen die mikroskopischen Eigenschaften, das Vorkommen und das Inkohlungsverhalten dieser Liptinit-Macerale beschrieben werden. Die Beschreibungen der einzelnen Macerale gelten im allgemeinen für das Glanzbraunkohlen- bis Gasflammkohlen-Stadium.

Bei höherer Inkohlung wird ein Teil dieser Liptinit-Macerale in Macerale der Inertinit-Gruppe überführt, unter anderem in (feinkörnigen) Micrinit. Die Genese des Micrinits soll daher noch einmal auf Grund der neuen Beobachtungen ausführlich diskutiert werden. Dadurch ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Definition und Klassifikation der Kohlen-Macerale ganz allgemein.

# 2. Probenmaterial und Untersuchungsmethode

Die untersuchten Kohlenproben stammen aus dem Tertiär und Karbon verschiedener Kohlenbecken in Europa, Asien und Nordamerika. Die meisten von ihnen sind Glanzbraunkohlen, Flammkohlen oder Gasflammkohlen. Vergleichshalber wurden einige Weich- und Mattbraunkohlen, sowie stärker inkohlte Steinkohlen und Anthrazite untersucht.

Die meisten Kohlenstücke wurden in das Polyester-Kunstharz "Palatal" eingebettet und dann zu Anschliffen verarbeitet. Palatal dringt nur in relativ weite Klüfte und Risse an der Oberfläche der Kohle ein, dagegen nicht in feine Risse und Poren. Bei Blaulicht-Bestrahlung entwickelt es eine schwache, fahlgrünliche Fluoreszenz mit stark negativer Intensität der Alteration. Mit "Alteration" bezeichnet man die Änderung von Fluoreszenz-Eigenschaften während der Bestrahlung (OTTENJANN et al. 1974). Die Fluoreszenz-Eigenschaften des Palatals hängen im übrigen davon ab, wieviel Bitumen bei der Einbettung aus der Kohle aufgenommen wird (vgl. M. TEICHMÜLLER 1974). In jedem Fall sind jedoch die Fluoreszenz-Parameter andere als die der Kohlen-Liptinite.

Die fertigen Kohlen-Anschliffe wurden wechselweise im normalen weißen Licht (im folgenden "Normallicht" genannt) und bei Bestrahlung mit blauem Licht untersucht. Dazu diente das Zeiss(Oberkochem)-Photomikroskop mit Auflicht-Lampe (12 Volt, 60 Watt), Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 Watt/4 von Osram, dem Erregerfilter Schott BG 12 (2 mm dick, Durchlaßbereich 330—500 nm), dem Rotdämpfungs-Filter BG 38 (4 mm dick) und dem Fluoreszenz-Reflektor Fl. Als Sperrfilter wurden die Filter 53 (steile Kante bei 530 nm) und 44 (flache Kante bei ca. 440 nm) benutzt, die sich in dem von der Firma Zeiss gelieferten Sperrfilter-Einsatz befinden. An Objektiven wurden vorzugsweise das Trockenobjektiv Epi 40/0,85 Pol (40 x) und das Olimmersionsobjektiv 40/0,85 Pol Oel (40 x) verwandt, seltener das Trockenobjektiv 8/0,2 Pol. Als Immersionsöl wurde das praktisch fluoreszenzfreie Cargille-Ol, Typ A (n = 1,5150) benutzt.

Das Zeiss-Photomikroskop ermöglicht durch Umschwenken eines Spiegels mit Hilfe eines kleinen Hebels einen schnellen Wechsel von normaler Auflicht-Beleuchtung zur Fluoreszenz-Beleuchtung. Für die Bestimmung liptinitischer Bestandteile, besonders in porenreichen, gering inkohlten Kohlen und minerogenen Sedimenten ist dieses sehr wichtig. Auch läßt sich mit diesem Mikroskop ohne Wechsel des Reflektors und der Optik das gleiche Gesichtsfeld hintereinander im Normallicht und bei Fluoreszenz-Beleuchtung leicht photographieren.

Da sich bei der Blaulicht-Bestrahlung von Liptiniten photochemische Reaktionsprodukte bilden können, die das Immersionsöl verunreinigen und daher verschleierte Bilder ergeben, wurde in den meisten Fällen zuerst die Fluoreszenz-Aufnahme mit dem Trockenobjektiv gemacht und anschließend das gleiche Bild bei Normallicht mit dem Olimmersions-Objektiv aufgenommen (vgl. die Farbtafeln). Dabei wurde der Fluoreszenz-Reflektor (Fl) in den meisten Fällen nicht ausgewechselt, während die Sperrfilter aus dem Strahlengang entfernt wurden. Als Filmmaterial für die Buntbilder dienten Agfa-Color (18 DIN) und Kodak Ektachrom High-Speed (23 DIN, belichtet wie 27 DIN mit Spezial-Entwicklung). Die Belichtungszeiten schwankten zwischen wenigen Minuten bis zu ca. einer halben Stunde. Sie können erheblich verkürzt werden, wenn man den vielfach gespiegelten Strahlengang des Photomikroskops vermeidet, indem man eine Kamera direkt auf den Mikroskop-Tubus setzt. Die Schwarzweiß-Bilder wurden mit Ilford-Film FP 4 (22 DIN) photographiert.

Um die Fluoreszenz-Eigenschaften auch quantitativ erfassen zu können, wurden Messungen der Fluoreszenz-Spektren nach der von OTTENJANN et al. (1974) beschriebenen Methode mit langwelliger UV-Anregung von Herrn K. OTTENJANN, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, durchgeführt. Dazu diente das Leitz-Orthoplan-Mikroskop mit Quecksilber-Höchstdrucklampe 100 Watt, drei Erregerfiltern UG 1 (Schott), Fluoreszenz-Auflichtilluminator nach PLOEM, Objektiv Fl Oel 54/0.95, Interferenz-Verlauffilter Veril B 60 (Schott), Photomultiplier EMI 9588-S 20 und Servogor-Potentiometerschreiber. An Fluoreszenz-Parametern wurden bestimmt:

λmax	=	Wellenlänge der maxir (> 98 %))	nalen relativen Fluoreszenz-Intensität					
Q	_	Pot/Criin Quotiont -	(relative Intensität bei 650 nm)					
	-	Kot/Grun-Quottent -	(relative Intensität bei 500 nm)					
$\lambda \max'$	=	Maximum-Lage nach de	er Bestrahlung					
Q′	=	Rot/Grün-Quotient nach der Bestrahlung						
AI	=	Alteration der Intensitä	ät (der Maxima)					
$A_{\rm S}$	=	Alteration des Spektru	ms (Differenz der Maximum-Lage). $+ =$ Ver-					
		lagerung zur Rot-Seite,	— — Verlagerung zur Blau-Seite					
TA	=	Bestrahlungszeit						

Ferner wurden von Herrn Dr. PIETZNER, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, Mikrosonden-Aufnahmen gemacht, um festzustellen, ob die neu gefundenen Liptinit-Macerale rein organisch sind, oder ob sich darunter auch anorganische Komponenten verbergen. Dazu wurde das Gerät CAMECA MS 46 verwandt.

# 3. Neue Macerale der Liptinit-Gruppe

# 3.1. Der Fluorinit

B e s c h r e i b u n g : Sehr auffallend bei Blaulicht-Bestrahlung ist ein Maceral, das im normalen Auflicht-Hellfeld bei Olimmersion bislang wohl stets mit toniger Substanz verwechselt worden ist. Es zeichnet sich durch hohe Lichtdurchlässigkeit im Durchlicht und durch das Fehlen einer meßbaren Reflexion aus. Im Anschliff unter Olimmersion erscheint es daher schwarz oder zeigt gelegentlich sogar Innenreflexe. Taf. 1, Fig. 1a und 2a, Taf. 2, Fig. 1a und Taf. 3, Fig. 1 und 2 zeigen bei Normal-Beleuchtung lagenförmige Anhäufungen feiner schwarzer Linsen, die große Ähnlichkeit haben mit tonigen Einlagerungen, wie man sie oft in Clariten und Duroclariten antrifft. Jeder Kohlenpetrograph kennt die tiefschwarzen "tonigen" Einlagerungen in Karbonkohlen, wie sie z. B. Taf. 3, Fig. 1, in besonders typischer Weise veranschaulicht. Bei Blaulicht-Bestrahlung zeigt sich jedoch bei diesen Einlagerungen eine ungewöhnlich starke, leuchtend gelbe, in Hartbraunkohlen grüngelbe Fluoreszenz, deren Intensität die aller anderen Liptinit-Macerale übertrifft. Aus diesem Grunde sei dieser Bestandteil "Fluorinit" genannt.

Möglicherweise erreicht der Alginit der Bogheads eine ähnlich starke Fluoreszenz wie der Fluorinit. Da er jedoch in Humuskohlen nicht vorkommt, kann er zum direkten Vergleich nicht herangezogen werden. Fluoreszenz-Intensitätsmessungen sind bekanntlich nicht vergleichbar, da sie von der Dicke (Tiefe) des Objektes stark beeinflußt werden. Das Fluoreszenz-Spektrum des Alginits ist ähnlich dem des Fluorinits (s. Tab. 1). In Taf. 2 sind Fluoreszenz-Bilder von Fluorinit einer Humus-Flammkohle (Fig. 1) und von Alginit einer Boghead-Flammkohle (Fig. 2) vergleichsweise gegenübergestellt.

Taf. 1, Fig. 1 und 2, zeigt Fluorinite aus karbonischen Glanzbraunkohlen von Leicestershire (England), Taf. 2, Fig. 1, Fluorinit aus einer oligozänen Flammkohle von Rumänien, jeweils bei Blaulicht-Bestrahlung (bunt) und bei Normallicht (schwarzweiß). Die Bilder beweisen, daß Sporinite (in Taf. 1, Fig. 1a und 2a) und Cutinite (in Taf. 2, Fig. 1a) wesentlich schwächer fluoreszieren als Fluorinite. Außerdem unterscheiden sie sich in diesen Bildern vom Fluorinit durch ihre orange bis rotbraune Fluoreszenzfarbe. Die Fluoreszenzfarbe des Fluorinits ist in Glanzbraunkohlen und Flammkohlen dagegen leuchtend gelb, manchmal sogar grünlich-gelb. Nur selten findet man Übergänge von gelb nach orange, z. T. in der gleichen Fluorinit-Ansammlung. Hier scheinen sekundäre Einflüsse, wahrscheinlich Oxydation, gewirkt zu haben.

Messungen der Fluoreszenz-Spektren von Fluoriniten aus je einer tertiären und einer karbonischen Glanzbraunkohle sowie einer karbonischen Gasflammkohle ergaben die auf Tab. 1 zusammengestellten Werte. Abb. 1 zeigt ein typisches Fluoreszenz-Spektrum von Fluorinit aus Glanzbraunkohlen vor und nach der Alteration. In Abb. 2 ist die Zunahme der Fluoreszenz-Intensität während einer Bestrahlungszeit von 30 Minuten dargestellt. Danach zeichnet sich der Fluorinit durch eine Fluoreszenz mit hohem Anteil an kurzwelligem Licht aus. Das Maximum der relativen Intensität liegt z. B. im Glanzbraunkohlen-Stadium bei 515 nm, d. h. bei einer sehr viel kleineren Wellenlänge als der des Sporinits

Schliff	Flöz	Vorkommen	Alter	Inkohlungsdaten (Vitrit)					
Nr.				Wasser (af) <sup>1)</sup> %	Brennwert (af) kcal/kg	Fl.Bestandteile (waf) <sup>2)</sup> %	Kohlenstoff (waf) %	Reflexion Rm či %	Inkohlungsgrad
1) Eluori	init	1.0.00000					1		
7603	Flöz 14	Grube Peissenberg, Oberbayern	Oligozän	8,2	6825	50,8	72,9	0,45	Glanzbraunkohle
10804	Yard	Desford Colliery, Leicestershire	Karbon	12,8	n. b. <sup>4)</sup>	39,5	79,0	0,56	Glanzbraunkohle
8862/1	Herrin Nº6	Sahara 6 Mine, Illinois	Karbon	2.4	8050	41,2	82,8	0,80	Gasflammkohle
Alginit	(vergleichweise)							and the state	
11322	Baldur	Zeche Brassert, Ruhrgebiet	Karbon		Cä	nnelboghead - Ko	hle		Flammkohle
0) 01			1.55						
2) Bitun 8861a	nınıt Herrin Nº6	Old Ben 24 Mine, Illinois	Karbon	8,2	7310	36,1	81,6	0,68	Flammkohle
10086	77,7 m	Bohrung Fröhn, Saargebiet	Karbon	4,7	7433	41,9	79,4	0,75	Flammkohle
480/1	Baldur	Zeche Brassert, Bubrashiet	Karbon		Cä	nnelboghead - Kol	hle		Flammkohle
		nungebier				1 King			
3) Exsu	datinit	S							
9591		Valea Almaşului, Rumänien	Oligozän	8,4	6400	44,5	72,2	0,50	Glanzbraunkohle
7603	Flöz 14	Grube Peissenberg, Oberbayern	Oligozän	8,2	6825	50,8	72,9	0,45	Glanzoraunkohle
				Sec.					
				1.55					
8862,1	Herrin Nº6	Sahara & Mine, Illinois	Karbon	2,4	8050	41,2	82,8	0,80	Gasflammkohle
		2203	370	19.5		No.			1971.04

Tabelle 1 Ergebnisse spektraler Fluoreszenz-Messungen (Exitation 365  $\pm$  30 nm)

1) af - aschefreie Substanz 2) waf - wasser -, aschefreie Substanz 3) Erläuterung der Fluoreszenz - Parameter siehe Text, Abschnitt 2 4) n. b. - nicht bestimmt

Fluoreszenz – Parameter <sup>3)</sup>										
Sporinit		neue Liptinit-Macerale						Anzahl	Bemerkungen	
λmax	Q	λ max	Q	Q'	AI	AS	TA	der messungen		
nm		nm			%	nm	nm			
580 -	1,2	- 510	 0,5	-	-	1		5 5		
585	1,3	515	- 0,5	0.4	- - +10	-5		8 13 1	gelbgrün fluoreszierend (Filter 530'nm)	
	1-	515	0,5	-	-	7	-	18	Mittelwerte: Fluorinit, Glanzbraunkohle	
625	2,7	570	- 0,9	-	1	1.2	1	3 5		
615 - -	2,2	- 575 -	1,0 -		- - 0	- - 0	- - 30	3 8 2}	Densosporen Alginit gelbgrün bis gelborange fluoreszierend ( Filter 530 nm )	
595 und 630 - -	1,9 - -	- 635 -	- 2,6 -	- - 2,0	- - +175	- - -30	- 25	4 6 2	als Grundmasse als Grundmasse	
- 590 -	- 1,8 -	640 	2,3 	- - 1.8	- - - +95	- - -5	- - 30	2 4 5 3	fein verteilt als Grundmasse als Grundmasse	
1	-	640 -	3,4	2,4	+260	-5	25	5 1	Lagen Lagen	
		610 635 -	2,2 2,6 -	1,6 - 1,9	+80 - +140	-20 - - 30	90 - 35	$\begin{bmatrix} 1\\17\\7 \end{bmatrix}$	Grundmasse ( mit Ton ) Mittelwerte: Bituminit, Flammkohle	
585	1,4 -	- 640	_ 2,9		-			3 3	in Rissen in Holz-Vitrit	
580   	1,2 - - -	- 640 585 585 und 630 600 und 630	- 3,0 1,5 1,7 2,4					5 3 2 1 3	in Keilrissen im Vitrit in Kluft in Kluft	
-		- 585 625	- 1,5 2,3	2,3	+15 - -	-10 und +20 - -	30 - -	1 1 3	in Kluft in Apophyse von Kluft in Madamablicita im Vinit	
	-	635	2.4	3,7	-20	+15	30	15	in Markstranizenen im Vitrit	
-	-	E OF		3,2	0	+10	25	1	in Schichtfugen im Vitrit	
-	-	-	-	2,6	+70	0	30	6	in Scierotinit - Zellen in Scierotinit - Zellen	
1		635	2,2	2.8	+25	- +5	- 30	27 }	Mittelwerte: Exsudatinit, Glanzbraunkohle	
625	27			-1-						
- 020	2,1	605	1,8	-	-	1	-	3	mit Corpocollinit	
	-	635	2,4	-	-		-	2	Kluftfüllung	
	1 1	590	1,7	1,0	-20	-15	60 -	4 1 9	Filter 530 nm Mittelwerte: Exsudatinit, Gasflammkohle	



Abb. 1. Typische Fluoreszenz-Spektren von Fluorinit, Bituminit und Exsudatinit bei langwelliger Ultraviolett-Bestrahlung ( $365 \pm 30$  nm). Der Maßstab für die Intensität ist umgekehrt logarithmisch dargestellt, um die Lage der Maxima zu präzisieren. Die Kurven bei Bestrahlungsbeginn repräsentieren Mittelwerte aus je ca. 20 Einzelmessungen (vgl. Tab. 1)



Abb. 2. Alteration der Intensität von Fluorinit, Bituminit und Exsudatinit bei 30 Minuten langwelliger Ultraviolett-Bestrahlung ( $365 \pm 30$  nm). Im Gegensatz zu Abb. 1 stellt jede Kurve eine Einzelmessung dar und ist der Intensitäts-Maßstab nicht logarithmisch

(580—585 nm). Obgleich  $\lambda$  max mit zunehmender Inkohlung ansteigt, wie Tab. 1 zeigt, ist selbst im Gasflammkohlen-Stadium die Wellenlänge der maximalen Fluoreszenz beim Fluorinit sogar geringer als die des Alginits, für den auf Tab. 1 ein Beispiel vergleichsweise aufgeführt ist. Auch der Rot/Grün-Quotient des Fluorinits ist (mit 0,5 im Glanzbraunkohlen-Stadium) stets kleiner als derjenige aller anderen Liptinit-Macerale. Typisch für den Fluorinit ist ferner eine schwache, im Rotbereich sogar negative Alteration der Fluoreszenz-Intensität (Abb. 2), die bei subjektiver Beobachtung kaum sichtbar wird. Das Maximum verschiebt sich durch die Alteration etwas in den Grünbereich (Q' = 0,4, vgl. in Abb. 1 die punktierte Kurve).

Die Schleifhärte des Fluorinits ist gering. Die typischen Fluorinit-"Lagen" (im Maßstab eines Mikrobildes!), z. B. auf Taf. 1, Fig. 1, sind gewöhnlich nur 0,3-1 mm lang und 10-50 Mikron breit. Sie bestehen aus einzelnen Fluorinit-Linsen, deren Größe zwischen 5 und 15 Mikron in der Längsachse und 2-3 Mikron in der Querrichtung schwankt. Durch die starke Fluoreszenz wird in Fluorinit-Lagen der Umriß der einzelnen Fluorinit-Teilchen gewöhnlich deutlicher unter Blaulicht-Bestrahlung (vgl. die unter Blaulicht und unter Normallicht aufgenommenen Bilder auf Taf. 1 u. 2, wobei zu berücksichtigen ist, daß auf den Farbphotos infolge von Überstrahlungen und Reproduktionsmängeln die Konturen der einzelnen Fluorinit-Linsen weit weniger scharf sind als bei subjektiver Betrachtung). Für die Fluorinit-"Lagen" ist ein Aufspalten in dünnere Lagen (s. Taf. 3, Fig. 1 und 2) und einzelne Linsen typisch. Seltener als lagenförmige Konzentrationen findet man einzelne isolierte Fluorinit-Linsen vor allem in Clariten. Wahrscheinlich sind es aus einem ehemaligen Verband abgetrennte Partikel. Relativ oft sind die Fluorinit-"Lagen" mit Cutinit vergesellschaftet (vgl. Taf. 2, Fig. 1 und Taf. 3, Fig. 2).

Tab. 2 gibt einen Überblick über die wichtigsten mikroskopischen Eigenschaften des Fluorinits.

Taf. 11, Fig. 1, zeigt Mikrosonde-Bilder von Fluorinit aus einer karbonischen Flammkohle von Illinois. Die starken lichtoptischen Kontraste zwischen Fluorinit und Vitrinit (Fig. 1a, b) sind im Probenstrombild (Fig. 1c) und Rückstreu-Elektronenbild (Fig. 1d) kaum erkennbar, da der Materialkontrast offensichtlich zu gering ist. Im übrigen weist schon das Probenstrombild darauf hin, daß der Fluorinit keine anorganische Substanz enthält und seine mittlere Ordnungszahl etwas kleiner ist als die des Vitrinits. Die Impulsraten für die Kohlenstoff-Ka-Strahlung bei Punkt-Messungen waren im Fluorinit kleiner als im Vitrinit. Bei wiederholter Messung an den gleichen Stellen stieg die Impulsrate der Kohlenstoff-Ka-Strahlung (über die normale Kontaminationsrate) an und war größer als im Vitrinit. Daraus ist wohl zu entnehmen, daß der Fluorinit unter dem Elektronen-Beschuß Flüchtige Bestandteile abgibt. Die Verteilungsbilder für die Elemente Aluminium (Fig. 1e) und Silizium (Fig. 1f) lassen erkennen, daß der Fluorinit keine Tonminerale enthält. Auch die Elemente Eisen, Schwefel, Calcium, Phosphor und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden. Die Beobachtungen beweisen, daß der Fluorinit rein organischer Natur ist und damit zu den Maceralen der Kohlen gehört.

Vorkommen: Fluorinit tritt sowohl in karbonischen als auch in tertiären Glanzbraunkohlen, Flamm- und Gasflammkohlen auf. Er kommt vorwiegend in Clariten vor. Seine Häufigkeit entspricht etwa derjenigen des Cutinits, mit dem er — wie gesagt — relativ oft vergesellschaftet ist. Sein Anteil an der Gesamtkohle beträgt meist nur 1—3 Volumen-0/0.

Genese: Man muß versuchen, die Herkunft des Fluorinits aus seinen Eigenschaften und seinem Vorkommen abzuleiten. Form und Größe der einzelnen Linsen deuten auf Zellfüllungen. Die starke Fluoreszenz spricht für einen kohlenwasserstoffreichen Bestandteil. Die Assoziation mit Cutinit weist darauf hin, daß Blattsubstanzen beteiligt sind. Da die optischen Eigenschaften des Fluorinits stark abweichen von denen der aus Harzen und Wachsen hervorgegangenen Resinite (Reflexion, Fluoreszenz, Härte, Verhalten bei der Inkohlung) wird vermutet, daß der Fluorinit aus pflanzlichen Fetten hervorgegangen ist.

Fette und fette Ole werden bekanntlich als Reservestoffe vor allem im Plasma von Samenzellen gespeichert. Aber auch in Blattgeweben und Fruchtschalen kommen Ole vor, so z. B. die ätherischen Ole der Coniferen-Nadeln einerseits und der Citrus-Früchte andererseits. In Torfen von Südflorida findet man große, mit Ol gefüllte Zellen in Blattresten von Myrica und Persea (mündliche Mitteilung von Prof. SPACKMAN, Pennsylvania State University).

Diagenese: Über das Verhalten des Fluorinits bei stärkerer Inkohlung liegen bislang nur wenige Beobachtungen vor. Wie bei allen Liptiniten verlagert sich die Fluoreszenz-Farbe mit zunehmender Inkohlung allmählich in den längerwelligen Bereich. Nach Tab. 1 wandert  $\lambda$  max von 510 nm in Glanzbraunkohlen bis auf 570 nm in Gasflammkohlen, der Rot/Grün-Quotient nimmt von 0,5 auf 0,9 zu. Diese Werte sind immer noch sehr niedrig im Vergleich zu denen der altbekannten Liptinit-Macerale. Damit in Einklang steht die hellgelbe Fluoreszenzfarbe des Fluorinits auch noch im Stadium gering inkohlter Steinkohlen. Hierin unterscheidet er sich deutlich von den Resiniten, Sporiniten und Cutiniten. Im Gasflammkohlenstadium gibt der Fluorinit offenbar Exsudate ab (vgl. Taf. 7, Fig. 3 des Beitrages von M. TEICHMÜLLER 1974) und trägt somit zur Entstehung des Macerals Exsudatinit (s. S. 51 ff.) bei.

46

# Tabelle 2

# Ubersicht über die Eigenschaften der neuen Liptinit-Macerale (Glanzbraunkohlen- bis Flammkohlen-Stadium)

Maceral	Morphographie	Reflexionsvermögen	Fluor	eszenz – Verh	Association mit anderen	Diagenese		
	Inter		Intensität	Farbe	Alteration (nach 30 min)	Maceralen		
Fluorinit	Linsen von ca. 5–15µm Länge, meist dicht ge- packt in 10–50µm breiten, 0,3-1mm langen Lagen, seltener isoliert	Nicht vorhanden, daher im Auflicht (öl) schwarze Farbe und/oder mit bunten Innenreflexen	Extrem groß	Leuchtend gelb, selten orange λ max: ca. 515 nm Q: ca. 0,5	Intensität: sehr schwach positiv (A <sub>I</sub> -ca. +10 %) Spektrum: sehr schwach negativ (A <sub>S</sub> -ca6 nm)	Vitrinit Cutinit	Noch wenig bekannt. Abgabe von Exsuda- tinit im Gasflamm- kohlen - Stadium	
Bituminit	Ohne bestimmte Form ("amorph"). Oft schichtpa- rallel langge- streckte Schlie- ren und "Fäden". Nicht selten als Grundmasse für andere Macerale. Oft mit feinkör- niger Struktur	Etwas stärker als Sporinit, deutlich schwächer als Vitrinit	Schwach, zwischen der des Sporinits und Vitrinits	Dunkelorange bis rotbraun λ max: ca. 635 nm Q: ca. 2,6	Intensität: sehr stark positiv (A <sub>I</sub> -ca. + 140 %) Spektrum: schwach negativ (A <sub>S</sub> -ca30 nm)	Micrinit Vitrinit	Umwandlung in Micri- nit im Flamm- bis Gasflammkohlen- Stadium	
Exsudatinit	Form wird vom Hohlraum bestimmt, in die der Exsuda- tinit eingedrungen ist. Meist Keil- risse, Klüfte, Spalten, große Po- ren. Auch Zwickel- füllungen und Um- randung von Corpo- colliniten	Verschieden, schwach, meist nicht vorhanden und daher im Auflicht (ÖI) schwarze Farbe	Verschieden, meist schwächer als asso- ziierte Liptinit- Macerale, stark bei Corpocollinit- Vor- kommen	Stark wechselnd, meist orange bis rotbraun, auch gelb λ max: ca. 635 nm und 580 nm Ω: ca. 2,2	Intensität: schwach positiv (A <sub>I</sub> -ca. +25%) Spektrum: sehr schwach positiv (A <sub>S</sub> -ca. +5 nm)	Vitrinit (Corpocollinit) Pyrit Resinit Cutinit, Fluorinit	Umwandlung in stark reflektierenden "Meta - Exsudatinit" (Inertinit ) im Kokskohlen - Stadium	

Uber neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit

#### 3.2. Der Bituminit

Beschreibung: Häufiger als der Fluorinit ist ein Liptinit-Maceral, das bislang noch wenig Beachtung gefunden hat, obgleich es mitunter einen beträchtlichen Teil des Liptinit-Gehaltes von Clariten, Trimaceriten und Duriten ausmacht. Es wird von den meisten Kohlenpetrologen als "Sporenfetzen" angesehen und daher seit Einführung des Begriffes "Liptodetrinit" (Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie, Ausgabe 1971) zum Liptodetrinit gezählt. Früher galt es als "Sporinit". Ich selbst habe es früher als "unfiguriertes Bitumen" bezeichnet (M. TEICHMÜLLER 1950) und nenne es nun "Bituminit".

Nach seinen optischen Eigenschaften steht der Bituminit gewisserweise zwischen dem Sporinit und dem Vitrinit. Unter Normallicht, Olimmersion hat er in gering inkohlten Steinkohlen eine etwas stärkere Reflexion als der zugehörige Sporinit und Cutinit, sein Reflexionsvermögen ist aber deutlich geringer als das des Vitrinits (vgl. Taf. 3, Fig. 3; Taf. 4, Fig. 1b und 2b), — darunter auch das des relativ schwach reflektierenden Maceraltyps Desmocollinit.

Besonders charakteristisch ist das Fluoreszenz-Verhalten des Bituminits. Es unterscheidet sich sehr deutlich von dem des Sporinits und Cutinits: In Steinkohlen ist die Fluoreszenz des Bituminits bei Bestrahlungsbeginn wesentlich schwächer und zeigt dunkel-orange bis braune Farbtöne (Taf. 4, Fig. 1a und 2a; Taf. 5, Fig. 1a). Die Alteration der Intensität ist beim Bituminit besonders stark. In Taf. 4, Fig. 2a ist das rechte Feld des Bildes 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden bestrahlt worden; während die Fluoreszenz-Intensität der Sporinite und Cutinite relativ wenig zugenommen hat, ist der Bituminit sehr viel heller geworden. Seine ursprünglich dunkle, orange-braune Fluoreszenzfarbe hat sich durch die Bestrahlung in ein helles Orange umgewandelt. Bemerkenswerterweise zeigen Alphaltite ein ähnliches Fluoreszenzverhalten (vgl. Taf. 12, Fig. 2 der Arbeit M. TEICHMÜLLER 1974).

Spektrale Messungen der Fluoreszenz von Bituminit aus karbonischen Flammkohlen ergaben die auf Tab. 1 zusammengestellten Werte. Abb. 1 zeigt ein typisches Fluoreszenz-Spektrum von Bituminit. Abb. 2 veranschaulicht die besonders starke Zunahme der Fluoreszenz-Intensität während der Bestrahlung. Auch diese quantitativen Ergebnisse beweisen, daß der Bituminit ein langwelligeres Licht fluoresziert und daß er eine wesentlich stärkere Alterationsintensität aufweist als der Sporinit der gleichen Kohle. Während im Flammkohlen-Stadium  $\lambda$  max des Bituminits bei 635 nm liegt und der Rot/Grün-Quotient 2,6 beträgt, liegen die entsprechenden Werte für Sporinit bei 590 nm bzw. 1,8. Die Intensitätszunahme der Alteration bei 30 Minuten Bestrahlung beträgt mehr als 100 % der Ausgangsintensität, in einigen Fällen sogar mehr als 200 % (vgl. Abb. 2). Sie ist besonders stark zu Beginn der Bestrahlung. Das spektrale Maximum verschiebt sich durch die Alteration in den kürzerwelligen (Gelb-)Bereich (Abb. 1, punktierte Kurve).

Bei 10 Minuten Blaulicht-Bestrahlung einer karbonischen Flammkohle von Illinois (Herrin N° 6 Seam, Old Ben 24 Mine) wurden Austritte einer im Auflicht bräunlich gefärbten Substanz aus dem Bituminit beobachtet (vgl. Taf. 13, Fig. 4 der Arbeit M. TEICHMÜLLER 1974).

Das typischste Merkmal des Bituminits ist seine unfigurierte, "amorphe" Form. In karbonischen Steinkohlen tritt der Bituminit meist in Gestalt von unregelmäßig begrenzten, verschieden großen Schlieren auf, die in Vertikal-Schliffen schichtparallel-langgezogen, z. T. auch fadenförmig erscheinen (Taf. 4, Fig. 1 und 2). Stellenweise, insbesondere in Duriten, vereinigen sich diese Schlieren zu einer

Art Grundmasse für die übrigen Macerale (Taf. 3, Fig. 3). Der Grundmasse-Charakter kommt in Horizontal-Schliffen besser zum Ausdruck (vgl. Taf. 3, Fig. 4 und Taf. 5, Fig. 1) und ist besonders typisch für Bogheadkohlen und Sapropelite (Taf. 5, Fig. 1 und 3). Oft hat diese Grundmasse eine verschwommen körnige Struktur (Taf. 3, Fig. 3; Taf. 5, Fig 1b und 3b). In vielen Flamm- und Gasflammkohlen beobachtet man einen Übergang von Bituminit in feinkörnigen Micrinit (Taf. 4, Fig. 1b, Taf. 9, Fig. 1, 2, 3, 5).

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die wichtigsten mikroskopischen Eigenschaften des Bituminits.

Taf. 11, Fig. 2, zeigt Mikrosonde-Aufnahmen von Bituminit. Sie beweisen, daß der Bituminit kein Aluminium und kein Silizium enthält. Auch die Elemente Eisen, Schwefel, Calcium, Phosphor und Chlor konnten nicht nachgewiesen werden. Die Mikrosonde-Untersuchungen bestätigen, daß der Bituminit ein rein organischer Bestandteil ist. Auf den elektronenoptischen Bildern (ae<sup>+</sup>, se<sup>+</sup>) ist zu erkennen, daß aus dem Riß, der das Bild von oben nach unten durchquert, eine Substanz ausgetreten ist (weiße Stellen in Fig. 2c infolge starker Elektronen-Absorption, dunkelgraue Stellen in Fig. 2d durch entsprechend relativ geringe Rückstreuung).

In den hellen "Schwelkohlen"-Lagen tertiärer Weichbraunkohlen tritt Bituminit grundmassebildend auf. Er umschließt hier, wie ein Zement, andere Liptinit-Macerale, vor allem Liptodetrinit (Taf. 5, Fig. 2). In Weichbraunkohlen ist der Bituminit besonders stark lichtdurchlässig und daher im Auflicht extrem dunkel oder durch Innenreflexe rotbraun bis rot gefärbt. Taf. 5, Fig. 2, zeigt Bituminit aus einer Schwelkohle von Oberröblingen. Unter Normallicht (Fig. 2b) reflektiert nur die Huminit-Einlagerung in der rechten unteren Ecke des Bildes das Licht. Wie beim Steinkohlen-Bituminit ist die Fluoreszenz — gegenüber den Sporiniten — relativ schwach. Fluoreszenzfarben im Weichbraunkohlen-Stadium sind ein fahles Braun bis Braungrün. Die Alteration dagegen ist, ähnlich wie bei den Steinkohlen-Bituminiten, sehr stark. Dabei nimmt die Fluoreszenz-Intensität in kurzer Zeit sehr stark zu und verschieben sich die Farben in den Gelb-Bereich. Bei Fluoreszenz-Beleuchtung erkennt man eine feinkörnige Struktur, wobei die einzelnen Körnchen 2 bis 4 Mikron groß sind und verschwommene Umrisse haben. Die Polierhärte solcher Bituminit-Anreicherungen ist sehr gering. Bituminitreiche Weichbraunkohlen lassen sich daher kaum polieren, sie schmieren.

Unklar ist noch, ob der Bituminit der Weichbraunkohlen ein Vorläufer des Bituminits der Steinkohlen ist. Seine mikroskopischen Eigenschaften sind jedenfalls auffallend ähnlich denen des höher inkohlten Bituminits.

Im Hartbraunkohlen stadium ist Bituminit im Auflicht, Hellfeld, Olimmersion, sehr dunkel, fast schwarz und fluoresziert mit braunen Farbtönen. Eine feinkörnige Struktur ist häufig. Taf. 10, Fig. 1, zeigt die sehr dunkle, bituminitische Grundmasse in einer Bogheadcännel-Kohlenlage aus der unterkarbonischen Moskauer Mattbraunkohle. Man erkennt auf diesem Bild gut die in Bituminit eingebetteten figurierten Liptinit-Macerale: Sporinit, Cutinit und Alginit. Der Bituminit zeichnet sich durch eine feinkörnige Struktur aus, die durch Innenreflexe noch deutlicher wird. Auf Taf. 3, Fig. 4, bildet Bituminit die Grundmasse in einem Durit der miozänen Glanzbraunkohle von Handlova, Slowakei. Taf. 9, Fig. 2, zeigt eine Cännelkohlen-Lage aus einer tertiären japanischen Flammkohle. Die im Normallicht sehr dunkle Grundmasse besteht im wesentlichen aus Bituminit. Dieser hat eine braune Fluoreszenzfarbe, während die im Normallicht schwarzen Sporinite unter Blaulicht gelb oder orange fluoreszieren. Bituminit tritt außer in Kohlen in den bituminösen Gesteinen auf. Im Posidonienschiefer des Lias epsilon z. B. ist eine unfigurierte, schwach reflektierende und mäßig fluoreszierende Substanz häufig, die feine Schlieren in der tonig-kalkigen Grundmasse bildet und Zwickel zwischen Karbonat-Kristallen ausfüllt. Diesen Bestandteil, der dem fein verteilten, asphaltischen Kerogen der Erdölmuttergesteine entspricht, habe ich schon früher "Bituminit" genannt (M: TEICHMÜLLER 1971). Er ist bei geringer Inkohlung (Braunkohle bis Gasflammkohle) im Auflicht, Olimmersion schwer von der ebenfalls dunklen, tonigen Grundmasse der Olschiefer zu unterscheiden. Erst bei stärkerer Inkohlung hebt er sich infolge eines stärkeren Reflexionsvermögens deutlich ab von seiner mineralischen Umgebung. Der Grund dafür ist, daß er mit zunehmender Inkohlung ein stärkeres Reflexionsvermögen annimmt, während die Minerale unverändert bleiben. Darum ist selbst der fein verteilte Bituminit der Olschiefer und sonstigen Kerogen-Gesteine bei hohen Inkohlungsgraden gut zu erkennen. Er ist in diesen Fällen bereits in Meta-Bituminit umgewandelt.

Vorkommen: Bituminit kommt in karbonischen Steinkohlen relativ häufig vor. Er tritt in Clariten, Trimaceriten und Duriten auf. In einigen Duriten ist er das bei weitem vorherrschende Liptinit-Maceral. Stark angereichert findet man ihn auch in Sapropelkohlen (Cannels, Bogheads) und in Sapropeliten (vgl. Taf. 5, Fig. 2, 3). Außerdem ist er ein typisches Maceral der Erdöl-Muttergesteine. In Tertiärkohlen scheint der Bituminit seltener zu sein. In Weichbraunkohlen findet er sich allerdings stark angereichert in den sehr hellen, z. T. gelb gefärbten "Bändern" der eozänen Braunkohlen Deutschlands. Auch die hellbraunen Schwelkohlen-Lagen dieser Weichbraunkohlen enthalten viel Bituminit.

Genese: Im Gegensatz zu den anderen Liptinit-Maceralen geben Form und Struktur des Bituminits keine Hinweise auf seine Ausgangs-Substanzen. Seine optischen und — allerdings noch wenig untersuchten — chemischen Eigenschaften sowie sein häufiges Vorkommen in Sapropelkohlen, Sapropeliten und bituminösen Schiefern sprechen dafür, daß Lipoide (fettartige Substanzen), an seiner Bildung beteiligt sind.

Vom Weichbraunkohlen-Bituminit weiß man, daß er bei der Verschwelung (Tieftemperatur-Verkokung bei 500° C) viel Teer und bei der Extraktion hohe Bitumen-Ausbeuten ("Montanwachs") liefert. Sehr wahrscheinlich trifft das auch für die Bituminite der höher inkohlten Kohlen zu. Darauf weisen die Eigenschaften der (besonders bituminitreichen) Sapropelkohlen und Sapropelite und der bituminitführenden Olschiefer.

In den sehr hellen Lagen der Weichbraunkohlen, die überwiegend aus Bituminit bestehen, hat man außer der hohen Extrakt-Ausbeute von Wachsen und Harzen relativ hohe Gehalte an Huminsäuren festgestellt (Süss 1957). Dies weist auf Komplexverbindungen humoser Substanzen mit bituminösen Substanzen. Darauf hat auch JACOB (1960) hingewiesen. Der bituminöse, relativ aliphaten- und wasserstoffreiche Teil dieser Verbindungen könnte aus der anaeroben Zersetzung von Algen aller Art (nicht nur den alginitbildenden Algen vom *Botryococcus*-Typ) hervorgegangen sein, daneben aus tierischem Plankton und anaeroben Zersetzungsprodukten höherer Pflanzen, wie Fettsäuren, Bakterien-Lipoiden, etc. Man darf nicht vergessen, daß außer in Moorseen (Cannel, Bogheads) auch in flachen Tümpeln, Schlenken und überall dort, wo das Wasser über der Torfoberfläche steht, pflanzliches und tierisches Plankton abgelagert wird und daß zahlreiche Bodentiere im Torf leben. Damit kommen eiweiß- und fettreiche Ausgangssubstanzen in den Torf, die zur Bituminit-Bildung beitragen können.

DIESSEL (1961) hat "unfiguriertes Bitumen" aus einer Sapropelkohlen-Lage des Flözes Katharina im Ruhrgebiet beschrieben, die marine Mikrofossilien führt. Dieser Bituminit tritt zusammen mit Phosphorit-Linsen auf. Ob das diffus verteilte Bitumen der jurassischen Sapropelkohlen von Sibirien, die als "bogheadartig" bezeichnet werden (BoDE 1932), jedoch keinen Alginit (d. h. zellige Algen-Aggregate) enthalten, aus Bituminit besteht, bleibt zu prüfen. Auch die Beziehungen zwischen dem "Sapromixtit" der russischen Kohlenpetrographen und dem Bituminit müssen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Insgesamt weiß man zweifellos noch wenig über die Entstehung des Bituminits der Kohlen. Seine optischen Eigenschaften deuten auf eine chemische Verwandtschaft mit dem fein verteilten, amorphen Kerogen bzw. den Asphaltiten der bituminösen Schiefer. Ungewiß bleibt auch, ob der Bituminit der Weichbraunkohlen mit dem Bituminit der Steinkohlen genetisch identisch ist. Hier müßten organisch geochemische Untersuchungen und Pyrolyse-Versuche an entsprechenden Kohlenproben und Olschiefern Klarheit schaffen.

Diagenese: Die Eigenschaften von Bituminiten aus Weich- und Mattbraunkohlen wurden schon oben beschrieben.

Ebenso wie die anderen Macerale der Liptinit-Gruppe verliert der Bituminit im Stadium der stark inkohlten Steinkohlen seine charakteristischen liptinitischen Eigenschaften (schwache Reflexion, Fluoreszenz). Sofern man den stark inkohlten Bituminit noch auf Grund seiner Form und seines Vorkommens als solchen erkennen kann, sollte er als "Meta-Bituminit" bezeichnet werden. Das trifft in erster Linie für das fein verteilte "tote" Kerogen der stark inkohlten bituminösen Schiefer zu. Taf. 15, Fig. 3, der Arbeit M. TEICHMÜLLER (1974) zeigt fein verteilten Meta-Bituminit zwischen Tonmineralen und Karbonat in anthrazitisiertem Kupferschiefer (oberes Perm) von Nordwestdeutschland. Man erkennt hier deutlich die feine Verteilung in der mineralischen Grundmasse. Meta-Bituminit hat manchmal eine feinkörnige Struktur, die an Micrinit-Körnchen erinnert. Nach den mikroskopischen Beobachtungen in Kohlen-Anschliffen (s. S. 48-50) scheint ein großer Teil des Kohlen-Bituminits im Flamm- und Gasflammkohlen-Stadium einen "Inkohlungsprung" durchzumachen, bei dem durch Disproportionierung einerseits erdölartige Produkte, andererseits Micrinit gebildet werden (s. S. 55 ff. und die Arbeit M. TEICHMÜLLER 1974). Danach ist der feinkörnige Micrinit, oder wenigstens ein Teil davon, ein Inkohlungsprodukt des Bituminits.

# 3.3. Exsudatinit

Beschreibung: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen von Kohlen, die sich im "kritischen" Inkohlungs-Stadium der Erdöl-Bildung befinden (s. M. TEICHMÜLLER 1974) haben zur Entdeckung eines weiteren neuen Liptinit-Macerals geführt. Dieses Maceral bildet sich erst während der Inkohlung. Es wird von anderen Maceralen ausgeschwitzt und füllt vorhandene Hohlräume in der Kohle aus. Aus diesem Grunde nenne ich es "Exsudatinit", wobei ich einem mündlichen Vorschlag von Herrn Dr. C. GUTJAHR folge (lat. exsudare = ausschwitzen).

Exsudatinit gehört zur Liptinit-Gruppe, weil er in gering inkohlten Steinkohlen liptinitisches Reflexionsvermögen und liptinitische Fluoreszenz aufweist. Dabei können Reflexion und Fluoreszenz recht verschieden sein, selbst in ein und demselben Exsudatinit-Vorkommen. Es gibt stark lichtdurchlässige Exsudatinite, die bei Normallicht im Anschliff (Olimmersion) schwarz aussehen und von leeren Klüften und Löchern in der Kohle nicht zu unterscheiden sind (Taf. 4, Fig. 1, Taf. 7, Fig. 1 u. 2, Taf. 8, Fig. 1 u. 2). Erst bei Betrachtung mit Trockenobjektiven heben sie sich von Leerstellen im Schliff durch ihre graue Farbe und ihr Relief ab: Taf. 7, Fig. 2c, zeigt dunkelgraue, keilförmige Exsudatinit-Füllungen, die von einer leeren Kluft (schwarz) in einem Glanzbraunkohlen-Clarit ausgehen. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Olimmersions-Bild (Taf. 7, Fig. 2 b) zeigt, daß der Exsudatinit unter Ol nicht sichtbar ist. Am besten erkennt man ihn bei Fluoreszenz-Beleuchtung: in Taf. 7, Fig. 2 a, hebt er sich deutlich durch seine gelbe bis orangefarbene Fluoreszenz von der dunklen Kluft ab. Typisch ist hier der Wechsel der Fluoreszenzfarben von dunkel- bis hellorange und gelb. Eine dünne Exsudatinit-Tapete an der Kluftwand fluoresziert teils gelb, teils braunrot, wobei die Helligkeitsunterschiede zum Teil auf die verschiedene Tiefe der fluoreszierenden Substanz zurückzuführen sind.

Nicht nur auf Klüften, sondern auch in anderen Hohlräumen tritt Exsudatinit auf. Sehr typisch sind Exsudatinit-Absätze in klaffenden, oft keilförmig zugespitzten Rissen von Vitritlagen, wie sie Taf. 7, Fig. 1 a und b, aus einer rumänischen Glanzbraunkohle zeigt. Hier fluoresziert der Exsudatinit leuchtend orange. Er füllt nicht nur Risse, sondern auch die Zell-Lumen eines Sklerotiums aus. In Taf. 8, Fig. 2, kommt ein orange bis rötlich fluoreszierender, auf dem Bild bei Normallicht schwarz erscheinender Exsudatinit in unregelmäßig geformten Spalten im Vitrit einer karbonischen Flammkohle vor. Auch diese Spalten sind großenteils keilförmig. Sie können sich erst nach der Vitritbildung, d. h. nicht früher als im Glanzbraunkohlen-Stadium gebildet haben. Manchmal hat man den Eindruck, daß der Vitrit durch einen starken Druck von innen "gesprengt" wurde, wobei Exsudat in flüssiger Form ausgetreten ist. Es ist möglich, daß dies erst nach der Druckentlastung der Kohle, vielleicht sogar erst nach ihrer Probennahme vonstatten ging. Darauf deuten Beobachtungen von Herrn Dr. SIPPEL, Dallas, (mündliche Mitteilung), der unter dem Stereo-Mikroskop Austritte von Bitumen aus gewissen Illinois-Kohlen feststellte. Eine Alterung von flüssigem Bitumen führt zur Polymerisierung und Verhärtung der Substanz. Typisch auf diesem Bild (Taf. 8, Fig. 2) sind ölartige Flecken auf der Anschliff-Oberfläche und ein weicher, von Schleifschrammen durchzogener Schmierfilm. Beides ist offenbar entstanden durch Austritt von mehr oder weniger flüssigem Bitumen aus den Feinstsporen des Vitrits (vgl. M. TEICHMÜLLER 1974).

Taf. 8, Fig. 1, zeigt im Normallicht schwarzen (bei Blaulicht-Bestrahlung hellgelb bis orange fluoreszierenden) Exsudatinit als Kittmittel zwischen mylonitisierten Vitrit-Teilchen in der oligozänen Pechkohle von Hausham (Oberbayern). Während der Bestrahlung trat eine fluoreszierende Flüssigkeit aus.

In der Mikrosonde wurde festgestellt, daß die fluoreszierenden Füllungen der oben beschriebenen Keilrisse tatsächlich organischer Natur sind. Taf. 11, Fig. 3, zeigt das Probenstrombild, das Sekundär-Elektronenbild und das Verteilungsbild für Schwefel von derartigem Exsudatinit in oberbayerischer Glanzbraunkohle. Der Nachweis für die Elemente Al, Si und Ca war negativ. Das Schwefelbild beweist, daß dieser Exsudatinit — im Gegensatz zum Vitrinit — keinen organischen Schwefel enthält.

Auch die in Taf. 8, Fig. 4, gezeigten, in Tertiär- und Karbonkohlen sehr häufigen schwarzen Umrandungen der Corpocollinite innerhalb von Corpocollinit-Anhäufungen scheinen Exsudate darzustellen. Diese Substanz füllt auch Zwickel zwischen den einzelnen Corpocolliniten aus. Die Fluoreszenzfarbe ist meist leuchtend hellgelb, seltener grüngelb oder orange (vgl. Taf. 10, Fig. 2 der Arbeit von M. TEICHMÜLLER 1974). Einzeln vorkommende Corpocollinite in intakten Geweben sind ebenfalls oft von diesen stark fluoreszierenden dünnen Häuten

umgeben. Viele solcher Exsudatinit-Umrandungen von Corpocolliniten geben bei Blaulicht-Bestrahlung eine fluoreszierende Flüssigkeit ab. Durch Mikrosonde-Untersuchungen wurde festgestellt, daß die mit Corpocolliniten vergesellschafteten Exsudatinite sich in den Verteilungsbildern der Elemente Aluminium, Silizium, Eisen, Calcium, Kalium und Schwefel nicht hervorheben. Damit ist auch ihre organische Natur bewiesen.

Uberraschend ist, daß die Zell-Lumen von Sklerotien tertiärer Glanzbraunkohlen und Steinkohlen und von Fusiniten gewöhnlich mit einer fluoreszierenden Substanz gefüllt sind (Taf. 7, Fig. 1). Ihre Fluoreszenz-Farben sind verschieden, sie schwanken von gelb über orange bis dunkelrot. Durch Untersuchungen in der Mikrosonde wurde festgestellt, daß ein Teil dieser Zellfüllungen aus Calciumphosphat besteht. Außerdem wurde Chlor in den Zellen gefunden, während Aluminium, Silizium, Schwefel und Eisen fehlen. Die Untersuchungen über die Rolle des Exsudatinits in Zell-Lumen von Sklerotinit und Fusinit sind noch im Gange.

Bemerkenswert sind ferner mehr oder weniger stark, gelb bis rotbraun fluoreszierende Exsudatinite, die innerhalb und am Rande von Pyrit-Konkretionen beobachtet wurden. Sie sind häufig in der oligozänen Glanzbraunkohle von Oberbayern (Taf. 10, Fig. 1 der Arbeit M. TEICHMÜLLER 1974). Auch von ihnen ausgehend wurden stark fluoreszierende Flüssigkeits-Austritte beobachtet. Eine Mikrosonde-Untersuchung ergab, daß der Kern eines solchen Pyritglobuliten eine silikatische Substanz enthielt.

Von besonderem Interesse sind Fluoreszenzbilder, die beweisen, daß Exsudatinit von anderen Liptinit-Maceralen ausgeschwitzt wird. Taf. 6, Fig. 1 a und b, zeigt eine keilförmige, mit Exsudatinit gefüllte Kluft, die von einem in tertiären Kohlen häufig auftretenden, gelb fluoreszierenden Liptinit-Band (Cutinit?) ausgeht. Typisch ist, daß das Exsudat eine dunklere, rötlichere Fluoreszenz als die Muttersubstanz hat. Bei normaler Beleuchtung unterscheidet es sich in Farbe und Reflexion nicht von dem Liptinit-Band und von der links im Bild liegenden offenen Kluft (Fig. 1 b). Dieses Exsudatinit-Vorkommen wurde mehrfach beobachtet. — In Taf. 6, Fig. 2 a und b, gehen orange bis rötlich fluoreszierende Exsudatinit-Apophysen von einer großen, hellorange fluoreszierenden Harzlinse in einem karbonischen Brandschiefer aus. Die Alteration der Intensität bei der Bestrahlung ist negativ. Beim Vergleich der beiden Bilder (Taf. 6, Fig. 2 a und b) kann man in diesem Falle den Exsudatinit von der offenen Kluft links im Bild auch bei Normallicht unterscheiden. Er ist eine Spur heller als die leere Kluft.

Weitere Beispiele von Exsudatinit werden im Beitrag von M. TEICHMÜLLER (1974) beschrieben und abgebildet, darunter Exsudate, die von Cutinit ausgeschwitzt wurden und solche, die in harzführenden Vitriten vorkommen und dort breite Spalten und Schichtfugen füllen. Während die von primären Liptinit-Maceralen ausgehenden Exsudatinite meist etwas stärker reflektieren und schwächer fluoreszieren als die Ausgangs-Liptinite, haben größere Spaltenfüllungen in Vitriten und Clariten unter Olimmersion meist keine meßbare Reflexion und fluoreszieren relativ stark gelb bis orange.

Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Exsudatiniten aus zwei tertiären Glanzbraunkohlen und einer karbonischen Gasflammkohle ergaben die auf Tab. 1 zusammengestellten Werte. Abb. 1 zeigt ein mittleres Fluoreszenz-Spektrum von Exsudatiniten aus Glanzbraunkohlen vor und nach der Alteration. Abb. 2 veranschaulicht die Alteration der Fluoreszenz-Intensität. Nach den Daten der Tab. 1 zeichnen sich die Exsudatinite trotz ihrer verschiedenen Vorkommen sowie ihrer verschiedenen subjektiv beobachteten Fluoreszenz-Farben und -Intensitäten im wesentlichen durch zwei Maxima-Bereiche aus: 630—640 nm und 580—590 nm.

Bemerkenswerterweise wurden in den Glanzbraunkohlen vorwiegend rötliche Exsudatinite (630-650 nm) gemessen, während in der Gasflammkohle vorwiegend gelbliche Exsudate (580-590 nm) festgestellt wurden. Die Exsudatinite scheinen sich also umgekehrt zu verhalten wie die Sporinite. Eine weitere Eigenart der Exsudatinite sind die sehr breiten Fluoreszenz-Maxima (Maximum = 98 % relative Intensität und mehr). Sie umfassen hier gelegentlich 40 nm (z. B. den gesamten Bereich von 590—630 nm). Solche breiten Maxima finden sich bei anderen Liptinit-Maceralen gewöhnlich nur nach der Alteration. Wahrscheinlich sind sie durch die Mischung zweier oder mehrerer fluoreszierender Substanzen bedingt. Die Rot/Grün-Quotienten der verschiedenen Glanzbraunkohlen-Exsudatinite schwanken nach Tab. 1 zwischen 1,5 und 2,4 und betragen im Mittel 2,2, während sie bei den assoziierten Sporiniten nur Werte von 1,2-1,4 erreichen. Das heißt, die Exsudatinite fluoreszieren mehr langwelliges Licht als die Sporinite. Genau umgekehrt ist es im Gasflammkohlen-Stadium: hier beträgt der Rot/Grün-Quotient des Exsudatinits im Mittel 1,7, während der des Sporinits den Wert von 2,7 erreicht. Bei der Alteration tritt in vielen Fällen zunächst eine relativ geringe Intensitätszunahme der Fluoreszenz ein und danach eine Abnahme (vgl. Abb. 2). Nach Tab. 1 resultiert in Glanzbraunkohlen nach 30 Minuten Bestrahlung eine mittlere Zunahme von +25% der Ausgangs-Intensität im Maximum-Bereich. Die Verschiebung des Maximums durch die Alteration ist gering: + 5 nm. In der Gasflammkohle von Illinois wurde nach Tab. 1 eine negative Alteration der Intensität (- 20%) und der Wellenlänge des Maximums (- 15 nm) nach einer Stunde Bestrahlungszeit festgestellt. Dieses Meßergebnis deckt sich mit subjektiven Beobachtungen an Exsudatiniten aus hochflüchtigen Steinkohlen.

Tab. 2 gibt einen Überblick über die mikroskopischen Eigenschaften der Exsudatinite.

Eine besondere Rolle spielt eine dem Exsudatinit im Vorkommen sehr ähnliche, hohlraumfüllende Substanz in der alttertiären Kohle von Raša (Istrien). Diese Kohle ist wegen ihrer ungewöhnlichen chemischen und technologischen Eigenschaften vielfach untersucht worden und gut bekannt. KREULEN (1952) beschreibt ihren hohen Schwefelgehalt (> 10%) und das ungewöhnliche Kokungsvermögen. In dieser Kohle hat schon HAMRLA (1956) eine spaltenfüllende Substanz beobachtet, die er damals "Bituminit" nannte. In einer Probe aus dem Kosina-Schacht, die zur Verfügung stand, besteht diese Kohle aus einem Brikett von mylonitisierten, vorwiegend vitrinitischen Teilchen, die durch eine relativ stark reflektierende und nur schwach fluoreszierende Substanz verkittet werden (Taf. 8, Fig. 3). Das Reflexionsvermögen beträgt 0,97% RmOel, während für den Vitrinit nur 0,69% Rm<sub>Oel</sub> gemessen wurden. Bei der Bestrahlung nimmt die an sich schon schwache Fluoreszenz-Intensität noch mehr ab. Wegen der starken Reflexion und sehr schwachen Fluoreszenz, die die entsprechenden Eigenschaften des begleitenden Vitrinits sogar übertreffen, kann man hier nicht mehr von Exsudatinit sprechen. Es fehlen die liptinitischen Eigenschaften. Man sollte diese Substanz besser als Semi-"Meta-Exsudatinit" bezeichnen.

Stark reflektierende Meta-Exsudatinit-Gänge wurden in Kohlen beobachtet, die das Gaskohlen-Stadium bereits durchlaufen haben, z. B. in der japanischen Kokskohle von Miike. Diese stark reflektierenden Exsudat-Gänge beweisen, daß der Exsudatinit einen Inkohlungssprung durchmacht, wobei seine ursprüngliche schwache Reflexion in eine starke Reflexion (die stärker ist als die des Vitrinits) umschlägt.

Eine solche "Inversion" der Reflexion wurde auch bei anderen Liptinit-Maceralen beobachtet: stärker als Vitrinit reflektierende Cutinite und Resinite kommen z. B. in

Anthraziten vor. Insbesondere die maximale Reflexion der Liptinite und ihre Anisotropie überflügelt die der Vitrinite in stark inkohlten Kohlen. Der Grund dafür dürfte die leichtere Verformbarkeit und damit bessere graphitoide Einregelung der stärker aliphatischen, liptinitischen Molekül-Komplexe — im Vergleich zu den starreren Ringsystemen der Vitrinite — sein.

V or k om m en : Exsudatinit tritt vor allem auf in Glanzbraunkohlen, Flammkohlen und Gasflammkohlen, die sich durch Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit ("Ol") bei Blaulicht-Bestrahlung auszeichnen (vgl. M. TEICHMÜLLER 1974). Gewöhnlich kommt er dort in Vitriten und Clariten in geringen Mengen (1—3 Vol.- $^{0}/_{0}$ ) vor. Exsudatinit-führende Kohlen zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Liptinit-Gehalte und fluoreszierende (wahrscheinlich lipidhaltige) Vitrite, oft auch durch Schwefel- und Kalk-Reichtum aus (vgl. M. TEICHMÜLLER 1974). Auch der Duxit der nordböhmischen Tertiärkohlen, der m. E. ein telemagmatisch ausgetriebener Exsudatinit ist, kommt nach JURASKY (1940 a) nur in den G l a n z braunkohlen von Nordböhmen (Typ M 1 von JURASKY, mit ca. 74  $^{0}/_{0}$  C, 24  $^{0}/_{0}$  H<sub>2</sub>O) vor. In Weichbraunkohlen und Mattbraunkohlen wurde Exsudatinit bislang äußerst selten beobachtet. Bereits in Fettkohlen tritt stark reflektierender Meta-Exsudatinit auf.

Genese: Die Genese des Exsudatinits ergibt sich aus seinem Vorkommen und seinen optischen Eigenschaften. Da er in Hohlräume schon fertig inkohlter Glanzbraunkohlen und Steinkohlen eingedrungen ist, muß er später entstanden und ursprünglich flüssig, oder wenigstens so weich gewesen sein, daß er migrieren konnte. Die Art seines Auftretens, sein schwaches Reflexionsvermögen, sein Fluoreszenzverhalten und die oft beobachteten Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit bei Blaulicht-Bestrahlung deuten auf eine bituminöse Substanz. Sie wird offenbar aus bestimmten Liptinit-Maceralen (Cutinit, gewisse Resinite) und aus den lipiden (aliphatischen) Molekül-Gruppen der Vitrinite im Stadium von Glanzbraunkohlen und Flamm- bis Gasflammkohlen ausgeschwitzt. Es sind die gleichen Inkohlungsstadien, in denen Erdöl aus dem Kerogen der Muttergesteine austritt. Die Vermutung, daß der Exsudatinit mit dem Rohöl verwandt ist, muß durch mikrochemische Untersuchungen noch nachgeprüft werden.

D i a g e n e s e : Der Exsudatinit ist ein Maceral, das sich erst bei der Diagenese bildet. Man kann ihn als ein "Sekundär-Maceral" bezeichnen. Über seine Entstehung im Stadium von Glanzbraunkohlen und gering inkohlten Steinkohlen wurde schon berichtet, desgleichen über die Inversion seiner optischen Eigenschaften in stärker inkohlten Kohlen. Schon in Kokskohlen hat er ein höheres Reflexionsvermögen als der Vitrinit. Nach den Definitionen des Internationalen Lexikons für Kohlenpetrologie würde dieser stark reflektierende "Meta-Exsudatinit" bereits zu den Inertiniten gehören. Es liegt hier also eine relativ plötzliche Umwandlung eines Macerals der Liptinit-Gruppe in ein Maceral der Inertinit-Gruppe vor.

# 4. Beobachtungen und Gedanken zur Entstehung des Micrinits

Seit 1963 (Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie) wird der Ausdruck Micrinit beschränkt auf den feinkörnigen Micrinit ("granular opaque matter" von THIESSEN & SPRUNK 1936). Dieses Maceral besteht aus feinsten Körnchen von 0,5 bis 1 Mikron Durchmesser und weniger. Der Micrinit hat ein deutlich höheres Reflexionsvermögen als der Vitrinit. Deshalb wird er zur Maceralgruppe der Inertinite gestellt. Durch elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ALPERN & PRÉGERMAIN (1965) und TAYLOR (1966) gezeigt, daß das einzelne Micrinit-Körnchen mehr oder weniger kugelig ist, einen Durchmesser von meist 0,05 Mikron (mit Schwankungen zwischen 100 und 1000 Å) hat und in Aggregaten auftritt, die mehr oder weniger dicht gepackt sind.

Uber das chemische Verhalten des Micrinits ist bekannt, daß er beim Ätzen von Anschliffen mit Oxydationsmitteln (Chromschwefelsäure) leichter angegriffen wird als jedes andere Maceral (STACH 1936). NANDI & MONTGOMERY (1967) haben gezeigt, daß bei Erhitzung eines Anschliffes mit einer Infrarot-Lampe der Micrinit als erstes Maceral "verschwindet". Demnach ist Micrinit — obgleich er in die Inertinit-Gruppe eingestuft wurde — nicht inert im Sinne eines passiven Verhaltens beim Erhitzen. Ostoberschlesische Vitrains, die besonders viel Micrinit führen, ergaben nach eigenen Untersuchungen einen — im Vergleich zu reinen Vitriniten — ungewöhnlich hohen Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen. Auch diese Feststellung paßt nicht zu den Inertiniten, die sich ja doch — gerade umgekehrt — durch wenig Flüchtige Bestandteile und viel gebundenen Kohlenstoff auszeichnen.

Über die Entstehung des Micrinits sind zahlreiche Vermutungen geäußert worden. THIESSEN & SPRUNK (1936) schlossen aus der mikroskopischen Untersuchung von Coniferenhölzern aus Torf und Weichbraunkohle: ...it appears that the granular opaque matter is formed from the remains of the secondary walls of the tracheids". Dieser Schlußfolgerung liegt allerdings nur die Beobachtung zu Grunde, daß "the secondary or inner zones have turned dark brown, while the primary walls have retained more of the original colour". Eine feinkörnige Beschaffenheit der dunkelbraun gefärbten Sekundär-Zellwände wurde nicht beobachtet. Trotzdem wird die Arbeit von THIESSEN & SPRUNK immer wieder als Beweis dafür angeführt, daß sich Micrinit aus Zellwänden höherer Pflanzen bildet. JURASKY (1940 b) vermutete in der "Opaksubstanz" feine Chitinhäute von Bakterien, wobei er freilich — mit Hinweis auf die "kohlig erhaltenen Pilzreste" — fälschlich voraussetzte, daß Chitin opake Inkohlungsprodukte liefert. STACH & ALPERN (1966) nehmen an, daß der Micrinit aus Protoplasmaresten, speziell aus Eiweiß entsteht. R. PONTONIÉ (1950) deutet den Micrinit als fein verteiltes Polymerbitumen (Stabilmetabitumen). Wir werden sehen, daß diese Ansicht der aus neuen Beobachtungen gewonnenen Meinung der Autorin am nächsten kommt. Delattre & MÉRIAUX (1966) beschreiben aus einem Kohlenschmitz in einem Tonstein des Westfal C von Nordfrankreich ein sklerenchymatisches Gewebe, das großenteils in Micrinit umgewandelt ist. Sie nehmen an, daß die sklerenchymatische Zellwand in Micrinit umgewandelt wurde, wobei sie offenbar auch an eine mechanische Zertrümmerung ("morcellement") denken. — SPACKMAN & BARGHOORN (1966), die Hölzer aus der miozänen Weichbraunkohle von Brandon (Vermont, USA) im Dünnschnitt untersuchten, halten semi-opake, körnige Substanzen in Tracheiden von Cyrilla-Hölzern für mögliche Vorläufer des Micrinits. Nach ihren Beobachtungen tritt feinkörniges Material auf 1) in Zellumen von Gefäßen als gelb durchscheinende Substanz, 2) als Zersetzungsprodukt von Thyllen als rote Substanz und 3) in den Zellumen von Fasertracheiden als semiopake Substanz. Nur das letztere Material hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Micrinit. Über seine Entstehung wird weiter nichts gesagt. Nach COHEN (1968), der Torfe aus Südflorida in Dünnschnitten untersuchte, bilden sich in der Rinde von Wurzeln bestimmter Riedgräser und in Weidenblättern (Salix) bei der Vertorfung körnige Substanzen, die nach Austrocknung und Luftzutritt braune Farbe annehmen. COHEN bezeichnet diese braunen Körnchen als "premicrinitic material".

Für die Untersuchung des Micrinits ist zweifellos die Anschliff-Untersuchung geeigneter als die Dünnschnitt- oder Dünnschliff-Untersuchung, denn im durchfallenden Licht hängen Farbe und Lichtdurchlässigkeit in hohem Grade von der Dicke des Präparates ab. Ob eine im Durchlicht braune Substanz schon inertinitisches Reflexionsvermögen hat, kann nur die Auflicht-Untersuchung entscheiden.

Unter diesem Gesichtspunkt ist von Bedeutung, daß weder Koch (1966, 1970 a) noch M. TEICHMÜLLER (1968) bei Anschliff-Untersuchungen rezenter und subrezenter Torfe Micrinit fanden. In den versteinerten Torfen des Karbons, die in den Dolomit-Knollen marin überlagerter Flöze erhalten geblieben sind, gibt es ebenfalls keinen Micrinit, obgleich die assozilierte Kohle reich daran ist (M. TEICHmüller 1952). Auch aus Weichbraunkohlen ist Micrinit nicht bekannt geworden (M. TEICHMÜLLER 1950; BENEš & PECH 1967). Das gleiche gilt für die karbonische Moskauer Mattbraunkohle (M. TEICHMÜLLER 1950). In den Sapropelkohlen-Lagen dieser Braunkohle tritt nur feinkörnig struierter Bituminit, also eine schwach reflektierende Substanz auf, die dem Micrinit zwar in der Struktur und im Vorkommen, aber nicht im Reflexionsvermögen gleicht (Taf. 10, Fig. 1). Die gleiche dunkle, feinkörnige Substanz kommt in subaquatischen Kohlen (Taf. 5, Fig. 1) und in Sapropeliten geringen Inkohlungsgrades, wie z. B. der stefanischen "Schwarte" von Slany (ČSR) (Taf. 5, Fig. 3) vor, z. T. mit Übergängen zu echtem Micrinit. Deutliche Übergangsstadien von Bituminit in Micrinit wurden in gering inkohlten Steinkohlen beobachtet (Taf. 3, Fig. 3, Taf. 4, Fig. 1 b, Taf. 9, Fig. 1, 2, 3). In ostoberschlesischen Flammkohlen sind Übergänge von resinitischen Zellfüllungen in Micrinit häufig (M. TEICHMÜLLER 1944). Auch in Flammkohlen des Ruhrgebietes wurden solche Übergänge beobachtet (Taf. 10, Fig 3 u. 4). Taf. 10, Fig. 4, zeigt, daß dort, wo die Micrinit-Bildung aus Resinit im Gange ist, auch dunkle Flecken im Resinit auftreten. Dies deutet auf eine Disproportionierung der Reaktion, wobei sich aus einem Resinit mittlerer Reflexion einerseits stark reflektierender Micrinit, andererseits eine schwach reflektierende Substanz bildet. Aus tertiären Kohlen sind Vorstufen des Micrinits und Übergänge von Bituminit und Resinit in Micrinit ebenfalls bekannt. TAKAHASHI (1955) beschreibt Vorläufer des Micrinits aus eozänen japanischen Glanzbraunkohlen vom Sapropelkohlen-Typ. Taf. 9, Fig. 2, zeigt eine oligozäne Cännel-Flammkohle aus Japan mit bituminitisch-mikrinitischer Grundmasse. Auf Taf. 10, Fig. 4, sind Übergänge von Resinit in Micrinit aus einer miozänen Glanzbraunkohle der Slowakei abgebildet.

Micrinit ist ein typisches Maceral der Sapropelite und der Bogheadkohlen, soweit diese sich im Steinkohlen-Stadium befinden. Taf. 9, Fig. 3, zeigt eine karbonische Cännel-Gasflammkohle mit bituminitisch-micrinitischer Grundmasse. In den Humus-Steinkohlen tritt Micrinit in ± großer Menge in exinitreichen Duriten und Trimaceriten sowie in Clariten auf. Hier findet man ihn meist fein verteilt im Desmocollinit, oft zusammen mit Bituminit und an der Oberfläche von Sporinit. Nicht selten ist Micrinit mit Telinit vergesellschaftet, wobei er die Zell-Lumen ausfüllt. BENES & PECH (1967) beschreiben solche Vorkommen als "m-Telinit" aus oberschlesischen und mittelböhmischen Flamm- bis Gasflammkohlen. Micrinitische Zellfüllungen im Telinit sind besonders charakteristisch innerhalb und in der unmittelbaren Nachbarschaft von Sapropelkohlen-Lagen. Taf. 9, Fig. 4, zeigt ein Beispiel aus einer auffallend sporinitarmen, karbonischen Cännel-Flammkohle von West-Virginia. In Taf. 9, Fig. 5, tritt Micrinit konzentriert in Form einer Tasche zusammen mit Vitrinit in der gleichen Sapropelkohle auf. -Die Micrinit-Vorkommen in resinitischen Zellfüllungen (Taf. 10, Fig. 4) wurden oben schon erwähnt. Auch PAREEK (1964) berichtet, daß in Gondwana-Kohlen Indiens (Talcher Coalfield) Micrinit in Harzkörpern vorkommt ("fine granular opaque matter has been observed in some resins"). Es sind wahrscheinlich die Vorstufen zu den rein micrinitischen Zellfüllungen. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Koch (1970 b) bei der Erwärmung von Harz-Stäbchen aus spanischer Braunkohle die Bildung von Micrinit beobachtete.

In Humus-Steinkohlen mit saprobischem Einschlag (relativ hoher Gehalt an Wasserstoff und Flüchtigen Bestandteilen, hohe Plastizität und großes Treibvermögen bei der Verkokung) ist Micrinit ein besonders typisches Maceral. Ein Beispiel für eine solche Kohle ist das marin überlagerte Flöz Katharina (Grenze Westfal A/B) im Ruhrkarbon (M. TEICHMÜLLER 1955, DIESSEL 1961). DIESSEL beschreibt, daß Micrinit mit Resinit und Sporinit assoziiert ist. Dabei zeigt der Sporinit "partielle Auflösungserscheinungen". Taf. 10, Fig. 5, dieser Arbeit gibt ein Beispiel für die Zersetzung von Sporinit in eine micrinitähnliche Substanz im Durit einer Ruhr-Flammkohle.

Ausgesprochen selten trifft man Micrinit in Steinkohlen, die bei vorwiegend aeroben Verhältnissen gebildet wurden, wie z. B. die besonders inertinitreichen Gondwanakohlen. Diese sind sehr arm sowohl an Liptinit als auch an Micrinit.

Erwähnt sei schließlich, daß das asphaltische (bituminitische) Kerogen der Erdölmuttergesteine nicht selten eine feinkörnige, micrinitartige Struktur besitzt. Bei hohen Inkohlungsgraden besteht eine gewisse Ähnlichkeit mit der micrinitischen Grundmasse der Bogheads.

Diese verschiedenen Beobachtungen sprechen m. E. dafür, daß sich der Micrinit erst während der Inkohlung im Stadium hochflüchtiger Steinkohlen bildet, und zwar aus liptinitischen Ausgangssubstanzen (und wahrscheinlich auch aus besonders wasserstoffreichen, schwach reflektierenden Vitriniten, vor allem Desmocolliniten). Darauf weisen die in Flammkohlen beobachteten Übergänge von Bituminit und Resinit in Micrinit und die Micrinit-Ränder um Sporinite hin. Damit erklärt sich auch der Micrinit-Reichtum von Sapropelkohlen, insbesondere Boghead-Steinkohlen. Hier entsteht der Micrinit offenbar aus der im Auflicht dunklen, unfigurierten, oft schon feinkörnig struierten, bituminitischen Grundmasse (= Sapromixtinit der russischen Autoren?).

Für die Annahme der Micrinit-Bildung im Stadium hochflüchtiger Steinkohlen sprechen auch Beobachtungen anderer Autoren. STACH & ALPERN (1966) zeigen auf Taf. 7. Fig. 1, und Taf. 9, Fig. 2, ihrer Arbeit Micrinit eng vermengt mit feinen dunklen Körnchen. Bezeichnenderweise stammen diese Bilder von einer gering inkohlten Steinkohle aus Kentucky (High splint coal, Harlem County). Die dunklen Körnchen sind vermutlich die Vorstufe des Micrinits. Die ausgezeichneten elektronenmikroskopischen Dünnschnitt-Bilder einer hochflüchtigen Steinkohle (high volatile A bituminous coal) von McCARTNEY et al. (1966) zeigen deutlich, daß der Micrinit in Form 300-1000 Å großer Körnchen in einer sehr hellen (d. h. liptinitischen!) Grundmasse in Vitritzellen (Fig. 7) auftritt. Vermutlich liegt hier Resinit als Ausgangsmaterial vor. Jedenfalls deuten keinerlei morphologische Anzeichen auf eine Entstehung aus der Zellwand-Substanz. Vielmehr gleicht die körnige Struktur der micrinitischen Zellfüllungen sehr stark der auf Fig. 4 (ebenfalls elektronenmikroskopisch) abgebildeten Struktur von resinitischen Zellfüllungen aus einer Glanzbraunkohle (subbituminous coal) von Wyoming, die die gleiche körnige Beschaffenheit bei etwa gleicher Größe der einzelnen Partikelchen zeigt. — TAYLOR (1966) beschreibt elektronenmikroskopisch "fine spherical grains — usually between 100 Å and 1000 Å across — often in aggregates", die oft die Sporenhäute umgeben. ALPERN & PRÉGERMAIN (1965) haben Micrinit in der Umgebung von Sporen in einem Dünnschnitt von lothringischer Flammkohle untersucht. In Taf. 2, Fig. 4, ihrer Arbeit erkennt man sehr deutlich mehr oder weni-
#### Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit

ger große helle Stellen zwischen den dunklen Micrinit-Kugeln. Es müssen entweder Poren sein oder eine spezifisch sehr leichte, also liptinitische Substanz.

Auch diese Beobachtungen machen es m. E. wahrscheinlich, daß mindestens ein großer Teil des Micrinits sich erst während der Inkohlung — beginnend etwa an der Grenze Glanzbraunkohle/Flammkohle — bildet und zwar aus Bituminiten, bestimmten Resiniten und Zersetzungsprodukten von Sporiniten und Desmocolliniten (Übergänge von Cutinit in Micrinit wurden dagegen nicht beobachtet). Die besonderen chemischen Eigenschaften des Micrinits, die ihn von den anderen Inertinit-Maceralen unterscheiden, wie sein relativ hoher Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen, seine leichte Oxydierbarkeit und seine Temperatur-Empfindlichkeit stehen wohl in Zusammenhang mit seiner liptinitischen Herkunft. Ebenso wie der Exsudatinit ist der Micrinit ein Sekundär-Maceral. Seine Entstehung verdankt er vermutlich einer relativ plötzlichen Dehydrierung seiner lipidischen Ausgangssubstanzen. Dadurch bilden sich einerseits flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe, andererseits eben Micrinit als feste Relikt-Substanz.

#### 5. Gedanken zur Neubildung von Maceralen bei der Inkohlung

Die Entstehung des Exsudatinits und seine diagenetische Umformung in stark reflektierende, d. h. "inertinitische" Substanzen und die Entstehung des Micrinits aus Maceralen der Liptinit-Gruppe erfordern eine Revision des Maceral-Konzepts der Kohlenpetrologie. Man sollte in Zukunft unterscheiden zwischen primären und sekundären Maceralen. Die sekundären Macerale bilden sich erst im Laufe der Inkohlung aus primären Maceralen. Dabei werden offenbar insbesondere die primären Macerale der Liptinit Gruppe so stark verändert, daß die Inkohlungsprodukte nicht nur einem anderen Maceral, sondern sogar einer anderen Maceral-Gruppe zugeordnet werden müssen. Diese Umformung erfolgt relativ plötzlich, d. h. mehr oder weniger "sprung"artig. Bekannt ist der "Inkohlungssprung" der Sporinite, der nach E. STACH (1953) an der Grenze Gas-/ Fettkohle (29%) Flüchtige Bestandteile im Vitrit) liegt und durch den sich im Stadium der Fettkohlen (28-20%) Flüchtige Bestandteile im Vitrit) die Sporinite relativ schnell den optischen Eigenschaften des Vitrinits anpassen. Das heißt: aus Sporinit entsteht im Stadium der hoch inkohlten Fettkohle ein spätdiagenetischer Vitrinit.

In ähnlicher Weise machen Bituminit und bestimmte Resinite einen Inkohlungssprung durch, wobei Micrinit gebildet wird. Hier entsteht also aus liptinitischen Maceralen sogar ein Maceral der Inertinit-Gruppe. Dieser Inkohlungssprung der Bituminite findet schon früher statt als der von STACH beschriebene Inkohlungssprung der Sporinite, nämlich im Flamm-/Gasflammkohlen-Stadium. Durchlicht-Untersuchungen (GUTJAHR 1966) und spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten haben gezeigt, daß auch die Sporinite schon in den Flamm-/Gasflammkohlen einen ersten Inkohlungssprung durchmachen (M. TEICHMÜLLER 1974). Demnach gibt es zwei Inkohlungssprünge der Sporinite, einen ersten im Flamm-/Gasflammkohlen-Stadium und einen zweiten im Fettkohlen-Stadium.

Wir haben oben gesehen, daß Exsudatinit bereits im Kokskohlenstadium in Inertinit ("Meta-Exsudatinit") umgewandelt ist. Auch andere Liptinite verwandeln sich in Inertinite: ich habe beobachtet, daß Cutinite und zellfüllende Resinite im Anthrazit-Stadium deutlich stärker reflektieren als die zugehörigen Vitrinite.

Diese verschiedenen Feststellungen gaben Anlaß zu folgenden Überlegungen: Angesichts der Armut vieler, auch karbonischer Weich- und Hartbraunkohlen

an Inertinit-Maceralen einerseits und angesichts des Reichtums der karbonischen und permischen Steinkohlen an Inertiniten andererseits erhebt sich die Frage, ob nicht ein großer Teil der Inertinite in den Steinkohlen Inkohlungsprodukte ehemaliger liptinitischer (oder lipidhuminitischer) Macerale darstellt. Vieles spricht dafür, daß z. B. Fusinite aus Steinkohlen erst im Verlauf der geochemischen Inkohlung aus huminitisch-liptinitischen Zellgeweben entstanden sind. Dabei muß natürlich berücksichtigt werden, daß Braunkohlen gewöhnlich tertiären Alters und Steinkohlen meist paläozoischen Alters sind und daß bestimmte Pflanzen und Pflanzenteile von vornherein ein hohes Reflexionsvermögen haben können. Zu letzteren gehören z. B. die Sklerotien und Pilzsporen der Tertiärkohlen und fusinitische Sklerenchymzellen in der Rinde und im Mark des karbonischen Farnsamers Lyginopteris oldhamia (M. TEICHMÜLLER 1952). Man könnte also zunächst annehmen, daß die paläozoische Flora mehr von derartigen "Primär-Fusiniten" lieferte. Aber auch in paläozoischen Braunkohlen, wie der unterkarbonischen Moskauer Mattbraunkohle und den oberkarbonischen Glanzbraunkohlen des Krakauer Reviers sind Fusinite und Semifusinite auffallend selten. Deshalb ist es m. E. durchaus möglich, daß sich ein großer Teil der karbonischen Fusinite erst im Steinkohlen-Stadium gebildet hat. Solche "Rank-Fusinite" könnten z. B. die stets gleichartigen Fusitgewebe sein, welche MARSHALL (1954) aus englischer Steinkohle beschreibt. Sie sind wahrscheinlich aus Cordaitenholz hervorgegangen, also einem harzführenden Coniferenholz, dessen Inkohlungsverlauf vielleicht mit demjenigen verkienter, tertiärer Coniferenhölzer vergleichbar ist.

Schon JURASKY (1929) und JACOB (1954) nahmen an, daß ein Teil des Fusits erst im Flöz während der Inkohlung entsteht. JURASKY weist darauf hin, daß in Tertiärkohlen die Fusinite stets aus Coniferenhölzern hervorgegangen sind, obgleich die torfbildende Flora reich an Angiospermen war. BARGHOORN (1952) vermutete, daß die in Braunkohlenhölzern "mumifizierte" Cellulose für die Fusinit-Entstehung prädestiniert ist. Die nicht lignifizierten Cellulose-Zellwände von Markstrahlen z. B. machen keine Vergelung durch. Sie bleiben daher dünn und starr wie die Zellwände vieler Fusinite. Auch die Tracheiden der gut erhaltenen Braunkohlen-Hölzer haben oft starre Zellwände und offene Zell-Lumen, — zeigen also die typische Zellstruktur der Fusinite. Die Zellwände dieser Hölzer sind durch Imprägnationen von Harz, Cutin, Suberin oder anderen widerstandsfähigen Stoffen gegen mikrobiellen Angriff geschützt. Deshalb bleibt auch die Cellulose erhalten und findet keine Humifizierung und Vergelung statt. Diese Hölzer haben noch in der Braunkohle eine besonders schwache Reflexion. Sie gehören hier zum Maceral-Typ des Textinits A. Ihre Struktur (offene Zell-Lumen) ist fusinitisch.

Die Frage, welche Substanzen für die Fusinitisierung bei der Inkohlung prädestiniert sind, bleibt offen. Während BARGHOORN (1952), wie gesagt, die Cellulose dafür verantwortlich hält, weisen experimentelle Inkohlungsversuche von DAVIS & SPACKMAN (1964) und VAN KREVELEN (1961) eher darauf hin, daß das Lignin der Braunkohlen bei der geochemischen Inkohlung zu Inertinit wird. Es ist m. E. aber auch möglich, daß die lipidreichen Zellwände der Braunkohlen-Textinite A einen ähnlichen Inkohlungs, sprung" durchmachen wie der Bituminit und Resinit. Außerdem ist daran zu denken, daß nach Experimenten von KREULEN (1962) bei der Inkohlung von Cellulose und Huminsäuren an der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle starke chemische Umwandlungen stattfinden, bei denen flüssige Bestandteile abgegeben werden. Das feste Restprodukt könnte dabei inertinitische Eigenschaften annehmen.

Zweifellos bleiben viele Fragen der Entstehung von "Rank-Fusiniten" ungeklärt. Man wird ihnen nachgehen müssen durch systematische Untersuchungen gleich alter Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades und durch künstliche Inkohlungsexperimente vor allem an Torfen und Weichbraunkohlen.

# 6. Ausblick

Zweck der Arbeit war es, auf neue Macerale und Maceral-Umwandlungen aufmerksam zu machen, die sowohl für den Kohlenpetrologen als auch für den Erdölgeologen wichtig sind. Die Beschreibungen und Deutungen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Zweifellos müssen die begonnenen Untersuchungen noch ergänzt werden, insbesondere durch detailliertere Fluoreszenz-Messungen, Mikrosonde-Untersuchungen und vor allem mikrochemische und spektroskopische Analysen. Insbesondere ist die Diagenese der neuen Liptinit-Macerale gründlicher zu untersuchen durch Einbeziehung von mehr Proben von Weichund Mattbraunkohlen einerseits und von stark inkohlten Steinkohlen (ab Gaskohlen-Stadium) und Anthraziten andererseits. Ferner sollte man versuchen, die Bildung der Sekundär-Macerale Exsudatinit und Micrinit experimentell nachzuahmen.

Der Maceral-Begriff muß m. E. revidiert werden. Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß die z. Z. gebräuchliche Maceral-Klassifikation (Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie 1963, 1971) für den wissenschaftlich interessierten Kohlenpetrologen sehr unbefriedigend ist. Die verschiedene Genese der Kohlenbestandteile wird bei dieser Klassifikation kaum berücksichtigt. Insbesondere in den Begriffen "Resinit" und "Liptodetrinit" verbergen sich eine Reihe genetisch sehr verschiedener Substanzen. So sind z. B. an der Bildung des Macerals "Resinit" so verschiedene Ausgangssubstanzen beteiligt wie Harze, Wachse, Balsame, Kopale, Milchsäfte (Kautschuk, Guttapercha), Ole, Fette und — wie hier gezeigt worden ist — bei der Inkohlung neu gebildete bituminöse Stoffe. In dem Maceral-Begriff "Liptodetrinit" verbergen sich nicht nur feindetritische Teilchen aller übrigen Liptinit-Macerale, wie Reste von Sporinit, Cutinit, Resinit, Alginit, sondern auch der Bituminit als ein Inkohlungsprodukt, das wahrscheinlich auf Bakterien-Lipoide und bakterielle Zersetzungsprodukte von fett- und eiweißreichem Plankton (besonders Algen) und von höheren Pflanzen zurückgeht. Die Entstehung neuer Macerale während der Inkohlung (Exsudatinit, Micrinit) ist bei der Definition des Maceral-Begriffs bislang nicht berücksichtigt worden. Diese Sekundär-Macerale sind aber besonders wichtig für den Kohlenpetrologen, der sich auch mit dem organischen Inhalt der minerogenen Gesteine beschäftigt. Besonders im Hinblick auf Erdölgenese und Erdölprospektion ist eine genauere Untersuchung und Unterteilung speziell der Liptinite und Vitrinite unbedingt notwendig. Dabei sollten m. E. mehr denn je quantitative fluoreszenz-mikroskopische Messungen und — nach Möglichkeit auch — Mikrosonde-Untersuchungen eingesetzt werden.

Vergleichende Untersuchungen der so differenzierten Kohlen-Macerale mit den "Organolithen" (ALPERN 1970) der minerogenen Gesteine, speziell der Erdölmuttergesteine haben zur Zeit ein besonders großes Interesse; denn trotz gewisser Vorarbeiten von kohlenpetrographischer Seite (M. TEICHMÜLLER et al. 1960; JACOB 1961, 1967; ALPERN 1970; HAGEMANN 1973) weiß man noch sehr wenig über die mikroskopischen Eigenschaften, und damit über die Art und Diagenese des Kerogens, aus dem das Erdöl entsteht.

Dank: Für Kohlenproben danke ich besonders Herrn Dr. Asai (Tokio), Frau Dr. BITOIANU (Bukarest), Herrn Dr. DAMBERGER (Urbana, Illinois), Herrn KAYE (Chesterfield, England), Herrn Prof. KNEUPER (Saarbrücken), Herrn Prof. SPACKMAN (State College, Pennsylvania), sowie der Direktion der früheren Bergwerke Peissenberg und Hausham (Oberbayern) und der Kohlengrube Handlova (Slowakei). Folgenden Herren im Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, bin ich zu großem Dank verpflichtet: Herrn Dr. H. PIETZNER für die Mikrosonde-Untersuchungen und Herrn K. OTTENJANN für die spektralen Fluoreszenz-Messungen, die mit einer von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Apparatur durchgeführt wurden.

#### Literatur

 ALPERN, B.: Classification pétrographique des constituants organiques fossiles des roches sédimentaires. — Rev. Inst. franç. Pétrole, Ann. Combust. liquides, 25,11, S. 1233— 1266, 2 Abb., 6 Tab., 7 Taf., Paris 1970

ALPERN, B. & PRÉGERMAIN, S.: La micrinite fine. Étude en microscopie électronique. — C. R. Acad. Sc. Paris, **261**,9, S. 2693—2694, 2 Taf., Paris 1965

BARGHOORN, E. S.: Degradation of plant tissues and its relation to the origin of coal. — 2. Conf. Origin Constitution of Coal, Crystal Cliffs, Nova Scotia, S. 181—203,

4 Abb., 5 Taf., Crystal Cliffs 1952

- BENEŠ, K. & PECH, K.: Vitrinertite aus dem südwestlichen Teil des oberschlesischen Steinkohlenbeckens (Revier von Ostrava-Karviná). — Sbor. Vys. Šk. báň. Ostravě, 13,2, S. 159—164, 2 Taf., Ostrawa 1967
- BODE, H.: Boghead-Cännel- und Pseudocännelkohlen aus dem westfälischen Karbon. Arb.-Inst. Paläobot. Petrogr. Brennsteine, **2**,2, S. 133—162, 4 Taf., Berlin 1932
- COHEN, A. D.: The petrology of some peats of southern Florida (with special reference to the origin of coal). — Thesis Pennsylvania State University, Dep. Geology Geophysics, 352 Seiten, 212 Abb., 1968
- DAVIS, A. & SPACKMAN, W.: The rôle of the cellulosic and lignitic components of wood in artificial coalification. — Fuel, 43, S. 215—224, 6 Abb., London 1964
- DELATTRE, CH. & MÉRIAUX, E.: Sur un aspect particulier et sur une origine de la micrinite fine. — Ann. Soc. géol. Nord, **86**, S. 187—188, 1 Taf., Lille 1966
- DIESSEL, C.: Zur Kenntnis der Bildungsweise des Flözes Katharina im niederrheinischwestfälischen Steinkohlenbecken. — Bergbau-Arch., 22, S. 57—82, 40 Abb., Essen 1961
- GUTJAHR, C. C. M.: Carbonization measurements of pollen grains and spores and their application. Leidse Geol. Meded., 38, S. 1—29, 23 Abb., Leiden 1966
- HAGEMANN, H. W.: Petrographical and palynological studies on the insoluble organic matter of Liassic sediments in Luxembourg. — Vortrag 6. Intern. Kongr. Organ. Geochemie, 19. Sept., Paris 1973
- HAMRLA, M.: O pohojih nastanka Premogise na krasu. On the conditions of origin of the coal beds in the karst region (engl. Zusammenfassung S. 253—264). Diss. Ljubljana 1956

Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie. 2. Ausgabe und Ergänzung zur 2. Ausgabe. — Paris (CNRS) 1963, 1971

- JACOB, H.: Fortschritte auf dem Gebiet der Braunkohlen-Lumineszenz-Mikroskopie. Bergakademie, 4, S. 337—347, Leipzig 1952
- Das Fusitproblem. Chemie d. Erde, 17, S. 38—56, 29 Abb., Jena 1954
- Lagerstättenkundliche Untersuchungen zur Frage des Braunkohlen-Bitumens. Geol. Jb., 77, S. 615—644, 2 Abb., 13 Tab., Hannover 1960
- Über bituminöse Schiefer, humose Tone, Brandschiefer und ähnliche Gesteine. Ein Beitrag zur Frage der Erdölgenese aus kohlenpetrologischer Sicht. — Erdöl u. Kohle, 14, S. 2—11, 2 Tab., 3 Taf., Hamburg 1961
- Neue Erkennntisse auf dem Gebiet der Lumineszenzmikroskopie fossiler Brennstoffe.
   Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 12, S. 569—588, 2 Abb., 7 Tab., 4 Taf., Krefeld 1964
- Petrologie an Asphaltiten und asphaltischen Pyrobitumina. Erdöl u. Kohle, 20, S. 393—400, 13 Abb., Hamburg 1967
- Lumineszenz-Mikroskopie der organopetrographischen Bestandteile von Sedimentgesteinen. – Leitz-Mitt. Wiss. Techn., 4, S. 250–257, 6 Abb., 1 Tab., Wetzlar 1969

Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit

- JURASKY, K. A.: Neue Untersuchungen und Gedanken zur Entstehung fossiler Holzkohle.
   Schr. a. d. Gebiet d. Brennstoff-Geologie, 1929, H. 2, S. 23—41, 16 Abb., Stuttgart 1929
- Der Veredlungszustand der sudetenländischen Braunkohlen als Folge vulkanischer Durchwärmung. — Mitt. Reichsst. Bodenforsch., H. 20, 94 S., 11 Abb., 12 Tab., 7 Taf., Freiberg/Sa. 1940. — [1940a]
- Kohle. 170 S., 58 Abb., Berlin (Springer) 1940. [1940b]
- Kocн, J.: Petrologische Untersuchungen an jungpleistozänen Schieferkohlen aus dem Alpenvorland, der Schweiz und Deutschland mit Vergleichsuntersuchungen an Torfen. — Diss. TH Aachen, 186 S., 17 Abb., 14 Tab., 13 Taf., Aachen 1966
- Petrologische Untersuchungen an niedersächsischen Torfen und Weichbraunkohlen.
   Geol. Mitt., 10, S. 113—150, 8 Abb., 10 Tab., Aachen 1970.
- Braunkohlenharze, Verwitterung und Verkokung von Harzen. Erdöl und Kohle,
   23, S. 633—638, 11 Abb., Hamburg 1970. [1970b]
- KREULEN, D. J. W.: Sulphur coal of Istria. Fuel, **31**, S. 462—467, 1 Abb., 5 Tab., London 1952
- Chemie der Kohle. Sechs Abhandlungen über Braunkohlen/Lignite. Freiberger Forsch.-H., A 244, 80 S., 33 Abb., 26 Tab., Berlin 1962
- KREVELEN, D. W. VAN: Coal. 514 S., 253 Abb., 76 Tab., Amsterdam (Elsevier) 1961
- MC CARTNEY, J. T., O'DONNELL, H. J. & ERGUN, S.: Ultrafine structures in coal components as revealed by electron microscopy. — In.: Coal Sciences, Adv. Chem. Ser., 55, S. 261—273, 12 Abb., Washington DC 1966
- MARSHALL, C. E.: Introduction to a study of the nature and origin of fusain (fusinite). Fuel, **33**, S. 134—144, 6 Abb., 1 Tab., London 1954
- NANDI, B. N. & MONTGOMERY, D. S.: Thermal behaviour of massive and granular micrinite. — Fuel, 46, S. 394—398, 5 Abb., London 1967
- OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. & WOLF, M.: Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen. — Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 24, S. 1—36, 26 Abb., 3 Tab., 1 Taf., Krefeld 1974
- PAREEK, H. S.: The nature and origin of certain micro-constituents in the coals of Talcher Coalfield, India. — C. R. 5. Congr. Strat. Géol. Carbonif., 3, 1963, S. 991—995, 3 Taf., Paris 1964
- POTONIÉ, R.: Petrographische Klassifikation der Bitumina. Geol. Jb., **65**, S. 551—572, Hannover, Celle 1950
- SCHOCHARDT, M.: Grundlagen und neuere Erkenntnisse der angewandten Braunkohlen-Petrographie. — 208 S., 95 Abb., Halle (Saale) (W. KNAPP) 1943
- SPACKMAN, W. & BARGHOORN, E. S.: Coalification of woody tissue as deduced from a petrographic study of Brandon lignite. — In: Coal Science. Adv. Chem. Ser., 55, S. 695—707, 13 Abb., Washington DC 1966
- STACH, E.: Zur Petrographie der Saarfettkohle. Abh. preuß. geol. Landesanst., N. F., 171, S. 83—104, 2 Abb., 10 Taf., Berlin 1936
- Der Inkohlungssprung im Ruhrkarbon. Brennst.-Chem., 34, S. 353—355, 2 Abb., Essen 1953
- Fortschritte der Auflichtfluoreszenzmikroskopie in der Kohlenpetrographie.
   Freiberger Forsch.-H., C 242, S. 35—56, 1 Abb., 7 Taf., Leipzig 1969
- STACH, E. & ALPERN, B.: Inertodetrinit, Makrinit und Mikrinit. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 13,2, S. 969—980, 11 Taf., Krefeld 1966
- Süss, M.: Feinstratigraphische Untersuchungen in Goitsche und Holzweissig. Freiberger Forsch.-H., C 37, S. 109—182, 34 Abb., 21 Tab., Berlin 1957
- Таканаян, R.: Charaktereigenschaften der Kyushu-Kohle (Japan), insbesondere der Menashi-Kohle in dem Shingoshaku Kohlenlager. — J. Geol. Soc. Japan, 61, S. 589— 597, 1 Abb., 1 Taf., Tokio 1955
- TAYLOR, G. H.: The electron microscopy of vitrinites. Adv. Chem. Ser., 55, S. 274—283, 7 Abb., Washington DC 1966

- TEICHMÜLLER, M.: Zur Petrographie zweier oberschlesischer Flöze mit ähnlichem Inkohlungsgrad, aber verschiedenen Kokungseigenschaften. — Z. prakt. Geologie, 52, S. 1—6, 8 Abb., 2 Tab., Halle (Saale) 1944
- Zum petrographischen Aufbau und Werdegang der Weichbraunkohle. Geol. Jb., 64, S. 429—488, 5 Abb., 1 Tab., 6 Taf., Hannover, Celle 1950
- Vergleichende mikroskopische Untersuchungen versteinerter Torfe des Ruhrkarbons und der daraus entstandenen Steinkohlen. — C. R. 3. Congr. Strat. Géol. Carbonif., 2, Heerlen 1951, S. 607—613, 1 Abb., 5 Taf., Maastricht 1952
- Anzeichen mariner Beeinflussung bei der Kohle aus Flöz Katharina der Zeche Friedrich Heinrich. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1955, S. 193—201, 2 Abb., Stuttgart 1955
- Zur Petrographie und Diagenese eines fast 200 m mächtigen Torfprofils (mit Übergängen zur Weichbraunkohle?) im Quartär von Philippi (Mazedonien). — Geol. Mitt., 8, S. 65—110, 27 Abb., 2 Tab., Aachen 1968
- Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl- und Erdgasprospektion.
   Erdöl u. Kohle, 24, S. 69—76, 6 Abb., Hamburg 1971
- Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls. — Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 24, S. 65—112, 10 Abb., 6 Tab., 15 Taf., Krefeld 1974
- TEICHMÜLLER, M., KHALIFEH, Y., ROUCACHE, J. & LOUIS, M.: Transformation de la matière organique des schistes bitumineux par métamorphisme. — Rev. Inst. Français Pétrole et Ann. Combust. liquides, 15,11, S. 1567—1574, 3 Abb., 2 Tab., Paris 1960
- THIESSEN, R. & SPRUNK, G. C.: The origin of the finely divided or granular opaque matter in splint coals. Fuel Sc. Pract., 15, S. 304—315, 18 Abb., London 1936

Eingang des Manuskriptes: 29. 1. 1974

#### Tafel 1

Fig. 1	Fluorinit mit grünlichgelber Fluoreszenz und Sporinit (S) in karbonischer Glanz-
	braunkohle. Vitrinit mit Schmierfilm
	Yard Seam, Desford Colliery, Leicestershire, England
	Schliff Nr. 10804
	Anschliff, Vergr. 480 $ imes$
	a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
	b) bei Normallicht, Olimmersion
Fig. 2	Transparenter Fluorinit (Innenreflexe in Fig. 2b!) mit gelber Fluoreszenz (Mitte) und Sporinit (S) in karbonischer Glanzbraunkohle
	New Main Seam, Desford Colliery, Leicestershire, England
	Schliff Nr. 10 805
	Anschliff, Vergr. 480 $ imes$
	a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
	b) bei Normallicht, Ölimmersion



Fig. 1 Typische Vergesellschaftung von Fluorinit und Cutinit (C) in oligozäner Flammkohle von Valea Jiului Paroşeni, Rumänien Schliff Nr. 9 592
Anschliff, Vergr. 480 ×
a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
b) bei Normallicht, Ölimmersion

Fig. 2 Alginit (gelbe Fluoreszenz), Sporinit und Liptodetrinit (beide orangefarbene Fluoreszenz) in karbonischer Boghead-Flammkohle Flöz Baldur, Zeche Brassert, Ruhrgebiet Schliff Nr. 11 322 Anschliff, Vergr. 480 × a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

b) bei Normallicht, Olimmersion



Tafel 2

- Fig. 1 Fluorinit (F) in micrinitführendem Clarit in karbonischer Gasflammkohle Bohrung Balderhaar Zl, 3000 m, Emsland Schliff Nr. 7 459 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×
- Fig. 2 Fluorinit (F) in typischer Vergesellschaftung mit Cutinit (C) im Clarit einer oligozänen Glanzbraunkohle. Weiß: Pyritkonkretionen Flöz 14, Grube Peissenberg, Oberbayern Schliff Nr. 8 861b Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×
- Fig. 3 Bituminit (B) in typischer schlieriger Form und stellenweise mit feinkörniger Struktur, als "Grundmasse" für Corpocollinite in karbonischer Flammkohle. Hellgrau: Vitrinit; schwarz: teils Sporinit, teils Quarz; weiß: Inertinit Herrin N° 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8 861b Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×
- Fig. 4 Grundmasse bildender Bituminit (dunkelgrau) im Horizontal-Schliff eines Durits aus einer miozänen Glanzbraunkohle Flöz 1, Handlova Ostschacht, Slowakei Schliff Nr. 8 537 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×



Tafel 3

- Fig. 1 Bituminit (B), Sporinit (S), Corpocollinit (Co), Inertinit (weiß in Fig. 1b) und Quarz (schwarz in Fig. 1b) in karbonischer Flammkohle. Micrinit (weiße Körnchen im Bituminit in Fig. 1b) in statu nascendi
  Schliff Nr. 8 861
  Herrin № 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA
  Anschliff, Vergr. 455 ×
  a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersion
  b) bei Normallicht, Olimmersion, nach <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunde Blaulicht-Bestrahlung
  Fig. 2 Bituminit (B), Cutinit (C), Sporinit (S), Vitrinit (grau in Fig. 2b) und Inertinit
- (weiß in Fig. 2b) in einem Liptit aus einer karbonischen Flammkohle Bohrung Fröhn, 78 m, Grube Göttelborn, Saargebiet Schliff Nr. 10 086
  - Anschliff, Vergr. 455 imes
  - a) Bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken, nach  $2^{1/2}$  Stunden Bestrahlung auf der linken Seite
  - b) bei Normallicht, Olimmersion



Fig. 1 Karbonische Cännelboghead-Flammkohle mit braun fluoreszierender bituminitischer Grundmasse von starker Alteration, im Horizontalschliff. Gelb und orange in Fig. 1a: Alginit (Algenkolonien). Beachte die körnige Struktur der Grundmasse in Fig. 1b

Flöz Baldur, Zeche Brassert, Ruhrgebiet

Schliff Nr. 480, 1

Anschliff, Vergr. 415 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Ölimmersion
- Fig. 2 Weichbraunkohlen-Bituminit als braun fluoreszierende "Grundmasse" mit Sporinit (S) und Liptodetrinit (feine gelbe Teilchen in Fig. 2a) in eozäner Schwelkohle von Oberröblingen, DDR

Schliff Nr. B 120

H = Huminit. In Fig. 2b sind die Innenreflexe (helle Stellen) von Bituminit und — in stärkerem Maße — von Liptodetrinit und Sporinit gut sichtbar

Anschliff, Vergr. 415 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Ölimmersion
- Fig. 3 Stefanischer Sapropelit mit orange fluoreszierendem, feinkörnig struiertem Bituminit als "Grundmasse" für Sporinit, Liptodetrinit (gelb in Fig. 3a), Inertinit (Zentrum), Pyrit (P) und Siderit (hellgrau in Fig. 3b) Hangendes des Koupovær Elözes, Jodemelice bei Slany, Tschecheslowakei

Hangendes des Kounovaer Flözes, Jedomelice bei Slany, Tschechoslowakei Schliff Nr. 4 800

Anschliff, Vergr. 415 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Olimmersion



Tafel 5

Fig. 1	Typisches Vorkommen von Exsudatinit (rotbrauner Keil in Fig. 1a), von einem gelb fluoreszierenden Liptinit-Band (Cutinit?) ausgehend, in oligozäner Glanz- braumkohle
	Eläg 10/11 Crube Deigenberg Oberbauern
	Floz 10/11, Glube Peissenberg, Oberbayern
	Schliff Nr. 10672b
	Anschliff, Vergr. 450 $ imes$
	a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
	b) bei Normallicht, Olimmersion
Fig. 2	Exsudatinit (rotbraune Keile in Fig. 2a, negative Alterationsintensität), der von
5	einem großen Resinitkörper "ausgeschwitzt" wurde, in karbonischer Gaskohle
	Bohrung Greetsiel Z 1, Ostfriesland, 4110 m
	Schliff Nr. 10 469a
	Anschliff, Vergr. 450 $ imes$
	A L C DI L'LL DE HELLE CIL

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersionb) bei Normallicht, Olimmersion



Tafel 6

Fig. 1 Orange fluoreszierender Exsudatinit in keilförmig klaffenden Rissen einer Vitritlage und in Zellumen von Sclerotinit, und eine Lage von gelb fluoreszierendem Fluorinit (unten) in der oligozänen Glanzbraunkohle von Valea Almaşului, Rumänien

Schliff Nr. 9 591a

Anschliff, Vergr. 450 imes

a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

b) bei Normallicht, Olimmersion

- Fig. 2 Orange bis braunrot, z. T. gelb fluoreszierender Exsudatinit in keilförmigen Spalten, die von einem mit Karbonat gefüllten Riß (in Fig. 2c schwarz) ausgehen. In Exsudatinit einzementierte Vitrinit-Bruchstücke
  Oligozäne Glanzbraunkohle, Flöz 10/11, Grube Peissenberg, Oberbayern Schliff Nr. 10 672b
  Anschliff, Vergr. 450 ×
  a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
  - b) bei Normallicht, Olimmersion
  - c) bei Normallicht, trocken



Tafel 7

Fig. 1 Exsudatinit (schwarz, Fluoreszenzfarbe: gelborange) in mylonitisierter oligozäner Glanzbraunkohle. Austritt einer fluoreszierenden Flüssigkeit bei Blaulicht-Bestrahlung

Flöz Großkohl, Grube Hausham, Oberbayern

Schliff Nr. 7604

Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 440 imes

Fig. 2 Exsudatinit (schwarz, Fluoreszenzfarbe: rötlich orange) in (meist keilförmigen) Spalten im Vitrit einer karbonischen Flamm-/Gasflammkohle. Olartige Flecken (links) und Schmierfilm mit typischen hellen Polierschrammen Flöz 13, Bohrung 05, Zeche Fürst Leopold Baldur, Ruhrgebiet Schliff Nr. 8 578  $\phi$ Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440  $\times$ 

Fig. 3 Mylonit von mehr oder weniger stark rotbraun fluoreszierenden Vitrinit-Bruchstücken mit rascher negativer Alteration Verheilung der Risse und Hohlräume durch relativ stark reflektierende und schwach fluoreszierende Kittmasse (Semi-Meta-Exsudatinit). Weiß mit Relief: zusammengepreßter Sclerotinit, ebenfalls mit schwacher brauner Fluoreszenz Paläozäne Kohle von Raša, Istrien Schliff Nr. 2 640 Nicht getränkter Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×

Fig. 4 Typisches Vorkommen von Corpocollinit-Ansammlungen mit Exsudatinit (schwarz) als Umrandung der einzelnen Corpocollinite und in Zwickeln, in karbonischer Flammkohle Herrin Nº 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8 861a Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×



Tafel 8

- Fig. 1 Micrinit in Bituminit (B) in einem Duroclarit einer karbonischen Flammkohle Herrin N° 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8 861a Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×
- Fig. 2 Oligozäne Cännel-Flammkohle mit bituminitischer, braun fluoreszierender Grundmasse, die mit Ton und Micrinit (weiße Pünktchen) innig vermischt ist. S = Sporinit Flöz Honso, Zeche Kushiro, Japan Schliff Nr. 2 888

Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 530 imes

- Fig. 3 Sehr fein, körnige'' karbonische Cännel-Gasflammkohle mit bituminitischer-micrinitischer Grundmasse Bohrung Borkenwirthe 1, Münsterland, 1500 m Schliff Nr. 3 592,2 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 250  $\times$
- Fig. 4 Micrinit (M) in einem Vitrinit-Streifen (V) und in der Grundmasse einer karbonischen Sapropel-Flammkohle. P = Pyritkonkretion 33 inch Seam, G. Reedy's Mine, Bickmore, West Virginia, USA Schliff Nr. 11 211,3 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×
- Fig. 5 Micrinit-,,Tasche" (weiße Pünktchen) und Bituminit + Micrinit-Gemisch (dunkelgrau, punktiert) in karbonischer Sapropel-Flammkohle. Strahlend weiß: Pyrit 33 inch Seam, G. Reedy's Mine, Bickmore, West Virginia, USA Schliff Nr. 11 211,3 Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 440 ×



Fig. 1 Dunkle, feinkörnige, bituminitische Grundmasse ("Sapromixtit") in einer Boghead-Cännelkohlen-Lage einer unterkarbonischen Hartbraunkohle. Die hellen Pünktchen ergeben sich durch Innenreflexe und sind kein Micrinit. Oben eine Huminitlage (H) mit breiten Schwundrissen (schwarz). S = Sporinit, A = Alginit. Rechts unten (schwarz) Cutinit Tula, Moskauer Becken, UdSSR Schliff Nr. 9 604

Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 imes

- Fig. 2 Feinkörnig struierter Resinit in Zellumen eines Vitrit-Gewebes in einer miozänen Glanzbraunkohle. Vermutlich Vorläufer von Micrinit Hauptflöz, Handlova Ostschacht, Slowakei Schliff Nr. 8 537 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 1000 ×
- Fig. 3 Beginnende Micrinit-Bildung aus resinitischen Zellfüllungen im Vitrit einer karbonischen Flammkohle. Farben dünner Blättchen Flöz 8, Bohrung 05, Zeche Fürst Leopold Baldur, Ruhrgebiet Schliff Nr. 8 573 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 1000 ×
- Fig. 4 Micrinit in statu nascendi in zellfüllenden, meist relativ stark reflektierenden Resiniten in karbonischer Flammkohle Beachte: In der Nachbarschaft des Micrinits z. T. Dunkelfärbung im Resinit Flöz 1, Bohrung 05, Zeche Fürst Leopold Baldur, Ruhrgebiet Schliff Nr. 8 554a<sub>5</sub> Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 ×
- Fig. 5 Durit einer karbonischen Flammkohle mit inertinitischer Grundmasse (weiß) und verschiedenen Liptiniten (dunkelgrau). In der Mitte und links darunter stark zersetzte Megasporen-Exine mit micrinitähnlichen Einlagerungen Flöz Baldur, Zeche Brassert, Ruhrgebiet Schliff Nr. 10 674c Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×



Tafel 10

#### Mikrosonde-Untersuchungen

- Fig. 1 Fluorinit-Lagen aus karbonischer Flammkohle Herrin Nº 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois (Probe Nr. 8861) F = Fluorinit, C = Cutinit
  - C = Cutinit
  - Vergr. ca. 340 imes
  - a) Auflicht, Olimmersion
  - b) Auflicht, Fluoreszenzbild
  - c) Probenstrombild (ae<sup>+</sup>), 15 kV/10 nA
  - d) Rückstreu-Elektronenbild (se<sup>+</sup>), 15 kV/20 nA
  - e) Aluminiumverteilung (Al Kα-Strahlung, KAP-Kristall, 15 kV/15 nA)
  - f) Siliziumverteilung (Si Kα-Strahlung, KAP-Kristall, 15 kV/15 nA)
- Fig. 2 Bituminit in karbonischer Flammkohle

Herrin N° 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois (Probe Nr. 8861) B = Bituminit, S = Sporinit, P = Pyrit

Vergr. ca. 700 imes

- a) Auflicht, Ölimmersion
- b) Auflicht, Fluoreszenzbild
- c) Probenstrombild (ae<sup>+</sup>), 15 kV/10 nA
- d) Rückstreu-Elektronenbild (se<sup>+</sup>), 15 kV/40 nA
- e) Aluminiumverteilung (Al K $\alpha$ -Strahlung, KAP-Kristall, 15 kV/50 nA)
- f) Siliziumverteilung (Si K  $\alpha$ -Strahlung, KAP-Kristall, 15 kV/50 nA)
- Fig. 3 Exsudatinit in Keilrissen in tertiärer Glanzbraunkohle Flöz 14, Grube Peissenberg, Oberbayern (Probe Nr. 10673) Vergr. ca. 340  $\times$ 
  - a) Auflicht, Fluoreszenzbild
  - b) Probenstrombild (ae+), 15 kV/10 nA
  - c) Sekundär-Elektronenbild (se<sup>+</sup>), 15 kV/1.3 nA
  - d) Schwefelverteilung (S K α-Strahlung, PET-Kristall, 15 kV/50 nA)



T a f e l 11 Mikrosonde-Untersuchungen



# Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls<sup>1</sup>

# Von Marlies Teichmüller\*

Mit 10 Abbildungen, 6 Tabellen und 15 Tafeln

#### Inhalt

	Zusammenfassung	•		S.	65
	Abstract			S.	66
1.	Einleitung		•	s.	67
2.	Zur Entstehung und Zerstörung des Erdöls bei der Diagenese			S.	68
3.	Ausgangssubstanzen des Erdöls in der Kohle			S.	71
4.	Probenmaterial und Untersuchungsmethoden			S.	73
5.	Mikroskopische Beobachtungen			S.	76
	5.1. Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit			S.	76
	5.2. Vorkommen von Exsudatinit			S.	80
	5.3. Schmierfilme			S.	85
	5.4. Fluoreszierende Vitrinite			S.	87
	5.5. Veränderungen mit zunehmender Inkohlung			S.	88
6.	Chemische Untersuchungen			S.	93
	6.1. Ergebnisse aus der Literatur			S.	93
	6.2. Ergebnisse von mikroskopisch untersuchten Kohlenproben			S.	97
7.	Diskussion der Ergebnisse			S.	100
	7.1. Inkohlung und Bituminierung. — Erdöl aus Kohle?			S.	100
	7.2. Bituminierung und diagenetische Vergelung			S.	103
	73 Bituminierung und Verkokungseigenschaften			S	104
	7.6. Bituminierung und Hydrierung		•	S.	107
			•	0.	107
8.	Ausblick	•	•	S.	108
	Literatur			S.	109

<sup>\*</sup> Anschrift der Autorin: Dr. M. TEICHMÜLLER, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Erweiterte Fassung von Vorträgen vor der Internationalen Kommission für Kohlenpetrologie (Belgrad, September 1972), vor der Gordon Research Conference on Coal Science (New Hampton, Juli 1973) und vor der 6. Internationalen Tagung für organische Geochemie (Malmaison, September 1973).

Zusammenfassung: Erdöl entsteht während der Diagenese der Muttergesteine bei den gleichen Temperatur-Zeit-Verhältnissen, bei denen die Kohlen den Inkohlungsbereich zwischen Glanzbraunkohlen und Gaskohlen durchlaufen. Es wird gezeigt, daß Muttersubstanzen des Erdöls auch an der Bildung von Kohlenflözen beteiligt sind, wenn auch in geringerer Konzentration (bezogen auf den C-Gehalt) als in den Erdölmuttergesteinen. Auch Anzeichen frühzeitiger anaerober Zersetzung, die für Sapropele (Erdöl-Fazies) charakteristisch sind, werden in vielen Kohlenflözen beobachtet. Daher liegt der Gedanke nahe, daß erdölartige Produkte im Verlauf der Inkohlung auch in Kohlenflözen gebildet werden, zumal Analysen von Kohleextrakten mit den Methoden der Erdöl-Geochemiker (BROOKS & SMITH 1967, LEYTHAEUSER 1968, HOOD & GUTJAHR 1972) für diese Vermutung sprechen.

Auf Grund fluoreszenzmikroskopischer Anschliff-Untersuchungen (einschließlich spektraler Fluoreszenz-Messungen) von 60 Kohlenproben aus verschiedenen Kohlenbecken der Erde wurde versucht, die "Erdölbildung" in Kohlen auch mikroskopisch nachzuweisen und näher zu untersuchen. Es zeigte sich, daß schon in Glanzbraunkohlen mobile, fluoreszierende Substanzen aus Maceralen der Liptinit- und Vitrinitgruppe abgegeben werden. Sie wandern z. T. in vorhandene Hohlräume (Klüfte, große Poren) ein und setzen sich dort als "Exsudatinit" ab. Zum größten Teil wird das in Kohlen neu gebildete Bitumen aber offenbar chemisch und adsorptiv an die Huminsubstanz (Vitrinit) gebunden. Darauf deuten Austritte von stark fluoreszierenden Flüssigkeiten bei Blaulicht-Bestrahlung aus feinen Vitrit-Rissen, die Entstehung von "Schmierfilmen" auf polierten Vitrit-Oberflächen und das Fluoreszenz-Verhalten bestimmter Vitrinite.

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß bereits im Stadium von hochflüchtigen Steinkohlen (beginnend an der Grenze Glanzbraunkohle/Steinkohle) ein 1. Inkohlungssprung der Liptinite und Vitrinite stattfindet, der den Kohlenpetrologen bislang verborgen geblieben ist. Hierbei wird einerseits mobiles Bitumen abgegeben, andererseits entstehen nicht oder schwach fluoreszierende und stark reflektierende Restprodukte (unter anderem feinkörniger Micrinit). Im Anschluß an den 1. Inkohlungssprung verschiebt sich die Farbe des (macerierten) Sporinits im Durchlicht von gelb nach braun (GUTJAHR 1966) und nimmt der Rotanteil der Fluoreszenzfarbe von Sporiniten im Auflicht plötzlich stark zu. Der 1. Inkohlungssprung, der sich auch bei den Vitriniten bemerkbar macht, entspricht in etwa dem Beginn der Entstehung ("birth line") von Erdöl in den Muttergesteinen. Der 2. Inkohlungssprung der Liptinite (und Vitrinite) ist in der Kohlenpetrographie seit längerem bekannt (Stach 1953, Pattelsky & M. Telchmüller 1960). Er beginnt an der Grenze Gas-/Fettkohle (28 % Flüchtige Bestandteile) und wirkt sich bis in das Stadium hoch inkohlter Fettkohlen (ca. 20% Flücht. Bestandteile) aus. Hierbei werden in verstärktem Maße gasförmige Kohlenwasserstoffe abgegeben. Dabei gleichen sich die Sporinite in ihren mikroskopischen und chemischen Eigenschaften relativ plötzlich dem Vitrinit an. Der 2. Inkohlungssprung entspricht der wirtschaftlichen "dead line" des Erdöls. Zwischen den beiden Inkohlungssprüngen liegt der "Bituminierungsbereich".

Kombinierte mikroskopische und chemische Untersuchungen an sechs ausgewählten Kohlenproben zeigen, daß nicht nur der Inkohlungsgrad sondern auch die Fazies der Kohlen einen Einfluß auf Menge und Art des Extraktbitumens hat. Schon weit vor der Erdölreife (CPI = 1,3 - 1,0) treten in den Kohlen Exsudate aus, die hauptsächlich aus Heterokomponenten und anderen schweren, asphaltischen Substanzen bestehen dürften.

Abschließend werden die Zusammenhänge diskutiert, die zwischen der Neubildung bituminöser, erdölähnlicher Stoffe und bestimmten Kohleneigenschaften (diagenetische Vergelung, Verkokungsfähigkeit, Eignung zur Hydrierung) bestehen. Dabei wird die diagenetische ("geochemische") Vergelung der Huminsubstanzen an der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle als Übergang des "Hydrogels" Kohle in das "Bitumogel" Kohle angesehen und gezeigt, daß die Backfähigkeit in enger Beziehung steht zu der diagenetischen Neubildung bituminöser Substanzen in den Kohlenflözen.

A b s tract: Petroleum generates during the diagenesis of oil source rocks at the same temperature-time conditions at which coals reach the rank range of high volatile bituminous coals. It is shown that precursors of petroleum participate also in the formation of coal seams although representing a smaller proportion of the organic C-content

### Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls

than in oil source rocks. Furthermore, evidences of an early anaerobic decomposition, which are characteristic for sapropels (petroleum facies), are observed in many coal seams too. Thus it is suggested that during the coalification process petroleum-like products form also in coal seams, particularly because results from analyses of coal extracts obtained with the methods of petroleum-geochemists (BROOKS & SMITH 1967, LEYTHAEUSER 1968, HOOD & GUTJAHR 1972) strongly support this presumption.

On the basis of fluorescence microscopic studies of polished sections (including spectral fluorescence measurements) from 60 coal samples obtained from different coal basins of the world, the attempt was made to indicate and investigate the "oil formation" in coal seams by microscopic methods. It was found that already in the rank range of subbituminous A coals mobile, fluorescent substances are expelled from macerals of the liptinite and vitrinite group. Part of them migrate into open spaces (cracks, large pores) and solidify as "exsudatinite". The major part of the newly formed bitumen, however, apparently is chemically incorporated and physically adsorbed to the humic substances (vitrinites). This is indicated under the microscope by expulsions of highly fluorescent liquids out of fine vitrite fissures during blue light irradiation, by the formation of greasy "smear films" on the polished vitrite surfaces, and by the fluorescence properties of certain vitrinites.

The microscopic studies showed that already in the stage of high volatile bituminous coals (beginning at the boundary to subbituminous coals) a 1. coalification jump of liptinites and vitrinites takes place which was not known to coal petrologists as yet. Simultaneously mobile bitumen is given off, and non or weakly fluorescent and relatively strongly reflecting residues are formed (inter alia fine grained micrinite). Following the 1. coalification jump the colour of (macerated) sporinite in transmitted light changes from yellow to brown (GUTJAHR 1966), and the red portion of the sporinite fluorescence colour under incident light increases suddenly. The 1. coalification jump, which is noticeable in vitrinites too,  $\pm$  corresponds to the onset ("birth line") of petroleum generation in oil source rocks. - The 2. coalification jump of liptinites and vitrinites, well known to coal petrologists (STACH 1953, PATTEISKY & M. TEICHMÜLLER 1960), starts in the stage of medium volatile bituminous coals (28% volatile matter) and continues until the stage of low volatile bituminous coals (ca. 20% vol. m.). During this "jump" a relatively high amount of gaseous hydrocarbons is given off, and the optical and chemical properties of sporinites relatively suddenly approach and finally adjust those of vitrinites. The 2. coalification jump corresponds to the commercial oil "dead line". Between both coalification jumps lies the "bituminization range".

Combined microscopic and chemical studies at 6 selected coal samples show that not only the rank of coal, but the coal facies too has an influence upon the amount and the character of the extract-bitumen. Already long before the oil maturity stage (CPI = 1,3-1,0) exsudates form in coals which apparently consist mainly of hetero-compounds and other heavy, asphaltic substances.

Finally the relationships are discussed which exist between the neo-formation of bituminous, petroleum-like substances and certain coal properties (diagenetic gelification, coking properties, suitability for liquefaction). The diagenetic ("geochemical") gelification of the humic substances at the boundary Matt-/Glanzbraunkohle (subbituminous C/B coal) is regarded as the transition from the "hydrogel" coal to the "bitumogel" coal. Agglomeration during carbonization obviously is related closely to the diagenetic neoformation of bituminous substances in coal seams.

A short version of this paper in the English language will be published in "Advances of Organic Geochemistry 1973" (M. TEICHMÜLLER 1974b).

#### 1. Einleitung

Die Zusammenhänge zwischen Inkohlung und Bitumen-Diagenese sind von Interesse für die Erdöl- und Erdgasprospektion. Kohlenpetrologen, Geochemiker und Erdölgeologen versuchen in letzter Zeit gemeinsam, diese Zusammenhänge zu klären. Das zeigt sich unter anderem in der Arbeit einer 1971 neu gegründeten Gruppe der Internationalen Kommission für Kohlenpetrologie (ICCP). Diese Gruppe befaßt sich allgemein mit der Anwendung kohlenpetrologischer Methoden für die Klärung geologischer Fragen, speziell aber mit der Untersuchung fein disperser organischer Substanzen in minerogenen Sedimenten im Hinblick auf die Kohlenwasserstoff-Exploration. Im September 1973 fand in Paris eine Vortragsveranstaltung dieser von Herrn Dr. B. ALPERN geleiteten Gruppe der ICCP statt, die das rege Interesse vieler Erdölchemiker und -geologen fand. Auch auf der anschließenden 6. Internationalen Tagung für organische Geochemie in Malmaison traten Probleme der Bitumen-Diagenese und ihrer Relation zur Kohlen-Diagenese stärker in den Vordergrund als früher.

Inkohlungsgrad und Erdöl-Reife sind beide abhängig von der Temperatur, denen die organischen Substanzen bei ihrer Versenkung in größere Erdtiefen ausgesetzt waren, und von der Dauer ihrer Einwirkung, wobei aus reaktionskinetischen Gründen die Temperatur freilich einen wesentlich stärkeren Einfluß hat als die Zeit. Deshalb entspricht ein bestimmter Inkohlungsgrad jeweils einem bestimmten Stadium der Erdölreife. Bei Inkohlungsuntersuchungen zum Zwecke der Erdöl-Prospektion mißt man gewöhnlich das optische Reflexionsvermögen von Vitriniten in den verschiedenen Sedimentgesteinen, denn es ist bekannt, daß die Reflexion mit zunehmendem Inkohlungsgrad in charakteristischer Weise ansteigt. Die Erdöl-"Reife" wird vom Chemiker nach der Zusammensetzung der mit organischen Lösungsmitteln gewonnenen Extrakte von Muttergesteinen beurteilt. Kohlen-Diagenese (= Inkohlung) und Bitumen-Diagenese (= Bituminierung) werden also gewöhnlich an verschiedenen Substanzen und mit verschiedenen Methoden bestimmt.

Erst in jüngster Zeit hat man auf chemischem Wege festgestellt, daß auch in den Kohlen sich Erdöl-Bitumina im Verlauf der Inkohlung bilden (JACOB 1966, BROOKS & SMITH 1967, LEYTHAEUSER 1968, HOOD & GUTJAHR 1972). Aufgabe dieser Arbeit ist es, die Bituminierung in Kohlenflözen mit mikroskopischen Methoden nachzuweisen.

# 2. Zur Entstehung und Zerstörung des Erdöls bei der Diagenese

PHILIPPI (1965), WASSOJEWITSCH et al. (1969), LANDES (1967), TISSOT (1971), WELTE (1972) und andere haben gezeigt, daß das Erdöl sich erst während der Diagenese aus dem Kerogen der Gesteine bildet.

Nach WELTE (1972) ist "Kerogen" ein Gemisch hochpolymerer Makromoleküle mit konjugierten, verschieden stark kondensierten, aromatischen Ring-Systemen und relativ viel aliphatischen Gruppen. Das Kerogen zeigt gewisse Ähnlichkeit mit den Liptinit-Maceralen der Kohlen und mit den Erdöl-Asphalten. Nach der Definition ist es unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Entscheidend für die Erdölbildung ist die Gebirgstemperatur, der das Muttergestein ausgesetzt war. Sie hängt ab von der Versenkungstiefe und dem geothermischen Gradienten. Auch die weitere Diagenese des Erdöls und seine Uberführung in die Gas-Phase werden im wesentlichen von der Temperatur bestimmt. Nach Abb. 1, einem Diagramm von LANDES (1967), tritt Erdöl erstmals bei Temperaturen von ca. 90° C auf, je nach geothermischem Gradienten in Tiefen von ca. 1500—4000 m. Mit zunehmender Absenkung und damit Erwärmung der Schichten wird das Erdöl leichter, die Kohlenwasserstoffe werden in immer kleinere Moleküle zerlegt, bis schließlich nur noch gasförmige Kohlenwasserstoffe, zuletzt nur noch Methan als leichtester Kohlenwasserstoff, übrigbleiben. Die "dead line" für wirtschaftliche Erdölvorkommen wird nach Abb. 1 bei einer Temperatur von





Abb. 1. Die Bildung und Zerstörung von Erdöl und Erdgas in Abhängigkeit von der Versenkungstiefe, der Temperatur und dem geothermischen Gradienten nach LANDES 1967

ca.  $180^{\circ}$  C in Tiefen von 4000—8000 m erreicht. Das Diagramm veranschaulicht, daß in einem Gebiet mit kleinem geothermischen Gradient (z. B. 1,8° C/100 m) die "birth line" (oberste Linie) in der gleichen Tiefe liegen kann wie die "dead line" (dicke Linie) in einem Gebiet mit relativ großem geothermischem Gradienten (z. B. 4° C/100 m).

Die Temperaturen für die "birth line" und "dead line" des Erdöls können in gewissen Grenzen schwanken, da sie sowohl von der Art des Kerogens als auch von der Zeitdauer der Erwärmung beeinflußt werden.

Die allmähliche Veränderung der bituminösen Substanzen in tonigen Sedimentgesteinen bis zur Bildung des Erdöls zeigt Abb. 2, die der viel zitierten Arbeit von PHILIPPI (1965) entnommen ist. PHILIPPI vergleicht hier zwei kalifornische Becken, die sich durch verschiedene geothermische Gradienten unterscheiden: das Los Angeles-Becken mit einem Gradienten von 3,9° C/100 m und das Ventura-Becken mit einem Gradienten von 2,7° C/100 m. Im Los Angeles-Becken wird Rohöl in einer Teufe von ca. 3000 m gebildet, im Ventura-Becken dagegen erst in einer Teufe von ca. 4300 m.

Die Zunahme der Erdöl-Reife mit der Tiefe und Temperatur wurde in Abb. 2 mit verschiedenen Maßstäben gemessen:

- 1. dem Verhältnis Kohlenwasserstoffe/nicht karbonatischer Kohlenstoff,
- dem Verhältnis von n-Paraffinen mit ungerader Anzahl von C-Atomen zu n-Paraffinen mit gerader Anzahl von C-Atomen (odd/even ratio) im Bereich der Homologen C<sub>28</sub> bis C<sub>30</sub> und

3. der Anzahl der 1 Ring- und 2 Ring-Naphtene.

Diese Parameter ändern sich in charakteristischer Weise mit der Tiefe, und zwar in dem relativ "warmen" Los Angeles-Becken schneller als in dem relativ

69



Abb. 2. Die Zunahme der Erdöl-Reife mit der Tiefe auf Grund verschiedener chemischer Maßstäbe in Tongesteinen des Los Angeles-Beckens und des Ventura-Beckens in Californien nach Philippi 1965

### Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls

"kalten" Ventura-Becken. Dort, wo der Kohlenwasserstoff-Gehalt plötzlich stark zunimmt und wo die odd/even ratio Werte von 1,3—1,0 erreicht, liegt der Bereich, wo das Rohöl entsteht. Hier nimmt auch der Prozentsatz der 1 Ring- und 2 Ring-Naphtene im Isoparaffin-Naphten-Konzentrat wieder rasch zu.

Schon seit den Arbeiten von WHITE (1915, 1935) ist bekannt, daß die "dead line" für wirtschaftliche Erdölvorkommen erreicht ist, wenn die das Erdöl-Muttergestein begleitenden Kohlen das Stadium von Steinkohlen mittleren Inkohlungsgrades erreicht haben. WHITE setzte die "dead line" seinerzeit bei einem Inkohlungsgrad von 35 % Flüchtigen Bestandteilen. Seitdem haben sich viele Forscher mit dieser für die Erdöl-Suche so wichtigen "dead line" befaßt und bestimmte Inkohlungswerte dafür angegeben. Heute nimmt man die "dead line" im allgemeinen bei höheren Inkohlungsgraden (ca. 28 % Flüchtige Bestandteile) an. Angaben über die "birth line" sind viel seltener und erst in den letzten Jahren gemacht worden. Das ist verständlich, da man erst seit relativ kurzer Zeit weiß, daß das Erdöl ein Diagenes e-Produkt ist, das bei der Reifung der bituminösen Substanzen infolge der mit der Absenkung verbundenen Temperatur-Erhöhung entsteht.

In Tab. 1 der Veröffentlichung BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER (1974), einer Ergänzung der von Bostick & DAMBERGER (1971) publizierten Aufstellung, sind die von den verschiedenen Autoren angegebenen Inkohlungsdaten für das Auftreten und Verschwinden von Erdöl zusammengestellt. Die Diskrepanzen, die sich dabei ergeben, gehen z. T. darauf zurück, daß die einen den Nachweis von Rohöl im Muttergestein, andere die beginnende Migration, wieder andere die vollzogene Migration und die meisten das Vorhandensein wirtschaftlicher Olvorkommen in Speichergesteinen zugrunde legen. Da Ollagerstätten meist über dem Muttergestein auftreten, ist der Inkohlungsgrad im Speichergestein in der Regel kleiner als im Muttergestein. Hinzu kommt, daß — wie schon erwähnt — die Temperatur der Erdölbildung von der Art des Kerogens abhängt: je wasserstoffreicher dieses ist, um so kleiner ist die Temperatur für die "birth line".

J. D. BROOKS (1970) hat in einem anschaulichen Diagramm die Diagenese (Inkohlung) von Humuskohlen, Sapropelkohlen und Olschiefern, gemessen an der Zunahme des Kohlenstoff-Gehaltes und der Veränderung des Wasserstoff-Gehaltes in Beziehung gesetzt zur Kohlenwasserstoff-Diagenese: Abb. 3 zeigt, daß die Erdölbildung an das Stadium der Glanzbraunkohlen und gering inkohlten Steinkohlen gebunden ist. Bei höheren Inkohlungsgraden bilden sich Kondensate und nasse Gase und zuletzt nur noch trockenes Gas, d. h. Methan.

#### 3. Ausgangssubstanzen des Erdöls in der Kohle

Der Gedanke, daß auch in den Kohlenflözen selbst Erdöl oder, besser gesagt, erdölartige Produkte entstehen können, wenn die für die Erdölbildung nötigen Temperatur-Zeit-Bedingungen erreicht sind, ist für den Kohlenpetrographen noch ungewohnt. Bislang hat man streng unterschieden zwischen Inkohlung und Kohlenwasserstoff-Diagenese. Allgemein wird angenommen, daß Kohlen sich vornehmlich aus dem Lignin und der Zellulose höherer Pflanzen bzw. ihren Vertorfungsprodukten bilden, während Erdöl vorwiegend aus Eiweißen und fettartigen Substanzen niederer planktonischer Organismen bzw. ihrer Bituminierungsprodukte entsteht. Weiter ist darauf hingewiesen worden, daß das Ablagerungsmilieu und damit die biochemischen Zersetzungsvorgänge kurz nach der Sedimentation grundverschieden sind: man betonte, daß Torf im terrestrischen Milieu, zunächst unter oxydativen Bedingungen, abgelagert wird, — während die Ausgangssubstanzen des Erdöls im marinen, brackischen oder limnischen, jedenfalls subaquatischen Bereich unter streng anaeroben Bedingungen sedimentiert seien. Einige Autoren vertraten sogar die Ansicht, daß Kohlen- und Erdölbildung sich gegenseitig ausschließen.

Dagegen hat KARWEIL schon 1966 vermutet, daß die Muttersubstanzen des Erdöls auch an der Kohlebildung beteiligt sind, wenn auch in geringerer Konzentration (bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff) als in den Erdöl-Muttergesteinen. Tatsächlich findet man in allen Niedermooren reichlich pflanzliches und tierisches Plankton, vor allem Algen. Es ist bekannt, das Algen relativ viel Eiweiß und Fett enthalten. So führen z B. gewisse Grünalgen mehr als 50 % Eiweiß in der Trockensubstanz.

Taf. 1, Fig. 1, zeigt eine dicke Watte von Grünalgen in einem randlichen Wassergraben ("moat") eines kleinen Sumpfzypressen- (*Taxodium-*)Moores in den Everglades. Im *Taxodium-*Moor<sup>2</sup> selbst beobachtete ich zahlreiche submerse Wasserpflanzen und eine Menge kleiner (ca. 5—10 cm langer) Fische im Moorwasser. Sehr groß ist der Algenreichtum in den Riedbeständen der Everglades. Dort finden sich zwischen den Riedgräsern außer Algen zahlreiche submerse, z. T. insektovore Pfanzen (z. B. *Utricularia* sp.). Taf. 1, Fig. 2, zeigt eine ausgetrocknete Algenschicht ("Meteorpapier"), die durch Absinken des Wasserspiegels in einem besonders trockenen Sommer entstanden war. Diese Beispiele zeigen, daß heute in Torfmooren reichlich eiweiß- und fettreiches Plankton abgelagert wird.

Zweifellos sind auch in den Torfmooren der Vergangenheit vor allem Algen in viel stärkerem Maße an der Torfbildung beteiligt, als man auf Grund des sehr seltenen Vorkommens des Macerals Alginit (das auf Sapropelkohlen beschränkt ist) annehmen sollte. Die meisten Algen bleiben — im Gegensatz zu den Alginitbildenden Algen — bei der Vertorfung morphologisch n i c h t erhalten, aber ihre (relativ fett- und eiweißreiche) Substanz geht mit in die Kohle ein, wahrscheinlich z. T. als "Liptodetrinit", aber größtenteils wohl als "Bituminit" (M. TEICH-MÜLLER 1974a) und in Form aliphatischer Randgruppen der Vitrinite, insbesondere der Desmocollinite. Das gleiche, wie für Algen, gilt für die besonders eiweißreichen Bakterienleiber. Auch diese gehen mit in die Kohle ein, ohne daß die ursprünglichen Formen erhalten bleiben.

Tierische Fette und Eiweiße sind ebenfalls an der Kohlenbildung beteiligt. Insbesondere in Flözen, die von Kalken oder Mergeln begleitet werden, findet man oft noch tierische Hartteile wie Kalkschalen von Mollusken, Fisch-Schuppen, Flossenstachel und Fisch-Knochen (Taf. 2, Fig. 1, 2, 3, 4), ja gelegentlich sogar Knochen von Landtieren, darunter auch von Säugetieren. So enthalten z. B. die oberbayerischen Glanzbraunkohlen viele Mollusken- und Fischreste. Bekannte Beispiele für Knochenfunde sind die eozäne Braunkohle des Geiseltales bei Halle (WEIGELT 1931) und die Oreopithecus-führende pliozäne Glanzbraunkohle von Baccinello/ Toskana (M. TEICHMÜLLER 1962b). Solche Hartteile bleiben nur unter besonders günstigen Bedingungen im Torf erhalten, besonders wenn sie aus Karbonaten bestehen. In den meisten Fällen werden sie von den Humussäuren aufgelöst. In diesen Fällen gehen die tierischen Reste zwar mit in den Torf ein, bleiben aber nicht sichtbar erhalten. Das gilt auch für die vielen Bodentiere (Würmer, Milben und andere Insekten), die in den obersten Torfschichten leben.

Was nun die verschiedenen biochemischen Zersetzungsbedingungen im Erdölmuttergestein einerseits und im Torf andererseits angeht, so findet man anaerobe Zersetzung auch in vielen subaquatischen Ablagerungen innerhalb der

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Es handelt sich um eine der vielen kleinen Waldmoor-Inseln ("hammocks") in dem Riedmoor-Gebiet der Everglades.
Torfmoore. Cannels und Bogheads, die ja zu den Sapropel-Kohlen rechnen, sind bekanntlich ehemalige Faulschlamme, die in Mooren abgelagert wurden. Aber auch in vielen Humuskohlen gibt es Merkmale für anaerobe Zersetzungsbedingungen, z. B. Erhaltung von Chlorophyll-Derivaten, infigurierte feste Bitumina ("Bituminit"), hohe Konzentrationen von mikrobiell gebildetem Pyrit, d. h. Merkmale, die auch für Erdöl-Muttergesteine charakteristisch sind.

Damit erhebt sich nun die Frage, ob nicht bei bestimmten Temperatur-Zeit-Bedingungen auch in den Kohlenflözen erdölartige Produkte gebildet werden.

# 4. Probenmaterial und Untersuchungsmethoden

Unter diesem Aspekt wurden ca. 60 Kohlenproben aus verschiedenen Kohlenbecken mikroskopisch untersucht. Die meisten von ihnen befinden sich in den für die Erdölbildung "kritischen" Inkohlungsstadien, nämlich im Stadium von Glanzbraunkohlen und gering inkohlten Steinkohlen (vgl. Abb. 3). Vergleichsweise wurden auch einige schwächer und stärker inkohlte Kohlen untersucht. Im einzelnen stammen die Proben aus dem Tertiär von Oberbayern, Österreich, Böhmen, der Slowakei, Jugoslawien, Rumänien, Pakistan und Japan, dem Mesozoikum



Abb. 3. Die Beziehungen zwischen Inkohlung und Kohlenwasserstoff-Diagenese auf Grund des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff nach Brooks 1970

von Nordwestdeutschland und Rumänien und dem Karbon des Ruhr- und Saar-Reviers, Nordwestdeutschlands, von Illinois und des Moskauer Beckens. In allen Fällen wurden einzelne Kohlenstücke (keine Flöz-Schlitzproben) untersucht.

Von den Bestandteilen der Kohle sind die Macerale der Liptinit-Gruppe den Muttersubstanzen des Erdöls wohl am ähnlichsten. Sie zeichnen sich, außer durch ihren hohen Gehalt an Wasserstoff und an Aliphaten, durch starke Fluoreszenz aus, — ebenso wie das Rohöl, das der Erdölgeologe in Bohrproben ja vielfach an seiner Fluoreszenz erkennt. Aus diesem Grunde wurden vor allem fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen an derartigen Kohlen durchgeführt.

Dazu diente das Zeiss-Foto-Mikroskop für Auflicht mit der Quecksilber-Höchstdrucklampe HBO 200 Watt/4 von Osram und Fluoreszenz-Ausrüstung. Gearbeitet wurde im Auflicht bei Blaulicht-Anregung (Erregerfilter Schott BG 12 (2 mm dick, Durchlaßbereich 330—500 nm) und den Sperrfiltern 53 (steile Kante bei 530 nm) und 44 (flache Kante bei ca. 440 nm) des Sperrfilter-Einsatzes von Zeiss. Für Beobachtungen unter Olimmersion wurde das praktisch fluoreszenzfreie Cargille Immersionsöl, Typ A, benutzt. Weitere Einzelheiten zu den mikroskopischen und mikrofotografischen Methoden sind in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt (M. TEICHMÜLLER 1974 a).

Die meisten Kohlenproben wurden vor der Schliff-Herstellung in "Palatal" eingebettet, ein Kunstharz, das zu 65% aus ungesättigtem Polyester (Phtal-Säure, Malein-Säure, Glycol) und zu 35 % aus Monostyrol besteht. Dieses Polyesterharz wird vor allem zur Ummantelung des Kohlenstückes im Stückschliff bzw. der Kohlenkörner im Körnerschliff benutzt. Von der Kohlenoberfläche dringt es im allgemeinen nur wenige Millimeter tief in offene Klüfte ein. Feine Poren und Risse werden nicht ausgefüllt. Bei Blaulicht-Bestrahlung zeigt Palatal eine schwache, fahlgrünliche Fluoreszenz mit negativer Intensität der Alteration<sup>3</sup>. Im übrigen schwanken die Fluoreszenz-Eigenschaften des Palatals in gewissen Grenzen je nach Charge und Mischungsverhältnis mit dem Cobalt-Beschleuniger. Sie hängen auch davon ab, wieviel Bitumen bei der Einbettung aus der Kohle aufgenommen wurde. Da Monostyrol Bitumina löst, stellt man in vielen Kohlen-Schliffen eine deutliche Beeinflussung der Fluoreszenz-Eigenschaften des Palatals dort fest, wo es direkten Kontakt mit der Kohle hat: Die Fluoreszenzfarbe hat sich von fahl-grünlich in gelb verändert, die Fluoreszenz-Intensität hat zugenommen, die Intensität der Alteration ist nicht mehr negativ, sondern mehr oder weniger stark positiv. Abb. 4 zeigt ein Beispiel von einem Anschliff einer Gasflammkohle aus Illinois, die sich im Inkohlungsstadium der Erdöl-Reife befindet (Probe Nr. 8862,1). Unter den von OTTENJANN et al. (1974) angegebenen Meßbedingungen ergab das reine Palatal in diesem Fall ein  $\lambda$  max von 420 nm und einen Rot/Grün-Quotienten von 0,3. Die Intensität der Alteration betrug nach 30 Minuten Bestrahlung —  $50 \frac{0}{0}$ , die spektrale Alteration war = 0 nm. Im Kontakt mit der Kohle ergaben sich dagegen folgende Werte:  $\lambda$  max = 485 nm, Rot/Grün-Quotient = 0,3, Intensität der Alteration + 70 %, spektrale Alteration = 0 nm. Diese Daten zeigen unter anderem, daß Verwechselungen von Palatal mit primären und sekundären Liptinit-Maceralen und mit den auf Seite 76 ff. beschriebenen "Ol"austritten in Kohlen nicht möglich sind, zumindest nicht für den aufmerksamen Beobachter.

Nach der Einbettung wurden Kohlen-Anschliffe hergestellt nach folgendem Verfahren:

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Mit "Alteration" bezeichnet man die Änderung von Fluoreszenz-Eigenschaften während der Bestrahlung (OTTENJANN et al. 1974).



Abb. 4. Fluoreszenz-Spektralkurven von Palatal in einem Stückschliff einer Gasflammkohle von Illinois (Herrin Nº 6 Seam, Sahara 6 Mine)

a) 1 cm vom Kohle-Kontakt

b) am Kohle-Kontakt

- 1. Glätten und Abschleifen der Kohlen-Oberfläche mit Siliziumkarbid-Papieren (Körnungen 60, 180 und 600) (Fa. J. Wirtz, Düsseldorf) und Wasser,
- 2. Polieren auf DP Poliertuch Mol mit Diamantpaste (1 Mikron) und Schmierflüssigkeit (Fa. Struers Scientific Instruments, Kopenhagen),
- 3. Nachpolitur mit Tonerde Nr. 1 (Fa. Dujardin, Düsseldorf) und Wasser auf Poliertuch "Microcloth" (Buehler Ltd., Evanstown, Illinois).

Um Verwechselungen auszuschließen wurden auch die verschiedenen Poliermittel auf ihre Fluoreszenz-Eigenschaften bei Blaulicht-Bestrahlung geprüft. Es zeigte sich, daß sowohl die Diamantpaste, als auch die in Wasser aufgeschlämmte Poliertonerde bei Blaulicht-Bestrahlung fluoreszieren: Diamantpaste fahl rötlichbraun bis gelb und Tonerde 1 fahl grüngelb. Die Fluoreszenz-Intensität nimmt jedoch bei beiden nach dem Eintrocknen stark ab.

Vergleichsweise wurden einige nicht imprägnierte Anschliffe und einige nicht angeschliffene Kohlenoberflächen untersucht.

Von einem großen Teil der hier untersuchten Proben wurden Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten nach der von Ottenjann et al. (1974) beschriebenen Methode von Herrn Ottenjann aufgenommen.

Sechs besonders interessant erscheinende Proben wurden mit den modernen Methoden der Erdöl-Geochemie, vor allem auf einige der oben erwähnten Parameter für die Erdöl-Reife, untersucht. Diese Analysen führte dankenswerterweise die Shell Research B. V. in Rijswijk durch.

### 5. Mikroskopische Beobachtungen

# 5.1. Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit

Viele der Kohlen-Anschliffe zeigten unter dem Mikroskop bei Blaulicht-Bestrahlung Austritte einer gelbgrün- bis gelb fluoreszierenden Flüssigkeit insbesondere aus Rissen, Spalten und Löchern. Die Fluoreszenz-Intensität nahm während der Bestrahlung gewöhnlich ab, wobei sich die Fluoreszenzfarbe von gelb nach orange und braun änderte.

Die Austritte aus Spalten vollziehen sich bei Beginn der Bestrahlung gewöhnlich spontan in Form von mehr oder weniger großen Tropfen (Taf. 3, Fig. 1). Taf. 4, Fig. 1 + 2, zeigt, daß die einzelnen Tröpfchen nur unter Blaulicht sichtbar werden, während im Normallicht nicht mehr als eine Verschleierung der betreffenden Bildstelle zu erkennen ist. Erst nachdem sich die Tropfen über die Anschliff-Oberfläche ausgebreitet haben und z. T. verdunstet sind, erkennt man auch unter Normallicht die ausgetretene Flüssigkeit an einer bräunlich schmutzigen Farbe oder an den typischen "Regenbogen"-Farben der dünnen Blättchen (Newton Ringen), wie sie besonders schön in Taf. 3, Fig. 2, aus einer Saar-Gasflammkohle abgebildet sind.

Bei Benutzung von Olimmersionsobjektiven vermischt sich die fluoreszierende Flüssigkeit mit dem Immersionsöl und führt so zu einer Verschleierung des Bildes (Taf 3, Fig. 3a + b). Aus diesem Grunde ist es ratsam, das Fluoreszenzbild mit einem Trockenobjektiv zu fotografieren.

Weitere Beispiele für die Spuren von Flüssigkeitsaustritten mit Newton-Ringen zeigen die Bilder auf Taf. 3, Fig. 3b, Taf. 4, Fig. 3 und Taf. 5, Fig. 3 und 4 aus tertiären Flammkohlen von Japan und tertiären Glanzbraunkohlen von Oberbayern. Bei solchen Bildern denkt man unwillkürlich an Ol-Austritte, denn sowohl starke Fluoreszenz als auch Farben dünner Blättchen sind typisch für Ole, speziell auch für Roh-Erdöle. Obgleich die Natur dieser Flüssigkeitsaustritte zur Zeit noch nicht bekannt ist, wollen wir deshalb im folgenden kurz von "Ol"austritten (in Anführungszeichen!) sprechen.

Solche "Ol"austritte wurden nun nicht nur aus leeren Rissen und Löchern beobachtet, sondern auch aus bestimmten Maceralen der Kohle. Taf. 4, Fig. 3 u. 4, zeigt sehr typisch geformte, keilförmige Risse in einer japanischen Flammkohle, die mit stark fluoreszierendem Exsudatinit gefüllt sind, einem Maceral, auf dessen Bildung wir noch weiter unten eingehen werden. Auf dem oberen Bild wird an den Newton-Ringen deutlich, daß aus diesen keilförmig klaffenden Rissen flüssiges "Ol" ausgetreten ist. In Taf. 5, Fig. 1 u. 2, einem Telit (inkohltes Holz mit Zellstruktur) aus der oligozänen oberbayerischen Glanzbraunkohle, treten "Ol"tropfen aus hellgelb fluoreszierenden Exsudatiniten aus. Taf. 5, Fig. 3, zeigt "Ol" austritte an Pyritglobuliten. Diese Erscheinung ist nicht nur in der oberbayerischen Glanzbraunkohle sehr häufig, sondern wurde auch in anderen Kohlen beobachtet, z. B. in der oligozänen Glanzbraunkohle von Valea Almaşului, Rumänien, (s. Taf. 10, Fig. 1a u. b). Derartige "Ol"austritte kommen dort vor, wo die Pyrit-

Konkretionen mit Exsudatinit vergesellschaftet sind (s. S. 82). Weitere "Ol"austritte kleinflächigen Ausmaßes wurden aus Bituminiten (z. B. Taf. 13, Fig. 4) und Desmocolliniten (Taf. 5, Fig. 4) von karbonischen und tertiären Flammkohlen beobachtet. Taf. 6, Fig. 1a u. b, zeigt gelb fluoreszierende "Ol"tropfen, die aus resinitischen Zellfüllungen eines Holz-Vitrits ausschwitzen. Die Tropfenform ist im Normallicht nur mit einem Trockenobjektiv sichtbar.

Selbstverständlich wurde geprüft, ob diese "Ol"austritte auf Fremdsubstanzen zurückzuführen sind, also Artefakte darstellen. Aus diesem Grund wurden die Schleif- und Poliermittel auf ihre Fluoreszenz-Eigenschaften geprüft und wurden Auskünfte eingeholt über die chemische Beschaffenheit des Einbett-Kunstharzes (s. S. 74 ff.). Ferner wurden vergleichsweise n i c h t imprägnierte Schliffe untersucht, die mit verschiedenen Poliermitteln hergestellt worden waren. Schließlich wurden völlig unbearbeitete Kohlenoberflächen bei Blaulicht-Bestrahlung mikroskopiert. Das Fazit dieser Untersuchungen war, daß die Schleif- und Poliermittel nicht für die "Ol"austritte verantwortlich sein können. Dagegen scheint das Einbettharz Palatal einen gewissen Einfluß auszuüben, indem es nämlich die "Ol"austritte forciert. Da Palatal 35 % Monostyrol enthält, das als gutes Lösungsmittel für Bitumen bekannt ist, nimmt diese Feststellung nicht wunder. Besonders "öl"reiche Kohlen, wie z. B. die Gasflammkohle des Herrin N<sup>o</sup> 6-Flözes aus der Sahara 6 Mine, Illinois, gaben allerdings auch im nicht-imprägnierten Zustand bei Blaulicht-Bestrahlung "Ol" ab, welches das Immersionsöl verschleiert.

Abb. 5 zeigt das Fluoreszenz-Spektrum von "Ol"austritten in der oberbayerischen Glanzbraunkohle von Peissenberg im Vergleich zum Spektrum des Einbett-



Abb. 5. Fluoreszenz-Spektralkurve von einem "Ol"austritt im Anschliff einer oberbayerischen Glanzbraunkohle (Flöz 14, Grube Peissenberg). Im Vergleich dazu eine Fluoreszenz-Spektralkurve des Palatals aus dem gleichen Schliff und eine Fluoreszenz-Spektralkurve von Rohöl aus dem Oligozän der Bohrung Landau 4 (Oberrhein-Graben)

harzes Palatal im gleichen Schliff. Der Rot/Grün-Quotient des "Ols" wurde mit Q = 0.6, der des Palatals in diesem Falle mit Q = 0.1 bestimmt ( $\lambda$  max "Ol" = 560 nm,  $\lambda$  max Palatal = 440 nm). Danach sind die Fluoreszenz-Eigenschaften der "Ol"austritte sehr verschieden von denen des Palatals. Sie ähneln dagegen denen eines Rohöls aus den Meletta-Schichten (Rupel) der Bohrung Landau 4 im Oberrhein-Graben, das vergleichsweise untersucht wurde:  $\lambda$  max. 570 nm, Q = 1.0.

Längeres Trocknen der fertigen Anschliffe im Exsikkator verhinderte die "Ol"austritte nicht. Dagegen fiel auf, daß monatelang abgelagerte Schliffe, die im

77

frischen Zustand die fluoreszierende Flüssigkeit abgaben, nach der Lagerung "tot" waren, wahrscheinlich infolge von Oxydation, Polymerisation und/oder "Verdampfung".

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die Kohlenproben, in denen "Ol"austritte beobachtet wurden. Diese Kohlen stammen aus dem Tertiär von Rumänien, Japan, der Toskana, Istrien, Borneo und Oberbayern und aus dem Karbon von Illinois, dem Saargebiet, Ruhrgebiet und von Bohrungen Nordwestdeutschlands. Es handelt sich, bis auf eine Ausnahme, um Glanzbraunkohlen, Flammkohlen und Gasflammkohlen.

Es sei erwähnt, daß "Ol"austritte früher auch in Fettkohlen und Eßkohlen des niedersächsischen Wealdenbeckens beobachtet wurden, insbesondere in Vorkommen der Rehburger Berge und der Schaumburg-Lippeschen Mulde, wo erdölführende Nebengesteine auftreten. In den alten Fettkohlen-Gruben Notthorn und Röcke bei Minden (die inzwischen — wie alle Wealden-Kohlenzechen — aufgelassen sind) stellte ich seinerzeit einen penetranten "Benzin"geruch fest. Bekannt war das außergewöhnliche Blähvermögen dieser Kohlen, die dasjenige anderer Fettkohlen bei weitem übertraf. Bei Einbettungsversuchen der Kohle von Röcke blieb das Palatal weich und erhärtete erst nach tagelanger Erwärmung (60° C). Bei Versuchen, die Kohle in Gips einzubetten, färbte sich der Gips am Kohlekontakt braun.

Von den in Tab. 1 aufgeführten Kohlen zeichneten sich die folgenden Proben durch besonders zahlreiche "Ol"austritte aus:

Flöz Honso, Kushiro Mine Flöz Niban, Sunagawa Mine Flöz Hashiban Shita, Sunagawa Mine Flöz Juuichiban, Sunagawa Mine	Hokkaido, Japan
Valea Almașului, Rumänien	
Flöz 14, Grube Peissenberg Flöz Großkohl, Grube Hausham	Oberbayern
Flöz 6, Harmattan Mine Flöz Herrin Nº 6, Sahara 6 Mine	Illinois

Ein für die Mikrosonde vorbereiteter Anschliff der Gasflammkohle aus dem Herrin N° 6 Flöz der Sahara 6 Mine gab im Hochvakuum (10<sup>-4</sup>Torr) eine pastenförmige braune Substanz ab, die aus einem Riß austrat. Bei der Glanzbraunkohle von Valea Almașului wurden nach dem Reinigen der Schliff-Oberfläche von Immersionsöl mit Benzin und Umstülpen der sauberen, trockenen Schliff-Fläche auf Filtrierpapier auffallend dunkelbraune Flecke auf dem Papier beobachtet, die stark fluoreszierten. Offenbar war in beiden Fällen eine bituminöse Substanz ausgetreten.

Es fällt auf, daß die meisten der oben genannten Kohlen aus Becken stammen, in denen sich auch Erdölvorkommen befinden<sup>4</sup>. Einige Kohlen werden von bituminösen Tonsteinen oder brackischen bis marinen Mergeln und Kalken im Hangenden begleitet: in den Gruben Peissenberg und Hausham (Oberbayern) treten die Flöze in brackischen Mergeln auf und enthalten "Stinkstein"-Lagen eines bituminösen (limnischen) Kalkes und zahlreiche *Planorbis*-Schalen (LENSCH 1958).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. ASAKAWA (Japan Petroleum Exploration Co, Ltd., Tokio) wurde in der Mitsui-Sunagawa Kohlen-Mine im Ishikari-Revier, Hokkaido, in einer Entgasungsbohrung, die in das Lower Nº4-Flöz und den hangenden Sandstein getrieben wurde, 12 m über dem Flöz Ol mit einem CPI-Wert von 1,05 (nach BRAY & EVANS 1961) angetroffen.

# Tabelle 1 Kohlen mit "Ol"austritten

Probe Nr.	Flöz	Vorkommen		⁰∕₀ Rm <sub>Oel</sub>	Inkohlungsgrad
		Tertiär		1.5	
9 591 9 592		Almașului Jiului Paroșeni	Rumänien Rumänien	0,50 0,69	Glanzbraunkohle Flammkohle
2 400 2 888 2 881 2 882 2 883 2 883 2 884 2 886 2 876 2 876 2 872	Honso Niban Yoban Hashiban Shita Juuichiban Honso-Jusshaku Yonshaku Qose-Goshaku	Tempoku, Hokkaido Kushiro M., Kushiro Revier, Hokkaido Sunagawa M., Ishikari Revier, Hokkaido Sunagawa M., Ishikari Revier, Hokkaido Sunagawa M., Ishikari Revier, Hokkaido Sunagawa M., Ishikari Revier, Hokkaido Yubari M., Ishikari Revier, Hokkaido Sakito M., Sakito Revier, Kiuschiu Emukae M. Sasebo Revier, Kiuschiu	Japan Japan Japan Japan Japan Japan Japan Japan	0,50 0,54 0,56 0,73 0,81 0,84 0,83 0,75 1,05	Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Flammkohle Flamm-/Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflamm-/Gaskohle
3 357,3		Baccinello	Toskana	0,61	Glanzbraunkohle
10 472		Sigilan	Borneo	0,60	Flammkohle
10 672 7 603 10 667,2 7 604 10 231	Flöz 10/11 Flöz 14 Flöz 14 Großkohl Flöz 12	Gr. Peissenberg, Ostfeld Gr. Peissenberg Gr. Peissenberg, Ostfeld Gr. Hausham Gr. Hausham	Oberbayern Oberbayern Oberbayern Oberbayern Oberbayern	0,59 0,45 0,53 0,51 0,49	Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle
		Karbon			
6 505,4 8 861 8 862	Flöz 7 Herrin Nº 6 Herrin Nº 6	Harmattan M. bei Danville Old Ben 24 M. Franklin Co. Sahara 6 M. Saline Co.	Illinois Illinois Illinois	0,42 0,68 0,80	Flammkohle Flammkohle Gasflammkohle
10 087 7 395f 7 399d1 8 578 3 592 4 431 10 469	81 m Flöz 2 Flöz 6 Flöz 13 1500 m 1930 m 4110 m	Gr. Göttelborn, Bohrung Fröhn Gr. Luisenthal, Südfeld Gr. Camphausen Franziska Bohrung 05, Z. Fürst Leopold Baldur Bohrung Borkenwirthe 1 Bohrung Neuenkirchen 2 Bohrung Greetsiel Z 1	Saar-Revier Saar-Revier Saar-Revier Ruhr-Revier Nordwestdeutschld. Nordwestdeutschld. Nordwestdeutschld.	0,83 0,94 1,01 0,67 0,85 0,98 1,16	Gasflammkohle Gasflammkohle Gasflamm-/Gaskohle Flammkohle Gasflammkohle Gasflammkohle Gaskohle

In Almașului (MATEESCU 1970) und Baccinello (M. TEICHMÜLLER 1962 b) ist die Kohle ebenfalls von Mergeln begleitet. Im Hangenden des Flözes Herrin N° 6 kommt in der Sahara 6 Mine entweder ein bituminöser Tonstein oder ein mariner Kalk vor (mündliche Mitteilung Dr. BOSTICK, Urbana/Illinois). Die Raša-Kohle tritt bekanntlich in Kalken auf.

Man kann bei einigen der Kohlen mit "Ol"austritten nicht ausschließen, daß Rohöl aus dem Nebengestein eingewandert ist.

#### 5.2. Vorkommen von Exsudatinit

Schon bei der Besprechung der "Ol"austritte wurde mehrfach der Exsudatinit erwähnt. Der Exsudatinit ist ein neues Maceral der Liptinit-Gruppe, das dem Kohlenpetrologen bislang verborgen blieb, weil es nur mit der Fluoreszenz-Mikroskopie einwandfrei zu identifizieren ist. Dieses Maceral ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (M. TEICHMÜLLER 1974a). Seine Entstehung steht offenbar im Zusammenhang mit der des Erdöls.

Der Exsudatinit ist ein Maceral, das sich erst im Laufe der Inkohlung bildet und ursprünglich eine gewisse Migrationsfähigkeit gehabt haben muß. Es wird von anderen Maceralen der Kohle ausgeschwitzt (exsudare (lat.) = ausschwitzen). Es tritt in Klüften, Rissen, Spalten, großen Poren und anderen ehemaligen Hohlräumen in der Kohle auf. In gering inkohlten Kohlen hat Exsudatinit eine schwache bis sehr schwache (großenteils nicht meßbare) Reflexion, ist entsprechend lichtdurchlässig im Dünnschliff und fluoresziert bei Bestrahlung mit Blaulicht mehr oder weniger stark in den Farben grüngelb, gelb, orange und rotbraun.

Die Tafeln 6 bis 10 zeigen verschiedene Exsudatinit-Vorkommen, die typisch sind für die einzelnen Kohlen. Im Flöz 10/11 der Grube Peissenberg (Oberbayern) tritt orange bis rotbraun fluoreszierender Exsudatinit auf Klüften und Rissen auf (Taf. 6, Fig. 2a u. b). Unter Olimmersion ist dieser Exsudatinit im Normallicht nicht von einer offenen Kluft zu unterscheiden, er ist schwarz. Das Foto unter Normallicht (Taf. 6, Fig. 2b) wurde daher mit einem Trockenobjektiv aufgenommen. Dabei erkennt man gut die schwache Reflexion des Exsudatinits im Vergleich zum Vitrinit und den Gegensatz von Kluftfüllung und leerer Kluft (schwarz auf Bild 2b).

Weitere Füllungen größerer Hohlräume mit Exsudatinit zeigen Taf. 7, Fig. 1a u. b und Taf. 13, Fig. 1, aus der eozänen Glanzbraunkohle des Makerval Reviers, Pakistan sowie Taf. 9, Fig. 1a u. b, aus der oligozänen Glanzbraunkohle von Valea Almașului, Rumänien. Die Kohle von Makerval enthält besonders große Partien von Exsudatinit, der offenbar mit dem Harzreichtum dieser Kohle in Verbindung steht (vgl. M. TEICHMÜLLER 1959), Es sei betont, daß die Bilder auf Taf. 7, Fig. 1a u. b, und Taf. 13, Fig. 1, von einem nicht imprägnierten Anschliff stammen. Ein Einfluß von Palatal ist hier also von vornherein ausgeschlossen. Unter Normallicht, Olimmersion (Taf. 7, Fig. 1b) glaubt man, offene Hohlräume in der Kohle zu sehen. Erst das Fluoreszenz-Bild (Taf. 7, Fig. 1a) beweist, daß diese Löcher größtenteils gefüllt sind. Die Fluoreszenzfarbe dieses Exsudatinits ist ursprünglich grüngelb, sie ändert sich während der Bestrahlung nach gelb. Auf Taf. 13, Fig. 1, einer relativ wenig vergrößerten Farbfotografie der gleichen Kohle des Makerval-Reviers tritt Exsudatinit als Kittmittel zwischen zerbrochenen Kohleteilchen auf. Man erkennt hier feine Risse im Exsudatinit. Besonders typisch sind die verschiedenen Fluoreszenzfarben, die zwischen grüngelb und braun schwanken und z. T. langsam ineinander übergehen. Solche Farbänderungen, auch auf kleinstem Raume, sind typisch für Exsudatinit.

In der oligozänen Glanzbraunkohle von Valea Almaşului sind gewisse Lagen von Coniferenholz-Vitrit besonders reich an exsudatinitischen Spalten- und Schichtfugen-Füllungen. Taf. 9, Fig. 1a u. b, zeigt ein Beispiel dafür. Während die Harzkörper in den Holzzellen rotbraun fluoreszieren, hat der Exsudatinit eine leuchtend gelbe Fluoreszenzfarbe. Beim Vergleich der beiden Bilder (Taf. 9, Fig. 1a u. b) erkennt man, daß auch ein Teil der ursprünglich leeren Zell-Lumen des Vitrits mit Exsudatinit gefüllt ist. Das deutet auf Dünnflüssigkeit und entsprechend große Mobilität der Exsudatinite in dieser Kohle, für die auch die Mikrofotos auf Taf. 7, Fig. 1a u. b, der Arbeit M. TEICHMÜLLER (1974a) sprechen. Hier ist Exsudatinit sogar in Zell-Lumen von Sclerotien eingedrungen. Das gleiche scheint der Fall zu sein in der tertiären Glanzbraunkohle aus der Grube Tempoku, Hokkaido: Taf. 9, Fig. 2a u. b, zeigt leuchtend gelb-orange fluoreszierende Zellfüllungen in zwei Sclerotien. Die Intensität der Alteration war deutlich negativ<sup>5</sup>. Diese Kohle enthält neben hellbraun fluoreszierendem Mergel tierische Hartteile, darunter Schwamm-Nadeln und die auf Taf. 9, Fig. 2a, oben rechts sichtbaren feingezähnten Stäbchen.

Uber die Entstehung von Exsudatiniten in der Kohle geben die Bilder auf Taf. 7, Fig. 2 u. 3, und Taf. 8, Fig. 1 bis 3, Auskunft. Diese Bilder zeigen, daß feine, mit Exsudatinit gefüllte Risse und Spalten ihren Ausgang nehmen von verschiedenen Liptinit-Maceralen, In Taf. 7, Fig. 2a u. b, sind drei feine Risse zu sehen, die mit einem relativ dunklen, braun fluoreszierenden Exsudat gefüllt sind, das offenbar aus dem darüber liegenden, gelb fluoreszierenden Resinit einer karbonischen Flammkohle von Illinois ausgeschwitzt wurde. Taf. 7, Fig. 3a u. b, zeigt Exsudate von Fluorinit<sup>6</sup> in feinen Spalten zwischen zwei Fluorinit-Lagen aus einer karbonischen Gasflammkohle des Münsterlandes. In der Reproduktion ist nicht klar erkennbar, daß die exsudatinitischen Spaltenfüllungen orangefarben fluoreszieren, während der Fluorinit leuchtend gelb strahlt. Dieser Farb- und Helligkeitsunterschied ist typisch: gewöhnlich fluoreszieren die Exsudatinite, die von primären Liptinit-Maceralen ausgehen, dunkler und rötlicher als ihre Ausgangssubstanzen. Entsprechend ist ihr Reflexionsvermögen etwas stärker. Das zeigt sich in den Schwarz-Weiß-Fotografien der Taf. 8. In Fig. 1 der Taf. 8 (oberbayerische Glanzbraunkohle) geht ein relativ stark reflektierender Exsudatinit-Keil mit feinen Apophysen von einem sehr schwach reflektierenden Liptinit-Band aus. Seine Fluoreszenz ist entsprechend schwächer als die des Liptinit-Bandes (Taf. 8, Fig. 2). Taf. 8, Fig. 3, (Gasflammkohle von Hokkaido) zeigt einen (mikrotektonisch zweifach versetzten!) Exsudatinitkeil relativ starker Reflexion, der von einem dunklen, schwach reflektierenden Cutinit ausgeht.

Dagegen erscheinen die isolierten Exsudatinit-Vorkommen in größeren Spalten und Hohlräumen unter Normallicht, Olimmersion gewöhnlich schwarz und sind ohne Fluoreszenz-Beleuchtung nicht zu unterscheiden von Hohlräumen in der Kohle. Taf. 8, Fig. 4, zeigt vergleichsweise ein solches Vorkommen aus einer Flammkohle von Illinois. Hier ist eine Schichtfuge mit keilförmigen Erweiterungen mit praktisch nicht reflektierendem (daher schwarzem) Exsudatinit gefüllt, der erst bei Blaulicht-Bestrahlung auf Grund seiner Fluoreszenz identifizierbar ist.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> An anderer Stelle (M. TEICHMÜLLER 1974a, in diesem Band) wurde schon darauf hingewiesen, daß nach Mikrosonde-Untersuchungen Sclerotinite auch fluoreszierende Zellfüllungen von Calcium-Phosphat enthalten können, die leicht zu verwechseln sind mit Exsudatinit. Da Alteration bislang nur von organischen Substanzen bekannt ist, dürfte es sich bei den Zellfüllungen in Taf. 9, Fig. 2, um Exsudatinit handeln.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Fluorinit ist ein neues Maceral der Liptinit-Gruppe, das wahrscheinlich aus Pflanzenölen hervorgegangen ist (s. M. TEICHMÜLLER, 1974a).

Ähnlich dunkel erscheinen unter Olimmersion Exsudatinite, die mit Pyrit-Konkretionen verknüpft sind (Taf. 10, Fig. 1a u. b) und bei denen bei Bestrahlung gewöhnlich "Ol" austritt. Sie wurden besonders oft beobachtet in den oligozänen Glanzbraunkohlen des deutschen Alpenvorlandes und von Valea Almaşului, Rumänien. Ihre Fluoreszenzfarbe ist meistens orange, z. T. auch gelb oder braun. Dieser Exsudatinit füllt die Hohlräume zwischen den einzelnen Pyrit-Kriställchen und umhüllt die gesamte FeS<sub>2</sub>-Konkretion gewöhnlich in Form einer Kugelschale.

Da Pyrit-Framboide sich nur in stark reduzierendem Milieu bilden (unter anderem bei der Fäulnis eiweißreicher Organismen in Sapropelen, Wattenschlick etc.) liegt die Annahme nahe, daß dieser Exsudatinit aus lipidischen, anaeroben Zersetzungsprodukten hervorgegangen ist<sup>7</sup>.

Genetisch noch nicht geklärt ist auch das sehr häufige und charakteristische Exsudatinit-Vorkommen um Corpocollinite.

Corpocollinite sind Zell-Lumen-Füllungen huminitischer Natur, die man sowohl in pflanzlichen Geweben in situ, als auch isoliert in allen Kohlen findet. Wegen ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit sind sie häufig lokal angereichert (z. B. Taf. 10, Fig. 2). Man nimmt an, daß es phlobaphenische Zell-Exkrete und/oder postmortale humose Gewebe-Infiltrationen sind.

Corpocollinite werden relativ oft von einer mehr oder weniger stark fluoreszierenden Substanz eingehüllt, die im Normallicht, Olimmersion schwarz erscheint (Taf. 10, Fig. 2b) und daher früher als Hohlraum angesehen wurde. Die Fluoreszenzfarben dieses Exsudatinits schwanken zwischen grüngelb und orange bis rotbraun. Oft werden "Ol"austritte beobachtet.

Ein weiteres, relativ häufiges Vorkommen von Exsudatinit zeigen Taf. 11, Fig. 1a u. b, und Taf. 14, Fig. 6 (die drei Bilder gehören zusammen) aus dem Flöz 7 der Harmattan Mine bei Danville, Illinois, einer karbonischen Flammkohle mit einer Vitrinit-Reflexion von nur 0,42 % Rm<sub>0el</sub> (!) und einem C-Gehalt von 77,9 % (waf, Vitrit). Wenn der Wassergehalt des Vitrits dieser Kohle nicht 3,9 % betrüge (was für eine Steinkohle spricht), sollte man diese merkwürdige Kohle eher für eine Glanzbraunkohle halten. Sie enthält Holz-Vitrite mit zahlreichen resinitischen Zellfüllungen, die braun bis orange fluoreszieren. Außerdem tritt aber in den Zell-Lumen dieser Vitrite eine leuchtend gelb fluoreszierende Substanz auf, manchmal zusammen mit den braun fluoreszierenden Resiniten in der gleichen Zelle (vgl. auch Taf. 9, Fig. 1a, der Kohle von Almaşului). Diese Substanz ist im Normallicht bei Olimmersion schwarz, so daß man sie hier leicht mit Hohlräumen verwechseln kann (Taf. 11, Fig. 1b). Es wird angenommen, daß es sich um Exsudatinit handelt, der entweder aus den Zellwänden oder aus den Harzen ausgetreten ist. Bei Blaulicht-Bestrahlung wird vielfach "Ol" abgegeben.

Eine Übersicht über die Kohlenproben, in denen Exsudatinite beobachtet wurden, gibt Tab. 2. Bei einem Vergleich mit Tab. 1 zeigt sich, daß die meisten Kohlen mit "Ol"austritten auch Exsudatinit führen.

Wenn auch viele Kohlen Exsudatinit enthalten, so ist der Mengenanteil dieses Macerals an der Gesamtkohle in der Regel gering (ca. 1-3 Volumen  $\frac{0}{0}$ ).

Zusammenfassend ergibt sich, daß Exsudatinit gewöhnlich in Glanzbraunkohlen, Flammkohlen und Gasflammkohlen auftritt, jedoch nicht oder sehr selten in geringer inkohlten Kohlen. In stärker inkohlten Kohlen kommt der stark reflek-

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Gegen die Annahme, daß hier ein primäres Liptinit-Maceral (z. B. Bituminit) vorliegt, sprechen die stark schwankenden Fluoreszenz-Intensitäten und -Farben, die typisch sind für den Exsudatinit.

Probe Nr.	Flöz	Vorkommen	Rmöl %	Inkohlungsgrad
		Tertiär		
9588		Schitu Golesti	0.37	Weichbraunkohle
9591		Almasului Rumänien	0,50	Glanzbraunkohle
9592		Jiului Paroşeni	0,69	Flammkohle
2400		Tempoku Mine, Hokkaido )	0,50	Glanzbraunkohle
2404		Tempoku Mine, Hokkaido	0,47	Glanzbraunkohle
- 2881	-Niban	Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido	0,56	Flammkohle
2403		Okinoyama Mine, Ube Revier	0,59	Flammkohle
2883	Hashiban Shita	Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido	0,81	Gasflammkohle
2884	Juuichiban	Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Japan	0,84	Gasflammkohle
2886	Honso – Jusshaku	Yubari Mine, Ishikari Revier, Hokkaida	0,83	Gasflammkohle
2876	Yanshaku	Sakito Mine Sakito Bevier	0.75	Gasflammkohle
2872	Anse - Goshaku	Emukae Mine Saseho Revier	1.05	Gasflamm-/ Gaskoble
2867	Tanawa Yonshaku	Tanawa Mine Chikubon Bevier	1.30	Gaskohle
2401	reguna renonaka	Miike	1.31	Fettkohle
				(Meta – Exsudatinit)
2640		Raša Istrien	0,69	(Meta – Exsudatinit)
10472		Sigihan Borneo	0,60	Flammkohle
2591a		Miranwal Mine, Makerval Revier Pakistan	0,56	Glanzbraunkohle
10667.1	Flöz 14	Grube Peissenberg Ostfeld	0.53	Glanzbraunkohle
10673	Flöz 14	Grube Peissenberg, Ostfeld	0,60	Glanzbraunkohle
10672	Flöz 10/11	Grube Peissenberg, Ostfeld	0,59	Glanzbraunkohle
7603	Flöz 14	Grube Peissenberg	0,45	Glanzbraunkohle
10231	Flöz 12	Grube Hausham	0,49	Glanzbraunkohle
7604	Großkohl	Grube Hausham	0,51	Glanzbraunkohle
1		Mesozoikum	192	1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1. 1
0503		Anina	115	Gaskable
3030		Rumanien	1,10	Odskulle
15.55		Karbon	238	
Mod 2	Herrin Nº 6	William Perry County	0,70	Flammkohle
8861a	Herrin Nº 6	Old Ben 24 Mine, Franklin County   Illinois	0,68	Flammkohle
8862	Herrin Nº 6	Sahara 6 Mine, Saline County	0,80	Gasflammkohle
10089	369 m	Bohrung Fröhn, Grube Göttelborn	0,79	Gasflammkohle
10094	492 m	Bohrung Fröhn, Grube Göttelborn   Saar-Revier	0,84	Gasflammkohle
7395f	Flöz 2	Grube Luisenthal, Südfeld	0,94	Gasflammkohle
8578	Flöz 13, 51,5 m	Zeche Fürst Leopold Baldur, Bohrung 05	0,67	Flamm-/ Gasflammkohle
9998	272 m	Zeche Franz Haniel, Bohrung 341/72	0,82	Gasflammkohle
9469	Flöz 11, 172 m	Zeche Hansa, Bohrung 1	1,64	Fettkohle (Meta – Exsudatinit)
7459	3002 m	Bohrung Balderhaar Z1	0,98	Gasflammkohle
10469	4110 m	Bohrung Greetsiel Z1	1,16	Gaskohle

Tabelle 2 Kohlen mit Exsudatiniten

tierende Meta-Exsudatinit vor. Zwei Exsudatinit-Typen können unterschieden werden:

- 1. Exsudate aus Resiniten, Cutiniten und Fluoriniten, die stets etwas stärker reflektieren und schwächer sowie rötlicher fluoreszieren als die Ausgangs-Substanzen;
- 2. Hohlraumfüllungen von Rissen, Klüften, Spalten und Zell-Lumen (letztere in Teliten, Fusiten und Sclerotiniten), die gewöhnlich keine meßbare Reflexion besitzen und relativ stark, in Farbtönen von gelb bis orange fluoreszieren. Diese Exsudatinit-Vorkommen geben bei Blaulicht-Bestrahlung meist fluoreszierendes "Ol" ab, das die Immersionsflüssigkeit stark verunreinigt.

Die unter 1. genannten Exsudatinite sind während der Inkohlung aus Liptiniten der gleichen Kohle ausgeschwitzt worden. Da sie Risse im Vitrit füllen, können sie erst nach der Vitrit-Bildung, d. h. frühestens im Hartbraunkohlen-Stadium gebildet worden sein. Ein Beweis für die Entstehung während der Inkohlung ist m. E. auf Taf. 8, Fig. 3, gegeben durch die dort abgebildeten mikrotektonischen Störungen eines von einer Kutikula ausgehenden Exsudatinit-Keiles. Dieser Exsudatinit ist nach seiner Ausscheidung und Erhärtung zerbrochen und zweifach versetzt worden.

Bei den unter 2. genannten Vorkommen von Exsudatinit kann man nicht immer mit Sicherheit entscheiden, ob es autochthone, diagenetische Bildungen der Kohle selbst sind, oder ob der Exsudatinit von außen, aus dem Nebengestein eingedrungen ist. Auch im zweiten Falle würde es sich freilich um ein Diagenese-Produkt handeln, das mit dem Erdöl verwandt ist, nur das dieses eben nicht aus dem Flöz selbst stammt.

Ein Beispiel für einen nicht "autochthonen" Exsudatinit, der jedoch aus kohliger Substanz gebildet wurde, ist m. E. der Duxit der tertiären nordböhmischen Glanzbraunkohle von Brüx. JURASKY (1940) nahm an, daß der Duxit ein diathermisch geschmolzenes und dadurch mobilisiertes Harz ist. Wahrscheinlicher ist m. E., daß er ein durch Thermo-Metamorphose telemagmatisch gebildetes, erdölartiges Inkohlungs-Bitumen darstellt, das sich in besonders reichlichem Maße (aus liptinitreichen Braunkohlen) und besonders schnell (infolge der relativ starken Aufheizung) bilden konnte. Diese Vermutung wird gestützt durch den Nachweis von MILLAIS & MURCHISON (1969), daß der Duxit chemisch mehr dem Alginit schottischer Bogheads gleicht als echten Harzen.

Die vielen exsudatinitischen Hohlraum-Füllungen, die man in der alttertiären Glanzbraunkohle des Makerwal-Reviers (Pakistan) beobachtet, stammen dagegen offensichtlich von den in dieser Kohle reichlich vorkommenden Harzen. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchungen ist schwer zu sagen, ob es Spaltprodukte dieser Harze sind oder nur durch Erwärmung der Kohle geschmolzene und daher migrierte Harze selbst, wie ich das früher angenommen habe (M. TEICHMÜLLER 1959). Ungeklärt ist auch, ob die früher beschriebenen Anreicherungen von großen, bis zu 20 cm langen und 1 cm dicken "zusammengeflossenen Resinitkörpern" auf Schichtflächen karbonischer Flamm- und Gasflammkohlen auf Harz zurückgehen oder sekundär gebildet sind, d. h. Exsudatinite darstellen (GOTHAN 1943, HOFFMANN & KIRCHBERG 1930). Dieser "Resinit" ist vielfach in Fusit-Zell-Lumen eingedrungen. Die Ursprungssubstanz muß also sehr dünnflüssig gewesen sein, ähnlich wie die der in Sclerotien beobachteten Exsudatinite. Man hat zwar angenommen, daß in diesen Fällen Harz bei Moor- oder Torfbränden in flüssigem Zustand in die leeren Zell-Lumen von Holzkohle eindrang. Das ist aber wenig wahrscheinlich, denn Harz brennt sehr leicht und verflüchtigt sich auch unter reduzierenden Bedingungen bei Erhitzung.

Manche Erscheinungen deuten darauf hin, daß gewisse Exsudatinite sich erst nach dem Abbau der Kohle abschieden, und zwar aus mehr oder weniger flüssigen, bituminösen Substanzen, die im unverritzten Flöz sich in feinen und feinsten Poren und Rissen der Kohle stauten und erst nach Druckentlastung "ausflossen",

ja die Kohle z. T. regelrecht sprengten<sup>8</sup>. In der Luft werden diese dann — ähnlich wie Asphalte — durch Oxydations- und Polymerisations-Prozesse schnell fest.

Es bleibt der Zukunft überlassen, die Entstehung der verschiedenen Exsudatinite zu klären, wobei neben der Mikroskopie vor allem mikrochemische und spektroskopische Methoden einzusetzen sind.

# 5.3. Schmierfilme

Noch eine weitere auffallende Erscheinung weist auf mobile, bituminöse Substanzen in Kohlenflözen hin. Das sind Schmierfilme auf der polierten Anschliff-Oberfläche, wie sie in Taf. 11, Fig. 1b u. 2b, und Taf. 14, Fig. 6, abgebildet sind. Sie bedecken gewöhnlich nur die Oberfläche der Vitrinite und verschleiern hier das mikroskopische Bild. Sehr charakteristisch sind zahlreiche Schleif- und Polierschrammen, die im Auflicht-Bild heller erscheinen. Offenbar handelt es sich um eine relativ weiche Substanz. Reflexionsmessungen ergaben sehr niedrige Werte. So wurden z. B. in karbonischen Glanzbraunkohlen-Vitriten von Leicestershire, die mit Schmierfilm bedeckt waren, Werte von 0,35 % Rm<sub>Oel</sub> und 0,30 % Rm<sub>Oel</sub> gemessen, während "saubere" Corpocollinite der gleichen Kohlen Werte von 0,52 bzw. 0,56 % Rm<sub>Oel</sub> ergaben.

Es wurde versucht, die Schmierfilme durch sorgfältiges Reinigen der Oberfläche mit Benzin zu beseitigen oder sie durch eine letzte Politur mit Alkohol zu vermeiden — jedoch ohne Erfolg. Dagegen kann der Film unter Umständen bei Bestrahlung mit Blaulicht verschwinden, wie Taf. 14, Fig. 6, beweist. Hier ist in einer karbonischen Flammkohle von Illinois (Flöz 7, Harmattan Mine) nach 50 Minuten Bestrahlung auf der rechten Seite des Bildes der verkratzte Schleier verschwunden und die Zellstruktur des darunter liegenden Vitrits, die vorher nur im Fluoreszenz-Bild klar herauskam (s. Taf. 11, Fig. 1a), deutlich sichtbar geworden. Auf Taf. 11, Fig. 2b, aus einer Gasflammkohle von Illinois (Flöz Herrin Nº 6, Sahara 6 Mine) dagegen zeigt auch die 60 Minuten bestrahlte linke Seite des Bildes (die 4 Stunden nach Ende der Bestrahlung fotografiert wurde) die typischen Schrammen eines Schmierfilms. Die Kratzer erscheinen hier dunkel, weil sich während der Bestrahlung durch die Alteration ein neuer, braun gefärbter Oberflächen-Film gebildet hat. Die Struktur des darunter liegenden Vitrits bleibt verborgen. Erst das entsprechende Fluoreszenzbild (Taf. 11, Fig. 2a), das nach Reinigen der Schliff-Oberfläche mit Benzin aufgenommen wurde, zeigt die Zellstruktur des Vitrits deutlich. Auf der bestrahlten (linken) Seite hat die Fluoreszenz-Intensität zugenommen. Es hat den Anschein, daß der durch Alteration gebildete, im Normallicht braun aussehende Schmierfilm selbst fluoresziert, denn die Vitrit-Struktur ist auf der linken Seite des Bildes etwas verschleiert.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die Kohlen, in denen Schmierfilme beobachtet wurden.

In den englischen Kohlen konnten Vitrinite aus Vitrit- und Clarit-Lagen nicht gemessen werden, weil der Einfluß der Schmierfilme zu groß war. Es ergaben sich, wie gesagt, Werte von 0,30—0,35 Rm<sub>Oel</sub>, die zweifellos viel zu niedrig sind, verglichen mit den chemischen Inkohlungsparametern. Deshalb wurden nur die von Schmierfilm freien Corpocollinite gemessen.

Schmierfilme werden nach Tab. 3 meistens in Glanzbraunkohlen, Flammkohlen und Gasflammkohlen beobachtet. Sie treten gelegentlich aber auch noch in Gasund Fettkohlen auf. Schon früher wurden in den Wealden-Kohlen der Schaum-

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Auf entsprechende Beobachtungen an Illinois-Kohlen machte mich freundlicherweise Herr Dr. SIPPEL (Mobil Oil, Dallas) aufmerksam.

Probe Nr.	Flöz	Vorkomme	n	% Rm <sub>Oel</sub>	Inkohlungsgrad
		Tertiär		S. Sandy	
9 591		Almașului	Rumänien	0,50	Glanzbraunkohle
		Mesozoik	um		
9 593		1,15	Gaskohle		
10 815	Nebenflöz	Gr. Röcke bei Minden (Wealden)	Niedersachsen	1,42	Fettkohle
		Karbon			
10 803 10 804 10 805 10 801 10 802 10 806	High Main Yard New Main High Hazel Top Hards Shafton	Desford Coll., Leicestershire Desford Coll., Leicestershire Desford Coll., Leicestershire Gedling Coll., Nottinghamshire Gedling Coll., Nottinghamshire Goldthorpe Coll., Yorkshire	England England England England England England England	0,52 0,56 0,47 0,59 <b>0,66</b> 0,65	Glanzbraunkohle* Glanzbraunkohle* Glanzbraunkohle* Flammkohle* Flammkohle* Flammkohle*
11 211,3	33inch	Reedy's Mine, Bickmore	West Virginia	0,55	Flammkohle**
6 505 8 861 Mod 2 8 862	Flöz 7 Herrin Nº 6 Herrin Nº 6 Herrin Nº 6	Harmattan Mine b. Danville Old Ben 24 Mine, Franklin Co. William Perry Co. Sahara 6 Mine, Saline Co.	Illinois Illinois Illinois Illinois	0,42 0,68 0,70 0,80	Flammkohle Flammkohle Flammkohle Gasflammkohle
10 087 7 399d	Flöz bei 81 m Flöz 6	Gr. Göttelborn, Bohrung Fröhn Gr. Camphausen Franziska	Saar-Revier Saar-Revier	0,83 1,03	Gasflammkohle Gasflamm-/Gaskohle
8 578	Flöz 13, 51,5 m	Zeche Fürst Leopold-Baldur, Bohrung 05	Ruhr-Revier	0,67	Flammkohle

Tabelle 3 Kohlen mit Schmierfilmen

\* Corpocollinite gemessen \*\* Cännel

burg-Lippeschen Mulde und der Rehburger Berge, die sich im Gas-, Fett- und sogar Eßkohlen-Stadium befinden, Schmierfilme auf Anschliff-Oberflächen festgestellt. Es ist auffallend, daß ein großer Teil der oben aufgezählten Proben aus Kohlenbecken stammen, die sich durch besonders wasserstoffreiche ("perhydrous") Vitrite und/oder erdölführende Nebengesteine auszeichnen (Wealden-Becken Niedersachsens, Illinois, Saar-Revier, Midlands in England, Rumänien). Möglicherweise entstehen die Schmierfilme dadurch, daß diese Kohlen mit einer flüssigen oder pastenartigen Substanz getränkt sind, die an der Anschliff-Oberfläche aus den submikroskopischen Poren der Vitrinite austritt (die große innere Oberfläche und ein entsprechend starkes Adsorptionsvermögen der Vitrite für Flüssigkeiten und Gase ist ja bekannt). Für eine Durchtränkung mit bituminösen, erdölartigen Stoffen sprechen neben der weichen Konsistenz und der Fluoreszenz der Schmierfilme ein im Vergleich zu anderen Inkohlungsparametern auffallend niedriger Wassergehalt der Vitrite mancher Illinois-Kohlen (das Wasser ist hier offenbar durch Bitumen ersetzt), ein oft relativ hoher Gehalt an Wasserstoff und an Flüchtigen Bestandteilen ("Wachs-Harz-Komplex" der Huminsubstanz in Saarkohlen nach KRÖGER [1968a und b], ein relativ schwaches Reflexionsvermögen der Vitrinite (Flöz 7, Harmattan Mine Illinois und die in Tab. 3 aufgeführten englischen Kohlen) und schließlich das häufige Auftreten von fluoreszierenden Vitriniten in diesen Kohlen.

# 5.4. Fluoreszierende Vitrinite

Im Gegensatz zu den Liptiniten zeigen im allgemeinen die Vitrinite und insbesondere die Inertinite der Steinkohlen keine sichtbare Fluoreszenz. Diese Regel gilt jedoch nicht immer. In Kohlen, die Vitrite mit relativ hohem Gehalt an Wasserstoff und Flüchtigen Bestandteilen, relativ niedrigem Wassergehalt und schwachem Reflexionsvermögen führen, treten neben nicht fluoreszierenden Vitriniten auch solche auf, die mehr oder weniger stark fluoreszieren. Die Fluoreszenzfarben sind rot bis rotbraun, die Intensität der Fluoreszenz ist deutlich schwächer als die der Liptinite. Relativ stark fluoresziert gewöhnlich der Vitrinit-Typ der Desmocollinite, d. h. der ursprüngliche humose Detritus in der Grundmasse der Clarite und Trimacerite. Aber auch breite Vitritstreifen mit telinitischer Struktur können fluoreszieren. Bei der Bestrahlung nimmt die Fluoreszenz-Intensität oft zunächst etwas ab (ca. 5 Minuten) und dann in den meisten Fällen schnell zu, um sich nach einer gewissen Zeit auf ein bestimmtes Niveau einzupendeln. In anderen Fällen "passiert" erst nach längerer Bestrahlung etwas. Da die gängigen Photomultiplier nur eine geringe Rotempfindlichkeit haben, sind spektrale Messungen der Vitrinit-Fluoreszenz vorläufig noch problematisch. Ein Versuch an einem Vitrit aus der Gasflammkohle des Herrin N° 6 Flözes der Sahara 6 Mine, Illinois, ergab folgende Werte:

Maximale Intensität:	$\lambda \max = 670 nm$
Rot/Grün-Quotient:	Q = 2,7
dto. nach Alteration:	$\lambda \max' = 640 \text{ nm}$
dto. nach Alteration:	Q' = 3,1
Intensitätszunahme:	$A_{\rm I} = + 160^{0/0}$
Spektrale Alteration:	$A_{\rm S}$ = - 30 nm
Bestrahlungszeit:	$T_A = 60$ Min.

Diese Werte sind wegen des hohen Untergrundsignals jedoch mit Vorsicht zu betrachten.

87

# M. TEICHMÜLLER, Entstehung und Veränderung bituminöser

Die Zunahme der Fluoreszenz-Intensität von Vitriten aus karbonischen Gasflammkohlen bei langer Blaulicht-Bestrahlung ist auf Taf. 11, Fig. 2a, und Taf. 12, Fig. 1a, deutlich sichtbar. Dieser Effekt erinnert an das Alterationsverhalten von Asphaltiten, für das vergleichsweise auf Taf. 12, Fig. 2a u. b, ein Beispiel abgebildet ist. Parallel mit der Zunahme der Fluoreszenz-Intensität geht eine Abnahme des Reflexionsvermögens, wie die nach der Bestrahlung bei Normallicht, Olimmersion aufgenommenen Bilder auf Taf. 12, Fig. 1b u. 2b, zeigen. In einem Flammkohlen-Vitrit aus dem Hangenden des Flözes Herrin Nr. 6, William Perry Co., Illinois, wurde nach zwei Stunden Blaulicht-Bestrahlung ein Rückgang der Vitrinit-Reflexion von 0,65% auf 0,26% gemessen, in der Umgebung von Sporiniten sogar auf 0,12%, d. h. auf ein Fünftel der ursprünglichen Reflexion! Anscheinend haben sich während der Excitation — in besonders starkem Maße im Sporinit — fluoreszierende, mobile Reaktionsprodukte gebildet, die stärker fluoreszieren als der unbestrahlte Vitrit. Sie verteilen sich in dem submikroskopischen Porengefüge des Vitrits und verleihen deshalb auch ihm eine stärkere Fluoreszenz und ein schwächeres Reflexionsvermögen. Nur auf diese Weise läßt sich die besonders starke positive Intensität der Alteration in der Umgebung der Sporinite erklären. Letztere ist übrigens nicht immer vorhanden, wie Taf. 12, Fig. 1a, beweist. Das Fluoreszenz- und insbesondere das Alterationsverhalten der Steinkohlen-Vitrite ist recht verschieden und hängt offenbar stark von der Fazies der Kohle und der Fazies des Nebengesteins ab. Systematische Untersuchungen darüber könnten m. E. Auskünfte über die Entstehung der verschiedenen Vitrinit-Typen und ihr Ablagerungsmilieu sowie über diagenetisch verursachte "Bitumen-Infiltrationen" autochthoner und/oder allochthoner Herkunft liefern.

Tab. 4 gibt eine Aufstellung von Kohlenproben, in denen relativ viel stark fluoreszierende Vitrinite festgestellt wurden. Es folgt daraus, daß die schon mehrfach erwähnten Kohlen von Illinois, dem Saar-Gebiet, von Oberbayern, Rumänien, Pakistan und Hokkaido sich auch durch fluoreszierende Vitrite auszeichnen. Ihr Inkohlungsgrad bewegt sich im allgemeinen zwischen dem Glanzbraunkohlen- und Gasflammkohlen-Stadium. Seltener fluoreszieren Vitrite auch noch im Gaskohlen-Stadium. In Fettkohlen-Vitriten ist sichtbare Fluoreszenz sehr selten und, wenn vorhanden, nur schwach und tief dunkelrot. Bei ca. 22 % Flüchtigen Bestandteilen (waf, Vitrit) erlöscht die sichtbare Fluoreszenz der Vitrinite ganz.

### 5.5. Veränderungen mit zunehmender Inkohlung

Im gleichen Inkohlungsstadium, in dem keine Fluoreszenz von Vitriniten mehr beobachtet wird, erlöscht auch die sichtbare Fluoreszenz der Liptinit-Macerale. Das ist der Fall in Fettkohlen mit ca. 22% flüchtigen Bestandteilen (waf, Vitrit).

Bei Betrachtung mit Normallicht erkennt man, daß schon vorher, nämlich in Fettkohlen mit ca. 29% Flüchtigen Bestandteilen die Sporinite beginnen, sich relativ schnell zu verändern: sie werden im Auflicht blasser und im Durchlicht roter und gleichen sich damit mehr und mehr dem Vitrinit an. Dieses Stadium ist seit STACH (1953) als "Inkohlungssprung" in die kohlenpetrographische Literatur eingegangen. Auf Taf. 13, Fig. 2, ist eine im Dünnschliff goldgelbe Megasporen-Exine aus einer Gasflammkohle abgebildet, der in Fig. 3 der gleichen Tafel eine ähnliche Megaspore im Fettkohlen-Stadium gegenübergestellt ist. Die Farbänderung von gelb nach orange-braun (hier im Dünnschliff bei Normallicht) und die Anpassung an die Farbe des Vitrinits infolge des Inkohlungssprunges sind sehr deutlich.

Probe Nr.	Flöz	Vorkomm	en	Rm <sub>Öl</sub> %	Inkohlungsgrad
	a Robert	Terti	ä r	Sec. 1	
9591 9592		Almașului Jiului Paroșeni	Rumänien	0,50 0,69	Glanzbraunkohle Flammkohle
2400 2888	Honso	Tempoku, Hokkaido Kushiro Mine, Kushiro Revier,		0,50	Glanzbraunkohle Glanzbraunkohle
2881	Niban	Hokkaido Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido		0,54	Flammkohle
2882	Yoban	Sunagawa Mine, Ishikari Revier. Hokkaido		0,73	Flamm-/ Gasflammkohle
2883	Hashiban Shita	Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido	Japan	0,81	Gasflammkohle
2886	Honso – Jusshaku	Yubari Mine, Ishikari Revier, Hokkaido		0,83	Gasflammkohle
2884	Juuichiban	Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido		0,84	Gasflammkohle
2872	Oose – Goshaku	Emukae Mine, Sasebo Revier, Kiuschiu		1,05	Gasflamm-/ Gaskohle
2640 a		Raša	Istrien	0,69	2.19.12
2591a		Grube Miranwal, Makerval Revier	Pakistan	0,56	Glanzbraunkohle
10231	Flöz 12	Grube Hausham		0,49	Glanzbraunkohle
7603	Flöz 14	Grube Peissenberg	Oburbarra	0,45	Glanzbraunkohle
10667,1	Flöz 14	Grube Peissenberg, Ostfeld	Oberbayern	0,53	Glanzbraunkohle
10672	Flöz 10/11	Grube Peissenberg, Ostfeld		0,59	Glanzbraunkohle
		Mesozoil	kum 🛛		
9593		Anina	Rumänien	1,15	Gaskohle
		Karbo	n		
10804	Yard	Desford Colliery Leicestershire		0.56	Glanzbraunkohle
10805	New Main	Desford Colliery Leicestershire	England	0.47	Glanzbraunkohle
10806	Shafton	Goldthorpe Colliery, Yorkshire		0,65	Flammkohle
6505	Flöz 7	Harmattan Mine bei Danville		0.42	Flammkohle
8861	Herrin Nº 6	Old Ben 24 Mine, Franklin County		0,68	Flammkohle
Mod 2	Herrin Nº 6	William Perry County	Illinois	0,70	Flammkohle
8862	Herrin Nº 6	Sahara 6 Mine, Saline County		0,80	Gasflammkohle
11211,3	33 inch	Reedy's Mine, Bickmore	West Virginia	0,55	Flammkohle (Cännel)
10086	78 m	Bohrung Fröhn, Grube Göttelborn	Saar – Revier	0,75	Flammkohle
9243 8298,1	Katharina Zollverein – Gruppe	Bohrung Pelkum 1 Zeche Lohberg }	Ruhr - Revier	0,90 1,04	Gasflammkohle Gasflammkohle
7459	3002 m	Bohrung Balderhaar Z 1	Nordwestdeutschland	0,98	Gasflammkohle

Tabelle 4 Kohlen mit relativ stark fluoreszierenden Vitriniten

Im kohlenpetrographischen Schrifttum wurde bislang die Ansicht vertreten, daß Liptinite sich vor diesem STACH'schen Inkohlungssprung sehr stabil verhalten, d. h. sich nicht oder kaum verändern. Dagegen haben schon die Palynologen darauf hingewiesen, daß bereits im Stadium von Flamm-/Gasflammkohlen (ca. 40%) Flüchtige Bestandteile waf im Vitrit) bei macerierten Sporen und Pollen im Durchlicht deutliche Farbänderungen zu erkennen sind. Nach Gutjahr (1966) beginnt hier die Exinen-Farbe sich von gelb in braun umzuwandeln.

Da Farben im Durchlicht stark von der Dicke des Präparats abhängen und man Dünnschliffe gleicher Dicke von Kohlen noch nicht herstellen kann, haben wir versucht, durch Messen von Farbspektren die Veränderung der Sporinite auf Grund ihrer Fluoreszenzfarben möglichst objektiv zu erfassen. Methode und Ergebnisse sind ausführlich beschrieben in der Arbeit von Ottenjann et al. (1974a). Es hat sich gezeigt, daß bereits im frühesten Torf-Stadium starke Veränderungen der Sporen-Exinen eintreten, die schließlich zu den typischen Fluoreszenz-Spektren der Braunkohlen-Sporinite mit einem Maximum bei 560-580 nm führen. An der Grenze Glanzbraunkohle/Flammkohle wird das 580 nm-Maximum abgelöst durch ein 640 nm-Maximum. Dieses entwickelt sich aus einem Sekundär-Peak, dessen erstes Auftreten etwa zusammenfällt mit dem Auftreten von "Ol"austritten und Exsudatiniten. In Fluoreszenz-Spektren von Sporiniten aus Glanzbraunkohlen, Flamm- und Gasflammkohlen (72-83 % C waf, Vitrit) findet man dann neben dem Maximum einen fast gleichwertigen Sekundärpeak (>90 % Intensität). Diese zweigipfeligen Spektren sind typisch für den Inkohlungsbereich, in dem die Erdöl-Bildung beginnt. Das schließliche Überwiegen des 640 nm-Maximums koinzidiert mit der Farbänderung macerierter Sporomorphen im Durchlicht von gelb nach braun und läuft parallel mit der plötzlichen starken Zunahme des Rot/Grün-Quotienten der Fluoreszenz von Sporiniten (s. OTTENJANN et al. 1974a, Abb. 19, 21). Letztere beginnt in Gasflammkohlen mit ca. 36 % Flüchtigen Bestandteilen (waf, Vitrit) und 0,9 % RmOel. Nach WASSOJEWITSCH et al. (1970) und CASTANO (1973) liegt hier das Maximum der Erdöl-Bildung in den Muttergesteinen.

Schon im Flammkohlen-Stadium sind auffällige Veränderungen des Liptinit-Macerals Bituminit wahrzunehmen: man findet vielfach Übergänge von Bituminit in feinkörnigen Micrinit.

Bituminit ist ein Maceral der Liptinit-Gruppe, das erstmals an anderer Stelle (M. TEICH-MÜLLER 1974a) beschrieben wurde. Es tritt (außer in Kohlen) in großen Mengen in Olschiefern und verwandten Gesteinen auf, wo es im Stadium geringer Inkohlung im Anschliff kaum zu erkennen ist, weil es sich infolge seiner amorphen Form, schwachen Reflexion und fein diffusen Verteilung sehr schwer von den mineralischen Komponenten unterscheiden läßt. Erst im Stadium hoch inkohlter Steinkohlen und Anthrazite hebt es sich infolge einer starken Reflexionszunahme von seiner mineralischen Umgebung deutlich ab, wie Taf. 15, Fig. 3, (aus einem anthrazitisierten Kupferschiefer im Bereich des Bramscher Massivs) zeigt.

Taf. 13, Fig. 4, zeigt Bituminit in der Flammkohle des Herrin N° 6 Flözes der Old Ben 24 Mine von Illinois, der in der Umwandlung zu Micrinit begriffen ist. Das Bild wurde nach zehnminütiger Blaulicht-Bestrahlung aufgenommen, während der eine diffuse bräunliche Substanz aus dem Bituminit austrat. Weitere Beispiele für die Umwandlung von Bituminit in Micrinit sind in Taf. 14, Fig. 1 u. 4, abgebildet. In allen Fällen handelt es sich um hochflüchtige Steinkohlen.

Schon im Glanzbraunkohlen-Stadium beginnt die Umwandlung gewisser Resinite in Micrinit, wie Taf. 14, Fig. 5 (von einer karbonischen Glanzbraunkohle aus Leicestershire) zeigt. Solche Übergänge von resinitischen Zellfüllungen in Micrinit wurden häufig in ostoberschlesischen Flammkohlen-Vitriten beobachtet. Offensichtlich ist also der (feinkörnige) Micrinit ein Inkohlungsprodukt gewisser Liptinite, das sich erst im Stadium von Glanzbraunkohle und hochflüchtigen Steinkohlen bildet (siehe auch M. TEICHMÜLLER 1974a).

Im Stadium von hoch inkohlten Steinkohlen und Anthraziten nimmt das Reflexionsvermögen einiger Liptinit-Macerale sehr rasch zu, wobei sich manchmal Micrinit-ähnliche Produkte bilden. In Taf. 14, Fig. 2, hat ein ehemaliger Exsudati-

nit-Gang in der tertiären japanischen Kokskohle von Miike (gering inkohlte Fettkohle,  $Rm_{Oel} = 1.31 \, ^{0}$ ) inertinitisches Reflexionsvermögen und Micrinit-ähnliche Feinstruktur angenommen. Taf. 14, Fig. 3, zeigt eine feinkörnige, Micrinit-ähnliche Struktur in hoch metamorphem Meta-Bituminit aus einem anthrazitisierten Olschiefer des Bramscher Massivs. Hier wurde ursprünglich asphaltisches Bitumen (= Bituminit) in Zwickel zwischen Karbonat-Kristallen sternförmig eingepreßt und ist nun zu stark reflektierendem und stark anisotropem Anthrazit metamorphosiert. Daß bestimmte liptinitische Macerale schon im Steinkohlen-Stadium in Inertinit umgewandelt werden, zeigen die Mikrofotos von Taf. 15, Fig. 1 u. 2, auf denen intertinitisch reflektierende Exsudatinite aus tertiären Kokskohlen von Japan und von Istrien abgebildet sind. Ein semi-inertinitischer "Meta-Exsudatinit", wie ihn Taf. 15, Fig. 2, zeigt, ist typisch für die bekannte Kokskohle von Raša (Istrien)<sup>9</sup>. Er hat ein deutlich höheres Reflexionsvermögen (0,97 % Rmoel) als der Vitrinit (0,69 % Rmoel), fluoresziert nur sehr schwach und zeigt negative Alterationsintensität. Das Fluoreszenz-Bild der Raša-Kohle gleicht dem Dünnschliffbild, das auf Taf. 13, Fig. 5, farbig abgebildet ist. Hier ist der Exsudatinit mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Er verkittet hellgelb bis orange gefärbte Vitrinit-Bruchstücke.

Während die Sporinite erst im Stadium hoch inkohlter Fettkohlen vitrinitische Eigenschaften annehmen (Abb. 6), werden die Liptinit-Macerale Bituminit, Exsudatinit und z. T. auch Resinit und Cutinit schon sehr viel früher in Vitrinit oder sogar in Macerale der Inertinit-Gruppe verwandelt<sup>10</sup>. Nach SZADESZKY-KARposs (1949) macht der Suberinit der Tertiärkohlen schon an der Grenze Braun-/ Steinkohle einen "Inkohlungssprung" durch. Diese optischen Änderungen gehen natürlich auf chemische Reaktionen zurück. Für die verschiedenen Liptinit-Macerale finden solche besonders starken, sprungartigen<sup>11</sup> Reaktionen offenbar in etwas verschiedenen Inkohlungs-Stadien statt. Ein besonders "kritischer" Bereich ist die Grenze Braunkohle/Steinkohle (Glanzbraunkohle bis Flammkohle), in dem unter anderem der feinkörnige Micrinit aus Bituminit und Resinit gebildet wird. Man könnte dabei an eine disproportionierende Reaktion lipidischer Substanzen in leichte Spaltprodukte (Ole und Gase) einerseits und schwere Restprodukte (Micrinit) andererseits denken. In ähnlicher Weise vollzieht sich ja auch die Erdöl- und Erdgas-Bildung aus dem Kerogen der Muttergesteine (vgl. WELTE 1972).

Dieses für viele Liptinite und auch für den Vitrinit! (s. S. 93) kritische Inkohlungs-Stadium sei als 1. In kohlungssprung bezeichnet, im Gegensatz zu dem altbekannten Inkohlungssprung an der Grenze Gas-/Fettkohle von STACH (1953), den ich den 2. In kohlungssprung nennen möchte. Der 1. Inkohlungssprung (ca. 0,6 % Rm<sub>Oel</sub>) koinzidiert etwa mit dem Beginn der Erdölentstehung im Muttergestein ("birth line" des Erdöls), während der 2. Inkohlungssprung (1,2 % Rm<sub>Oel</sub>) mit der beginnenden Zerstörung des Erdöls, d. h. mit seiner

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Der Inkohlungsgrad dieser "Kohle" ist mit den üblichen Inkohlungsparametern nicht bestimmbar, da die Raša-Kohle offenbar vorwiegend aus asphaltischem bituminösem Material besteht.

 $<sup>^{10}</sup>$  Cutinite aus Kohlenschmitzen, die sich im Fettkohlen-Stadium befinden (Flöz Sonnenschein, Zeche Hansa, Ruhrgebiet) ergaben bereits eine wesentlich höhere maximale Reflexion (1,98 %) Rmax\_{Oel} als die begleitenden Vitrinite aus Lepidodendron-Rinden (1,54 %) Rmax\_{Oel}.

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Diese "Sprünge" vollziehen sich jedoch nicht spontan (wie z. B. bei der Pyrolyse von-Kohlen) sondern, wie alle Inkohlungsreaktionen, relativ langsam und mit allmählichen Übergängen.

#### M. TEICHMÜLLER, Entstehung und Veränderung bituminöser

Inkohlu	ing	Fl. Best. waf	Refl. Rmo	Sporen- farbe	Diagenese der Liptinite unter dem Mikroskop	Sporinit Fluoreszenz-Spektren Excitation: Violett (365±30 nm)	Kohlenwasserstoff - Genese
BRD	USA	%	Vitr.	(GUTJAHR)	(meist Sporinit)	(OTTENJANN et al.)	(WASSOJEWITSCH et al)
Torf	Peat	- - 68 - - 64	-0,2		Schnelle Abnahme der Fluoreszenz - Intensität, Verlagerung der Maxima von <500nm nach 560-580nm Sprung von negativer zu positiver	-70	
Weich	Lignite	-60 - -56	—0,3		Alteration	-60 Weichbrk.	
Matt = ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	Sub- C Bit. B	- 	-0,4		Auftreten einer ~630 nm - Schulter Entstehung von Exsudatinit	-50 Glanzbrk.	frühes, diagenetisches Methan
Glanz	Bituminous	- 44  40	-0,5 -0,6 -0,7	gelb	z.T. Austritt fluoreszierender Flüssigkeit bei Blaulicht-Bestrahlung Beginn des 1. Inkohlungssprunges Entstehung von Micrinit Ausgeprägtes 640 nm-Maximum	-40 Flammk.	
Gasflamm -	High Vol.	- 36 - 32	-0,8 - - 1,0	gelb	Max. Verlagerung 640 nm - 670 nm Plötzl. Zunahme des Rot/Grün-Quot. Verschwinden der 580 nm - Schulter	Gasflammk.	ÖI
	Medium Volatile	- 	1,2 	bis dunkel-	Beginn des 2. Inkohlungssprunges Starke Reflexionszunahme Verlust der sichtbaren Fluoreszenz	-30 Gaskohle 50	
Fett	Bituminous Low	-24 - -20	1,4  1,6		Rm Sporinit = Rm Vitrinit 🕈	400 500 600 700 nm Wellen länge — 20	Kondensate und
Ess -	Volatile Bituminous	- 16 	- 1,8			Keine sichtoare Fluoreszenz	nasse Gase
Mager -	Semi - Anthracite	12  8		schwarz	Rmax Liptinit > Rmax Vitrinit	— 10% Fl. Best.	spätes,
Anthrazit	Anthracite	- -4 -	-3,0 -4,0				katagenetisches Methan

Abb. 6. Mikroskopische Beobachtungen zur Diagenese von Liptiniten im Durchlicht (nach GUTJAHR 1966) und Auflicht in Beziehung zum Inkohlungsgrad (Flüchtige Bestandteile, Reflexionsvermögen des Vitrits) und zur Erdöl- und Erdgasbildung (nach WASSOJEWITSCH et al. 1970)

[In Ablehnung an Abb. 6 von Hood & Gutjahr (1972)]

Überführung in Kondensate und nasse Gase ("dead line") zusammenfällt. Beide Inkohlungssprünge sind als der Beginn auffälliger mikroskopischer (und chemischer) Veränderungen aufzufassen. In Abb. 6 sind diese Zusammenhänge zum Ausdruck gebracht.

Bemerkenswert ist, daß die beiden Inkohlungssprünge sich nicht auf die Liptinit-Diagenese beschränken, sondern auch bei der Vitrinit-Inkohlung deutlich werden. In binären Diagrammen, die das Reflexionsvermögen des Vitrinits zu den verschiedenen chemischen Inkohlungsparametern in Beziehung setzen, zeich-

net sich der 1. Inkohlungssprung dadurch aus, daß die Reflexion mit zunehmendem Inkohlungsgrad (gemessen am C-Gehalt, Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen und am H/C-Verhältnis) hier stärker zuzunehmen beginnt. Das zeigt sich in charakteristischem Knicken der entsprechenden Inkohlungskurven (M. TEICHMÜL-LER 1971). Nach PATTEISKY & M. TEICHMÜLLER (1960) biegt auch im Diagramm C-Gehalt/Wassergehalt von Vitriten die Inkohlungskurve um, d. h. der Wassergehalt, der vorher mit zunehmendem C-Gehalt rapide abnahm, nimmt von nun ab (ca. 80 % C) nur noch sehr wenig ab. Der 2, Inkohlungssprung ist bei den Vitriten durch einen sehr deutlichen Knick bei ca. 87 % C (waf) (entspr. 1,3 %  $Rm_{Oel}$ ) in den Inkohlungsdiagrammen von PATTEISKY & TEICHMÜLLER (1960) dokumentiert. Von hier ab nehmen Flüchtige Bestandteile, Wasserstoffgehalt und H/C-Verhältnis besonders schnell ab mit zunehmendem C-Gehalt.

Das Zusammenfallen der Inkohlungssprünge von Liptiniten einerseits und Vitriniten andererseits ist m. E. mit ein Beweis dafür, daß auch die Vitrinite lipidische Substanzen in ihrem Molekül-Skelett enthalten und an der Bituminierung (Kohlenwasserstoff-Bildung) beteiligt sind. Dies ist bei den verschiedenen Vitrinit-Typen und bei Kohlen verschiedener Herkunft in verschieden starkem Maße der Fall. Mikroskopisch macht sich der "bituminöse" Anteil der Vitrinite durch eine mehr oder weniger starke Fluoreszenz und schwache Reflexion bemerkbar. Chemisch dürfte es sich um vorwiegend aliphatische Randgruppen und Brücken zwischen den Aromat-Klustern der Humin-Komplexe handeln.

Aus den Abb. 6 und 10 und den obigen Ausführungen geht hervor, daß auffallende Veränderungen mancher Liptinite und Vitrinite schon vor dem 1. Inkohlungssprung und zwischen den beiden Inkohlungssprüngen stattfinden. Sie alle entsprechen der Abgabe von bituminösen, erdölähnlichen Diagenese-Produkten und finden statt in einem Inkohlungsbereich, der zwischen der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle (ca. 0,55 % mOel) und der Grenze Gas-/Fettkohle (ca. 1,2 % RmOel) liegt. Man kann diese Inkohlungsspanne als "Bituminierungsbereich" bezeichnen.

# 6. Chemische Untersuchungen

### 6.1. Ergebnisse aus der Literatur

Für die Annahme, daß sich erdölartige Produkte auch in der Kohle bilden, sprechen neben den obigen mikroskopischen Beobachtungen vor allem frühere Ergebnisse der Erdöl-Geochemiker.

Als erste haben BROOKS & SMITH (1967) die Diagenese pflanzlicher Lipide in Kohlen untersucht und sie mit der Erdöl-Bildung in Verbindung gebracht. Sie extrahierten australische Braunkohlen und Steinkohlen-Vitrite mit einem Chloroform-Äthanol-Gemisch und stellten fest, daß in den Extrakten die Zusammensetzung der n-Alkane sich mit zunehmender Inkohlung verändert: der Anteil an n-Paraffinen mit hohem Molekülgewicht nimmt ab zugunsten der kürzerkettigen n-Paraffine, Außerdem wird der Carbon-Preference-Index (CPI-Wert) kleiner: die noch im Braunkohlen-Stadium sehr deutliche Bevorzugung der n-Paraffine mit ungerader Anzahl von C-Atomen (im Bereich von  $C_{23}$ — $C_{33}$ ) nimmt mehr und mehr ab, bis es zu einer etwa gleichen Verteilung von ungeradzahligen und geradzahligen n-Paraffinen im Steinkohlen-Stadium kommt, wie man sie auch in Rohölen findet (vgl. Abb. 2). Der Grund für diese Entwicklung ist der, daß junge Sedimente mit terrestrischem Pflanzendetritus gewöhnlich eine starke Bevorzugung ungerader n-Paraffine im Bereich  $C_{23}$ — $C_{33}$  aufweisen, während bei der

93





 $K = \frac{\frac{0}{0} C_{25} - C_{33} \text{ ungerade} + \frac{0}{0} C_{23} - C_{31} \text{ ungerade}}{2 \times \frac{0}{0} C_{24} - C_{32} \text{ gerade}}$ wmf = wasser-, mineralfreie Substanz

Diagenese vorwiegend geradzahlige Paraffine gebildet werden. Abb. 7 zeigt diese sehr wichtigen Ergebnisse von BROOKS & SMITH in Diagrammen. Danach wird ein CPI-Wert von 1,3-1,1 in Kohlen mit 75-80 % Kohlenstoff, d. h. im Glanzbraunkohlen-, Flamm- und Gasflammkohlen-Stadium erreicht. Aus den drei charakteristischen n-Alkane-Verteilungskurven in Abb. 7, rechts, erkennt man sowohl die Abnahme der Molekülgrößen als auch den Ausgleich von ungeraden und geraden n-Paraffinen. Das unterste Diagramm aus einer Fettkohle mit 89,5 % C hat große Ähnlichkeit mit n-Alkane-Verteilungskurven von Rohölen. Brooks (1970), dessen geochemische Arbeiten für die Kohlenchemie m. E. von eminenter Bedeutung sind, kommt auf Grund der Untersuchung von australischen und neuseeländischen Kohlen zu der Schlußfolgerung, daß (nach Übersetzung ins Deutsche): "die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe in Kohlen im Stadium der Glanzbraunkohlen bis hochflüchtigen Steinkohlen sich plötzlich ändert, weil in diesem Stadium erdölähnliche Kohlenwasserstoffe gebildet werden aus wachshaltigen Kutikulen, Pollen und Sporenexinen. Bei diesen Reaktionen werden Sauerstoffgruppen von langkettigen Säuren, Alkoholen und Estern abgespalten".

Damit in Einklang steht, daß JACOB (1961, 1966) zwar bei Benzin-Extrakten aus Steinkohlen, nicht aber bei Benzin-Extrakten aus Braunkohlen Ähnlichkeit mit Rohölen fand<sup>12</sup>. JACOB sprach daher von einem "Bituminierungssprung" im Hartbraunkohlen-Stadium.

In Deutschland haben zuerst LEYTHAEUSER (1968) und LEYTHAEUSER & WELTE (1969) Kohlen systematisch auf erdölartige Substanzen untersucht. Sie extrahierten Saarkohlen mit Äther und erhielten die größten Extraktmengen in Kohlen mit 30 % Flüchtigen Bestandteilen. Bei der Analyse der Extrakte stellten auch sie fest, daß die Kettenlänge der n-Paraffine mit steigender Inkohlung kürzer wird und daß die Bevorzugung von n-Paraffinen mit ungerader Anzahl von C-Atomen (im Bereich von  $C_{23}$ — $C_{29}$ ) mit zunehmender Inkohlung abnimmt, um schließlich in Kohlen mit 30 % Flüchtigen Bestandteilen zu verschwinden (CPI = 1).

In neuerer Zeit haben vor allem Hood & GUTJAHR (1972) sich mit der "Erdölentstehung" in Kohlen befaßt. In einem sehr anschaulichen Diagramm (das in dieser Arbeit auch als Rahmen für die mikroskopischen Ergebnisse benutzt wird, vgl. Abb. 6, 10) haben sie Inkohlungsgrad, Extrakt-Ausbeute aus Humuskohlen und Kohlenwasserstoff-Diagenese zueinander in Beziehung gesetzt. Abb. 8 zeigt ihre Ergebnisse.

Die LOM-Einteilung in Abb. 8 (LOM = level of organic metamorphism) wurde von HOOD & GUTJAHR (1972) als ein linearer Maßstab für die Inkohlung eingeführt, der es gestattet, verschiedene Maßstäbe für die Diagenese organischer Substanzen besser zu korrelieren. Nach HOOD & GUTJAHR kann man damit lineare Extrapolationen der verschiedenen Diagenese-Parameter in geologischen Profilen durchführen. Als Grundlage für die LOM-Einteilung benutzten HOOD & GUTJAHR ein von SUGGATE (1959) veröffentlichtes Inkohlungsprofil in Neuseeland.

Aus Abb. 8 geht hervor, daß der Gehalt an extrahierbaren Kohlenwasserstoffen (mg Kw./g org.C) im Mattbraunkohlen-Stadium langsam, im Glanzbraunkohlen-Stadium sehr schnell zunimmt, um im Flamm-/Gasflammkohlen-Stadium ein ausgeprägtes Maximum zu erreichen. An der Grenze Gasflamm-/Gaskohlen dagegen nimmt er wieder rapide ab. Der Vergleich der Kohlenwasserstoff-Kurve von Kohle-Extrakten mit den Bildungszonen der Kohlenwasserstoffe in Erdölmuttergesteinen in Abb. 8 verdeutlicht, daß das Maximum der Kohlenwasserstoffe in Kohlen der Ol-Bildungszone entspricht. Diese beginnt nach Abb. 8 (WAssoJEwirsch et al. 1970) im Glanzbraunkohlen-Stadium bei ca. 6700 kcal/kg (af), 45 % Flüchtigen Bestandteilen (waf) und 0,55 % Reflexion des Vitrinits. Sie hört auf im Stadium von Fettkohlen mit ca. 25 % Flüchtigen Bestandteilen (waf) und einem Reflexionsvermögen des Vitrinits von 1,35 %.

Auch die folgenden chemischen Untersuchungsergebnisse sprechen für die Bildung erdölähnlicher Substanzen in Kohlen:

- VAHRMANN & WATTS (1972) konnten durch vorsichtiges Erwärmen adsorbierte Kohlenwasserstoffe aus einer Gasflammkohle von Nottinghamshire (81,4%) C) freisetzen.
- 2. Bei sehr vorsichtiger langzeitiger Erwärmung von Gasflammkohle (36 %) Flüchtige Bestandteile) im Hochvakuum und Ausfrieren der dabei abgegebenen Dämpfe erhielten BERGMANN et al. (1957) bei Temperaturen oberhalb von 200° C (bis 290° C) ca. 5 % (bezogen auf lufttrockene Kohle) ölige Kondensate, die

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> JACOB untersuchte die Extrakte auf die Änderung der Brechungszahl mit zunehmender Temperatur, den Mikro-Fließpunkt (°C), den O-Gehalt und die Partial-Löslichkeit in Normalbenzin.



Abb. 8. Das Verhältnis von schweren Kohlenwasserstoffen (gesättigten und aromatischen) in Extrakten von trockener Kohle zum Kohlenstoff-Gehalt der lufttrockenen, extrahierten Kohle in Kohleproben verschiedenen Inkohlungsgrades, in Beziehung gesetzt zu verschiedenen Inkohlungsparametern und zur Erdöl- und Erdgas-Bildung. Nach Hood & GUTJAHR (1972), ergänzt; mit freundlicher Genehmigung der Autoren.

(LOM siehe Text; af = aschefreie Substanz; waf = wasser-,aschefreie Substanz; Rm<sub>Oel</sub> = Reflexion des Vitrinits unter Ol)

aus paraffinischen und aromatischen, z. T. O-haltigen Kohlenstoffverbindungen bestehen und keine thermischen Zersetzungsprodukte sind.

- 3. Der Wasserstoff-Gehalt von Steinkohlen-Vitriten nimmt bis zur Grenze Gas-/ Fettkohle (ca. 87 % C, 29 % Flüchtige Bestandteile) etwas zu und erst nachher rasch ab (PATTEISKY & M. TEICHMÜLLER 1960). Dies spiegelt m. E. die allmähliche Neubildung, das Maximum und schließlich den raschen Abbau der Kohlenwasserstoffe im Vitrit wider. Dabei entspricht das Maximum des H-Gehaltes von Vitriniten dem Beginn des 2. Inkohlungssprunges (vgl. Abb. 10).
- 4. KREULEN (1962) beobachtete bei künstlichen Inkohlungsversuchen mit Cellulose, Eiweiß und Huminsäuren bei einem C-Gehalt der künstlichen Kohle von 70 % (Matt-/Glanzbraunkohlen-Grenze) die Entstehung von Oltröpfchen. Der gleiche Autor (KREULEN 1946) nimmt an, daß bei der natürlichen Inkohlung die Umwandlung von Huminsäuren in Humine mit einer gleichzeitigen Bituminierung einhergeht ("the conversion of humic acids into humins and simultaneous bituminization").
- 5. MACRAE (in J. BROOKS 1971) stellte experimentell fest, daß karbonische Sporen aus englischer Flammkohle bei 275° C im Vakuum Ol abgeben mit 15—25% gesättigten Paraffinen und Naphtenen. Mit dem Inkohlungsgrad nimmt in gering inkohlten Steinkohlen der Gehalt an n-Alkanen in Sporiniten zu und die Bevorzugung von n-Paraffinen mit ungerader Anzahl von C-Atomen ab.

6. Nach COMBAZ (1971) bilden sich Kohlenwasserstoffe  $(C_{10}-C_{19})$  bei der thermischen Behandlung rezenter Pollen. Dabei nimmt der Aromatgehalt ab und die Pollen-Farbe wird dunkler.

Diese Ergebnisse beweisen, daß bei der natürlichen und künstlichen Inkohlung bituminöse Substanzen neu gebildet werden.

# 6.2. Ergebnisse von mikroskopisch untersuchten Kohlenproben

Dank der freundlichen Hilfe von Dr. BEZEMER, Dr. GUTJAHR und Dr. HOOD wurden von der Shell Research, Rijswijk, sechs der mikroskopisch untersuchten Kohlen mit den modernen Methoden der Erdöl-Geochemiker untersucht. Tab. 5 zeigt die Herkunft dieser Proben, ihre Inkohlungsparameter, Extrakt-Ausbeuten und

# Tabelle 5

Inkohlungsparameter, Extrakt-Ausbeute und n-Alkane-Verteilung der Extrakte von Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades. Extraktionen von Shell Research, Rijswijk

Vi = Vitrit,  $\phi$  = Durchschnittsprobe, max. H<sub>2</sub>O = Wasserhaltevermögen, af = aschefrei Substanz, waf = wasser-,aschefreie Substanz, Rm<sub>0</sub> = Reflexionsvermögen des Vitrinits unter Ol, Extr.  $^{0}$ /o in lufttrockener Kohle

Probe	Inkohlur	ngsgrad	Flöz		T	max. H <sub>2</sub> O	Brenn	wert	Fl.Best.	C	H	Farbe KOH-	Rmo	Extr. (Äthyl-	R <sub>29</sub> Ratio	n-Alk in Kol	ane -Vi hle - Ex	erteilu trakte	ung en
Nr.	BRD	USA	Vorkommen	Alter		%	% kcal/kg BTU/lb af af		% waf	% waf	% % %		%	acetat) %	*)	Ar 20 2	nzahl d 22 24 2	1er C-4 6 28 3	Atome 30 32
052/	Matt-	Sub pit C	Flöz 1 Handlova	Missäe	Vi				50,7	68,7	5,2	braun	0,30			20%		A	A
8004	braunkohle	500-DIL C	Westfeld (Slowakei)	MIUZan	ø	24,7	4760	8560	50,8	67,4	5,3	dunkel	dunke	2,16	6,2	10		N	11
05.01	Glanz -	High Vol Bit C	Vales Almacului	Oligozän	Vi		6400	11520	44,5	72,2	5,2	un	0,50	-		20		٨	
3331	braunkohle	ingii toi, arc, c	(Rumänien)	ongozan	ø	11,1	6440	11590	(57,3)	68,0	6,9	pr.		2,90	2,8	10 10	~		1
10.672	Glanz -	High Vol Bit C	Flöz 10/11 Peissenberg	Oligozão	¥	*) 9,4	7060	12710	47,4	74,8	5,5	raun	0,59			1 V 20			٨
10072	braunkohle	nigh foi. Bri. C	Ostfeld (Bayern)	unguzan	ø	9,2	6920	12460	47,5	72,7	5,8 (2,1N)	hellb		0,44	3,7	L IO	$\mathcal{M}$	M	11
9961	Flammköhle	High Vol Bit B	Herrin Nº6	mittl.	Vi	10,5	7310	13160	36,1	81,6	5,0	Ilbraun	0,68			9 20			
0001	Tallinkonie	ingii toi, bit, b	(Illinois)	vanian	ø	8,2	7600	13680	36,9	80,4	5,1	sehr he		2,17	1,6	10 10	~	~	
2994	Gasflammkohle	High Vol Dit D	Juuichiban Sunagawa Mine	Fazën	Vi	4,5	7650	13770	39,1	80,4	5,9	los	0,84			ntei 02 a			
2004	Castianinikonie	ingil for bit, b	lshikari (Hokkaido)	Euzan	ø	4,3	7820	14080	40,2	81,0	5,7 (2,4 N)	farb		1, 54	1,8	¥ 10	~	5	~
8862	962 Gasflammkoble High Vol Bit A	Herrin Nº6		5 mittl. y ne Pennsyl- vanian g		3,5	8050	14490	41,2	82,8	5,4	S 0,80				20			
8862 Gasflammkohle	ingii toi. bit. A	(Illinois)	3,2			7960	14330	41,5	81,3	5,7	farb	farblo		~1,3	10	-	~		

\*) nach PHILIPPI 1965 [2C29/(C28+C30]] \*\*) sehr claritreich

n-Alkane-Verteilung. Tab. 6 gibt Auskunft über die mikroskopische Zusammensetzung und Fazies dieser Kohlen. Außer der Mattbraunkohle von Handlova hatten alle anderen untersuchten Proben bei der mikroskopischen Prüfung deutliche Anzeichen für neugebildetes Bitumen ergeben. Insbesondere die rumänische Glanzbraunkohle von Almaşului und die japanische Gasflammkohle von Hokkaido zeigten sehr viel "Ol"austritte und Exsudatinite. Die oberbayerische Glanzbraunkohle (Flöz 10/11 von Peissenberg) ist besonders reich an Liptinit, darunter viel Exsudatinit sowie an Pyrit. Auch führt sie relativ viel Chlorophyllinit. Die Flammkohle von Illinois (Herrin N° 6 Flöz, Old Ben Mine) enthält viel Bituminit und bildet auffallend viele Schmierfilme auf den Anschliffen. Die Gasflammkohle von Illinois (Herrin N° 6 Flöz, Sahara Mine) zeichnet sich durch zahlreiche "Ol"austritte und durch einen hohen Anteil an stark fluoreszierenden Vitriniten aus.

Die Extraktmengen (mit Äthylacetat als Lösungsmittel) liegen nach Tab. 5 zwischen 0,44—2,9 %. Sie sind bezeichnenderweise besonders groß in der Glanzbraunkohle von Almașului und der Flammkohle von Hokkaido.

Ebenso wie bei Extrakten aus Olschiefern ändert sich die n-Alkane-Verteilung (letzte Spalte in Tab. 5) mit zunehmender Inkohlung: die Bevorzugung der ungeradzahligen n-Paraffine und damit der CPI-Wert (hier:  $R_{29}$  Ratio) nimmt ab, der Anteil an leichten n-Paraffinen nimmt zu. Die Steinkohlen aus Hokkaido und Illinois haben eine n-Alkane-Verteilung, die sich der von reifen Erdöl-Muttergesteinen nähert. In der Gasflammkohle aus der Sahara 6 Mine beträgt die  $R_{29}$ -Ratio 1,3, d. h. hier ist die "Erdölreife" erreicht.

Kohle Rar		Extrakt- Ausbeute %	Flüss Chr Gesätt. Kw. °/o	igkeits omato Arom. °/o	-Fests graph N-S-0 %	toff- ie*) Verlust %	de Addukt º/o	Z r gesätt Nicht-Add. %	usamme igten Ko n-Alk. Verhältnis ungr./grade	g ssersto <sup>.</sup> Phytan/ nC <sub>18</sub>	ffe Pristan/ Phytan	Verhältnis Kw./C in lufttr. Kohle	
Handlova, Slowakei (H)	0,30	2,16	5	6	18	71	30	61	6,2	1,1	0,3	1,4	0,004
Almaşului, Rumänien (A)	0,50	2,90	4	10	21	65	31	60	2,8	-	-	>5	0,010
Peissenberg, Obb. (P)	0,59	0,44	6	8	24	62	40	45	3,7	3,1	0,4	5,1	0,001
Old Ben, Jllinois (0)	0,68	2,17	4	13	62	21	37	72	1,6	7,8	0,6	9,2	0,005
Jshikari, Japan (J)	0,84	1,54	17	25	29	29	31	60	1,8	3,0	0,2	11,7	0,009
Sahara, Jllinois (S)	0,80	0,50	23	30	30	17	-	-	~1,3	~24	~2	~8	0,003



Abb. 9. Die Zusammensetzung der Extrakte von Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades (Mattbraunkohle bis Gasflammkohle). Analysen von Shell Research, Rijswijk Rm<sub>0</sub> = Reflexion des Vitrinits unter Ol; Kw. = Kohlenwasserstoffe; N-S-O = Heterokomponenten

Abb. 9 zeigt die Zusammensetzung der Extrakte. Danach sind in allen Kohle-Extrakten die Heterokomponenten und andere lösliche asphaltische Substanzen ("Verlust") bei weitem vorherrschend. Die beiden am stärksten inkohlten Kohlen (Ishikari Revier und Sahara Mine, Illinois) führen relativ viel Kohlenwasserstoffe, ein anderer Hinweis dafür, daß sie sich dem Stadium der Erdölreife nähern. Ein Vergleich der beiden Dreieckdiagramme veranschaulicht, daß der Anteil an schwe-

rem, asphaltischem Bitumen ("Verlust")<sup>13</sup> in den Hartbraunkohlen besonders groß ist. Er beträgt hier über 60 %, in der Mattbraunkohle sogar über 70 %. Dagegen enthalten die Steinkohlen-Extrakte nur 17—29 % schwere Asphalte. Dafür ist bei ihnen der Anteil an Heterokomponenten (N—S—O) höher. Die Flammkohle aus der Old Ben Mine von Illinois fällt durch einen besonders hohen Gehalt an Heterokomponenten (62 %) aus dem Rahmen. Sehr deutlich ist die starke Zunahme der reinen Kohlenwasserstoffe (gesättigte und aromatische) bei den beiden Gasflammkohlen.

Nach der Analysentabelle in Abb. 9 ist in allen hier untersuchten Steinkohlen  $(80,4-82,8 \ 0/0 \ C)$  das Pristan/Phytan-Verhältnis ungewöhnlich hoch, verglichen mit den Werten von australischen Kohlen (BROOKS et al. 1969). Besonders viel Pristan enthält die Flammkohle von Illinois (Old Ben Mine).

Pristan und Phytan sind Isoprenoid-Kohlenwasserstoffe, die nach BROOKS et al. (1969) wahrscheinlich aus Chlorophyll gebildet werden und erstmals im Stadium von Glanzbraunkohlen auftreten. Während nach BROOKS et al. (1969) der Pristan-Gehalt schon in Glanzbraunkohlen (ab ca. 76 % C) zuzunehmen beginnt, bleibt der Phytan-Gehalt schr niedrig bis zum Stadium von hochflüchtigen Steinkohlen mit ca. 83—85 % C, um erst dann zuzunehmen. Daher erreicht das Pristan/Phytan-Verhältnis ein Maximum bei Steinkohlen mit ca. 83—85 % C.

Die Analysentabelle in Abb. 9 zeigt ferner, daß von den gesättigten Kohlenwasserstoffen die verzweigten (Nicht-Addukte) gegenüber den kettenförmigen (Addukte) in allen Extrakten dominieren.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Extrakte (Abb. 9) mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen (s. S. 97—98, Tab. 6 und die Tafeln 3—15), so ergibt sich, daß sich in diesen Kohlen auch schon vor der Erdölreife fluoreszierende bituminöse Substanzen neugebildet haben, die vorwiegend aus schweren asphaltischen Substanzen und Heterokomponenten bestehen.

Es ist bekannt, daß die Heteroverbindungen sich durch Fluoreszenz auszeichnen. Asphaltite fluoreszieren ebenfalls, wenn auch nur relativ schwach, während gesättigte Kohlenwasserstoffe in r e i n e r Form keine Fluoreszenz aufweisen.

Die Kohlen, die mikroskopisch durch besonders hohe Exsudatinit-Gehalte und/oder durch besonders zahlreiche "Ol"austritte auffielen (Ishikari-Revier, Japan und Almașului, Rumänien) ergaben das höchste Kw./C-Verhältnis (0,010 bzw. 0,009). Da der Inkohlungsgrad dieser beiden Kohlen recht verschieden ist die Kohle von Almasului befindet sich noch im Glanzbraunkohlen-Stadium, die Ishikari-Kohle hat dagegen schon das Gasflammkohlen-Stadium erreicht (s. Tab. 5) -, kann in diesem Falle der Inkohlungsgrad nicht der allein ausschlaggebende Faktor für die Kohlenwasserstoff-Bildung gewesen sein. Beide Kohlen zeigen Merkmale subaquatischer Entstehung (vgl. Tab. 6). Das gilt insbesondere für die Kohle von Almasului. Sie führt neben Coniferen-Vitrit tonreiche Gyttja-Lagen mit viel Pyrit. Ferner enthält sie auffallend viel Wasserstoff (6,9% waf) und Schwefel (8,1% waf). Die Kohle von Ishikari ist dagegen aschearm, obgleich sie Faunenreste und syngenetische Carbonat-Konkretionen führt. Chemisch fällt sie durch einen hohen Stickstoff-Gehalt (2,4% waf) auf. Die Merkmale subaquatischer Entstehung und saprobischer Zersetzung (viel Wasserstoff, viel FeS2) sind bei der Kohle von Almasului deutlich stärker. Offenbar ist in dieser Kohle die Neubildung bituminöser Substanzen infolge ihrer besonderen Fazies vorausgeeilt. Ähnliches gilt für die Ishikari-Kohle im Vergleich zur etwa gleich stark in-

99

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Verlust, der durch ein Toluol-Äthanol-Gemisch (1 : 2) nicht aus der Chromatographen-Säule eluiert werden kann.

	See. 1			Cł	emisch	e Daten	%		199		
			No.		1			Vitr	init		L
Probe Nr.	Flöz Vorkommen	Alter	Hangend- gestein	Asche	Asche H waf <sup>1)</sup>		S waf <sup>1)</sup>	gesamt <sup>2)</sup>	fluoreszierend	gesamt	Sporinit
8534	Flöz 1, Hand- lova Westfeld (Slowakei)	Miozän	unbekannt	6,9	5,35	1,25	2,4	81 <sup>3)</sup> (-)	31	16	3
9591	Valea Almaşului (Rumänien)	Oligozän	Mergel	35,3	6,9	1,05	8,1	<b>84</b> (26)	24	11	1
10672	Flöz 10/11, Peissenberg Ostfeld, Oberbayern (BDeutschland)	oberes Oligozän	Mergel "Stinkstein"	8,2	5,8	2,1	8,9	66 (-)	39	17	>1
8861	FI. Herrin Nº 6, Old Ben 24 Mine, Franklin County, Ilinois (USA)	Stefan (Carbondale Formation)	grauer Schieferton	5,6	5,1	1,4	1,1	<b>64</b> (95)	21	14	3
2884	FI. Juuichiban, Sunagawa Mine, Ishikari Revier, Hokkaido (Japan)	oberes Eozän Bibai-Schichten	unbekannt	4.9	5.7	2,4	0,35	72 (2)	22	7	1
8862	Fl. Herrin Nº 6 Sahara 6 Mine, Saline County, Illinois (USA)	Stefan (Carbondale Formation)	schwarzer, fein- schichtiger Schieferton oder mariner Kalk	3,3	5,7	1,4	3,0	<b>79</b> (17)	55	6	2

Tabelle 6

Angaben zur Fazies der chemisch untersuchten Kohlenproben (Handstücke)

1) waf - bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz 2) in Klammern: Vitrinit mit Schmierfilm (in Vol.-% des gesamten Vitrinits) 3) Huminit

kohlten Kohle aus der Sahara Mine, Illinois. Beides sind Gasflammkohlen. Die japanische Kohle enthält jedoch infolge ihrer subaquatischen Enstehung dreimal mehr Kohlenwasserstoffe. Diese Beispiele zeigen, daß bei der Bitumen-Neubildung nicht nur der Inkohlungsgrad, sondern auch die Fazies eine Rolle spielt.

# 7. Diskussion der Ergebnisse

7.1. Inkohlung und Bituminierung, — Erdöl aus Kohle?

Die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen bestätigen und ergänzen die Ergebnisse der organischen Geochemie, nach denen auch in Kohlen erdölähnliche Substanzen während der Inkohlung gebildet werden. Erst unter dem Mikroskop

M	Maceral-Analyse in Volumen-% (Gesamtprobe)															
i		p	t	i	ſ	ı	i	t	100	Iner	tinit		Mine	rale		
Cutinit	Resinit	Liptodetrinit	Fluorinit	Bituminit	gesamt T	Spaltenfüllung 5	Zellfüllung e	mit Pyrit u	mit Corpocollinit 1	gesamt	Micrinit	gesamt	Ton	Pyrit	Karbonat	Microlithotypen Bemerkungen
3	1	5	2	1	1	-	-	-	1	1	-	2	-	2	<1	Humodetrit, Ulmit A und B
1	2	3	1	1	2	1	<1	<1	>1	1	-	4	-	4	<1	Clarit, Vitrit (Coniferenholz) (von toniger Gyttja keine Maceralanalyse) sehr viel "Õl"austritte
<1	1	8	2	2	3	1	1	<1	1	7	1	10	<1	9	1	Clarit ("Hydrit") viel "Öl"austritte
-	-	1	<1	10	<1		-	-	-	19	3	3	2	1	<1	Vitrit, Clarit, Durit, Trimacerit
>1	>1	2	-	1	1	-	<1	-	1	13	3	8	3	-	5	Vitrit, Clarit, Trimacerit viel "Õl"austritte
<1	<1	<1	1	2	1	-	-	-	1	11	1	4	<1	4	-	Clarit, Vitrit, viel "Öl"austritte

wird deutlich, daß sich diese Substanzen sowohl aus Liptiniten als auch aus Huminiten (Vitriniten) bilden. Man kann diesen Prozeß als Bituminierung bezeichnen. Die Bituminierung ist ein wesentlicher Teil der Inkohlung im Stadium von Glanzbraunkohlen bis Gaskohlen. Die mikroskopischen Beobachtungen an Flözkohlen erlauben, folgende Schlußfolgerungen als Arbeitshypothese aufzustellen:

 Etwa im gleichen Diagenese-Stadium, in dem im Erdöl-Muttergestein die Erdölbildung stattfindet (Glanzbraunkohlen- bis Gaskohlen-Stadium), bilden sich in den Kohlenflözen erdölähnliche Substanzen aus den Maceralen der Liptinit-Gruppe und der Vitrinit-Gruppe. Die verschiedenen Liptinit-Macerale machen in dieser Phase (nicht alle gleichzeitig) einen 1. Inkohlungssprung durch, der den Kohlenpetrographen bislang noch nicht bekannt war. Aus Bituminit, Resinit und Desmocollinit bildet sich im Flammkohlenstadium als Disproportionierungsprodukt des Bituminierungsprozesses unter anderem feinkörniger Micrinit. Auch die Vitrinite ändern sich mit dem 1. Inkohlungssprung relativ plötzlich. Kohlen mit hohen Gehalten an Liptiniten und fluoreszierenden Vitriniten liefern besonders viel Bitumen. Vielfach sind es Kohlen vorwiegend subaquatischer Entstehung, die sich durch hohe Gehalte an Wasserstoff, Schwefel, z. T. auch an Stickstoff und an Calcium-Karbonat auszeichnen.

- 2. Im Gegensatz zum Erdöl-Muttergestein können die neu gebildeten Erdöl-Bitumina im allgemeinen nicht aus der Kohle austreten, weil sie adsorptiv und sehr wahrscheinlich auch chemisch von der Huminsubstanz aufgenommen und festgehalten werden und weil die Porenstruktur der Kohle zu fein ist (Molekularsieb-Effekt). Nur ein Teil setzt sich in Klüften und großen Poren als Exsudatinit ab.
- 3. Ebenso wie in den primären Liptinit-Maceralen werden die zunächst noch sehr großen Moleküle des neu gebildeten Bitumens mit zunehmender Inkohlung einerseits in Kohlenwasserstoffe mit immer kleiner werdenden Molekülen (zuletzt in die Gase Butan, Propan, Äthan und schließlich Methan), andererseits in vorwiegend aromatische, polykondensierte Festprodukte, die ein vitrinitisches, z. T. sogar inertinitisches Reflexionsvermögen haben, aufgespalten. Dieser Abbau beginnt mit dem Einsetzen des 2. Inkohlungssprunges (STACH'scher Inkohlungssprung) der Liptinite an der Grenze Gaskohle/Fettkohle (ca. 28 %) Flüchtige Bestandteile).

Für die Frage nach den primären Ursachen der Bitumenbildung ist wichtig, daß Flöze mit wasserstoffreichen Vitriten oft von marinen bis brackischen, bituminösen Schiefern oder von Kalken überlagert werden. Marines und/oder kalkiges Milieu fördert offenbar die Bitumenbildung. Die Bituminierung vollzieht sich unter diesen Bedingungen in stärkerem Maße und offenbar auch zu einem früheren Zeitpunkt, d. h. schon bei einem geringeren Inkohlungsgrad (entsprechend einer geringeren Versenkungstemperatur) als normalerweise. W. PETRASCHECK (1952) hat von einer schnelleren Inkohlung bei kalkigem und/oder marinem Milieu gesprochen. Grund dafür ist wahrscheinlich eine frühere Bituminierung und die damit verbundene frühere diagenetische Vergelung (s. S. 103). Möglicherweise wird bei diesen Kohlen auch Bitumen aus dem (ölproduzierenden) Nebengestein aufgenommen, ähnlich wie es bei den Gagat-Hölzern der bituminösen Schiefer der Fall ist.

Die Beobachtungen an Flözkohlen sprechen dafür, daß — abgesehen von den Inertiniten — auch alle anderen kohligen<sup>14</sup> Bestandteile der minerogenen Sedimentgesteine, speziell der Erdöl-Muttergesteine, an der Rohölbildung beteiligt sind. Im Gegensatz zu den Kohlenflözen kann das flüssige Bitumen in den Gesteinen besser migrieren und sich bei günstigen Bedingungen in Speichergesteinen zu Erdöl-Lagerstätten ansammeln. Der Unterschied von erdölbildendem Kerogen im Sinne von WELTE (1972) (s. S. 68) und den Kohle-Maceralen der Liptinit- und Vitrinit-Gruppe ist demnach nicht so groß, wie man gemeinhin annimmt. Es ist m. E. denkbar, daß aus dünnen Flözstreifen mit hohen Gehalten an Liptinit und Desmocollinit flüssiges Bitumen austreten kann, besonders, wenn solche Flöze auch noch reich an mineralischen Komponenten sind. Mit Kalk abgesättigte Kohlen scheinen besonders prädestiniert zu sein nicht nur für die Bituminierung als solcher, sondern auch für den Austritt von Erdöl-Bitumen, vermutlich weil Calciumhumate gegenüber den nicht abgesättigten Huminen reak-

<sup>14 &</sup>quot;kohlig" im Gegensatz zu dem "bituminösen" Kerogen

tionsträger sind und ein geringeres Adsorptionsvermögen haben. Auch W. E. PETRASCHECK (1961) vermutete schon, daß gewisse Erdöle von Borneo infolge vulkanischer Erwärmung aus Kohle entstanden sind. Diese Ole zeichnen sich durch geringe Paraffin-Gehalte und besonders hohen Aromaten-Anteil (Benzolderivate) aus; z. T. sind es schwere asphaltische und naphtenische Ole.

# 7.2. Bituminierung und diagenetische Vergelung

An der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle findet ein Prozeß statt, der die petrographischen Eigenschaften der Kohle stärker verändert als jeder andere Prozeß während der ganzen Inkohlung vom Torf- bis zum Anthrazit-Stadium. Das ist die diagenetische oder "geochemische" Vergelung (M. & R. TEICHMÜLLER 1954, M. TEICHMÜLLER 1962a). Die kolloidalen Eigenschaften der Kohle ändern sich an dieser Grenze grundlegend und relativ plötzlich. Makroskopisch gesehen bekommt die Kohle hier erstmals eine schwarze Farbe, hohen Glanz und große Festigkeit. Einige Kohlen nehmen ein pechartiges Aussehen an (oberbayerische "Pechkohle"). Taf. 15, Fig. 4, zeigt eine Pechkohle aus dem Flöz 7 der Harmattan-Mine bei Danville in Illinois. Es ist eine karbonische Flammkohle mit  $4^{0}/_{0}$  Wasser,  $45,3^{0}/_{0}$ Flüchtigen Bestandteilen (waf),  $79,3^{0}/_{0}$  C (waf) und  $5,9^{0}/_{0}$  H (waf) im Vitrit. Sie ist besonders hart und fest, hat ausgeprägten muscheligen Bruch, messerscharfe Kanten und sieht Obsidian-ähnlich aus.

Die mikroskopischen Veränderungen bei der diagenetischen Vergelung sind ebenso stark wie die makroskopischen. Die Verwandlung der Huminsubstanzen ist so stark, daß die Kohlenpetrologen an der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle eine andere Nomenklatur eingeführt haben (Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie 1971): aus den "Huminiten" der Weich- und Mattbraunkohlen entstehen die "Vitrinite" der Glanzbraunkohlen und Steinkohlen. Alles spricht dafür, daß die Huminsubstanzen hier einen peptisierten Zustand durchlaufen, bei dem sie weich und leicht verformbar werden. Unter dem Einfluß des Belastungsdruckes bildet sich eine ausgeprägte Schichtung in der Kohle.

Die Ursachen für diese auffallenden Umwandlungen sind noch unbekannt. Nach den obigen Ausführungen erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die diagenetische Vergelung der Huminite mit der Neubildung weicher bituminöser Substanzen in Verbindung steht: es wäre denkbar, daß in dem Kolloid-System Kohle im kritischen Inkohlungs-Bereich der Erdöl-Bildung mehr oder weniger "flüssige" bituminöse Stoffe das Lösungsmittel für die (festen und starren) Kolloidteilchen der Huminstoffe bilden. Tatsächlich sprechen russische Autoren, unter ihnen Ammosov & TAN SJU-I (1961), im Bereich der hochflüchtigen Steinkohle von einem "Bitum ogel" Kohle. Auch KREULEN (1946) nimmt an, daß die Steinkohlen ein "Organosol" sind, in dem das dispergierende Medium aus einer "öligen Phase" und die Micellen aus einer oleophilen Oberflächenpartie und einem oleophoben Humin(!)-Kern bestehen.

KREULEN beschreibt die ölige Phase als eine dunkelbraune, hoch viskose Flüssigkeit. Ihr durchschnittliches Molekulargewicht nimmt mit zunehmender Inkohlung ab, desgleichen ihr Erweichungspunkt, ihr Schmelzpunkt und ihre Viskosität.

Im Zusammenhang mit Betrachtungen über das Erweichen der Kohle beim Verkokungsprozeß vermuten auch BROWN & WATERS (1966b), daß der Vitrit aus einem "mixed isogel" besteht, in dem die schmelzbaren, chloroformlöslichen "Bitumen"-Moleküle das dispergierende Medium und die nicht schmelzbaren "humosen" Micellen die dispergierte Phase darstellen.

Der Übergang von dem "Hydrogel" Kohle der russischen Autoren (Braunkohlenstadium) in das "Bitumogel" Kohle vollzieht sich wahrscheinlich schon an der Grenze Matt-/Glanzbraunkohlen, eben dort wo die diagenetische Vergelung stattfindet. Dabei nehmen Wassergehalt und Porosität in gleichem Maße ab, wie sich die Feinstporen mit neu gebildetem, mehr oder weniger flüssigem Bitumen füllen. Das Kolloid-System Bitumen/Huminsubstanz muß plastischer sein und sich leichter verdichten lassen als das System Wasser/Huminsubstanz. Darauf deuten die mikroskopischen Beobachtungen (s. S. 103). Für einen Zusammenhang zwischen geochemischer Vergelung und Bituminierung spricht auch, daß JACOB (1961, 1966) auf Grund der Untersuchung von Extrakten aus bituminösen Schiefern und Kohlen verschiedenen Inkohlungsgrades seinen schon erwähnten "Bituminierungssprung" in das Hartbraunkohlen-Stadium legt (s. S. 95).

Abb. 10 zeigt die Beziehungen zwischen Inkohlungsgrad, diagenetischer Vergelung, Kohlenwasserstoff-Gehalt von Kohle-Extrakten und den kolloidalen Eigenschaften der Kohlen. Danach koinzidiert die Vergelung mit dem Beginn der Kohlenwasserstoff-Zunahme in Kohle-Extrakten (Hoop & GutJAHR 1972) an der Grenze Matt-/Glanzbraunkohle. Nach Abb. 9 zeichnet sich das mit Äthylacetat extrahierte Bitumen von Glanzbraunkohlen durch sehr hohe Gehalte an Heterokomponenten und anderen hochmolekularen Substanzen ("Verlust") aus. Es müßte geprüft werden, ob diese ein gutes kolloidales Lösungsmittel für Huminstoffe sind.

# 7.3. Bituminierung und Verkokungseigenschaften

Sehr auffallend sind die Beziehungen zwischen der Bildung erdölähnlicher Substanzen in der Kohle einerseits und den Backeigenschaften bei der Verkokung andererseits. Die Backfähigkeit von Kohlen bei ihrer Erhitzung unter Sauerstoff-Abschluß beruht bekanntlich auf einem Erweichen der Vitrinite (plastische Phase der Verkokung). Sie ist die Voraussetzung für die Koksherstellung. Weich- und Mattbraunkohlen erweichen nicht, sie entgasen nur und geben pulvrige Koksrückstände. Abb. 10 zeigt, daß die Backfähigkeit im Glanzbraunkohlen-Stadium beginnt. Sie hält an bis in das Eßkohlen-Stadium. Die eigentlichen Kokskohlen, d. h. die Kohlen, die ohne Schwierigkeiten gute technische Kokse liefern, befinden sich bekanntlich im Fettkohlen-Stadium.

Wie insbesondere frühere Arbeiten von FISCHER et al. (1925), BROCHE & SCHMITZ (1932), KREULEN (1946) und anderen gezeigt haben, geht das Erweichen bei der Verkokung tatsächlich auf ein extrahierbares Bitumen zurück. Auch in neuerer Zeit (Coal Research in CSIRO, Nr. 29, S. 11—15, Melbourne 1966) ist das wieder bewiesen worden: "initial thermal softening of particles of vitrite (350—400° C) ... cannot occur unless chloroform-soluble material is present" (siehe auch BROWN & WATERS 1966a). Wo dieses Bitumen fehlt, wird die Kohle nicht weich, wo es reichlich vorhanden ist, erreicht sie ihre höchste Plastizität bei der Verkokung. Nach Fuchs (1931) nehmen Back- und Blähvermögen mit der Menge des "Olbitumens" zu<sup>15</sup>. Nach KREULEN (1946) stammen die für die Verkokungseigenschaften verantwortlichen Bitumina nicht aus Harzen und Wachsen, sondern "are formed by bituminisation of humic compounds after the coal stage is reached."

Nach Abb. 10 fällt der Beginn der Backfähigkeit ungefähr zusammen mit dem häufigen Auftreten von Exsudatinit, mit der Wasserstoff-Zunahme im Vitrit, mit dem Beginn der kräftigen Zunahme von aus Kohlen extrahierbaren Kohlenwasserstoffen (Hoop & GUTJAHR 1972) und — nicht zuletzt — mit dem Beginn der Olbildung in den Muttergesteinen. Der Verlust der Backfähigkeit liegt dort, wo die

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> "Ölbitumen" ist das nach Benzol-Druck-Extraktion und Behandlung mit Wasserdampf und Petroläther lösliche "Bitumen", zum Unterschied vom nicht löslichen "Festbitumen".



\*Q =Rot/Grün-Quotient der Fluoreszenz

Abb. 10. Kolloidale Eigenschaften (nach Аммозоу & Tan Sju-I 1961) und Verkokungseigenschaften von Kohlen in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad und von der Kohlenwasserstoff-Bildung [In Anlehnung an Abb. 6 (Hoop & Gutjahr 1972)]

105

Kohlenwasserstoff-Kurve von Hood & GUTJAHR (1972) sich dem Wert 0 nähert, wo der Wasserstoff-Gehalt des Vitrits rasch abnimmt, wo nach GUTJAHR (1966) alle Sporen im Durchlicht schwarz geworden sind und wo nach WASSOJEWITSCH et al. (1970) nur noch spätes, katagenetisches Methan gebildet wird. Hier wird das "Bitumogel" Kohle, das sich im Stadium der Hartbraunkohlen zu bilden begann und im Verlauf der weiteren Inkohlung sich in den verschiedenen Steinkohlen-Stadien mehr und mehr veränderte, schließlich in das "Huminosol" Kohle (AMMOSOV & TAN SJU-I 1961) umgewandelt.

Nach Abb. 10 fällt das Stadium der Kokskohlen (sensu strictu) zusammen mit der Bildung von Kondensaten und nassen Gasen in den bituminösen Gesteinen. Es fällt auf, daß es sich nicht deckt mit der Ol-Zone und mit dem Maximum der Kohlenwasserstoff-Kurve von Hood & GUTJAHR (1972). Der Grund dafür ist wohl der, daß das Bitumen der Fettkohlen infolge der äußerst kleinen Porosität dieser Kohlenart (im Fettkohlen-Stadium mit 89% C erreicht die Porosität der Kohlen bekanntlich ihr Minimum) bei der Extraktion nicht aufgeschlossen wird. Erst bei der Erwärmung unter Sauerstoff-Abschluß wird es frei und für das Lösungsmittel zugänglich. Für diese Erklärung sprechen die Versuche von BROWN & WATERS (1966a), nach denen Fettkohlen mit 88-89 % C erst nach Erhitzen auf 300-400° C hohe Extrakt-Ausbeuten (z. B. bei 435° C: 8,6% Extrakt mit Chloroform als Lösungsmittel) liefern, und zwar höhere als niedriger inkohlte Kohlen und wesentlich höhere als stärker inkohlte Kohlen. Die australischen Autoren folgern entsprechend (S. 37): ", that most, if not all, of the chloroform-soluble material in coking coals released during preheating [auf 300-400° C] is present as such in the original coal; i. e. most, if not all, of it is either a product of the coalification of particular plant chemicals or a by-product of other coalification processes or both, but is not a product of pyrolysis"! Man muß also annehmen, daß auch Fettkohlen noch viel Bitumen enthalten. Es sind die "teerigen Bestandteile" (KARWEIL 1966), die beim Erhitzen schmelzen und damit das Erweichen der Kohle ermöglichen.

Nach KARWEIL (1966) ist Voraussetzung für das Erweichen erstens eine "flüssige Phase" und zweitens ein sehr enges Porensystem, das einen Druckausgleich innerhalb dieses Porensystems selbst oder mit der Außenatmosphäre verhindert. Da sich Flüssigkeiten bei der Erwärmung 3—5 mal stärker ausdehnen als feste Stoffe, "sprengen... die in der Kohle enthaltenen oder sich noch bildenden flüssigen Stoffe das Gefüge der Kohle". Nach KARWEIL (1966) dient das Bitumen als Spreng- und Gleitmittel für die starren Aromat-Komplexe und macht auf diese Weise das Erweichen der Kohle möglich.

Es scheint also so, daß in Kohlenflözen die Erdöl-Kohlenwasserstoffe länger erhalten bleiben als in den minerogenen Sedimentgesteinen (vgl. Abb. 10). Da die Molekülgröße der im Erdöl-Muttergestein diagenetisch gebildeten Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Temperatur (entsprechend zunehmendem Inkohlungsgrad) abnimmt, darf man wohl annehmen, daß auch in der Kohle im Fettkohlen-Stadium ein stärker aufgespaltenes, niedriger molekulares Bitumen vorliegt als im Stadium hochflüchtiger Steinkohlen. Der 2. Inkohlungssprung, der sich ja im Bereich der Kokskohlen sensu strictu abspielt, dürfte demnach zwar einem Abbau des früher gebildeten erdölähnlichen Bitumens in Verbindungen kleinerer Molekülgröße, darunter auch schon in gasförmige Kohlenwasserstoffe, entsprechen, nicht aber einer restlosen Überführung in den Gas-Zustand, wie es in den minerogenen Gesteinen in diesem Diagenese-Stadium beobachtet wird. In der Kohle verläuft die Bituminierung und die weitere Bitumen-Diagenese infolge der rein organischen (entsprechend reaktionsfreudigen) Umgebung und des sehr engen Porensystems offensichtlich etwas anders und ist verzögert gegenüber den entsprechenden Prozessen im minerogenen Gestein.

Bei gleich starker Inkohlung ist die Erweichungstemperatur um so niedriger und sind Plastizität und Fluidität bei der Verkokung um so größer, je höher der Wasserstoff- und Bitumengehalt des Vitrits ist. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß Kohlen, die schon in einem ungewöhnlich frühen Inkohlungsstadium (Flamm-, Gasflammkohlen) bei der Verkokung relativ gut backen, wie gewisse Saarkohlen und Illinois-Kohlen sowie die Raša-Kohle von Istrien, besonders reich sind an bituminösen Substanzen, gemessen sowohl an den fluoreszenzmikroskopischen Beobachtungen (s. Kapitel 5) als auch an ihren bekannten chemischen Eigenschaften. So enthalten z. B. die Vitrite der Saarkohlen auffallend viel Wasserstoff und Flüchtige Bestandteile, verglichen mit Ruhrkohlen gleichen C-Gehaltes. Kröger (1968) beschreibt den starken Anteil des "Harz-Wachs-Komplexes" in Vitriten aus Saar-Kohlen. Bekannt ist auch die große Empfindlichkeit der gering inkohlten Kokskohlen aus dem Saargebiet und von Illinois gegen Oxydation: schon nach relativ kurzer Lagerung werden die Verkokungseigenschaften schlechter und geht die Backfähigkeit schließlich verloren. Vermutlich werden die weich machenden bituminösen Stoffe aus dem (noch relativ groben) Feinstporen-System dieser Kohlen bei Druckentlastung abgegeben. Vielleicht sind sie auch besonders empfindlich gegen Sauerstoff, ähnlich wie asphaltische Öle. Viele Illinois-Kohlen führen "zu" wenig Wasser, gemessen an ihren sonstigen Inkohlungsparametern, wohl weil ihr Feinstporen-System weitgehend mit "flüssigem" Bitumen gefüllt ist.

Zu den besonders bitumenreichen Kokskohlen sensu strictu (Fettkohlen) gehört das marin überlagerte, schwefelreiche Flöz Katharina des Ruhrgebietes, das sich — ebenso wie die Wealden-Fettkohle von Minden (Notthorn, Röcke) — durch eine besonders große Plastizität bei der Verkokung und durch hohe Treibdrucke auszeichnet (M. TEICHMÜLLER 1955, DIESSEL 1961). Allgemein fallen Kohlen mit relativ niedrigem Erweichungspunkt, hoher Plastizität und gutem Backvermögen unter dem Mikroskop auf durch relativ schwache Reflexion und starke Fluoreszenz der Vitrinite, durch hohe Gehalte an Desmocollinit, Bituminit und/oder Micrinit, sowie durch Vorkommen von Exsudatiniten (bzw. Meta-Exsudatiniten) und z. T. auch von "Ol"austritten. Solche Flöze sind vielfach reich an Pyrit und organischem Schwefel und oft von marinen bituminösen Schiefern oder Kalken überlagert.

Vieles spricht dafür, daß das Bitumen auch die Kristallit-Bildung im Koks fördert. Man kann sich leicht vorstellen, daß eine Koksmasse geringer Viskosität bei der Erstarrung zu einer besseren Einregelung der Micellen und damit zu besserer Kristallit-Bildung führt als eine relativ unbewegliche, hochviskose Masse (vgl. auch KARWEIL 1966).

Eine gründliche Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Bitumen-Diagenese und Verkokungseigenschaften dürfte für Wissenschaft und Praxis gleichermaßen interessant und wichtig sein.

# 7.4. Bituminierung und Hydrierung

Die Hydrierung der Kohle ist im Rahmen der Energiekrise wieder hoch aktuell geworden, nachdem sie in Deutschland nach dem zweiten Weltkrieg aufgegeben werden mußte. Zur Zeit werden auf der Basis der alten deutschen Verfahren besonders in Nordamerika die Hydriermethoden weiter entwickelt. Über die Eignung bestimmter Kohlen für die Hydrierung liegen kaum publizierte Ergebnisse vor. Ein enger Zusammenhang zwischen dem Grad der Bitumen-Diagenese der Kohlen und ihren Hydriereigenschaften ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen. Man könnte z. B. erwarten, daß Kohlen, die sich in der Inkohlungsspanne des "Bituminierungsbereiches" befinden (Glanzbraunkohle bis Gaskohle), besonders gut für die Verflüssigung geeignet sind, da sie gewissermaßen von der Natur schon "vorhydriert" sind. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet würden sich in Deutschland als Hydrierkohlen in erster Linie anbieten: die oberbayerischen Glanzbraunkohlen (soweit sie nicht zu schwefelreich sind), die meisten Saarkohlen und die (großenteils noch unerschlossenen) Flammkohlen im Norden des Ruhr-Gebietes. Auf jeden Fall sollte man die Eignung von Kohlen für die Hydrierung und auch für die hydrierende Vergasung einmal unter dem Gesichtspunkt der Bitumen-Diagenese untersuchen.

# 8. Ausblick

Die fluoreszenzmikroskopischen und chemischen Untersuchungen haben Auskunft gegeben über die Umwandlung der Macerale speziell im Stadium der Glanzbraunkohlen und hochflüchtigen Steinkohlen. Sie haben gezeigt, daß auch in der Kohle eine Bituminierung stattfindet und daß diese ein Bestandteil des Inkohlungsprozesses im Glanzbraunkohlen- bis Gaskohlen-Stadium ist.

Wir haben ferner gesehen, daß außer den Inertiniten offenbar alle Kohlen-Macerale, d. h. auch die Macerale der Huminit-Vitrinit-Gruppe bei der Inkohlung bituminöse Stoffe abgeben. Wenn diese Macerale fein verteilt in Gestein auftreten, kann — anders als in Kohlenflözen — das ausgeschwitzte Bitumen austreten und sich an der Bildung von Erdöl-Lagerstätten beteiligen. Man sollte daher die Erdölbildung im Muttergestein mehr mit dem Mikroskop, speziell dem Fluoreszenz-Mikroskop verfolgen: in welchen Gesteinen und bei welchen Gebirgstemperaturen (Inkohlungsgraden) zeigen sich Olaustritte, Exsudate, Änderung des Fluoreszenzvermögens von Liptiniten, Huminiten-Vitriniten, Asphaltiniten und anderen Kerogen-Bestandteilen? Welche organischen Bestandteile ("Organolithe" von ALPERN 1970) sind dabei bevorzugt? Welche Rolle spielt die Gesteinsfazies, speziell der Kalk-Gehalt und das marine bis brackische Milieu? Bestehen Beziehungen zum Schwefelgehalt und zur Pyrit-/Markasit-Führung? Zweifellos könnte eine systematische Zusammenarbeit zwischen Geologen, Kohlenpetrologen und Erdöl-Geochemikern wesentlich dazu beitragen, die Entstehung des Erdöls und damit die Bildung von Erdöl-Lagerstätten weiter zu klären.

Der "1. Inkohlungssprung", welcher im Zusammenhang steht mit der "birth line" des Erdöls im Muttergestein, verändert viele Eigenschaften der Kohle. Die in dieser Arbeit diskutierten Zusammenhänge mit der bislang immer noch rätselhaften diagenetischen Vergelung und mit den Verkokungs- und Hydriereigenschaften der Kohlen bedürfen zweifellos noch einer systematischen und gründlichen Untersuchung. Solche Studien würden für die Praxis der Kohlenveredlung von großem Nutzen sein. Auch sie sind nur möglich in enger Zusammenarbeit von Kohlenpetrologen, Kohlen- und Erdölchemikern und Chemie-Ingenieuren.

D a n k : Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. C. GUTJAHR und Dr. A. Hood (Shell Research Rijswijk, bzw. Houston) für die chemische Untersuchung einiger Proben, für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Abb. 8 und für anregende Diskussionen. Herrn Dr. KARWEIL danke ich für wertvolle Anregungen. Für Kohlenproben habe ich vielen Kollegen des In- und Auslandes zu danken, die im Laufe der Jahre die Kohlen-Sammlung des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen bereichert haben, hier besonders Herrn Dr. ASAI (Tokio), Frau Dr. BITOIANU (Bukarest), Herrn Dr. DAMBERGER (Urbana, Illinois), Herrn KAYE (Chesterfield, England), Herrn Prof. KNEUPER (Saarbrücken) und den Direktionen der Bergwerke Peissenberg und Hausham (Oberbayern) sowie Handlova (Slowakei).

Folgenden Herren vom Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen in Krefeld bin ich zu großem Dank verpflichtet: Herrn K. OTTENJANN für die spektralen Fluoreszenzmes-
Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls

sungen und den Herren HINZ und LEISTIKOW für die Ausarbeitung und Zeichnung der Diagramme.

Die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen wurden z. T. mit finanzieller Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der hierfür ebenfalls gedankt sei.

#### Literatur

- ALPERN, B.: Classification pétrographique des constituants organiques fossiles des roches sédimentaires. — Rev. Inst. franç. Pétrole, Ann. Combust. liquides, 25,11, S. 1233— 1266, 2 Abb., 6 Tab., 7 Taf., Paris 1970
- Ammosov, I. I. & Tan Sju-I: Die Inkohlungsstadien und das paragenetische Verhalten der fossilen Brennstoffe. — Isd. Acad. Nauk USSR, 117 S., 39 Abb., 32 Tab., Moskau 1961. — [In russischer Sprache]
- BARTENSTEIN, H. & TEICHMÜLLER, R.: Inkohlungsuntersuchungen, ein Schlüssel zur Prospektion von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 129—160, 17 Abb., 1 Tab., Krefeld 1974
- BERGMANN, G., HUCK, G., KARWELL, J. & LUTHER, H.: Ultrarotspektren von Steinkohlen. Brennst.-Chemie, **38**, S. 193—199, 11 Abb., 2 Tab., Essen 1957
- BOSTICK, N. H. & DAMBERGER, H. H.: The carbon ratio rule and petroleum potential in NPC Region 9. — Illinois State Geol. Survey, Illinois Petroleum, **95**, S. 142—151, 3 Abb., 1 Tab., Urbana 1971
- BRAY, E. E. & EVANS, E. D.: Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. — Geochim. Cosmochim. Acta, 22, S. 2—15, 7 Abb., 3 Tab., London 1961
- BROCHE, H. & SCHMITZ, H.: Beitrag zur Frage des Backens und Blähens der Steinkohle: Die Bitumina der Gefügebestandteile Glanzkohle und Mattkohle. — Brennst.-Chem., 13, S. 81—85, 3 Abb., 1 Tab., Essen 1932
- BROOKS, J.: Some chemical and geochemical studies on sporopollenin. In: BROOKS, J. et al.: Sporopollenin, S. 351—407, 18 Abb., 11 Tab., 3 Taf., London/New York (Academic Press) 1971
- BROOKS, J. D.: The generation of oil and gas in some Australian sedimentary basins. Vortrag International Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, organized by the Science Council of Japan and the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry, Tokio, September 1970
- BROOKS, J. D., GOULD, K. & Smith, J. W.: Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. — Nature, **222**, Nr. 5190, S. 257—259, 2 Abb., London 1969
- BROOKS, J. D. & SMITH, J. W.: The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. I. Changes in the n-paraffin hydrocarbons. — Geochim. Cosmochim. Acta, 31, S. 2389—2397, 2 Abb., 1 Taf., London 1967
- BROWN, H. R. & WATERS, P. L.: The function of solvent extraction products in the coking process I—Yield, properties and mode of release of chloroform extracts. — Fuel, 45, S. 17—39, 9 Abb., 7 Tab., London 1966. — [1966a]
- BROWN, H. R. & WATERS, P. L.: The function of solvent extraction products in the coking process II — A theory of the mechanism of thermal softening. — Fuel, 45, S. 41—59, 3 Abb., London 1966. — [1966b]
- CASTANO, J. R.: Application of coal petrographic methods in relating level of organic metamorphism to generation of petroleum. — Vortrag 58th Ann. Meet. Amer. Assoc. Petrol. Geol., Anaheim, Californien, Mai 1973
- COMBAZ, A.: Thermal degradation of sporopollenin and genesis of hydrocarbons. In: BROOKS, J. et al.: Sporopollenin, S. 621—653, 13 Abb., 11 Tab., London/New York (Academic Press) 1971
- DIESSEL, C.: Zur Kenntnis der Bildungsweise des Flözes Katharina im niederrheinischwestfälischen Steinkohlenbecken. — Bergbau-Archiv, 22, S. 57—82, 40 Abb., Essen 1961

109

- FISCHER, F., BROCHE, H. & STRAUCH, J.: Über die Bestimmung des Steinkohlenbitumens und die Rolle der einzelnen für das Backen und Blähen der Steinkohlen. Brennst.-Chemie, 6, S. 33—43, Essen 1925
- FUCHS, W.: Die Chemie der Kohle. 510 S., 5 Abb., 191 Tab., Berlin (Springer) 1931
- GOTHAN, W.: Über das Vorkommen von jugendlichen fossilen Harzen in der oberschlesischen Steinkohle. — Jb. Reichsamt f. Bodenforschung, **63**, S. 424—429, Berlin 1943
- GUTJAHR, C. C. M.: Carbonization of pollen-grains and spores and their application. Leidse Geol. Meded., **38**, S. 1—29, 23 Abb., Leiden 1966
- HEEK, K. H. VAN, JÜNTGEN, H., LUFT, K. F. & TEICHMÜLLER, M.: Aussagen zur Gasbildung in frühen Inkohlungsstadien auf Grund von Pyrolyseversuchen. — Erdöl u. Kohle, 24, S. 556—572, 14 Abb., 2 Tab., Hamburg 1971
- Hoop, A. & GUTJAHR, C. C. M.: Organic metamorphism and the generation of petroleum. — Vortrag Annual Meeting Geol. Soc. America, Minneapolis, November 1972
- HOFFMANN, E. & KIRCHBERG, H.: Harzvorkommen in der Ruhrkohle. Brennst.-Chem., 11, S. 389—394, 10 Abb., Essen 1930
- Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie. 2. Ausgabe und Ergänzung zur 2. Ausgabe. Paris (Centre National de la Recherche Scientifique), 1963, 1971
- JACOB, H.: Uber bituminöse Schiefer, humose Tone, Brandschiefer und ähnliche Gesteine. Ein Beitrag zur Frage der Erdölgenese aus kohlenpetrologischer Sicht. — Erdöl u. Kohle, 14, S. 2—11, 2 Tab., 3 Taf., Hamburg 1961
- Komplexuntersuchung zur Frage des Bituminierungsprozesses in Sedimenten. In: Advances in Organic Geochemistry 1964, S. 15—39, 6 Abb., 1 Tab., Paris (Pergamon Press) 1966
- JURASKY, K. A.: Der Veredlungszustand der sudetenländischen Braunkohlen als Folge vulkanischer Durchwärmung. — Mitt. Reichsst. Bodenforsch., H. 20, 94 S., 11 Abb., 12 Tab., 7 Taf., Freiberg/Sa. 1940
- KARWEIL, J.: Inkohlung, Pyrolyse und primäre Migration des Erdöls. Brennst.-Chem., 47, S. 161—169, 2 Abb., Essen 1966
- KREULEN, D. J. W.: Coal Bitumen. Fuel, 25, S. 99-108, 5 Abb., 6 Tab., London 1946
- Chemie der Kohle. Sechs Abhandlungen über Braunkohlen/Lignite. Freiberger Forsch.-H., A 244, 80 S., 33 Abb., 26 Tab., Berlin 1962

KRÖCER, C.: Der Wachs/Harz-Komplex und das Kohlebitumen. — Brennst.-Chem., 49, S. 149—153, 2 Abb., 4 Tab., Essen 1968. — [1968a]

- Der Aufbau der Kohlemacerale aus drei Grundkomplexen und die daraus ableitbaren Eigenschaften. — Brennst.-Chem., 49, S. 171—175, 4 Abb., 5 Tab., Essen 1968. — [1968b]
- LANDES, K. K.: Eometamorphism, and oil and gas in time and space. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 51, S. 828—841, 9 Abb., Tulsa 1967
- LENSCH, G.: Flözausbildung und Nebengesteinsfazies im oberbayerischen Pechkohlenrevier. — Glückauf, **94**, S. 1190—1193, 3 Abb., Essen 1958
- LEYTHAEUSER, D.: Die Verteilung höherer n-Paraffine und anderer schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Kohlen und Gesteinen des saarländischen Karbons und Devons in Abhängigkeit von den geologischen Verhältnissen. — Diss. Univ. Würzburg, 137 S., 59 Abb., 10 Tab., Würzburg 1968
- LEYTHAEUSER, D. & WELTE, D. H.: Relation between districution of heavy n-paraffins and coalification in Carboniferous coals from the Saar District, Germany. — In: SCHENK, P. A. & HAVENAAR, I.: Advances in Organic Geochemistry 1968, S. 429—442, 7 Abb., Oxford (Pergamon Press) 1969. — [Internat. Ser. of Monogr. in Earth Sci., 31]
- MATEESCU, I.: Etude pétrographique des charbons bruns du Bassin de Valea Almaşului Someş (Exploitations minières de Ticu et de Tămaşa). — Studii de Geol. Econ., Ser. A, Nº 8, S. 143—189, 17 Taf., Bukarest 1970. — [In rumänischer Sprache mit französischer Zusammenfassung]

110

### Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls

- MILLAIS, R. & MURCHISON, D. G.: Properties of the coals macerals: infra red spectra of alginites. Fuel, 48, S. 247—258, 8 Abb., London 1969
- OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. & WOLF, M.: Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, — eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen. — Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 24, S. 1—36, 26 Abb., 3 Tab., 1 Taf., Krefeld 1974. — [1974a]
- Measurements of fluorescence spectra of sporinite in polished coals sections and their significance for coalification studies. — Vortrag Internationale Kommission für Kohlenpetrologie, Paris, September 1973. — 13 Abb., 1 Taf., Paris 1974. — [1974b, im Druck]
- PATTEISKY, K. & TEICHMÜLLER, M.: Inkohlungsverlauf, Inkohlungsmaßstäbe und Klassifikation der Kohlen auf Grund von Vitrit-Analysen. — Brennst.-Chem., 41, S. 79—84, S. 97—104, S. 133—137, 12 Abb., 3 Tab., Essen 1960
- PETRASCHECK, W.: Der Einfluß der Fazies der Flözablagerung auf die Eigenschaften der Kohle. — Z. deutsch. geol. Ges., **104**,1, S. 1—9, Hannover 1952
- PETRASCHECK, W. E.: Lagerstättenlehre. 2. Aufl., 374 S., 232 Abb., Wien (Springer) 1961
- PHILIPPI, G. F.: On the depths, time and mechanism of petroleum generation. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, S. 1021—1049, 12 Abb., 5 Tab., London 1965
- STACH, E.: Der Inkohlungssprung im Ruhrkarbon. Brennst.-Chem., 34, S. 353—355, 2 Abb., Essen 1953
- SUGGATE, R. P.: New Zealand coals. Their geological setting and its influence on their properties. — New Zealand Dept. sci. industr. Res. Bull., 134, 112 S., 48 Abb., 6 Tab., Wellington 1959
- SZADECZKY-KARDOSS, E.: Über Systematik und Umwandlungen der Kohlengemengteile. Mitt. berg- u. hüttenmänn. Abt., Univ. techn. Wiss., Soprou, 17, S. 176—193, 4 Abb., 2 Tab., Soprou 1949
- TEICHMÜLLER, M.: Anzeichen mariner Beeinflussung bei der Kohle aus Flöz Katharina der Zeche Friedrich Heinrich. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., **1955**, S. 193—201, 2 Abb., Stuttgart 1955
- Zur Chemie und Petrographie einer ungewöhnlichen Kohle aus dem West-Punjab (Pakistan). — Techn. Mitt. Krupp, 17, S. 44—52, 14 Abb., Essen 1959
- Die Genese der Kohle. C. R. 4. Congr. Strat. Géol. Carbonif., Heerlen 1958, 3, S. 699–722, 29 Abb., 8 Taf., Maastricht 1962. [1962a]
- Die Oreopithecus-führende Kohle von Baccinello bei Grosseto (Toskana/Italien). Geol. Jb., 80, S. 69—110, 3 Abb., 2 Tab., 9 Taf., Hannover 1962. — [1962b]
- Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl- und Erdgasprospektion.
   Erdöl u. Kohle, 24, S. 69—76, 6 Abb., Hamburg 1971
- Zur Petrographie und Genese von Naturkoksen im Flöz Präsident/Helene der Zeche Friedrich Heinrich bei Kamp-Lintfort (Linker Niederrhein). — Geol. Mitt., 12, S. 219— 254, 29 Abb., 3 Tab., Aachen 1973
- Uber neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit. Fortschr. Geol. Rheinl. u. Westf., 24, S. 37—64, 2 Abb., 2 Tab., 11 Taf., Krefeld 1974. — [1974a]
- Generation of petroleum-like substances in coal seams as seen under the microscope.
   Advances in Organic Geochemistry 1973, S. 321—349, 5 Abb., 6 Taf., Paris (Technip) 1974. [1974b]
- TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R.: Die stoffliche und strukturelle Metamorphose der Kohle. — Geol. Rdsch., 42, S. 265—296, 10 Abb., Stuttgart 1954
- TISSOT, B.: Die Bildung von Kohlenwasserstoffen beim thermischen Zerfall organischer Substanz. — Z. angew. Geologie, 17, S. 406—410, 7 Abb., Berlin 1971
- VAHRMANN, M. & WATTS, R. H.: The smaller molecules obtainable from coal and their significance: Part 6. Hydrocarbons from coal heated in thin layers. — Fuel, 51, S. 235—241, 3 Abb., 6 Tab., London 1972

112 M. TEICHMÜLLER, Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen ...

- WASSOJEWITSCH, N. B., KORTSCHAGINA, JU. I., LOPATIN, N. W., TSCHERNYSCHEW, W. W. & TSCHERNIKOW, K. A.: Die Hauptphase der Erdölbildung. — Z. angew. Geol., 15, S. 611—622, 11 Abb., Berlin 1969
- WASSOJEWITSCH, N. B., KORCHAGINA, JU. I., LOPATIN, N. W. & TSCHERNISCHEW, V. V.: Principal phase of oil formation. — Internat. Geol. Rev., 12, S. 1276—1296, Washington D. C. 1970
- WEIGELT, J.: Über ein Leichenfeld in der Mittelkohle der Braunkohlengrube Cecilie im Geiseltal (Mitteleozän). — Palaeobiologica, 4, S. 49—78, 1 Abb., 1 Taf., Wien-Leipzig 1931
- WELTE, D. H.: Petroleum exploration and organic geochemistry. J. geochem. Explor., 1, S. 117—136, 14 Abb., Amsterdam 1972
- WHITE, D.: Some relations in origin between coal and petroleum. J. Washington Acad. Sci., 5, S. 189—212, Washington D. C. 1915
- Metamorphism of organic sediments and derived oils. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 19, S. 589—617, Tulsa 1935

Eingang des Manuskriptes: 25. 3. 1974

- Fig. 1 Dicke Algen,,watte" (in natura grün bis gelb) im Moorwasser am Rande eines Sumpfzypressen(*Taxodium*)-Moores in den Everglades (Südflorida)
- Fig. 2 Eingetrocknete Algenschicht (in natura hellgrau bis weiß) in Riedmoor-Beständen der Everglades (Südflorida)



Tafel 1

- Fig. 1 Zerbrochene Mollusken-Schalen aus der Oreopithecus-Schicht der pliozänen Glanzbraunkohle von Baccinello, Toscana, Italien Schliff Nr. 3358 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 425 ×
  Fig. 2 Fisch-Schuppe in stefanischer Sapropelkohle ("Schwarte") aus dem Hangenden des
- Fig. 2 Fisch-Schuppe in steranischer Saproperkönne ("schwarte ) aus dem Hangenden des Kounovaer Flözes von Jedomelice bei Slany, Tschechoslowakei Schliff Nr. 4800,2 Anachliff Olimmerzion, Marger 225 X

Anschliff, Olimmersion, Vergr. 325 imes

- Fig. 3 Faunenrest (Fischknochen?) mit Radial-Struktur im Clarit der oligozänen Glanzbraunkohle von Peissenberg, Oberbayern. (Fluoreszenzfarbe: gelb) Schliff Nr. 7603 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 515 ×
- Fig. 4 Faunenrest (vermutlich von einem Fisch) mit Lamellar-Struktur im Clarit der oligozänen Glanzbraunkohle von Hausham, Oberbayern Schliff Nr. 10 231 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 515 ×



Tafel 2

Fig. 1 Austritt einer fluoreszierenden Flüssigkeit aus einer Spalte im Vitrit einer karbonischen Gasflammkohle. Links (rötlich) Resinit-Einlagerungen im Vitrit. Der Vitrit selbst zeigt schwache Fluoreszenz. Die Fluoreszenzfarbe der Flüssigkeit änderte sich während der Blaulicht-Bestrahlung von grüngelb nach rötlichgelb, wobei die Fluoreszenz-Intensität abnahm Herrin N° 6 Seam, Sahara 6 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8862a

Anschliff bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken, Vergr. 450 imes

Fig. 2 Spuren von "Ol"austritten mit typischen Newton-Ringen an Rissen im Vitrit einer karbonischen Gasflammkohle; in der Mitte weiß: Pyrit Flöz 2, Grube Luisenthal Südfeld, Saargebiet Schliff Nr. 7395f Anschliff, Olimmercien, Vergr. 450 ×

Anschliff, Olimmersion, Vergr. 450 imes

- Fig. 3 Fluoreszierende "Ol"austritte an Rissen im Clarit einer karbonischen Gasflammkohle. Bild 3b vor der Bestrahlung wurde zuerst fotografiert. Bild 3a bei der Bestrahlung zeigt infolge der Vermischung von austretender Flüssigkeit und Immersionsöl diffuse Konturen, auch bei den Sporiniten (gestreckte, in Fig. 3a orange gefärbte Körper). In Bild 3b, ganz oben links, zwei Keile von Exsudatinit (grau). Die Fluoreszenz-Intensität des austretenden "Oles" ist auf Fig. 3a übertrieben. Der gelbe Grundton in Fig. 3b ist dadurch bedingt, daß die Fluoreszenz-Sperrfilter nicht herausgenommen wurden Herrin № 6 Seam, Sahara 6 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8862a Anschliff, Olimmersion, Vergr. 450 × a) bei Blaulicht-Anregung
  - b) im Normallicht, mit Fluoreszenz-Sperrfiltern



Tafel 3

Fig. 1 Austritt von fluoreszierendem "Ol" aus einer Spalte im Clarit einer oligozänen und 2 Glanzbraunkohle. In Fig. 1 weiß: Pyritkonkretionen, schwarz: Sporinit und Liptodetrinit Flöz 12, Grube Hausham, Oberbayern Schliff Nr. 10 231 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 × Fig. 1 bei Normallicht (zuerst fotografiert) Fig. 2 bei Blaulicht-Anregung
Fig. 3 Exsudatinit in keilförmigen Spalten mit "Ol"austritten (sichtbar an den konund 4 zentrischen Newton-Ringen in Fig. 3) im Cuticulen-Clarit einer oligozänen Flammkohle Eluoreszenz in Fig. 4 kräftig grüngelb beim Exsudatinit, schwach, gelb

kohle. Fluoreszenz in Fig. 4 kräftig, grüngelb beim Exsudatinit; schwach, gelb beim "Ol" (im Foto nicht sichtbar)
Flöz Yonshaku, Zeche Sakito, Sakito Revier, Japan
Schliff Nr. 2876
Anschliff, Olimmersion, Vergr. 180 ×
Fig. 1 im Normallicht (zuerst fotografiert)
Fig. 2 bei Blaulicht-Bestrahlung



Tafel 4

- Fig. 1 Vitrit (Telit) mit Einlagerungen von Resinit in oligozäner Glanzbraunkohle. Aus und 2 den in Fig. 1 schwarzen Exsudatinit-Einlagerungen mit kräftiger gelber Fluoreszenz tritt bei Bestrahlung mit Blaulicht eine fluoreszierende Flüssigkeit aus (Fig. 2) Flöz 12, Grube Hausham, Oberbayern Schliff Nr. 10 231

  Anschliff, Vergr. 440 ×
  Fig. 1 im Normallicht, Olimmersion
  Fig. 2 bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersion

  Fig. 3 "Ol"austritte (mit Newton-Ringen) aus Pyritkonkretionen und Rissen in oligozäner Glanzbraunkohle nach Blaulicht-Bestrahlung

  Flöz 14, Grube Peissenberg, Oberbayern
  Schliff Nr. 7603
  Anschliff, trocken, Vergr. 440 ×

  Fig. 4 Feine "Ol"schlieren (mit Newton-Ringen) im Desmocollinit einer oligozänen Flammkohle von Japan im Horizontalschliff, Fluoreszenzfarbe des "Ols": hellbraun
- Fig. 4 Feine "Of schliefen (inte Newton-Kingen) im Desmoconnit einer ongozanen Flammkohle von Japan im Horizontalschliff. Fluoreszenzfarbe des "Öls": hellbraun Flöz Yoban, Zeche Sunagawa, Ishikari Revier, Japan Schliff Nr. 2882  $\phi$ Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 530  $\times$



Tafel 5

- Fig. 1 Telit mit fluoreszierenden Zellfüllungen von Resinit (z. T. dunkelorange, z. T. gelb in Fig. 1a) in oligozäner Glanzbraunkohle von Valea Almaşului, Rumänien. Aus den gelb fluoreszierenden Resiniten sind Tropfen einer gelb fluoreszierenden Flüssigkeit ausgetreten Schliff Nr. 9591 Anschliff, Vergr. 430 imes
  - a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
  - b) bei Normallicht, trocken

Fig. 2 Exsudatinit mit orange bis rotbrauner Fluoreszenzfarbe an Rissen in einer oligozänen Glanzbraunkohle. Sporinit (Pollen) mit gelber Fluoreszenz Flöz 10/11, Grube Peissenberg, Oberbayern Schliff Nr. 10 672b Anschliff, Vergr. 430 imesa) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

- b) im Normallicht, trocken



Tafel 6

Fig. 1 Grünlich fluoreszierender Exsudatinit (mit spektraler Alteration nach gelb) in eozäner Glanzbraunkohle der Grube Miranwal, Makerval Revier, Pakistan. Oben rechts in Fig. 1 b ein "Ol"fleck

Schliff Nr. 2591

Nicht imprägnierter Anschliff, Vergr. 415 imes

a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

- b) bei Normallicht, Olimmersion
- Fig. 2 Gelb fluoreszierender Liptinit (vermutlich Resinit) mit Ausschwitzungen von dunkelbraun fluoreszierendem Exsudatinit (3 dünne Spaltenfüllungen) in karbonischer Flammkohle. Während die Fluoreszenz-Intensität des Resinits bei der Bestrahlung zunimmt, nimmt die des Exsudatinits ab. Sporinite mit orangefarbener und gelber Fluoreszenz

Herrin Nº 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA

Schliff Nr. 8861a

Anschliff, Vergr. 415 imes

a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersion, nach 45 Minuten Alteration

b) im Normallicht, Olimmersion

Fig. 3 Fluorinit-Linsen mit Ausschwitzungen von Exsudatinit (in zwei Spalten zwischen zwei Fluorinitlagen) in karbonischer Gasflammkohle. Fluoreszenzfarben in natura: gelb für Fluorinit, orange für Exsudatinit Bohrung Balderhaar Zl, Münsterland, 3000 m Schliff Nr. 7459

Anschliff, Vergr. 415  $\times$ 

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Ölimmersion
- b) bei Normallicht, Olimmersion



- Fig. 1 Von einem breiten Liptinit-Band (Resinit?) ausgeschwitzter Exsudatinit in keil-
- und 2 förmiger Spalte mit feinen Apophysen, in oligozäner Glanzbraunkohle. Fluoreszenzfarben: Liptinit-Band hellorange, Exsudatinit mehr oder weniger dunkelorange Flöz 14, Grube Peissenberg, Oberbayern Schliff Nr. 7603 Anschliff, Vergr. 440 imesFig. 1 im Normallicht, Olimmersion Fig. 2 bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersion Fig. 3 Von Cutinit (dunkelgrau) ausgehender Exsudatinit (mittelgrau) in eozäner Gasflammkohle. Die mit Exsudatinit gefüllte Spalte ist zweimal mikrotektonisch versetzt Flöz Honso-Jusshaku, Zeche Yubari, Ishikari Revier, Japan Schliff Nr. 2886 Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 530  $\times$ Fig. 4 Schichtparallele Spaltenfüllung mit keilförmigen Verbreiterungen von Exsudatinit (schwarz) im Clarit einer karbonischen Flammkohle
  - Herrin No 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8861a Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 imes



Tafel 8

Fig. 1 Gelb fluoreszierender Exsudatinit (z. T. mit feinen Rissen) in einer telinitischen Vitritlage der oligozänen Glanzbraunkohle von Valea Almaşului, Rumänien. Primäre resinitische Zellfüllungen fluoreszieren rotbraun. Aus dem Exsudatinit unten ist "Ol" ausgetreten (Newton-Ringe in 1b) Schliff Nr. 9591

Anschliff, Vergr. 430  $\times$ 

a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

b) bei Normallicht, Olimmersion

Fig. 2 Stark fluoreszierende Zellfüllungen in zwei Sclerotien in tertiärer Glanzbraunkohle der Zeche Tempoku auf Hokkaido, Japan. Oben rechts in der Ecke (Fig. 2a) ein feingezähnter, fluoreszierender (?)Faunenrest, der in dieser Kohle häufig auftritt

Schliff Nr. 2400

Anschliff, Vergr. 430 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Olimmersion



Tafel 9

Fig.	1	Pyrit-Globulite mit orange fluoreszierendem Exsudatinit und "Ol"austritten, in oligozäner Glanzbraunkohle von Valea Almașului, Rumänien. Die Sporinite											
		(unten) fluoreszieren gelb											
		Schliff Nr. 9591a											
		Anschliff, Vergr. 455 $ imes$											
a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Ölimmersion													
	b) bei Normallicht, Olimmersion												
Fig.	2	Anhäufung von Corpocolliniten (Co) mit typischen, stark fluoreszierenden Säu-											
	men und Zwickelfüllungen von Exsudatinit in oligozäner Flammkohle. F												
		zenzfarben in natura: teils grünlichgelb, teils orange											
		Flöz Niban, Zeche Sunagawa, Ishikari Revier, Japan											
		Schliff Nr. 2881K											
		Anschliff, Vergr. 455 $ imes$											
		a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken											

b) bei Normallicht, Ölimmersion



Fig. 1 Fluoreszierender Vitrit eines harzführenden Holzgewebes (Telinit mit Resinit und Exsudatinit) in karbonischer Flammkohle (Übergang Glanzbraunkohle) nach 50 Minuten Alteration. Die braun-orange fluoreszierenden Resinitkörper werden z. T. von einem gelb fluoreszierendem Exsudatinit (im Normallicht der Fig. 1b schwarz) begleitet. Typischer Schmierfilm in Fig. 1b. Vergleiche hiermit Fig. 6 auf Taf. 14 aus der gleichen Vitritlage

Flöz 7, Harmattan Mine bei Danville, Illinois, USA

Schliff Nr. 6505,2

Anschliff, Vergr. 430 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, Olimmersion
- b) bei Normallicht, Ölimmersion
- Fig. 2 Fluoreszierender Vitrit mit feinen, resinitischen Zellfüllungen (orange in Fig. 2a) und dickem Schmierfilm (s. Fig. 2b) in karbonischer Gasflammkohle. Der linke Teil des Bildes wurde 1 Stunde bestrahlt und nach ca. 4 Stunden fotografiert. Durch Alteration hatte sich ein brauner Film auf der Oberfläche gebildet, in Fig. 2b durch die dunklen Schrammen angezeigt. Fig. 2a wurde nach vorsichtiger Reinigung der Schliff-Oberfläche mit Benzin aufgenommen. Die positive Alteration der Intensität ist hier deutlich erkennbar

Herrin Nº 6 Seam, Sahara 6 Mine, Illinois, USA

Schliff Nr. 8862,4

Anschliff, Vergr. 430 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Ölimmersion



Tafel 11

Fig. 1 Zunahme der Fluoreszenz-Intensität (positive Alteration) und Abnahme des Reflexionsvermögens von Vitrinit nach 5 Stunden Bestrahlung im Clarit einer karbonischen Gasflammkohle. Links unbestrahlte, rechts bestrahlte Kohle. Nach 3 Stunden wurde eine relativ plötzliche, besonders starke Zunahme der Alteration beobachtet. Man beachte auch die starke positive Alteration des Sporinits unten (Megasporen-Exine)

Flöz Katharina, Bohrung Pelkum 1, Ruhrgebiet

Schliff Nr. 9243

Anschliff, Vergr. 430 imes

a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken

b) bei Normallicht, Olimmersion

Fig. 2 Kräftige positive Alteration der Intensität und Abnahme des Reflexionsvermögens nach 2 Stunden Bestrahlung in einem eozänen Asphaltit (links unten unbestrahlt, rechts bestrahlt). In den (in Fig. 2b hellen) Oxydations-Säumen ist die Fluoreszenz verloren gegangen

Einschluß aus den Lymnäenmergeln der Bohrung Landau 2, 1910 m, Oberrhein-Tal Schliff Nr. 10 539

Anschliff, Vergr. 430 imes

- a) bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken
- b) bei Normallicht, Olimmersion



Tafel 12

Fig. 1 Exsudatinit mit verschiedenen, z. T. ineinander übergehenden Fluoreszenzfarben (grüngelb bis braun), z. T. mit feinen Rissen (z. B. unten links) in eozäner Glanzbraunkohle Grube Miranwal, Makerwal Revier, Pakistan

Schliff Nr. 2591

Nicht imprägnierter Anschliff bei Blaulicht-Bestrahlung, trocken, Vergr. 85 imes

- Fig. 2 Im Durchlicht gelber Sporinit (Megaspore) einer karbonischen Gasflammkohle (35 % Flüchtige Bestandteile im Vitrit, waf) Pittsburgh-Flöz, USA. Dünnschliff Nr. Pi 4 Polierter Dünnschliff, Durchlicht, Vergr. 215 ×
- Fig. 3 Im Durchlicht roter Sporinit (Megaspore) einer karbonischen Fettkohle (25%) Flüchtige Bestandteile im Vitrit, waf) Flöz Katharina, Zeche Emil Emscher, Ruhrgebiet Polierter Dünnschliff Nr. 6a Polierter Dünnschliff, Durchlicht, Vergr. 215 ×
- Fig. 4 Bituminit (B) mit Micrinit (feine Körnchen) und "Ol"austritten (diffuse, bräunliche Substanz), neben Sporinit (S) in karbonischer Flammkohle Herrin Nº 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8861 Anschliff bei Normallicht, nach ca. 10 Min. vorheriger Blaulicht-Bestrahlung, Ölimmersion, Vergr. 430 ×
- Fig. 5 Im Durchlicht brauner Meta-Exsudatinit (oder Meta-Asphaltit) in der paläozänen Kohle von Raša, Istrien Polierter Dünnschliff Nr. 99 Polierter Dünnschliff, Vergr. 215 ×



Tafel 13

Fig. 1 Bituminit (B) mit feinkörniger Struktur (Micrinit in statu nascendi) als "Grundmasse" für Corpocollinite (Co), Sporinit (dunkelgrau) und Inertodetrinit (weiß) in karbonischer Flammkohle Herrin N° 6 Seam, Old Ben 24 Mine, Illinois, USA Schliff Nr. 8861b

Anschliff, Olimmersion, Vergr. 1000 imes

Fig. 2 Feinkörnige, micrinitähnliche Spaltenfüllungen von Meta-Exsudatinit in eozäner Kokskohle von Miike, Japan. Die stark reflektierenden Körnchen sind reflexionspleochroitisch

Schliff Nr. 2401,2

Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 imes

Fig. 3 Anthrazitisiertes Zwickelbitumen (Meta-Bituminit) mit körniger Struktur zwischen Karbonatkristallen in der Unterkreide (Wealden) der Bohrung Recke, Bramscher Massiv, Niedersachsen. Die Körnchen sind stark reflexionspleochroitisch Schliff Nr. 977,1

Anschliff, Olimmersion,  $\sim$  + Nicols, Vergr. 440 imes

- Fig. 4 Karbonische Sapropel-Flammkohle mit einer typischen Grundmasse von Bituminit
  + Micrinit in inniger Vermischung. Oben eine fluoreszierende Vitrinitlinse (V)
  mit Schmierfilm. Weiß: Pyritkonkretionen
  33 inch Seam, G. Reedy's Mine, Bickmore, West Virginia, USA
  Schliff Nr. 11 211,3
  Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×
- Fig. 5 Micrinit(M)-Bildung aus Resinit (R) in einem resinitführenden Vitrit-Gewebe einer karbonischen Glanzbraunkohle New Main Seam, Desdorf Colliery, Leicestershire, England Schliff Nr. 11 805 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×
- Fig. 6 Vitrit (Telinit) mit Schmierfilm (links) in karbonischer Flammkohle (Übergang Glanzbraunkohle). Rechts ist der Schmierfilm durch 50 Min. Blaulicht-Bestrahlung verschwunden, so daß die Zellstruktur deutlich sichtbar wurde. Die schwarzen Stellen bestehen aus stark gelb fluoreszierendem Exsudatinit. Vergleiche hiermit Taf. 11, Fig. 1a und 1b aus der gleichen Vitritlage Flöz 7, Harmattan Mine bei Danville, Illinois, USA Schliff Nr. 6505,2 Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×



Tafel 14

Fig.	1	Meta-Exsudatinit (weiß) als Spaltenfüllung in eozäner Koksk	cohle von	Miike,
		Japan		
		Schliff Nr. 2401,2		
		Anschliff, Olimmersion, Vergr. 530 $ imes$		
Fig.	2	Meta-Exsudatinit (hellgrau) als Bindemittel in mylonitisierter,	paläozäner	Kohle
		von Raša, Istrien. An dem Riß in der Mitte "Ol"austritte (weiß)	-	
		Schliff Nr. 2640		
		Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 440 $ imes$		

- Fig. 3 Meta-Bitumini (MB) in Zwickeln zwischen karbonatischen Spatkristallen (Sp) und sehr fein verteilt in tonigen Partien (T) im anthrazitisierten Kupferschiefer (Perm) der Bohrung Suttrup 1, Bramscher Massiv, Niedersachsen Schliff Nr. 8554a<sub>5</sub>
   Anschliff, Olimmersion, Vergr. 440 ×
- Anschliff, Ölimmersion, Vergr. 440 ×
  Fig. 4 Typische hochglänzende, scharfkantige "Pechkohle" mit muscheligem Bruch aus Flöz 7 der Harmattan Mine bei Danville, Illinois, USA Ca. 1 : 1



Tafel 15



# Die Grenze Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung in der Grauen Schichtenfolge des Oligozäns im Oberrheingraben

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

Von Dietrich Heling und Marlies Teichmüller\*

#### Inhalt

	Zusammenfassu	ng					•							•		•		•		•			•	S.	113
	Abstract																•		•					S.	113
1.	Einleitung .																							S.	114
2.	Methodik .																							S.	115
	2.1. Mineralogis	sche	e T	Un	te	rsı	ıcł	ıuı	ng	en					•									S.	115
	2.2. Inkohlungsuntersuchungen													116											
3.	Ergebnis						•																	S.	118
4.	Diskussion .																							S.	120
	Literatur																							S.	126

Z u s a m m e n f a s s u n g : In 73 Bohrungen im Tertiär des Oberrheingrabens wurde die Grenze Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale in der Grauen Schichtenfolge des Oligozäns röntgenographisch festzulegen versucht. Die Umwandlung erfolgt im allgemeinen bei einer Gebirgstemperatur von ca. 70° C und einem mittleren Reflexionsvermögen des Vitrinits von 0,4 % Rm<sub>Oel</sub>. Ausnahmen werden diskutiert. Der Belastungsdruck kann dabei nicht entscheidend gewesen sein, denn die Teufen für den Umwandlungsbereich schwanken zwischen 1300 und 700 m.

Ein Vergleich mit den Verhältnissen im ungewöhnlich schnell abgesunkenen Jungtertiär an der Golfküste der USA zeigt, daß hier bei 70° C das mittlere Reflexionsvermögen des Huminits ebenfalls 0,4 %–0,45 % Rm<sub>Oel</sub> beträgt, — daß aber die Umwandlung von Montmorillonit in Mixed Layer-Minerale erst bei 100° C und einem Rm<sub>Oel</sub> von 0,5 % erfolgt. Offenbar spielt die Zeitdauer der Erhitzung bei dieser Mineralumwandlung eine beträchtliche Rolle.

Abschließend werden die Beziehungen zwischen der Montmorillonit-Diagenese und der Erdölbildung und -migration diskutiert.

A b s tract: In 73 drill holes of the Rhinegraben Tertiary attempts were made by X-ray diffraction methods to determine the transition zone between montmorillonite and mixed layer clays in the Graue Schichtenfolge Formation (Oligocene). The transition zone generally is found at a geothermal temperature of about  $70^{\circ}$  C and a mean reflectance of the huminite of  $0.4 \, \%$  Rm<sub>oil</sub>. Exceptions are discussed. Considering the alteration process

<sup>•</sup> Anschrift der Autoren: Professor Dr. D. HELING, Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg, 69 Heidelberg, Berliner Straße 19; Dr. M. TEICH-MÜLLER, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

overburden pressure cannot have been the main controlling factor, since the depths of the transition zone vary between 1300 and 700 m.

By comparison with the younger Tertiary Formations at the Gulf Coast of the U.S.A., where subsidence was extraordinarily fast, it is shown that in this area also the mean reflectance of the huminite at  $70^{\circ}$  C is 0.4-0.45 % Rm<sub>oil</sub>. However, the transition zone of montmorillonite to mixed layer clays is found here at a temperature as high as  $100^{\circ}$  C corresponding with Rm<sub>oil</sub> of 0.5 %. Obviously, the duration of the geothermal heating of the rocks has a considerable bearing on this mineral alteration.

Finally the relationships between montmorillonite diagenesis and generation and migration of petroleum are discussed.

### 1. Einleitung

Zur Entstehung von Erdöllagerstätten müssen unter anderem bekanntlich zwei Bedingungen erfüllt sein:

- 1. Die Diagenese der organischen Substanz in den Muttergesteinen muß bis zu einem gewissen Reifegrad fortgeschritten sein.
- 2. Zum Transport des vom Kerogen abgegebenen Bitumens wird ein Wasserstrom benötigt. Man nimmt an, daß es das Wasser ist, das bei der Umwandlung des Montmorillonits in Mixed Layer-Minerale und Illit frei wird und nach oben drängt (Powers 1967, Burst 1969, Perry & Hower 1972, Johns & SHIMOYAMA 1972).

Der Reifezustand der organischen Substanz kann gemessen werden am Reflexionsvermögen des Vitrinits. Nach WASSOJEWITSCH et al. (1969) beginnt die Hauptphase der Erdölbildung bei einer Reflexion von 0,45 % Rm<sub>Oel</sub> und erreicht ihr Maximum bei einer Reflexion von 0,7—1,0 % Rm<sub>Oel</sub>.

In einer Reihe von Arbeiten über die Veränderung der Tonmineral-Zusammensetzung mit zunehmender Versenkungstiefe in jüngeren Sedimentbecken wurde nachgewiesen, daß Montmorillonit unter den Bedingungen der Versenkungsdiagenese nicht stabil ist und durch Wasserabgabe sowie Kalium-Aufnahme in Illit übergeht. Powers (1967), BURST (1969), PERRY & HOWER (1970, 1972) beschrieben diese diagenetische Umwandlung aus dem Tertiär der Golfküste, DUNOYER DE SEGONZAC (1969) wies sie im Tertiär der Provençe und in der Oberkreide des Douala-Beckens (Kamerun) nach.

Die diagenetische Illit-Bildung aus Montmorillonit verläuft über ein Zwischenstadium mit Mineralen in Wechsellagerungsstruktur von Montmorillonit und Illit (Mixed Layer-Minerale, abgekürzt "ML"). Dabei wird viel Zwischenschichtwasser abgegeben, von dem man annimmt, daß es eine große Rolle für die Erdölmigration spielt.

Uber den Einfluß von Druck und Temperatur auf den Illitisierungsprozeß sind die Auffassungen der Autoren nicht einheitlich. Während BURST (1969) die Temperatur als den wesentlichen Faktor ansieht, meint DUNOYER DE SEGONZAC (1970), daß der Uberlagerungsdruck für die Entwässerung und die folgende Kalium-Aufnahme ausschlaggebend sei. Er hat darauf hingewiesen, daß es zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Druck und Temperatur einerseits und der Illit-Bildung andererseits längerer, d. h. geologisch relevanter Zeit bedarf. Aufgrund reaktionskinetischer Überlegungen sollte man eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Illitisierung durch ein vergrößertes Kalium-Angebot in den Porenwässern erwarten.

Zur Abschätzung des Temperatureinflusses auf die versenkungsdiagenetische Illit-Bildung erschien es interessant, die Umwandlung von Montmorillonit in den tertiären Tonen und Tonmergeln des Oberrheingrabens wegen der dort sehr ver-
#### Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung . . .

schiedenen Temperaturgradienten zu verfolgen und mit dem Inkohlungsgrad fein verteilter vitrinitischer Substanz zu vergleichen. Da die geothermischen Gradienten in den einzelnen Teilen des Oberrheingrabens zwischen ca. 4° C/100 m und 8° C/100 m schwanken, sollte hier auch eine Aussage möglich sein zur Frage, ob der Belastungsdruck oder die Gebirgstemperatur für die Umwandlung des Montmorillonits entscheidend ist. Ein Vergleich mit der Inkohlung erschien uns deshalb angebracht, weil der Inkohlungsgrad vielfach als geologisches Thermometer eingesetzt wird und Temperatur-Daten aus den nahe dem Grabenrand abgeteuften, alten Bohrungen fehlen. Vor allem aber ist ein Vergleich mit der Inkohlung deshalb interessant, weil einerseits die Umbildung, insbesondere die Entwässerung des Montmorillonits, mit der beginnenden Migration der Bitumina in Zusammenhang gebracht wird und andererseits ein deutlicher Zusammenhang zwischen Inkohlung und Erdölgenese besteht (vgl. M. TEICHMÜLLER 1974 und BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER 1974).

#### 2. Methodik

#### 2.1. Mineralogische Untersuchungen

Das untersuchte Probenmaterial stammt von Bohrkernen, die von den an der Erdölexploration im Oberrheingraben beteiligten Erdölgesellschaften in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt wurden. Um mögliche Verunreinigungen durch Spülungstone auszuschalten, wurden nur Proben aus dem inneren Teil der Bohrkerne verwendet. Nach Zerkleinerung und Dispergierung durch Ultraschall-Behandlung wurde die Tonfraktion (kleiner als 2  $\mu$ m) im Atterberg-Zylinder abgetrennt und wurden Schmierpräparate für Röntgendiffraktometer-Aufnahmen hergestellt. Von jeder Probe wurde je ein lufttrockenes Präparat nach Behandlung mit Äthylenglykol und nach Erhitzung auf 350° C (für 3 Stunden) mit Nickel gefilterter Kupfer-K-Alpha-Strahlung geröntgt. Die apparative Einstellung des Röntgengerätes wurde für alle Präparate konstant gehalten, so daß eine halbquantitative Abschätzung der Anteile der Mineralkomponenten möglich war. Die Tonmineral-Fraktion der untersuchten Ton- und Siltsteine besteht aus Montmorillonit und/oder einem Mixed Layer-Mineral (ML) aus Montmorillonit und Illit, außerdem aus reichlich Illit, etwas Kaolinit und Chlorit und ferner aus geringen Anteilen an Quarz und Feldspat sowie gelegentlich aus Gips oder Anhydrit und Steinsalz. Zwischen dem Montmorillonit und dem Mixed Layer-Mineral besteht ein kontinuierlicher Übergang. Ein deutlich erhabener 17-Å-Reflex im Äthylenglykol-behandelten Präparat wurde freiem Montmorillonit zugeordnet; Reflexbanden im Bereich zwischen 10—17 Å — ohne deutlich sich aus einem Plateau abhebende peaks — wurden dagegen als ML bezeichnet. Alle gefundenen ML sind unregelmäßige Wechsellagerungen. Kaolinit wurde vom Chlorit durch seinen (002)-Reflex bei 3,57 Å unterschieden.

Die Temperaturen in den Teufen, aus denen die Proben stammen, wurden Temperaturmessungen entnommen, die in Verbindung mit den üblichen elektrischen Bohrlochmessungen durchgeführt worden waren. Die Temperaturdaten verdanken wir Dr. F. DOEBL, Wintershall AG, Landau. Bekanntlich hängt die Genauigkeit solcher Temperaturdaten in Bohrlöchern davon ab, inwieweit die Temperatur der Spülungsflüssigkeit sich nach Einstellung der Spülungszirkulation der Gebirgstemperatur angeglichen hat. In Bohrungen kann ein Temperaturausgleich erst nach Tagen eintreten. Daher wurden die gemessenen Temperaturen in der von DOEBL (1970) angegebenen Weise korrigiert. Die

115

Temperaturen in Probenteufe wurden durch lineare Interpolation zwischen der in dem Bohrloch gemessenen Maximaltemperatur und der Oberflächentemperatur ermittelt. Hierdurch ergibt sich eine Fehlermöglichkeit, denn der thermische Gradient ist keine Konstante, sondern wird von der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der durchteuften Schichten bestimmt und kann sich demzufolge mit der Teufe ändern. Der durch diese Einflüsse insgesamt bedingte maximale Fehler wird auf  $\pm 5^{\circ}$  C geschätzt.

# 2.2. Inkohlungsuntersuchungen

die mikroskopischen Refle-Für xionsmessungen an fein disperser organischer Substanz standen Kernproben von 32 Bohrungen zur Verfügung, die auch auf ihre Tonmineral-Zusammensetzung untersucht worden waren. Diese Proben wurden auf ca. 5 mm zerkleinert, in Kunstharz ("Palatal") eingebettet und zu sogenannten Grobkornschliffen verarbeitet. Dabei bleibt die organische Substanz im Gesteinsverband und ist so genauer zu diagnostizieren. Im Gegensatz zu Methoden, bei denen sie durch Aufbereitung angereichert wird, kann bei diesem Verfahren besser beurteilt werden, ob es sich um frisches, autochthones Material in situ oder oxydierte, umlagerte,

#### D. HELING & M. TEICHMÜLLER, Die Grenze



Abb. 1. Lageplan der untersuchten Bohrungen (rechts) und Ergebnisse der mineralogischen und kohlenpetrographischen Untersu-





chungen an Bohrkernen aus der Grauen Schichtenfolge des mittleren Oberrheingrabens (links) allochthone Kohlenflitter handelt. Auch ist die Unterscheidung von kohligen und bituminösen Bestandteilen leichter, wenn das gesamte Gestein untersucht wird. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß in Sedimenten, die arm sind an organischer Substanz, oft nur wenige Messungen durchgeführt werden können.

Die Messungen wurden mit dem Zeiss-Mikroskop-Thotometer gemacht. Es sei darauf hingewiesen, daß die Graue Schichtenfolge vorwiegend marin entwikkelt ist und kaum kohlige Substanz enthält. Ca. 20% der untersuchten Proben enthielten keine meßbare organische Substanz. Bei anderen Proben den schwankt die Zahl der meßbaren Teilchen stark, wie Tab. 1 zeigt. In Abb. 1 sind die aus den mehr oder weniger zahlreichen Einzelwerten gewonnenen arithmetischen Mittelwerte von Rmoel links eingetragen.

Vergleichsweise wurden Spülproben aus einer Tiefbohrung von der Golfküste Louisianas auf die Reflexion huminitischer-vitrinitischer Bestandteile untersucht. Diese Proben (von denen reichlich Material zur Verfügung stand) wurden durch Behandlung mit Salzsäure und Flußsäure aufbereitet, um die organische Substanz anzureichern. Infolgedessen war es möglich, jeweils hundert Einzelmessungen der Reflexion durchzuführen und diese in Form von Histogrammen darzustellen. Bei der Auswertung der Histogramme wurden die Maxima und die arithmetischen Durchschnittswerte berücksichtigt. Außerdem wurde d en Meßwerten, die am Maceraltyp Ulminit B gewonnen worden waren, besonderes Gewicht beigelegt. Auf diese Weise sind die als repräsentativ angesehenen Reflexionswerte der Abb. 2 gewonnen worden. Die Inkohlungsdaten der beiden Spülproben, die unmittelbar nach einer Verrohrung der Bohrung genommen wurden (Punkt mit Kreis in Abb. 2), d. h. von Proben, die sicher nicht durch Nachfall verunreinigt sind, fügen sich gut in die graphisch ermittelte Inkohlungskurve ein.

#### 3. Ergebnis

Um davon ausgehen zu können, daß alle Proben aus dem Oberrheingraben annähernd denselben primären Mineralbestand hatten, wurden nur Bohrkerne aus der "Grauen Schichtenfolge" untersucht. Diese Schichten sind nämlich im gesamten Graben als eine sehr einheitliche Folge von grauen Ton-, Tonmergelund Siltsteinen entwickelt. SITTLER (1965) fand Montmorillonit in oberflächennahen Proben des Rupel im mittleren Oberrheingraben und in den sich daran im Elsaß anschließenden Grabenteilen.

Abb. 1 gibt rechts einen Überblick über den untersuchten Raum und die Lage der einzelnen Bohrungen, aus denen Proben bearbeitet wurden; links sind die Ergebnisse — nach der Teufe der untersuchten Proben geordnet — zusammengestellt und je nach Montmorillonit- oder ML-Gehalt unterschiedlich gekennzeichnet. Weiterhin sind die zur Probenteufe gehörigen Temperaturen sowie das mittlere Reflexionsvermögen ( $^{0}/_{0}$  Rm<sub>Oel</sub>) der eingeschlossenen kohligen Substanz aufgeführt. Eine detaillierte Aufstellung der Reflexionswerte gibt Tab. 1.

Aus Abb. 1 links geht hervor, daß die Proben aus geringer Tiefe und einem niedrigen Temperaturbereich meist Montmorillonit enthalten, während die Proben aus großer Tiefe und entsprechend höheren Temperaturbereichen an Stelle des Montmorillonits ML-Minerale führen. Deshalb ist anzunehmen, daß sich ein großer Teil der ML-Minerale diagenetisch aus primärem Montmorillonit gebildet hat. Nach Abb. 1 tritt Montmorillonit bis ca. 1000 m Tiefe im allgemeinen allein auf. Ab 1500 m Tiefe wurden vorwiegend ML-Minerale festgestellt. Die maximale Temperatur, bei der noch freier Montmorillonit gefunden wird, liegt bei ca. 70° C und entspricht der im Douala-Becken (Kamerun) gefundenen maximalen Temperatur für die Stabilität des Montmorillonits (vgl. DUNOYER DE SEGONZAC 1970, S. 60 f.).

Interessant ist der Vergleich dieser Umwandlungstemperatur mit den Reflexionswerten für die organische Substanz im Oberrheingraben. Es ergibt sich, daß die Grenze Montmorillonit/ML-Minerale hier noch nicht erreicht ist bei einer mittleren Reflexion von

> 0,31 % in der Bohrung Fautenbruch 1 0,32 % in der Bohrung DPAG Baden 5 0,33 % in der Bohrung Forst 3 0,34 % in der Bohrung Itag Baden 66 0,35 % in der Bohrung Forst 2

Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung . . .

0,35 % in der Bohrung DPAG Baden 8 0,37 % in der Bohrung Fautenbruch 3 0,37 % in der Bohrung Rheinpfalz 2 0,39 % in der Bohrung Itag Baden 23 0,40 % in der Bohrung Aurora Baden 1

Dagegen wurde sie erreicht bei einer mittleren Reflexion von 0,39 % in der Bohrung Hessbach 1 0,41 % in der Bohrung Gimmeldingen 1 0,44 % in der Bohrung Leopoldshafen 14a 0,52 % in der Bohrung Reilingen 1 0,53 % in der Bohrung Untergrombach 1 0,53 % in der Bohrung Landau 2 0,65 % in der Bohrung Harthausen 1 0,66 % in der Bohrung Dudenhofen 3a

#### Tabelle 1

Ergebnis der Reflexionsmessungen von Huminiten/Vitriniten

Probe-Nr.	Bohrung	Teufe (m)	Zahl der Messungen	im Durchschnitt % Rm <sub>Oel</sub>
11 094	Fautenbruch 1	225,2	7	0,31
11 101	Fautenbruch 4	218,5- 223,5	20)	0,37)
11 102	Fautenbruch 4	229,7-230,4	36 75	0,36 0.20
10 520	Fautenbruch 4	229,7- 230,4	8 75	0,36
11 103	Fautenbruch 4	237,7- 242,0	11	0,34
10 519	Fautenbruch 3	243 — 282	11	0,37
11 097	Fautenbruch 2	269	5	0,31
10 528	Itag-Baden 66	306,6- 309,0	32	0,34
10 525	Itag-Baden 46	287,0- 288,7	7	0,33
11 135	DPAG-Baden 8	205 — 206	13	0,35
10 533	Forst 2	233,8- 235,2	20	0,35
11 129	DPAG-Baden 5	383 — 384	6	0,32
10 535	Forst 3	362,7	10	0,33
10 538	Hessbach 1	682,9	8	0,39
10 541	Rheinpfalz 2	485 — 488,10	30	0,36 0 0 27
10 542	Rheinpfalz 2	503,8- 508	5	0,38 y 0,37
9 977	Untergrombach 1	602,3— 606,2	5	0,53
10 524	Itag-Baden 23	635 — 640	35	0,39
10 523	Aurora-Baden 1	558 — 562	30	0,40
8 812	Leopoldshafen 14a	1290 —1295,5	23) 26	0,40 0 0 0
8 813	Leopoldhafen 14a	1301,8—1306,2	3 5 20	$0,47 \int \psi  0,44$
10 182	Grünstadt 1	786 — 791	6	0,41
	Harthausen 1			0,65
8 462	Gimmeldingen 1	1279 —1280,2	20	0,41
	Landau 2			0,53
8 426	Karlsruhe 1	1324 —1327	20	0,48 0 52
10 185	Karlsruhe 1	1387 —1390	20 1 40	0,55) \$ 0,52
8 818	Dudenhofen 3a	1608,2—1613,7	10)	0,60)
8 819	Dudenhofen 3a	1608,2—1613,7	25 65	0,66 \ \ \$\\$\$ 0,63
8 821	Dudenhofen 3a	1635 —1640,4	30)	0,66)
8 478	Reilingen 1	2395 -2399	16	0,52
	Sandhausen 1	2400	•	0,54

\* interpoliert aus Inkohlungsprofilen (DOEBL et al. 1974)

119

Mit anderen Worten: die Grenze Montmorillonit/ML entspricht in der Grauen Schichtenfolge des Oberrheingrabens in den meisten Fällen einem mittleren Reflexionsvermögen des Vitrinits von etwa 0,4 %.

Eine Ausnahme von dieser Regel machen die Proben aus den Bohrungen Fautenbruch 2, 4 und 5 und Itag Baden 46, die am östlichen Grabenrand stehen. Dort wurden Reflexionswerte von 0,31 bis  $0,36 \, {}^{0}/_{0} \, \mathrm{Rm}_{0\mathrm{el}}$  bei Bohrtiefen von 218 bis 384 m in Proben mit ML-Mineralen gemessen. Temperaturmessungen liegen aus diesen Bohrungen nicht vor. Auch in der Bohrung Rechtenbach 2 (von der keine Reflexionswerte existieren) wurden trotz geringer Versenkungstiefe (< 500 m) ML-Minerale in der Grauen Schichtenfolge festgestellt.

Andererseits fällt auf, daß in der Bohrung Karlsruhe 1 bei einem Reflexionswert von  $0.52 \, 0/0$ , einer Temperatur von 80 bis  $96^{\circ}$  C und einer Tiefe von ca. 1320 bis 1390 m noch Montmorillonit in der Grauen Schichtenfolge auftritt. Ähnlich ist es in der Bohrung Sandhausen 1, wo sogar in einer Tiefe von 2 400 m bei einer Temperatur von  $110^{\circ}$  C und einem Reflexionsvermögen von  $0.54 \, 0/0$  Rm<sub>0el</sub> noch Montmorillonit nachgewiesen wurde. Tab. 2 zeigt, daß in der Bohrung Sandhausen 1 der Montmorillonit erst an der Basis der Grauen Schichtenfolge, nämlich in den Fischschiefern (bei 2 633 m), verschwindet.

				Tabel	le 2						
Die	Änderung	der	Tonminer	al-Fraktion	< 2	μm	zwischen	2164	und	2892	m
			in der	Bohrung S	andh	aus	en 1				

					0/0		
Probe- Nr.	Teufe (m)	Stratigraphie n	Mont- norillonit	ML	Illit	Kaolinit	Chlorit
117	2164	B. Niederröderner Sch.	10	40	20	10	20
118	2215	B. Niederröderner Sch.	30	10	30	10	20
119	2321	Cyrenenmergel	10	30	30	10	20
120	2395	Cyrenenmergel	20	20	30	10	20
121	2426	Cyrenenmergel	20	20	30	10	20
122	2493	Cyrenenmergel	10	30	30	10	20
123	2517	Melettaschichten	10	30	30	10	20
124	2567	Melettaschichten	10	30	30	10	20
126	2606	Melettaschichten	10	30	30	10	20
127	2633	Fischschiefer		15	45	20	20
128	2662	ForaminifMergel		30	20	20	30
582	2662	ForaminifMergel		20	40	30	10
583	2740	Ob. Pechelbr. Sch.	_	_	50	30	20
130	2859	Mittl. Pechelbr. Sch.	-	30	20	20	30
516	2859	Mittl. Pechelbr. Sch.	_	30	30	10	30
131	2892	Mittl. Pechelbr. Sch.	-	30	20	20	30

# 4. Diskussion

Das Auftreten von ML-Mineralen in Tiefen von weniger als 500 m in den Bohrungen Fautenbruch 2, 4 und 5 korrespondiert nicht mit einer entsprechend hohen Reflexion der kohligen Partikel. Man kann also nicht annehmen, daß die Graue Schichtenfolge hier stärker erhitzt wurde, als es ihrer heutigen Versenkungstiefe entspricht. Da diese Bohrungen unmittelbar am Ostrand des Grabens (nördlich von Bruchsal) stehen, liegt der Verdacht nahe, daß die ML-Minerale dort von den benachbarten Abtragungsgebieten eingeschwemmt sind. Das gleiche

# Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung . . .

gilt vielleicht auch für die Bohrungen Rechtenbach 2 und Itag Baden 46, von denen allerdings keine Reflexionsmessungen vorliegen.

Eine andere Erklärung wäre die, daß ein erhöhtes Kalium-Angebot in den Porenwässern die Illit-Bildung bei geringen Temperaturen möglich gemacht hat. Das Gebiet dieser randnahen Bohrungen ist durch Quellaustritte von z. T. hochsalinaren Thermalwässern (bis zu 100 g Cl<sup>-/</sup>/1) gekennzeichnet. Diese Solen werden von Carlé (1958) aufgrund von Analysen-Vergleichen aus dem unmittelbar östlich der Grabenrandstörung vermuteten Muschelkalk-Salz hergeleitet. Die Graue Schichtenfolge der Grabenscholle ist dort gegen Muschelkalk auf der Hochscholle verworfen. Da die auf den Randstörungen zirkulierende Sole relativ reich an Kalium sein dürfte (leider enthalten die vorliegenden Analysen keine Angaben hierüber), ist ein erhöhtes Kalium-Angebot in den Porenwässern dieses Gebietes wahrscheinlich. Zweifellos läuft bei großem Kalium-Angebot die Reaktion der Illit-Bildung rascher ab als bei normalen Kalium-Konzentrationen. Somit könnten Temperatur und Kalium-Angebot sich in ihrem Einfluß auf die Umwandlung von Montmorillonit in Illit bis zu einem gewissen Grade ersetzen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, ob und inwieweit in den untersuchten Proben bereits Gleichgewichtszustände vorliegen oder die Umwandlung noch im Gange ist.

Bemerkenswert ist die Erhaltung von Montmorillonit in der Bohrung Karlsruhe 1 bei höherer Gebirgstemperatur ( $80-96^{\circ}$  C) und höherer Reflexion der kohligen Bestandteile ( $0.52^{\circ}/_{0}$ ). Sollte hier die Gebirgstemperatur in jüngster Zeit gestiegen sein? Sollte die Inkohlung schon den entsprechenden Grad erreicht haben, aber die Umbildung von Montmorillonit in Mixed Layer-Minerale noch nicht beendet sein? Das gleiche gilt in noch stärkerem Maße für die Bohrung Sandhausen 1, die im "Heidelberger Loch", d. h. in einem Raum steht, der seit dem Miozän besonders schnell abgesunken ist.

Die Inkohlungsdaten stützen also die Vermutung von DUNOYER DE SEGONZAC (1970), daß zur Umwandlung von Montmorillonit zu ML-Mineralen nicht nur eine Gebirgstemperatur von ca.  $70^{\circ}$  C erforderlich ist, sondern auch eine gewisse D a u er der Erhitzung. Dabei sei die Frage offen gelassen, ob die Temperatur von  $70^{\circ}$  C allein ausschlaggebend war oder erst bei dieser Temperatur die Formationswässer im Oberrheingraben hoch genug mineralisiert sind. Nach KORSHINSKY (1961) wächst z. B. bei einer Temperaturerhöhung von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  C die Löslichkeit von  $K_2CO_3$  um das 1,5fache und von KCl um das 2,1fache.

Der Belastungsdruck kann bei der Umwandlung des Montmorillonits keine entscheidende Rolle spielen, wie schon BURST (1969) betont hat. Denn im Oberrheingraben erfolgte die Umwandlung von Montmorillonit in Tiefen, die zwischen 700 m und 1300 m schwanken.

Im Vergleich zu vielen anderen jungen Sedimenttrögen ist diese Umwandlungstiefe auffallend gering. Für die Umwandlung von Montmorillonit in ML-Minerale im Tertiär der Golfküste der USA gibt Burst (1969) Tiefen von 2000 m bis 4000 m an. Dieser — im Vergleich zum Oberrheingraben — erhebliche Teufenunterschied ist sicher überwiegend auf den ungewöhnlich großen Wärmefluß im Oberrheingraben zurückzuführen. Zum Teil ist die verzögerte Umbildung des Montmorillonits an der Golfküste wohl aber auch eine Folge der besonders schnellen Absenkung des Tertiärs in diesem Gebiet (der Top des Mittelmiozäns wurde z. B. in einer Bohrung im Terrebonne Parish in Louisiana erst in einer Tiefe von 5500 m erbohrt!).

Das erste gehäufte Auftreten von ML-Mineralen an der Golfküste der USA wurde von Buxsr (1969) bei Gebirgstemperaturen von 95 bis  $105^{\circ}$  C in Tiefen



Abb. 2. Ergebnisse von Reflexionsmessungen an fein verteilter huminitischer-vitrinitischer Substanz in Spülproben der Bohrung State Lease 3134, Well 1, Point au Fer, 20S-IIE, Terrebonne Parish, der Pan American Petroleum Corporation an der Golfküste von Louisiana

### Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung . . .

von — je nach geothermischem Gradient — 2000 bis 3000 m beobachtet. Um diese Daten — wie im Oberrheingraben — mit der Inkohlung vergleichen zu können, haben wir von 50 Spülproben, die uns dankenswerterweise die Pan American Petroleum Corporation von einer Bohrung an der Küste des Terrebonne Parish im Staate Louisiana zur Verfügung stellte, die mittlere Reflexion des Huminits/Vitrinits ermittelt. Die Methode ist auf S. 118 beschrieben. Die Ergebnisse zeigt Abb. 2, in die auch die Grenze Montmorillonit/ML-Minerale nach BURST (1969) und nach eigenen Analysen (s. Abb. 3 und Tab. 3) sowie gemessene und — aufgrund der Literatur-Angaben — interpolierte Temperaturwerte eingetragen sind. Es ergibt sich aus Abb. 2, daß — im Gegensatz zum Oberrheingraben — die Grenze Montmorillonit/ML-Minerale erst bei einer mittleren Reflexion von 0,5% liegt. Offensichtlich konnte die Umbildung des Montmorillonits nicht mit der schnellen Absen-kung der Schichten Schritt halten. Erst als die Temperatur auf



Abb. 3. Die Grenze Montmorillonit/ML-Minerale in den Röntgendiagrammen von Spülproben aus der Bohrung an der Küste des Terrebonne Parish (Louisiana, USA). Die Proben wurden mit Äthylenglykol behandelt

123

Abb. 4. Die Umwandlung von Montmorillonit in Mixed Layer-Minerale mit zunehmender Versenkungstiefe und Temperatur in jungen Sediment-Trögen nach DUNOTER de SEGONZAC (1969), ergänzt durch Daten aus dem Oberrheingraben

Die Geraden entsprechen den geothermischen Gradienten. Ausgezogene Gerade: Montmorillonit vorhanden, gestrichelte Gerade: kein Montmorillonit mehr vorhanden. Die Punkte markieren die Umwandlung von Montmorillonit in ML-Minerale in den verschiedenen Bohrungen

	ir	n einer Bohrun	ig im Te	errebonn	ne Parish	i, Louisi	ana, US	A	-	
Probe- Nr.	Mittl. Teufe	Mont- morillonit	ML	Illit	Kao- linit	Chlo- rit	Quarz	Feld- spat	Cal- cit	Dolo- mit
6587	2775 m	40	10	25	10	5	5	5		_
6589	2965 m	40	10	30	10	10	5	5		
6590	3050 m	40	10	20	10	10	5	5		
6591	3140 m	40	10	20	10	10	5	5		
6593	3330 m	(10)	40	25	10	5	5	5		_
6595	3500 m	25	25	25	10	5	5	5	-	-

Tabelle 3
Mineralinhalt (%) der Fraktion $< 2 \ \mu$ m nach röntgenographischer Analyse
in einer Bohrung im Terrebonne Parish, Louisiana, USA

 $100^{\circ}$  C gestiegen und ein Inkohlungsgrad von  $0.5 \frac{0}{0}$  Rm<sub>Oel</sub> erreicht war, wurde ein Stadium der Montmorillonit-Illit-Diagenese erreicht, welches im Oberrheingraben schon bei 70° C und  $0.4 \frac{0}{0}$  Rm<sub>Oel</sub> herrscht. Die Inkohlung verläuft also schneller als die Mineralumwandlung (auch in der Golfküsten-Bohrung entsprechen 70° C ca.  $0.4 \frac{0}{0}$  Rm<sub>Oel</sub>).

Der Vergleich mit der Golfküste zeigt, daß das Resultat unserer Untersuchung im Oberrheingraben, das zwar gut übereinstimmt mit den Ergebnissen von Du-NOYER DE SEGONZAG (1969) im Douala-Becken von Kamerun, sicherlich nicht ohne weiteres verallgemeinert werden darf. Bei der Um wandlung des Montmorillonits in ML-Minerale ist neben Temperatur und Kali-Angebot stets auch die zur Verfügung stehende Zeit wichtig. Je weniger Zeit bei der Absenkung der Schichten zur Verfügung stand, d. h. je schneller die Absenkung war, desto höher mußte die Temperatur sein, um die Umwandlung von Montmorillonit in Mixed Layer-Minerale zu ermöglichen. Das geht auch aus den von DUNOYER DE SEGONZAC (1969, Fig. 98) aufgeführten Beispielen klar hervor. Abb. 4 zeigt, daß sich unsere Resultate gut in das entsprechende Diagramm von DUNOYER DE SEGONZAC einfügen. Selbstverständlich kann sich der Zeiteinfluß nur in jungen Sedimentbecken bemerkbar machen. In alten Schichten stand genügend Zeit für die Montmorillonit-Illit-Diagenese zur Verfügung.

Die Beziehungen zwischen der Freisetzung von Zwischenschicht-Wasser bei der Umwandlung von Montmorillonit in ML-Minerale und Illit einerseits und Tiefe und Temperatur in Golfküsten-Bohrungen andererseits zeigt Abb. 5. PERRY & Hower (1972) stellten fest, daß die Wasserabgabe bei Beginn und am Schluß der Montmorillonit-Umwandlung zu Illit besonders stark ist. Das erste Maximum

Abb. 5. Die diagenetische Wasserabgabe in Montmorillonit-führenden Sedimenten der US-Golf-Küste (nach JOHNS & SHIMOYAMA 1972)



der Montmorillonit-Entwässerung entspricht nach diesen Autoren einer Temperatur von 85—90° C, das zweite Maximum einer Temperatur von ca. 120° C. Die von uns im Oberrheingraben festgestellte Temperatur von 70° C für die Umwandlung von Montmorillonit in ML-Minerale ist sicher mit dem ersten Entwässerungsmaximum zu parallelisieren (auch hier zeigt sich, daß im Oberrheingraben die Reaktionstemperaturen niedriger sind als an der Golfküste). Da die Reflexion des Vitrinits an der Umwandlungsgrenze Montmorillonit-ML-Minerale im Oberrheingraben nur 0,4 % Rm<sub>0el</sub> beträgt und die Hauptphase der Erdölbildung erst bei ca. 0,5 % Rm<sub>Oel</sub> einsetzt, muß man annehmen, daß das erste frei werdende Zwischenschicht-Wasser des Montmorillonits in der Grauen Schichtenfolge des Oberrheingrabens nicht an einer Olmigration beteiligt war. Anders verhält es sich sehr wahrscheinlich mit dem Zwischenschicht-Wasser, das am Ende der Montmorillonit-Diagenese frei wird. Nach DOEBL et al. (1974) ist in der Grauen Schichtenfolge (Meletta-Schichten) der Bohrung Landau 2 die Erdölreife erreicht bei einer Temperatur von 107-118° C und einer Reflexion des Vitrinits von 0,52 %. Obgleich von uns keine detaillierten Röntgenanalysen (die den Entwicklungsstand der ML-Minerale festzustellen gestatten) durchgeführt wurden, darf man aufgrund der relativ hohen Temperaturen annehmen, daß in der Bohrung Landau 2 das späte Zwischenschicht-Wasser des Montmorillonits an der Migration von Kohlenwasserstoffen aus den Meletta-Schichten beteiligt war. Gleiches dürfte für die Bohrungen gelten, in denen eine Temperatur von mehr als 110° C in der Grauen Schichtenfolge festgestellt wurde (vgl. Abb. 1), abgesehen von der Bohrung Sandhausen 1, in der — wie wir gesehen haben die Montmorillonit-Umwandlung stark nachhinkt. Es ist interessant, daß nach DOEBL et al. (1974) in der Bohrung Sandhausen 1 auch die Erdölreife in den Meletta-Schichten noch nicht erreicht wurde trotz einer Temperatur von 112-120° C und einer Reflexion des Vitrinits von 0,56 %-0,62 % RmOel.

Dank. Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise ermöglicht durch die Sachbeihilfe Te 53 der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Den Erdölgesellschaften C. Deilmann GmbH, Bentheim, Deutsche Texaco AG, Hamburg, Gewerkschaften Brigitta und Elwerath, Hannover, und Wintershall AG, Kassel, sowie der Pan American Petroleum Corporation danken wir für die Bereitstellung der wertvollen Bohrproben. Die schwierigen Reflexionsmessungen führte Herr Elsing durch.

#### Literatur

- BARTENSTEIN, H. & TEICHMÜLLER, R.: Inkohlungsuntersuchungen, ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 129—160, 17 Abb., 1 Tab., Krefeld 1974
- BURST, J. F.: Postdiagenetic clay mineral environmental relationship in the Gulf Coast Eocene. — Clays and Clay Minerals. 6th Nat. Conf. Berkeley 1957, S. 327—341, London (Pergamon Press) 1959
- Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration. — Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 53, S. 73—93, 17 Abb., 1 Tab., Tulsa/Okl. 1969
- CARLÉ, W.: Rezente und fossile Mineral- und Thermalwässer im Oberrheintalgraben und seiner weiteren Umgebung. — Jber. u. Mitt. Oberrhein. geol. Ver., NF, 40, S. 77—105, 3 Abb., 1 Taf., Stuttgart 1958
- CORDELL, R. J.: Depths of oil origin and primary migration: a review and critique. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., **56**, S. 2029—2067, 5 Abb., 6 Tab., Tulsa/Okl. 1972
- DOEBL, F.: Die geothermischen Verhältnisse des Olfeldes Landau/Pfalz. In: ILLIES, H.-J. & MÜLLER, ST. (edts.): Graben Problems, S. 110—116, 6 Abb., 2 Beil., Stuttgart (Schweizerbart) 1970

#### Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale und ihre Beziehung zur Inkohlung . . .

- DOEBL, F., HELING, D., HOMANN, W., KARWEIL, J., TEICHMÜLLER, M. & WELTE, D.: Diagenesis of Tertiary clayey sediments and included dispersed organic matter in relationship to geothermics in the Upper Rhine Graben. — In ILLIES, J. H. & FUCHS K. (edts.), Approaches to Taphrogenesis, S. 192—207, 4 Abb., 1 Taf., Stuttgart (Schweizerbart) 1974
- DUNOYER DE SEGONZAC, G.: Les mineraux argileux dans la diagenèse passage au metamorphisme. — Mem. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 29, 320 S., 109 Abb., Strasbourg 1969
- The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. — Sedimentology, 15, S. 281—346, 15 Abb., 1 Tab., Amsterdam 1970
- JAM, P. L., DICKEY, P. A. & TRYGGVASON, E.: Subsurface temperature in South Louisiana. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 53, S. 2141—2149, 5 Abb., 2 Tab., Tulsa/Okl. 1969
- JOHNS, W. D. & SHIMOYAMA, A.: Clay minerals and petroleum-forming reactions. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 56, S. 2160—2167, 4 Abb., Tulsa/Okl. 1972
- KHITAROV, N. J. & PUGIN, V. A.: Behavior of montmorillonite under elevated temperatures and pressures. — Geochemistry international (Ubers. von Geokhimiya 7, S. 790—795, Moskau 1966), S. 621—626, 2 Abb., Washington 1966
- KORSHINSKY, D. S.: Uber die Abhängigkeit der Mineralumwandlung in den vulkanogenen Formationen von der Tiefenlage. — Ber. Geol. Ges. DDR, **6**, S. 14—22, Berlin 1961
- Moses, P. L.: Geothermal gradients now known in greater detail. World Oil, 152, S. 79—82, 1 Abb., 1 Tab., Houston 1961
- MUFFLER, L. J. P. & WHITE, D. E.: Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton trough, southeastern California. — Bull. Geol. Soc. Amer., 80, S. 157—182, New York 1969
- PERRY, E. & HOWER, J.: Burial diagenesis in Gulf Coast pelitic sediments. Clays and Clay Minerals, 18, S. 165—177, Oxford-London (Pergamon Press) 1970
- Late-stage dehydration in deeply buried pelitic sediments. Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 56, S. 2013—2021, 8 Abb., Tulsa/Okl. 1972
- POWERS, M. C.: Fluid release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. — Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 51, S. 1240—1254, 7 Abb., Tulsa/Okl. 1967
- SITTLER, C.: Le Paléogène des fossés Rhénan et Rhodanien études sedimentologiques et paléoclimatiques. — Mem. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 24, 392 S., 102 Abb., 120 Tab., Strasbourg 1965
- TEICHMÜLLER, M.: Entstehung und Veränderung bituminöser Substanzen in Kohlen in Beziehung zur Entstehung und Umwandlung des Erdöls. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 65—112, 10 Abb., 6 Tab., 15 Taf., Krefeld 1974
- WAEVER, C. E.: The clay petrology of sediments. Clays and Clay Minerals. Proc. 6th nat. Conf., Berkeley 1957, S. 154—187, 5 Tab., London (Pergamon Press) 1959
- WASSOJEWITSCH, N. B., KORTSCHAGINA, JU. I., LOPATIN, N. W., TSCHERNYSCHEW, W. W. & TSCHERNIKOW, K. A.: Die Hauptphase der Erdölbildung. — Z. angew. Geol., 15, S. 611— 622, 11 Abb., Berlin 1969

Eingang des Manuskriptes: 18. 12. 1973



# Inkohlungsuntersuchungen, ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten?

VON HELMUT BARTENSTEIN und ROLF TEICHMÜLLER\* 1

Mit 17 Abbildungen und 1 Tabelle

#### Inhalt

	Zusammenfassung	S.	129
	Abstract	S.	130
1.	Einleitung	S.	130
2.	Die Beziehung zwischen Inkohlungsgrad und Kohlenwasserstoff- Vorkommen	S.	131
3.	Zum derzeitigen Stand der regionalen Inkohlungsuntersuchungen im Variscikum und Subvariscikum Nordwestdeutschlands	S.	139
4.	Zur Inkohlung im Paläozoikum unter dem norddeutschen Flachland und in seinen Nachbarräumen	S. S.	141 141 144
5.	Zur Devon-Exploration in Nordwestdeutschland	S.	146
6.	Die Auswirkung jüngerer Magmatite auf die Inkohlung	S.	151
7.	Inkohlung und Erdölvorkommen im Paläozoikum am Südwestsaum der Osteuropäischen Tafel	S.	152
8.	Rückblick	S. S.	153 153
	8.2. Devon	S.	155
	Literatur	S.	156

Z u s a m m e n f a s s u n g : Vor mehr als 50 Jahren wurden in Pennsylvanien erstmalig Beziehungen zwischen dem Inkohlungsgrad der Flöze und dem Auftreten von Kohlenwasserstoff-Lagerstätten erkannt. Diese Beziehungen wurden im letzten Jahrzehnt bei der Ol- und Gasexploration im tieferen Untergrund (2000—7000 m) in allen Erdteilen allmählich immer klarer erfaßt. Überall ergab sich mit zunehmender Inkohlung eine ganz bestimmte Abfolge von Kohlenwasserstoff-Zonen ("organic maturity zones"). Ihre Tiefenlage hängt ab vom geothermischen Gradienten und der Dauer der Erhitzung ("cooking time"). Das Inkohlungsbild höherer, bereits erschlossener Stockwerke erlaubt somit gewisse Rückschlüsse auf potentielle Kohlenwasserstoff-Vorkommen in tieferen Stockwerken.

<sup>\*</sup> Anschriften der Autoren: Dr. H. BARTENSTEIN, Mobil Oil AG in Deutschland, 3100 Celle, Burggrafstraße 1; Dr. R. TEICHMÜLLER, 4150 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vortrag gehalten am 4. Mai 1973 auf der Arbeitstagung der Fachausschüsse Tiefbohrtechnik und Erdgasgewinnung im Verein für Tiefbohrtechnik e. V. in Oldenburg.

Ein regionaler Überblick über die Inkohlungsverhältnisse im Westfal Nordwestdeutschlands und die dort noch vorhandenen Schichtgruppen des Namur zeigt, welche Räume von der Devon-Exploration ausgeklammert werden können. Im Devon des sonst hochinkohlten Rheinischen Schiefergebirges ist in der Nord—Süd-Zone der Eifel ein größerer Raum überraschend gering inkohlt geblieben (mit Gas- bis Fettkohlenstadium im Unterdevon!). Er entspricht nach Wo. SCHMIDT (1952) einem alten Schwellenzug und läßt ähnliche alte Hochgebiete auch im Vorland des Variscikums erhoffen.

Da mächtiges Kambrosilur in Nordwestdeutschland (nach refraktionsseismischen Profilen zu urteilen) weit verbreitet ist, dürfte es nicht an bituminösen Muttergesteinen im Liegenden der Devon-Carbonate gefehlt haben. Das einst abgegebene Methan könnte sich im Mikroriß-Volumen der Devon-Carbonate in günstigen Strukturen, die nicht zu tief versenkt worden sind, erhalten haben.

Die Beziehungen der Ol- und Gasvorkommen im Vorland des Variscikums zur Inkohlung und Geotektonik werden an Hand von Karten erläutert: Olvorkommen sind auf relativ gering inkohlte randliche Beckenteile beschränkt. Gaslagerstätten sind an stärker inkohlte, tiefer versenkte Räume gebunden.

A b s t r a c t : For the first time more than fifty years ago relationships between the degree of coalification of coal seams and the occurrence of hydrocarbon deposits were recognized in Pennsylvania. These relationships were recognized more clearly in the last ten years with the exploration for oil and gas in the deeper subsurface (2000 to 7000 m) all over the world. Everywhere a very distinct sequence of organic maturity zones with increasing coalification was observed. Their depth position depends on the geothermal gradient and the "cooking time". The coalification picture of higher, already investigated strata therefore permits certain conclusions about potential hydrocarbon deposits in greater depths.

A regional survey of the coalification conditions of the Westfalian in Northwest Germany and the distribution of the still present Namurian show, what areas can be excepted from exploration for Devonian hydrocarbon deposits. Within the Devonian of the Rheinisches Schiefergebirge, generally highly coalified, a large area in the north-south zone of the Eifel remains in a surprisingly low coalification stage (high to medium-volatile bituminous coal in the Lower Devonian!). This area, according to Wo. SCHMIDT, represents an old high and permits to assume the existence of similar old highs also within the foreland of the Variscikum. As — according to refraction seismic profiles — thick Cambro-Silurian is widely distributed in Northwest Germany, there appears to be no lack of bituminous source rocks below the Devonian carbonates. The methane, once released, could have been retained in the microfissures of the Devonian carbonates in favourable, not too much lowered structures.

The relationships of the oil and gas deposits in the foreland of the Variscikum to coalification degree and tectonics are presented with the help of maps: oil deposits are restricted to border areas of the basin with a low degree of coalification; gas deposits occur in areas much more lowered and with higher degrees of coalification.

### 1. Einleitung

Die Erdgas-Exploration steht in Nordwestdeutschland zur Zeit vor der Aufgabe, potentielle Lagerstätten im tieferen Karbon und im Devon aufzufinden. Das Risiko ist sehr groß, der technische und finanzielle Aufwand dafür enorm. Daher ist jede Forschungsmethode willkommen, die es erlaubt, durch neue Indikationen den zu explorierenden Raum weiter einzuengen. Zu den bereits seit langem angewandten Verfahren, insbesondere der Geophysik, von denen strukturelle Aussagen erhofft werden, ist seit einigen Jahren eine noch unkonventionelle Methode hinzugekommen, die Rückschlüsse auf den Diagenesegrad der organischen Substanz in den zu erbohrenden Schichten und damit auf die Existenzmöglichkeit von Erdöl- und Erdgaslagerstätten erlaubt. Diese zusätzliche Methode besteht in

# ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 131

Inkohlungsuntersuchungen. Die Methode geht auf DAVID WHITE (1915) zurück. Er erkannte als einer der ersten, daß in der Vortiefe der Appalachen ein Zusammenhang zwischen dem Inkohlungsgrad der Flöze, dem Auftreten von Kohlenwasserstoffen und der Porosität der Sandsteine besteht. WHITE bestimmte den Inkohlungsgrad chemisch. Seit einigen Jahren kann dieser auch optisch an feinsten kohligen Partikeln in Spülproben auf Grund ihres Reflexionsvermögens ermittelt werden. Das hat M. TEICHMÜLLER (1971) beschrieben. Auf die Methode selbst brauchen wir daher nicht mehr einzugehen, wohl aber müssen wir uns mit den Rückschlüssen befassen, die aus den Messungen gezogen werden können:

1. Bis zu welchem Inkohlungsgrad ist erfahrungsgemäß noch Erdöl zu vermuten,

2. bis zu welchem Inkohlungsgrad ist noch Erdgas zu erhoffen?

Anschließend wird zu untersuchen sein, welche Folgerungen die bereits vorliegenden regionalen Inkohlungsuntersuchungen für eine Exploration auf Kohlenwasserstoffe erlauben.

# 2. Die Beziehungen zwischen Inkohlungsgrad und Kohlenwasserstoff-Vorkommen

Diese Beziehungen spielen in der amerikanischen Literatur unter der Bezeichnung "Carbon Ratio Rule" eine große Rolle. BOSTICK & DAMBERGER haben 1971 eine tabellarische Zusammenfassung vom derzeitigen Stand der Erfahrungen gegeben. Auf ihre Tabelle und einige weitere Publikationen der letzten Jahre stützt sich unsere Tabelle 1. Sie zeigt, daß die Deadline für Ol bei 1,0 bis 1,3 % Reflexion liegt. Das entspricht einem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen von 27—34 % (Abb. 1). Wenn das Reflexionsvermögen auf über 3 % steigt, sind in der Regel keine wirtschaftlich nutzbaren Erdgaslagerstätten mehr zu erwarten. Immerhin sind aber mit den Gasfeldern Norddeutschland-Bentheim (im Zechstein) und Bahrenborstel (im Buntsandstein) zwei Ausnahmen in Nordwestdeutschland bekannt, die mit etwas höheren Reflexionen (3,1—3,15 %, allerdings im Karbon!) verbunden sind.

Wenn man bei der Exploration aus dem Inkohlungsbild eines höheren geologischen Stockwerkes (z. B. Oberkarbon) auf das Inkohlungsbild eines tieferen Stockwerkes (z. B. Mitteldevon) schließen will, so ist folgendes zu beachten: die Inkohlung nimmt mit der Tiefe um so schneller zu, je größer der geothermische Gradient ist. Das haben DOEBL et al. (1974) im Tertiär des Oberrheingrabens nachgewiesen (Abb. 2): in der "warmen" Bohrung Landau 2 wächst das Reflexionsvermögen der kohligen Partikel mit der Tiefe schneller als in der "kalten" Bohrung Sandhausen 1. Das gleiche gilt — entsprechend der Carbon Ratio Rule für die Tiefenlage der Kohlenwasserstoff-Stockwerke: nach LANDES (1967) ist erfahrungsgemäß bei einem geothermischen Gradienten von  $3,6^{\circ}$  C/100 m in einer Tiefe von 6000 m kein Erdgas mehr zu erwarten. Bei einem Gradienten von  $2,6^{\circ}$  C/100 m verschwindet es dagegen erst zwischen 7000 und 8000 m Tiefe (Abb. 3). Demgemäß ist es in der "warmen" Bohrung Landau 2 schon zur Erdölbildung gekommen, — in der "kalten" Bohrung Sandhausen 1 dagegen noch nicht.

Man hat in jüngster Zeit die Bedeutung der Paläotemperaturen gelegentlich besonders unterstrichen. In der Regel besagt das nur, daß nicht die derzeitige Gebirgstemperatur im Bohrloch für die Höffigkeit eines Horizontes entscheidend ist, sondern daß der betreffende Horizont früher vielleicht viel tiefer versenkt war. Daher muß man die maximale Paläotemperatur, der einst der Horizont bei seiner tiefsten Versenkung ausgesetzt war, bei der Kohlenwasser-

# H. BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER, Inkohlungsuntersuchungen,

#### Tabelle 1

Beziehungen zwischen Inkohlungsgrad und dem Vorkommen von Kohlenwasserstoffen. Nach Bostick & Damberger (1971) ergänzt

-							IN THE REAL PROPERTY OF THE RO	in the second		and the second se		
Refl. % R oil	Volatile matter % d.a.f.	Btu/lb (moist, mineral- matter free)	AS Cla and g	STM oal asses group	DS	Internat. coal classes	White, 1915 Eastern United States	Staplin, 1969 Canadian Great Plains	Correia, 1967 Sahara, Paleozoic	Fuller, 1919 North Texas, Paleozoic	Rodionova, 1967 North Caspian Basin, Paleozoic	Vassoevich et al., 1967 Review of world picture
0,3			Lig	nite		13						Occasional dry gas
		- 8,300			Г	12		Wet	Oil			
0,4	50	- 9,500		B	ituminous	11		or	deposits	Principal		Napthene-methane oil; wet gas
0,5		-11,000	/	A	Subbi	9 10	Commercial	,		oil fields		
0,6	45	-13,000	С		2	8	oil	hydro-		Principal fields of	Main formation	Methane oil increases over napthene; more solid par- affins and light aromatics:
- 0,7 -	40	- 14,000	В	1-volatile			fields	carbons	Gas and	and gas	of bitum-	wet gas
0,8	35		A	High	1	6			of	gravity oil; common gas fields	inoids	
- 0,9 - 1,0 -						5	Oil	1		commercial production		Highly paraffinic oil, rich i normal alkanes
	- 30		Mediu volat	um- tile	coals		deadline	Dry	Gas	No oil or gas, with		Gas condensate
					uminous	4		gas		exceptions		Lowest limit of commercial oil Gas
	_ 20		Low volat	v- tile	Bit	3	No commercial oil fields;	Dry	Hydro-			
_ 2,0 _		23	Seanth	emi- nracit	e		gas fields may occur	gas or	carbon			Dry gas
	- 10					2		barren	traces			Lowest
30-			Anth	hracit	te	1						commercial gas

stoff-Prospektion berücksichtigen; denn die chemischen Veränderungen, die sich bei der Erhitzung der bituminösen und kohligen Stoffe vollziehen, sind nicht umkehrbar.

Wiederholt hat man versucht, die Paläotemperatur von Gesteinen direkt zu ermitteln. MINSKIJ & KORTSCHAGINA (1972) stützen sich dabei auf die Kristallisations-Temperaturen bestimmter Minerale (Kalzit, Quarz, Halit), die aus zirkulie-

					and the second
Lilley, 1924 Eastern U.S. and Midcontinent, Pennsylvanian	Vassoevich et al., 1969 Review of world picture	Ammosov, 1961 (Intl. Geol. Review, 1962) Ural-Volga and North Caucasus Districts	ELF	Bartenstein & M. u, R. Teichmüller 1971 Lower Saxony tectogen	Hood & Gutjahr 1972 Generation of Hydrocarbons
Mixed base below 35°	Methane formation in early catagenesis	Major oil	gisements d'huile	Major oilfields	Early Diagenetic Methan
Mixed base 35 – 40°	Oil formation (plus	fields	possibles		
Paraffin base above 40°	yas/	Minor oil fields, but of high quality	limite d'existence de gisements d'huile	Minor oilfields	Oil
Dry gas		Rare oil occur- rences		Condensates Dead line for oil	
oniy	gas and gas condensates		gisements de gaz possibles	Principal fields of dry gas	Condensate and Wet gas
No hydro- carbons	Late catagenetic methane			Minor fields of dry gas	Late catagenetic methane
			limite d'existence de gisements de gaz		

renden Lösungen in den Gesteinen ausgeschieden wurden. Die Kristallisations-Temperaturen werden mit der sogenannten Decrepitations-Analyse, genauer der Homogenisations-Temperatur der flüssig-gasförmigen Einschlüsse in den Kristallen, festgestellt. Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der maximalen Paläotemperatur stützt sich auf die Elektronen-Spin-Resonanz der Kerogene, d. h. der unlöslichen Bestandteile der organischen Substanz (Robertson Research; Puser III



Abb. 1. Die Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen und dem Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen im Vitrit (nach M. TEICHMÜLLER 1971). Beide Parameter wurden dem Auftreten von Kohlenwasserstoff-Vorkommen gegenübergestellt



Abb. 2. Je größer der geothermische Gradient ist, um so schneller wächst das Reflexionsvermögen mit der Tiefe. Nach Untersuchungen von DOEBL et al. (1974)





H. BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER, Inkohlungsuntersuchungen,

1973). Dabei ist zu beachten, daß die Elektronen-Spin-Resonanz in der "Kohle" nach den Experimenten von FRIEDEL, QUEISER & RETCOFSKY (1970) außer von der Temperatur auch von der Dauer der Erhitzung abhängig ist. Das ist besonders im Paläozoikum wichtig.

Darüber hinaus setzt sich aber auch die Erkenntnis immer mehr durch, daß sich der geothermische Gradient mancherorts im Laufe der geologischen Geschichte geändert hat. Damit war dann auch die Paläotemperatur in einer bestimmten Tiefe früher eine andere. Zum Beispiel ergibt sich aus der relativ kurzfristigen Versenkung des Ruhrkarbons und dem dabei erreichten hohen Inkohlungsgrad der Flöze durch Vergleich mit den derzeitigen Verhältnissen im Oberrheingraben ein geothermischer Gradient von etwa 7° C/100 m zur Zeit des Oberkarbons (R. TEICHMÜLLER 1973, S. 161 f.).

Die Umwandlung der kohligen und bituminösen Substanzen wird außer von der Temperatur auch von der Dauer der Erhitzung maßgeblich beeinflußt. Das haben die experimentellen Untersuchungen von vAN HEEK et al. (1971) bestätigt: je langsamer, d. h. je länger eine Kohle bis auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt wird, desto niedriger ist die erforderliche Temperatur für die Gasabspaltung. Das gleiche Ergebnis erbrachten geologische Beobachtungen (Abb. 4): Bei annähernd gleicher Endteufe und gleicher Gebirgstemperatur führte eine schnelle Versenkung und die damit verbundene kurzfristige Erhitzung (Beispiel einer Bohrung im Jungtertiär an der Golfküste der USA) nur zum Gasflammkohlenstadium der Inkohlung mit 0,82 % Reflexion, — eine sehr viel lang-



Abb. 4. Die Bedeutung des Zeitfaktors für die Inkohlung. Eine relativ langsame Versenkung und entsprechend lange Aufheizung einer Karbonkohle in Nordwestdeutschland führte zu einer stärkeren Inkohlung als eine schnelle Versenkung und entsprechend kurzfristige Erhitzung von kohligen Partikeln im Miozän der Golfküste der USA

ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 137

samere, d. h. langfristige Aufheizung einer Karbonkohle in Nordwestdeutschland dagegen zum Esskohlenstadium mit 2,22 % Reflexion.

Außer der Temperatur beeinflußt also auch die Dauer der Erhitzung die Tiefenlage von erdöl- und erdgashöffigen Stockwerken: Das ist bei der Prospektion im Paläozoikum zu berücksichtigen.

Wie jede Methode, so haben auch Inkohlungsuntersuchungen ihre Grenze. Die Carbon Ratio Rule ist in kohlenführenden tonigsandigen Formationen aufgestellt worden und alle neueren Untersuchungen haben ihre Gültigkeit bestätigt, soweit kohliger Pflanzendetritus<sup>2</sup> den Analysen zugrunde liegt. In Carbonaten dagegen, wie z. B. den Devonkalken der Bohrung Saar 1, liegen die Verhältnisse nach WEHNER & WELTE (1969) durchaus anders. In solchen Kalken ist das Ausgangsmaterial für die organische Substanz neben tierischen Abbauprodukten in der Regel marines Plankton. Dieses ist reicher an Wasserstoff als das humose Material, das in kohlenführenden Formationen eine große Rolle spielt. Zwar enthalten Carbonate fast immer weniger organische Substanz als Tonsteine. Aber die bituminöse Substanz gibt pro Einheit Kohlenstoff wesentlich mehr Gase ab (Abb. 5, links). Auch enthält dieses Gas wieder mehr gasförmige höhere Kohlen-



Abb. 5. In den Devon-Carbonaten der Bohrung Saar 1 sind die Gasmengen je Kohlenstoffeinheit größer und äthanreicher als in Schiefertonen vergleichbarer Teufen. Nach WEHNER & WELTE (1969)

<sup>2</sup> Es ist nicht immer leicht, diesen Pflanzendetritus von eingeschwemmtem kohligem Detritus, der eine höhere Inkohlung vortäuschen kann, zu unterscheiden. So wurden z. B. im Alttertiär des Oberrheingrabens bei Landau feinste kohlige Partikel mit relativ hoher Inkohlung festgestellt. Die sporenanalytischen Untersuchungen von Frau Dr. HILDE GREEE, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, ergaben, daß sie aus dem Karbon und Rotliegenden stammen (DOEBL et al. 1974).



Abb. 6. Die Beziehungen zwischen Inkohlung und der Nutzporosität der Speicher im Niedersächsischen Tektogen. Nach Bartenstein & M. u. R. Teichmüller (1971)

wasserstoffe als das Gas in den hangenden Schiefertonen des Karbons (Abb. 5, rechts). Die Entwicklung scheint in den Carbonaten also plötzlich rückläufig zu werden.

Ein zweites Problem ist die Frage, ob Carbonate in großer Tiefe noch permeabel genug sind, um aus ihnen wirtschaftlich bedeutsame Mengen an Gas gewinnen zu können. Wie Füchtbauer (1964, S. 527) an Beispielen der Zechstein-Carbonate nachwies, hängt dieses großenteils von dem Zeitpunkt ab, zu dem das Gas entstand oder zu dem es in die Carbonate einwanderte: geschah dies frühzeitig, so konnte das eingeschlossene Gas die Sammelkristallisation der Carbonate lange hemmen. Das gleiche gilt für die Porosität der Sandsteine. Sie nimmt, wie DAVID WHITE bereits erkannte, mit zunehmender Inkohlung ab. Denselben Trend stellten wir 1971 im Niedersächsischen Tektogen fest (Abb. 6). Aber im Einzelfall kann auch hier eine frühzeitige Gasfüllung die Diagenese hemmen und eine relativ große Porosität konservieren. Hierfür ein Beispiel: in den anthrazitführenden Schichten von Ibbenbüren finden sich in sonst völlig dichten Sandsteinen des Oberkarbons Partien, die sich durch eine Porosität von  $> 10^{0/0}$  auszeichnen. Das ankeritische Bindemittel tritt dort stark zurück. Diese Partien enthalten hochkomprimiertes Methan, das bei der Inkohlung der tieferen Flöze frei wurde, in die damals noch porösen Sandsteine einwanderte und damit lokal ihre spätere diagenetische Verdichtung verzögerte.

### ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 139

Ein drittes Problem, das im hochinkohlten Bereich besondere Beachtung verdient, ist die Abdichtung potentieller Speicher. Denn mit der Anthrazitisierung beginnt in der Regel die Umwandlung der Tonminerale. Ihre Serizitisierung und Chloritisierung setzt ein. Damit wird die Plastizität der tonigen Sedimente geringer. Diese werden durchlässiger. Aber auch da gibt es Ausnahmen, auf die BARTENSTEIN et al. (1971, S. 524) hingewiesen haben.

Die Carbon Ratio Rule ist demnach kein strenges physikalisches Gesetz, sondern eine auf praktische Erfahrungen aufgebaute Regel, von der bestimmte Abweichungen möglich sind.

# 3. Zum derzeitigen Stand der regionalen Inkohlungsuntersuchungen im Variscikum und Subvariscikum Nordwestdeutschlands

Im Rheinischen Schiefergebirge tritt das Devon in weiter Verbreitung zutage. Regionale Inkohlungsuntersuchungen sind im nördlichen Teil des Schiefergebirges Wolf (1972) und PAPROTH & Wolf (1973) zu verdanken. Es ergab sich, daß die maximale Reflexion im mitteldevonischen Kern des Remscheid-Altenaer Sattels auf  $> 7 \frac{0}{0}$ , im ordovizischen Kern des Ebbe-Sattels und im mitteldevonischen Kern des Ostsauerländer Hauptsattels auf  $> 6 \frac{0}{0}$  ansteigt. Im Dinant der Attendorn-Elsper Doppelmulde sinkt sie dagegen auf  $4^{0}/_{0}$ , im Namur der Lüdenscheider Mulde auf 3 % ab. Besonders gering inkohlt blieb die organische Substanz im Oberdevon der Paffrather Mulde. Nach PAPROTH & WOLF (1973, S. 474) wurde dort bei der Inkohlung nur das Gasflammkohlenstadium erreicht. Wie im Steinkohlengebirge an der Ruhr, wo die Inkohlungsverhältnisse relativ gut bekannt sind (vgl. M. & R. TEICHMÜLLER 1971), zeichnen sich also auch im Devon des Rheinischen Schiefergebirges — bezogen auf die gleiche Teufe zu NN — die Sättel durch eine stärkere Inkohlung aus<sup>3</sup>. Die Inkohlung erfolgte also in beiden Fällen im wesentlichen schon vor der Faltung. Wie weit außerdem lokal eine apomagmatische Aufheizung zur Inkohlung im Subvariscikum beitrug, wird sich unter anderem aus einer Kernbohrung ergeben, die vom Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen und der Mobil Oil AG in Deutschland zur Klärung von paläogeographischen Fragen im Devon nördlich des Rheinischen Schiefergebirges auf der magnetischen Anomalie von Soest-Erwitte abgeteuft wurde. (Über die Resultate dieser wichtigen Bohrung<sup>4</sup> im Bereich der vorgesehenen Geotraverse Meschede-Versmold wird nach Abschluß der Untersuchungen von den Bearbeitern berichtet werden.)

Es ist nun erdölgeologisch von besonderem Interesse, daß sich mitten im hochinkohlten Gebiet des Rheinischen Schiefergebirges in der sogenannten Nord-Süd-Zone der Eifel ein ausgedehnter Bereich relativ geringer Inkohlung einschaltet (Abb. 7), wie M. & R. TEICHMÜLLER (1952) feststellten. Auf Grund des Reflexionsvermögens des Vitrinits, der Sporenfarbe im durchfallenden Licht und -- wie sich kürzlich erwies -- auch des Fluoreszenz-Verhaltens besteht kein Zweifel, daß hier im Unterdevon die Inkohlung das Gasflamm-/Gaskohlen-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Zu einem entsprechenden Ergebnis kam WEBER (1972) auf Grund der Illit-Kristallinität.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Lokation: TK 25 Bl. 4415 Anröchte, R 53 575, H 16 825, Höhe über NN: 143 m. Erster Bohrtag: 31. 10. 1972, letzter Bohrtag: 25. 5. 1973. Bohrprofil: Bis 158 m Turon und Cenoman. Bis 820 m (Endteufe) Mitteldevon in dunkler, tonig-siltiger Beckenfazies mit viel Pyrit und Magnetkies. Nach der Schieferung anchimetamorph überprägt (Hoyer et al. 1974).



Abb. 7. Inkohlungsdaten aus dem Rheinischen Schiefergebirge beiderseits des Rheines. Nach M. & R. TEICHMÜLLER (1952)

stadium nicht überschritten hat. Dieser niedrige Diagenesegrad der Sedimente war bereits BORN (1927) aufgefallen. Denn er schrieb: "Die ungeschieferten Unterdevon-Gesteine der Eifel weisen einen Habitus auf, der lebhaft an mesozoische Gesteine wie die Bröckelschiefer oder Keupertone und -mergel Württembergs erinnert." Aus den paläogeographischen Untersuchungen von Wo. SCHMIDT (1952) ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 141

ergibt sich, daß die variscische Achsendepression der Nord—Süd-Zone der Eifel (Abb. 8) einer früheren Schwelle entspricht. Vielleicht stammen aus dem kristallinen Unterbau dieser Schwelle die Gerölle von granatführenden Serizitquarziten des bekannten Schwarzbachtal-Konglomerates im mitteldevonischen Kern des Velberter Sattels, einem regional hoch bedeutsamen Aufschluß des Rheinischen Schiefergebirges, weil in diesem Raum des "Basement" vermutlich in geringer Tiefe erbohrt werden kann.

Derartige Bereiche geringer Inkohlung, wie in der Nord—Süd-Zone der Eifel, wies Robert (1971, S. 128) in seiner aufschlußreichen Arbeit auch im Paläozoikum der Sahara nach. Auch dort entsprechen sie Bereichen verminderter Absenkung. Sie sind mit wichtigen Lagerstätten von Kohlenwasserstoffen verknüpft. Es erhebt sich daher die Frage, ob es nicht von allgemeinem Interesse ist, die Nord— Süd-Zone der Eifel durch seismische Querprofile zu untersuchen.

Das Beispiel der Nord—Süd-Zone der Eifel zeigt, daß selbst im Innern des Variscikums ein Schwellenbereich mit relativ geringer Inkohlung existieren kann (Abb. 9). Warum sollten sich deshalb nicht auch im Vorland des Variscikums ähnliche Schwellen — ebenfalls durch eine relativ geringe Inkohlung ausgezeichnet — im tieferen Untergrund finden lassen? Könnten nicht REICH's Magnetische Karte von Nordwestdeutschland (1948) und die Aeromagnetische Karte von EBERLE (1973) da schon gewisse Fingerzeige geben? Denn teilweise spiegelt sich in diesen Karten ja das Relief des magnetisch wirksamen kristallinen Untergrundes wider.

Einige Autoren haben eine präpermische Kristallin-Schwelle unter der Hessischen Senke zwischen Rheinischem Schiefergebirge und Harz angenommen, und zwar vor allem auf Grund von sedimentologischen Untersuchungen im Kulm. Die se Annahme wird durch die Aeromagnetik nach freundlicher Mitteilung von Dipl. Phys. D. EBERLE, Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover, nicht bestätigt. Vielmehr dürfte in der Zone Bad Hersfeld— Uelzen das magnetisch wirksame Kristallin tiefer als 10 km liegen.

Im nördlichen Vorland des Variscikums wird das Devon von mächtigem Karbon überlagert. Bisher wurde das Devon hier vor allem in der Bohrung Münsterland 1 subtil untersucht, und zwar in einer Tiefe von 5500—6000 m bei einer derzeitigen Temperatur von ca.  $200^{\circ}$  C. Es erwies sich als steril. Dies ist nicht weiter erstaunlich, denn die Mächtigkeit des Namurs hier und in den Bohrungen Versmold 1 und Isselburg 3 (WOLBURG 1970, 1971; HEDEMANN et al. 1972) übertraf alle bisherigen Erwartungen. Bei der Devon-Exploration in Nordwestdeutschland kommt es also darauf an, den Bereich des bis > 2000 m mächtigen Namurs zu meiden, weil dort — bedingt durch die große Tiefenlage und die damit verbundene starke Erhitzung — die devonischen Gesteine im Laufe von Jahrmillionen ausnahmslos dicht geworden sein dürften (im Bereich von Meta-Anthraziten ist noch nirgendwo eine Erdgaslagerstätte angetroffen worden).

# 4. Zur Inkohlung im Paläozoikum unter dem norddeutschen Flachland und in seinen Nachbarräumen

# 4.1. Nordsee

ROBERT publizierte 1971 von einem großen Teil des Nordsee-Raumes eine Inkohlungskarte des Oberkarbons. Sie wirft erstmalig Licht auf den Zusammenhang zwischen der Inkohlung und der Verbreitung der Erdgasfelder im britischen Anteil der Nordsee. Auf ROBERT's Karte stützt sich unsere Abb. 10, in der die Reflexionsdaten in Gehalte an Flüchtigen Bestandteilen umgerechnet wurden. Wie Abb. 10 zeigt, wies ROBERT eine > 250 km lange, relativ schmale Zone mit



ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten?



Abb. 9. Tektonisches Schema der Achsendepression in der Nord-Süd-Zone der Eifel. Nach M. & R. TEICHMÜLLER (1952)



💭 Öl- und/oder Gasfeld 🔹 Bohrung, fündig 🜼 Bohrung, nicht fündig 13 Inkohlungsgrad im erbohrten Karbon (angegeben im Gehalt an Flücht. Best. in %) Präkarbon ||||| hochinkohlter Bereich im Karbon Prospektionsgrenze



Abb. 8. Tektonische Übersichtsskizze der Achsendepression in der Nord-Süd-Zone der Eifel. — Man beachte die Mitteldevon-Mulden. Die variscische Depression sank noch in jüngerer Zeit wiederholt etwas ab. Die Konglomerate des Givet im Kern des Velberter Sattels sind durch Punkte angedeutet

143

höherer Inkohlung (Esskohlen- bis Anthrazitstadium) nach, die im Südwesten und Nordosten von Bereichen geringerer Inkohlung (Fett- bis Gasflamm- bzw. Flammkohlenstadium) begleitet wird. Nach den Erfahrungen im Oberkarbon des Ruhr-Reviers und im Devon des Rheinischen Schiefergebirges liegt es nahe, in dieser stärker inkohlten Zone, die Nordwest-Südost, d. h. armorikanisch, streicht, einen Aufbruch älterer Karbon-Schichten zu vermuten; denn die älteren Schichten eines Beckens sind ja in der Regel höher inkohlt als die jüngeren. Da die mesozoischen und tertiären Strukturen in diesem Raum einem anderen Bauplan folgen, möchten wir mit Robert diesen vermutlichen Aufbruch älterer Karbon-Schichten und die mit ihm verbundenen Inkohlungsverhältnisse als präpermisch deuten. Von besonderem Interesse für die Erdgasexploration ist, daß die Erdgas-Lagerstätten in diesem Teil der Nordsee an die gleichen Inkohlungsstadien geknüpft zu sein scheinen wie im Niedersächsischen Tektogen. Das gelegentliche Vorkommen von Kondensaten und flüssigen Kohlenwasserstoffen harmoniert mit dieser Vermutung. Es sei dabei an die Erdöl-Vorkommen im geringmächtigen Oberkarbon der East Midlands erinnert, das damals tief versenkt war. Das Westfal A führt dort Gasflammkohlen.

# 4.2. Groningen

Die riesige Erdgas-Lagerstätte von Slochteren in der Provinz Groningen ist an den Ostniederländischen Rücken gebunden. In diesem Gewölbezug ist das Westfal A noch relativ gering inkohlt geblieben, wie Abb. 10 andeutet. Dieser bereits präpermisch angelegten Aufwölbung ist im Osten in der Ems-Senke eine große Depression vorgelagert, in der die Schichten des älteren Westfals wesentlich tiefer liegen. Die Absenkung dieser Depression begann bereits im ausgehenden Oberkarbon und erreichte im Mesozoikum und Tertiär ihren Höhepunkt. In der Depression wurden die Kohlen des Karbons "nachinkohlt" (PATIJN 1964). Die aufsteigenden Inkohlungsgase sammelten sich in den Rotliegend-Sanden über dem Ostniederländischen Rücken. Die Füllung der Speicher ist hier also großenteils später erfolgt als in der britischen Zone der Nordsee. Sie ist dagegen etwa gleich alt mit der Füllung der Speicher im Perm und Buntsandstein des nordwestdeutschen Raumes (Abb. 11).

Der Gedanke, diese Erdgase als Inkohlungsgase zu deuten, wurde unseres Wissens erstmalig von Füchtbauer 1961 in Hamburg vor der Deutschen Geologischen Gesellschaft vorgetragen und 1964 (S. 521 ff.) publiziert. Diese Deutung der Erdgase wurde sehr bald allgemein anerkannt. Gestützt wurde sie in jüngster Zeit noch durch die Kohlenstoffisotopen-Untersuchungen von STAHL (in BOIGK et al. 1971) und vielleicht auch durch den Nachweis von gewissen Quecksilber-Gehalten (~ 180 ppb) in den Erdgasen im Rotliegenden von Groningen<sup>5</sup> (Achterberg & ZAANEN 1972, MORRISON 1972) und im Karbon von Nordwestdeutschland (~ 300 ppb, TUNN 1973).

"Hohe Konzentrationen an metallischem Quecksilber, die relativ nahe an den Sättigungswerten liegen, wurden gleichfalls in den Rotliegend-Erdgasen der Lagerstätte Salzwedel/Peckensen (DDR) ermittelt" (DIKENSTEJN et al. 1973, S. 493). Da die Gase hier wie in Wustrow nur aus Schwarzschiefern des flözleeren Namurs abgeleitet werden können, dürften unseres Erachtens sulfidreiche Schwarz-

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Die Quecksilber-Vorräte im Erdgas von Groningen sind nach MORRISON 1972 auf 340 t zu veranschlagen.



Abb. 11. Abgedeckte Karte des präpermischen Untergrundes in Nordwestdeutschland. Im Hinblick auf Fragen der Devon-Exploration wurden die Bohrungen angegeben, die Namur und/oder ältere Schichten aufgeschlossen haben (nach FABIAN 1971). d Devon, cd Dinant (= Unterkarbon), cn Namur, cw Westfal. Westfal-Grenzen nach den in Fußn. 6 zitierten Arbeiten mit geringfügigen Korrekturen in Südoldenburg gemäß den Konzeptionen der Mobil Oil AG. Diese Karte wurde bei der Vortragsveranstaltung der Bezirksgruppe Hannover und der Fachgruppe der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie (DGMK) am 20. 6. 1974 in Hannover vorgelegt.

#### H. BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER, Inkohlungsuntersuchungen,

schiefer des Karbons die wichtigsten Hg-Lieferanten auch für die anderen nordwestdeutschen Erdgase sein. Damit steht in Einklang, daß nach KENNEDY et al. (1971) das Quecksilber auch in Kohlen an die pyritreiche Fraktion, d. h. also wahrscheinlich nicht an die Kohle selbst gebunden ist. Bei einer Gebirgstemperatur von 100—200° C wird nach MAROWSKI & WEDEPOHL (1971) das Quecksilber in den Sedimenten mobilisiert und in die Gasphase überführt. Je stärker Schwarzschiefer erhitzt wurden, desto weniger Quecksilber enthalten sie.

### 5. Zur Devon-Exploration in Nordwestdeutschland

Angesichts der großen Mächtigkeit (3000—5000 m!), die das Oberkarbon in Nordwestdeutschland erreicht, empfiehlt sich zunächst ein Überblick über das abgedeckte Steinkohlengebirge. Die Verbreitung der einzelnen Schichtengruppen ist im Laufe der beiden letzten Jahrzehnte durch tiefe Aufschlußbohrungen der Erdölindustrie immer klarer geworden. Auf Grund der Daten, die bisher veröffentlicht werden konnten<sup>6</sup>, haben wir versucht, eine Strukturskizze zu entwerfen (Abb. 11), die dem Stand der Kenntnisse im Jahre 1973 entspricht. Sie berücksichtigt erstmals REICH's und EBERLE's magnetische Karten, da es den Anschein hat, als ob in Nordwestdeutschland manche positiven magnetischen Anomalien alten Schwellen entsprechen. Weitere geophysikalische Untersuchungen und Bohrungen beiderseits der Elbe sowie gewisse Korrekturen der stratigraphischen Einstufung der bisher durchteuften Schichten des Oberkarbons, wie sie vor allem Schuster (1968) zu verdanken sind, lassen noch Verbesserungen dieses Bildes in vielen Details erhoffen. Jedoch dürften die großen Züge des Kartenbildes nunmehr feststehen:

Im Westen begrenzt der Ostniederländische Rücken das nordwestdeutsche Karbon-Becken. Der Rücken wird im Osten von der langgestreckten Ems-Senke begleitet, in der das übergreifende Stefan weit nach Süden vorstößt. Ansonsten zeichnet die nordwestdeutsche Stefan-Bucht den Bereich der späteren Rotliegend-Senke vor (vgl. HEDEMANN et al. 1972). Im Süden und Südosten schließt sich das angefaltete Subvariscikum mit dem großen Devon-Aufbruch im Bereich der Lippstädter Queraufwölbung (HOYER et al. 1974) an das variscische Gebirge an, das im Rheinischen Schiefergebirge, Harz und Flechtinger Höhenzug zutage tritt. Im Osten springt das Namur bei Wustrow und Sellien südwestlich der Elbe weit nach Norden vor. Die südsüdwest-nordnordost-streichende "Hessische Senke"<sup>77</sup> dürfte schon präpermisch — entsprechend den Vermutungen einiger Autoren — angelegt worden sein, wie der weite Vorstoß des Westfal A nach Süden unter dem übergreifenden Perm es bei Steinheim und im Raum südlich von Hannover andeutet. Die Querschwelle von Rehburg—Rodewald trennt diese Senke von der Westfal-D-Senke im Zentrum des nordwestdeutschen Oberkarbon-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Wichtigste Arbeiten der jüngsten Zeit sind: BARTENSTEIN 1968a, S. 5, Abb. 7; 1968b, S. 37, Fig. 5; FABIAN 1971; HEDEMANN, FABIAN, FIEBIG & RABITZ 1972, S. 41, Abb. 6; HEDEMANN & R. TEICHMÜLLER 1971, S. 136, Abb. 5; HOYER, WOLBURG & TEICHMÜLLER 1971, S. 962—963, Abb. 1; PAPROTH & R. TEICHMÜLLER 1961, S. 482—483, Abb. 10 u. 11; SCHUSTER 1968; R. TEICHMÜLLER 1962, Taf. 2.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Die "Hessische Senke" läßt sich nach freundlicher Mitteilung von Dipl.-Phys. D. EBERLE, Bundesanstalt für Bodenforschung in Hannover, im aeromagnetischen Bild von Bad Hersfeld im Süden bis Uelzen im Norden verfolgen, und zwar in Gestalt einer ausgeprägten negativen  $\triangle$  T-Anomalie (vgl. auch REICH 1949, Abb. 1).

ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 147

Beckens, welche das Niedersächsische Becken der mesozoischen Ära in etwa vorzeichnet.

Bei der Devon-Exploration ist der Bereich des mächtigen Namur auszuklammern, da sonst Gefahr besteht, daß die Devon-Carbonate erst in einer Tiefe angetroffen werden, in der sie bereits dicht sind. Zur Mächtigkeit des Namur ist folgendes zu sagen:

Der Südrand der Namur-Verbreitung ist unter anderem am Nordrand des Rheinischen Schiefergebirges aufgeschlossen. Hier wird das Namur über 3000 m mächtig. Der Westrand des Namur-Troges ist seit längerer Zeit bekannt. Die Mächtigkeit des Namur nimmt am linken Niederrhein sehr schnell auf etwa 800 m ab. Für eine erfolgversprechende Kohlenwasserstoff-Suche im Liegenden des Oberkarbons müssen die Carbonate des Devons und Unterkarbons selbstverständlich von genügend mächtigen Tonsteinen des Namur abgedichtet sein. Das ist westlich des Rheins vielerorts der Fall. Zu meiden sind die magnetischen Anomalien von Krefeld und Erkelenz, die offenbar beide auf jungvariscische Intrusionen zurückzuführen sind (NIEMÖLLER et al. 1973). Im übrigen hat es nach der Refraktionsseismik den Anschein, daß wenigstens die Erkelenzer Anomalie (Abb. 12) bedingt ist durch eine Unzahl von stark carbonatisierten, magnetitreichen basischen Gängen, im Gegensatz zum geschlossenen oberkretazischen Pluton des Bramscher Massivs (Abb. 13).

Der Nordrand des Namur-Troges ist nur sehr unsicher aus der Refraktionsseismik zu erschließen. Nach dem Schnitt von HEDEMANN et al. (1972, Abb. 8) wäre die Mächtigkeit des Namurs auch bei Stade nur wenig geringer als 2000 m. Erst nördlich der Elbe-Mündung keilt das Namur aus. Damit ist es nicht von der Hand zu weisen, daß das Westfal in Nordwestdeutschland nördlich einer Linie, die von Wesel am Rhein bis Nienburg an der Weser (Nodor 1971, Abb. 4) verläuft, bis fast zur Nordseeküste allerorts noch von mächtigem Namur unterlagert wird. Eine Devon-Exploration zwischen Rhein und Weser dürfte danach nur im Bereich einiger relativ kleiner Strukturen (wie z. B. dem deutschen Anteil an der Winterswijker Schwelle) sinnvoll sein. Hinzu kommt, daß im südlichen Teil des nordwestdeutschen Raumes das Bramscher Massiv die Kohlenwasserstoff-Führung in seinem Dach und in seiner Nachbarschaft stark beeinträchtigt hat (jüngste zusammenfassende Darstellung bei BARTENSTEIN et al. 1971).

Somit verbleibt für eine Devon-Exploration — abgesehen von der Schwelle bei Rodewald — in erster Linie der Raum östlich der "Hessischen Senke". Bei Sellien und Wustrow streichen Schichten des Namurs unter dem Perm aus Entscheidend werden dort sein:

- 1. die Hinweise der Refraktionsseismik
- 2. die zu erwartende stratigraphische Stufe des noch erhaltenen Namurs
- 3. der Inkohlungsgrad der organischen Substanz in dem tiefsten erschlossenen Stockwerk der weiteren Nachbarschaft (er konnte in Abb. 11 leider noch nicht dargestellt werden).

Beim Inkohlungsgrad ist dreierlei zu beachten:

 Im Anthrazitstadium werden nach Jüntgen & KARWEIL (1966) noch ein Drittel der Gesamtmenge der bei der Inkohlung freiwerdenden Gase abgegeben (Abb. 14). Daher ist es nicht zu verwundern, daß in den Abbaubetrieben der Steinkohlenbergwerke Ibbenbüren, die jetzt vorwiegend Anthrazit liefern, im Jahre 1972 72,4 m<sup>3</sup> Methan pro t geförderter Kohle anfielen (von TRESKOW & FITZNER 1973). Erst Meta-Anthrazite sind so arm an Wasserstoff, daß kaum



Abb. 12. Das magnetische Massiv von Erkelenz, ⊿ Z-Isanomalen nach Воѕим (1965). Nach M. & R. ТЕІСНМÜLLER 1971, geändert. Die schematische Darstellung der Gänge wurde angelehnt an eine Darstellung der Sills in der Karroo-Formation in Südafrika von A. L. Du TOIT (1920)

noch Methan abgegeben werden kann. Zu berücksichtigen ist auch folgendes: In Anthraziten und Meta-Anthraziten stellen sich z. T. schon graphitähnliche Strukturen ein (McCARTNEY & ERGUN 1965, LANDIS 1971). In diesem Inkohlungsstadium können tektonische Bewegungen die Graphitisierung der Kohle stark forcieren und damit zu hoher maximaler Reflexion und starkem Reflexionspleochroismus führen. Reflexions-Messungen von M. TEICHMÜLLER an Kohlenpartikeln im Namur der Bohrung Münsterland 1 haben jüngst gezeigt, daß an größeren Aufschiebungen die maximale Reflexion viel stärker steigt als die mittlere Reflexion. Besonders groß ist der Reflexionspleochrois-



Abb. 13. Schnitt durch das Bramscher Massiv. Nach Stadler & R. TEICHMÜLLER (1971)



Abb. 14. Links: Abspaltung von Methan aus der Steinkohle im Verlauf der Inkohlung. — Rechts: Aus der Steinkohle entwichenes, weil nicht speicherbares Methan. Nach Jüntgen & KARWEIL (1966)

mus der kohligen Partikel in den Schiefertonen des Oberdevons unmittelbar über dem Massenkalk, von dem die Schiefertone offenbar abgeschert worden sind. Solche tektonisch begrenzten Zonen hoher Inkohlung ( $Rmax \ge 80/0!$ ) erlauben natürlich keine Rückschlüsse auf die Inkohlung im Massenkalk selbst (vgl. auch S. 127).

- 2. Im Liegenden der Devon-Carbonate sind zwar keine kohlenreichen Schichten zu erwarten. Wohl aber dürfen bituminöse Schichten erhofft werden, die ja ebenfalls Gas abgeben. Angesichts der Mächtigkeit des "Kambrosilurs" bei Nienburg an der Weser, die Nodor (1971, Abb. 4) auf Grund der Refraktionsseismik auf 1500 m veranschlagt, sind dort solche Muttergesteine durchaus möglich. Wesentlich ist ferner, daß Beweise für eine kaledonische Faltung im gesamten Bereich des norddeutschen Flachlandes bisher nicht erbracht werden konnten (vgl. auch DABER 1969a, S. 80).
- 3. Wie LANDES (1967) gezeigt hat, hängt die Tiefenlage der "organic maturity zones" vom geothermischen Gradienten ab. Je kleiner der geothermische Gradient ist, desto größer ist die Chance, noch Kohlenwasserstoffe in erreichbarer Teufe zu erbohren. Eine geothermische Karte von Nordwestdeutschland, die aus den Meßdaten der vielen Tiefbohrungen zu entwickeln wäre, ist für die Devon-Exploration also sehr erwünscht. Zur Zeit können wir uns nur auf die Arbeiten von HARPER (1971) und HÄNEL (1972) stützen. Nach HARPER ist im nördlichen Teil des nordwestdeutschen Flachlandes mit einem geothermischen Gradienten von nur 2,2–2,6° C/100 m zu rechnen. Tatsächlich ist auch die Wärmestromdichte nach HÄNEL im Norden des nordwestdeutschen Flachlandes mit 1,2–1,6  $\mu$ cal/cm<sup>2</sup> · s relativ gering.

Mit einem höheren thermischen Gradienten in der Vorzeit muß man im Variscikum und Subvariscikum rechnen. Von diesem Gesichtspunkt aus sollte man Bohrlokationen meiden, die allzu nahe am Variscikum liegen. Hier ist noch
## ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 151

mit jungvariscischen Plutonen zu rechnen. Das haben jüngst Beobachtungen im Devon des Lippstädter Gewölbes nördlich des Rheinischen Schiefergebirges gezeigt. Bemerkenswert ist ferner das Auftreten von Meta-Anthraziten südlich des Steinheimer Westfal-A-Beckens. Auch die Verhältnisse im Flechtinger Höhenzug geben zu Bedenken Anlaß: Während die Inkohlung im gefalteten Namur dort in der Regel nur das Esskohlen-Stadium erreicht, wurde in den Bohrungen Schloßteich bei Flechtingen und am Südende des Sägemühlen-Baches eine Anthrazitisierung beobachtet (Нотн et al. 1973, S. 864). Vor allem aber wurden kontaktmetamorphe Gesteine der Albit-Epidot-Hornfels-Fazies festgestellt, und zwar sowohl im gefalteten Namur wie in den flach darüber liegenden Süplinger Schichten (Stefan C? — Unterperm). Нотн et al. (1973, S. 865) betonen dabei, daß "im östlichen Rhenoherzynikum Intrusiva der Subsequenz-Periode keine Ausnahme sind; sie scheinen vielmehr eine größere Verbreitung aufzuweisen". Die Andesitoide, Ignimbrite und Rhyolithe in den Süplinger Schichten des Flechtinger Höhenzuges haben eine Mächtigkeit von > 1000 m (BENEK et al. 1973, Abb. 2). Die Bohrung Weyhausen Z1 blieb in 945 m mächtigen Porphyriten und Porphyren stecken (DRONG 1959). In einem derart von Vulkaniten "gespickten" Raum dürfte der Wärmefluß in der Vorzeit nicht gerade klein gewesen sein, zumal BEDERKE (1959, S. 14f.) auf die Überhitzung der kieselsäurereichen Magmen im mitteleuropäischen Rotliegenden hinweist, die er auf die Energiegehalte der aus großer Tiefe aufsteigenden Emanationen zurückführt ("degassing of the earth").

Im übrigen sollte man auch die Inkohlungsdaten aus der Oberen Trias dieses Raumes beachten (BARTENSTEIN et al. 1971). Sie zeigen, daß im Innern des Gifhorner Troges die Inkohlung schon in der Trias bis zum Fettkohlenstadium vorgeschritten ist, während in seinen Randgebieten die Keuperkohlen im Braunkohlenstadium stehen geblieben sind. Dementsprechend werden also auch die paläozoischen Schichten im Bereich des Gifhorner Troges stärker inkohlt sein als in seinen Randgebieten, nämlich im Raum nordnordwestlich Hannover und im Raum östlich von Braunschweig.

Innerhalb eines strukturell günstigen Bereiches empfiehlt es sich gegebenenfalls, Bohrungen in einem Salzstock niederzubringen, da unter der Basis eines Salzstockes die Gebirgstemperatur und damit die Inkohlung etwas niedriger sind als im salzstockfernen Bereich (HEDEMANN 1967, S. 342). Die Salzstöcke führen ja wie Schornsteine die Wärme schneller ab.

## 6. Die Auswirkung jüngerer Magmatite auf die Inkohlung

Im Gefolge der Bruchtektonik, die im jüngsten Karbon und im Rotliegenden die Ablagerungen des Karbons und seines Liegenden zerstückelten, stiegen vielerorts im Bereich der Niederlande, des norddeutschen Flachlandes und der Nordsee (z. B. nördlich der Provinz Groningen) z. T. relativ alkalireiche Magmen auf. Die Gänge führten zur Bildung von Naturkoks und Anthrazit. In der Regel scheint die Auswirkung der K on takt metamorphose beschränkt zu sein (vgl. NIEMÖLLER et al. 1973). Nur im Raum zwischen Greifswald und Barth ist es im Dach von z. T. 200 m mächtigen granitporphynischen Intrusiva zu einer ausgedehnten Anthrazitisierung in den oberkarbonischen Schichten gekommen (DABER 1969b, S. 255).

Noch wesentlich begrenzter ist die Auswirkung der Postwealden-Intrusiva in den Bohrungen Oldenzaal 2 und Berkel bei Rotterdam, abgesehen selbstverständlich vom großen Wärmedom über dem Bramscher Massiv.

## 7. Inkohlung und Erdölvorkommen im Paläozoikum am Südwestsaum der Osteuropäischen Tafel

Ähnlich wie in Nordwestdeutschland ist auch in der Randsenke der Osteuropäischen Tafel keine kaledonische Faltung nachgewiesen worden, obwohl das Ordovizium dort 2000 m, das Unterkarbon > 1300 m und das Oberkarbon 1000—1200 m mächtig werden. Nur im Bereich der großen Randbrüche hat man gelegentlich steilgestellte Schichten beobachtet, die wohl mit Flexuren in Zusammenhang stehen. In den Devon-Carbonaten sind wiederholt flüssige Kohlenwasserstoffe angetroffen worden, aber bislang nicht in wirtschaftlich nutzbarer Menge. Das gilt auch für den Raum zwischen Hiddensee/Rügen, Stettin bzw. der Insel Wollin<sup>8</sup> und der Bohrung Leba (80 km nordwestlich von Danzig). Dort liegen die Speichergesteine des Devons (Carbonate, untergeordnet auch Sandsteine vom Old-Red-Typ) etwa 3000 m tief. Im Bereich der Osteuropäischen Tafel wurden im Kambrium (und möglicherweise auch im Silur) nach gründlichen seismischen und geologischen Untersuchungen recht ermutigende Kohlenwasserstoff-Funde gemacht, über die eine Reihe von Publikationen erschienen (s. Anhang). Zusammenfassend ergibt sich aus ihnen folgendes:

Bei Königsberg (Kaliningrad) entdeckte man im Kambrium Erdöl. Die Speicher liegen meist 2000-3000 m tief. In lokalen Strukturen, so z. B. bei Goldingen (Kuldiga), wurden sie schon in etwa 1000 m Teufe erbohrt. Die Bruttomächtigkeit der Speicher schwankt zwischen 40 und 120 m. Diese "Präbaltische Provinz" mit der "Baltischen Syneklise", einer großen Senke auf der Osteuropäischen Tafel, umfaßt ca. 190 000 km<sup>2</sup>. Davon liegt mehr als die Hälfte unter der Ostsee. Devon, Silur und Kambrium werden bei Danzig zusammen bis 4500 m mächtig (Tucolesow et al. 1971, S. 74). Sechs kleine Olfelder wurden im Mittel- und vielleicht auch im Oberkambrium gefunden. Das ergiebigste ist Krasnoborskoje bei Wehlau (Znamensk) etwa 50 km östlich von Königsberg. Es produziert täglich bis zu 150 t<sup>9</sup>. Die Funde im Kambrium südsüdwestlich von Königsberg reichen auch noch auf polnisches Gebiet hinüber. Fast 60 potentielle kohlenwasserstofführende Strukturen wurden onshore und offshore festgestellt, deren altpaläozoische Mutter- und Speichergesteine nach Westen, d. h. in die Ostsee hinein, mächtiger werden. Alle diese Angaben werden durch die jüngste Veröffentlichung von Maksimow & Botnewa (1973), die erst nach Abschluß dieser Arbeit in unsere Hände gelangte, bestätigt und durch ausführliche Speicher- wie Produktionsdaten ergänzt. Die Inkohlung ist im baltischen Kambro-Ordovizium, wo dieses zutage tritt, mit > 40 % Flüchtigen Bestandteilen überraschend niedrig. Auf Gotland wurde dagegen von M. TEICHMÜLLER im Namur das Fettkohlenstadium und auf Bornholm im Ordoviz das Esskohlenstadium beobachtet. In größeren Teufen ist natürlich mit einer stärkeren Inkohlung zu rechnen.

Aus alledem ergibt sich, daß für den zunächst nur seismisch festgestellten Devon-Trog in der Ostsee westlich von Königsberg günstige Prognosen gestellt werden können. Im übrigen dürften die Olfunde im Altpaläozoikum der Präbaltischen Provinz zu der Hoffnung berechtigen, daß auch im norddeutschen Anteil des Peribaltikums das Kambrosilur ursprünglich bituminöse Muttergesteine enthielt. Diese sind infolge der tiefen Versenkung hier

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Die Insel Wollin ist bisher durch Erdölfunde im Hauptdolomit des Zechstein 2 bekannt geworden.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Die Förderdauer wurde bisher, soweit wir wissen, nicht publiziert.

ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 153

hochgradig verändert worden. Aber das Methan als ein stabiles Endprodukt der Bitumen-Reihe könnte noch in günstigen tektonischen Strukturen im Mikroriß-Volumen der Devon-Carbonate gespeichert sein.

#### 8. Rückblick

#### 8.1. Oberkarbon (Abb. 15)

In den beiden letzten Jahrzehnten wurden viele Explorationsbohrungen in Großbritannien, Belgien, den Niederlanden sowie in der Bundesrepublik Deutschland onshore und offshore bis in das Oberkarbon hinein abgeteuft. Sie lieferten ein allerdings noch sehr weitmaschiges Netz von Inkohlungsdaten. Immerhin



Abb. 15. Das paralische Oberkarbon im Vorland des Variscikum. Die Inkohlungsdaten beziehen sich auf Top Oberkarbon und geben den Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen an. Inkohlungsdaten im britischen Offshore nach ROBERT (1971), Inkohlungsdaten in Vorpommern und Rügen nach DABER (1969). Punktiert stark inkohlter Bereich, der kaum explorationswürdig ist

wurden so die regionalen Zusammenhänge zwischen der Inkohlung und dem Auftreten von Kohlenwasserstoffen deutlicher.

Das Oberkarbon ist relativ reich an organischer Substanz, und zwar nicht nur an kohliger Substanz, wie sie in den Flözen angehäuft ist. Denn die dunklen Schiefertone enthalten neben humosen Partikeln auch bituminöse, wasserstoffreichere Substanzen. Wenn der Anteil an organischer Substanz im Sediment auch meist nur 2—3 % org. C (selten bis 10 %) beträgt, so ist doch, bedingt durch die Mächtigkeit des gesamten Oberkarbons von rund 5000 m, die Masse der organischen Substanz recht beachtlich. Ihre fiktive Netto-Mächtigkeit ist auf > 150 m zu veranschlagen. Bei ihrer Diagenese — vor allem auch in mesozoischer Zeit wurden, wie PATIJN (1964) gezeigt hat, riesige Mengen von Kohlenwasserstoffen frei. Nur ein kleiner Rest ist in den Ol- und Gas-Lagerstätten erhalten geblieben.

Exploitable Ölvorkommen sind in den Sandsteinen des Oberkarbons auf Schichten mit > 34 % Flüchtigen Bestandteilen in der Kohle beschränkt. Die bekanntesten Ölvorkommen liegen in den East Midlands. Erdöl in geringer Menge



Abb. 16. Die Verbreitung des größtenteils marinen Devons (Grenze Mittel-/Oberdevon) zwischen dem Brabanter Massiv und der Osteuropäischen Tafel und die bisher erzielten Erdölfunde im Devon und Prädevon. — Die Verbreitung des Devons in der Präbaltischen Provinz onshore und offshore nach den Profilen von TugoLesow et al. (1971)



Abb. 17. Schnitt durch das norddeutsche Becken vom Wiehengebirge bis zur Bohrung Rödby (auf dem Ringköbing-Hoch) und durch die Dänische Senke. Der Schnitt veranschaulicht den derzeitigen Stand der Kenntnisse: Bis zur Zechsteinbasis sind die geologischen Verhältnisse einigermaßen bekannt. Im Westfal sind sie z. T. wahrscheinlich. Der tiefere Untergrund ist noch weitgehend terra incognita

ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 155

und Kondensate wurden auch in der Nordsee, im Emsland und im Münsterland beobachtet. Sie sind an Schichten mit  $> 28 \, {}^0\!/_0$  Flüchtigen Bestandteilen in der Kohle gebunden.

Lagerstätten trockener Erdgase treten im Oberkarbon selbst und in seinem Hangenden dort häufig auf, wo das Oberkarbon Fett- und Esskohlen führt mit 28—14%/o Flüchtigen Bestandteilen (Emsland, Südoldenburg). Weniger häufig finden sich Gas-Lagerstätten über Magerkohlen und Anthrazit führenden Schichten. Da die Gase weit migrieren können — vor allem in durchlässigen Horizonten des Perms und Buntsandsteins — sind große Aufwölbungen und poröse Speicher, wie z. B. die Rotliegendsande des Ostniederländischen Rückens, für die Entstehung bedeutender Erdgas-Lagerstätten ebenso wichtig wie der Inkohlungsgrad in den liegenden Karbon-Schichten. Denn wo im Oberkarbon Schichten mit geringer Inkohlung auftreten, befinden sich unter ihnen höher inkohlte Schichten, die ebenfalls an der Ausgasung beteiligt sind.

Dort, wo das Oberkarbon 6000 m und tiefer versenkt ist, wie an der unteren Elbe (BOIGK et al. 1971, Abb. 1), oder wo es magmatisch stärker aufgeheizt wurde, wie im Dach des Bramscher Massivs, ist die kohlige Substanz bereits so stark entgast und das ehemalige Speichervolumen so stark zusammengeschrumpft, daß sich jede weitere Prospektion im Karbon und Devon erübrigen dürfte. Diese Räume wurden in Abb. 15 versuchsweise abgegrenzt.

#### 8.2. Devon (Abb. 16)

Das Devon wurde bisher nur dort von vielen Explorationsbohrungen durchörtert, wo es nicht von der variscischen Faltung betroffen ist und in relativ geringer Tiefe liegt. Das ist auf der Osteuropäischen Tafel und in ihrer Randsenke der Fall. Flüssige Bitumina wurden dort im Devon nicht selten festgestellt. Wirtschaftlich wichtige Funde stehen allerdings noch aus. Trotzdem werden die Aussichten besonders im offshore-Bereich der Präbaltischen Provinz günstig beurteilt.



Das Devon ist dort oft > 1000 m mächtig und in seinem höheren Teil reich an Carbonaten. Auch fehlt es nicht an Strukturen.

Im Rhenoherzynikum ist das Devon bekanntlich von einer kräftigen variscischen Faltung betroffen worden. Vorlandwärts liegt es jedoch flach. In großen Teilen Nordwestdeutschlands ist das Devon tief unter mächtigem Oberkarbon begraben worden. Dieses hebt sich nach Osten heraus, so daß das Devon dort unter dem Perm nur noch von älterem Namur und wahrscheinlich geringmächtigem Unterkarbon überlagert wird. Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, daß die Devon-Carbonate in Tiefen von 4500—6000 m durchweg dicht sind. Es wird also darauf ankommen, das Devon in geringerer Tiefe zu untersuchen, und zwar in alten Schwellenbereichen (ähnlich der geringinkohlten Nord—Süd-Zone der Eifel), in denen die Inkohlung noch nicht das Stadium hoher Anthrazitisierung erreicht hat.

Wo Nordnordost-Südsüdwest streichende Tiefenbrüche zu vermuten sind (CLOOS 1948, Abb. 5), wäre es denkbar, daß in solchen Bereichen die Mikroporosität bzw. Mikrorißbildung ("microfissuration")<sup>10</sup> verfestigter Carbonate wiederholt auflebte. Die eingeschlossenen Gase konnten so jeweils in die neue Riß-Generation umsteigen, vor allem aber auch neu gebildete Gase gespeichert werden. In diesem Spezialfall würde die "Porosität" der Speicher günstiger sein als es nach der Carbon Ratio Rule zu erwarten ist. Darum sei noch einmal betont, daß die Carbon Ratio Rule kein physikalisches Gesetz ist, sondern eine statistische Regel darstellt, die sich aus Erfahrungen ableitet. Infolgedessen müssen Inkohlungsuntersuchungen stets mit anderen Verfahren der Erdölprospektion gekoppelt werden.

#### Dank

Der Mobil Oil AG in Deutschland sei an dieser Stelle für einen Druckkostenzuschuß gedankt. Er ermöglichte es, Abb. 11 farbig zu drucken.

#### Literatur

ACHTERBERG, A. & ZAANEN, J. J.: Quecksilberspuren im Erdgas aus dem Feld Groningen. — Chemisch Weekblad, Hilversum 1972

- BARTENSTEIN, H.: Paläogeographische Probleme beim Aufsuchen von Kohlenwasserstoff-Lagerstätten im Paläozoikum und in der Untertrias von Mittel- und Nordwest-Europa einschließlich des Nordsee-Raumes. — Erdöl u. Kohle, 21, S. 2—7, 22 Abb., S. 61—66, Hamburg 1968. — [1968a]
- Present status of the Palaeozoic palaeogeography of northern Germany and adjacent parts of north-west Europe. In: D. T. DONOVAN, (Ed.) Geology of Shelf Seas, S. 31-54, 16 Abb., Edinburgh (Oliver & Boyd) 1968. — [1968b]
- BARTENSTEIN, H. & TEICHMÜLLER, M. & R.: Die Umwandlung der organischen Substanz im Dach des Bramscher Massivs. — Fortschr. Geol. Rheinld. Westf., 18, S. 501—538, 6 Abb., 7 Tab., 1 Anl.-Taf., Krefeld 1971
- BEDERKE, E.: Probleme des permischen Vulkanismus. Geol. Rdsch., 48, S. 10—18, Stuttgart 1959
- BENEK, R., PAECH, H. J. & SCHIRMER, B.: Zur Gliederung der permosilesischen Vulkanite der Flechtinger Scholle. — Z. geol. Wiss., 1, S. 867—878, 7 Abb., 3 Tab., Berlin 1973
- BOIGK, H., STAHL, W. & TEICHMÜLLER, M. & R.: Inkohlung und Erdgas. In: FABIAN, H.-J., Das Oberkarbon von Nordwestdeutschland und dem angrenzenden Nordseebereich. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 19, S. 101—108, 5 Abb., Krefeld 1971

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Über die Entstehung und allgemeine Bedeutung der Microfissuration siehe DANDURAND et al. 1972 und speziell über den Zusammenhang von Tiefenbrüchen und Kohlenwasserstofflagern GAWRILOW 1972.

ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 157

- BORN, A.: Die Anordnung der Schieferungsflächen in der Rheinischen Masse. Senckenbergiana, 9, S. 169—178, Frankfurt a. M. 1927
- BOSTICK, N. H. & DAMBERGER, H. H.: The carbon ratio rule and petroleum potential in NPC Region 9. — Proceedings of symposium on future petroleum potential of NPC Region 9 (Illinois Basin, Cincinnati Arch and northern part of Mississippi embayment). — Illinois State geol. Surv., 5, S. 142—151, 3 Abb., 1 Tab., Urbana 1971
- BOSUM, W.: Interpretation magnetischer Anomalien durch dreidimensionale Modellkörper zur Klärung geologischer Probleme. — Geol. Jb., **83**, S. 667—680, 5 Abb., 4 Taf., Hannover 1965
- CLOOS, H.: Grundschollen und Erdnähte. Geol. Rdsch., **35**, S. 133—154, 5 Abb., Stuttgart 1948
- DABER, R.: Erforschung unbekannter Senken und Meeresküsten im Norden der DDR in 2000 bis 7000 m Tiefe. — Wissenschaft u. Fortschr., 2, S. 75—81, Berlin 1969. — [1969a]
- Paläobotanische Hinweise auf eine paralisch beeinflußte Oberkarbon-Senke im tieferen Untergrund Nordostdeutschlands. II. — Geologie, 18, S. 253—270, Berlin 1969. — [1969b]
- DANDURAND, J. L., FORTUNE, J. P., PÉRAMI, R., SCHOTT, J. & TOLLON, F.: On the importance of mechanical action and thermal gradient in the formation of metal-bearing deposits.
   Mineral. Deposita Berlin, 7, S. 339—350, 12 Abb., Berlin 1972
- DIKENSTEJN, G. CH., GLUSCHKO, W. W., GOLDBECHER, K., MÜLLER, E. P., THEILIG, E., PANKINA, R. I. & MAKSIMOW, S. P.: Zum Auftreten von Quecksilber in Erdgasen am Beispiel der Rotliegenderdgaslagerstätten. — Z. angew. Geol., 19, S. 492—494, Berlin 1973
- DOEBL, F., HELING, D., HOMANN, W., KARWEIL, J., TEICHMÜLLER, M. & WELTE, D.: Diagenesis of Tertiary clayey sediments and includet dispersed organic matter in relationship to geothermics in the Upper Rhine Graben. — Approaches to Thaphrogenesis, S. 192— 207, 4 Abb., 1 Falttafel, Stuttgart (Schweizerbart) 1974
- DRONG, H. J.: Zur Petrographie des Rotliegend-Eruptivs der Bohrung Weyhausen Z 1. Geol. Rdsch., 48, S. 55—65, 3 Abb., 1 Taf., Stuttgart 1959
- Dvořak, J. & Раркотн, E.: Über die Position und die Tektogenese des Rhenoherzynikums und des Sudetikums in den mitteleuropäischen Varisciden. — N. Jb. Geol. Paläontol., Mh., **1969**, S. 65—88, 3 Abb., Stuttgart 1969
- EBERLE, D.: Aeromagnetische Karte der Bundesrepublik Deutschland 1 : 1 000 000. Hannover (Bundesanst. f. Bodenforsch.) 1973
- ELF, Direction exploration laboratoires: Les laboratoires exploration du groupe ELF à Boussens (Firmenschrift, etwa 1970)
- FABIAN, H.-J.: Das Oberkarbon von Nordwestdeutschland und dem angrenzenden Nordseebereich. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 19, S. 87—100, 6 Abb., 1 Tab., 1 Taf., Krefeld 1971
- FRIEDEL, R. A., QUEISER, J. A. & RETCOFSKY, H. L.: Coal-like substances from low-temperature pyrolysis at very long reaction times. — J. Physical Chemistry, 74, S. 908—912, 1 Abb., 5 Tab., Washington 1970
- FÜCHTBAUER, H.: Fazies, Porosität und Gasinhalt der Karbonatgesteine des norddeutschen Zechsteins. — Z. deutsch. geol. Ges., 114, S. 484—531, 10 Abb., 3 Tab., 3 Taf., Hannover 1963/64
- GAWRILOW, W. P.: Tiefenbrüche und Kohlenwasserstofflager. Z. angew. Geol., **17**, S. 410—413, Berlin 1972
- HÄNEL, R.: Wärmestromdichte. In: Das Unternehmen Erdmantel Zwischenbilanz einer interdisziplinären Zusammenarbeit, S. 196—199, 2 Abb., Wiesbaden (Steiner) 1972
- HARPER, H. L.: Approximate geothermal gradient in the North Sea Basin. Nature, 230, S. 235, 2 Abb., 1 Tab., London 1971
- HEDEMANN, H.-A.: Geologische Auswertung von Temperaturdaten aus Tiefbohrungen. Erdöl u. Kohle, 20, S. 337—343, 7 Abb., Hamburg 1967
- HEDEMANN, H.-A. & TEICHMÜLLER, R.: Die paläogeographische Entwicklung des Oberkarbons. — Fortschr. Geol. Rheinld. Westf., 19, S. 129—142, 6 Abb., 2 Tab., Krefeld 1971

HEDEMANN, H.-A., FABIAN, H. J., FIEBIG, H. & RABITZ, A.: Das Karbon in marin-paralischer Entwicklung. — C. R. 7. Congr. Strat. Géol. Carbonif., 1, Krefeld 1971, S. 29—47, 10 Abb., Krefeld 1972

HEEK, K. H. VAN, JÜNTGEN, H., LUFT, K. F. & TEICHMÜLLER, M.: Aussagen zur Gasbildung in frühen Inkohlungsstadien auf Grund von Pyrolyse-Versuchen. — Erdöl u. Kohle, 24, S. 566—572, 14 Abb., 7 Tab., Hamburg 1971

Hood, A. & GUTJAHR, C. C. M.: Organic metamorphism and the generation of petroleum. — Vortrag Annual Meeting Geol. Soc. America November 1972

- HOTH, K., PEACH, H. J. & KAMPE, A.: Hinweise auf Intrusivkörper im nördlichen Teil der Flechtinger-Rosslauer Scholle. — Z. geol. Wiss., 1, S. 861—866, 4 Abb., Berlin 1973
- HOYER, P., TEICHMÜLLER, R. & WOLBURG, J.: Die tektonische Entwicklung des Steinkohlengebirges im Münsterland und Ruhrgebiet. — Z. deutsch. geol. Ges., **119**, 1 Taf., Hannover 1969
- HOYER, P., CLAUSEN, C.-D., LEUTERITZ, K., TEICHMÜLLER, R. & THOME, K. N.: Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 24, S. 161—172, 1 Abb., 1 Taf., Krefeld 1974
- JÜNTGEN, H. & KARWEIL, J.: Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen. Erdöl u. Kohle, 19, S. 251—258, 7 Abb., 5 Tab.; S. 339—344, 10 Abb., 1 Tab., Hamburg 1966
- KENNEDY, E. J., RUCK, R. R., GLUSKOTER, H. J. & SHIMP, N. F.: Environmental studies of mercury and other elements in coal and lake sediments as determined by neutron activation analysis. Nuclear Method in Environmental Research. — Proc. Amer. Nucl. Soc. top. meet. Univ. Missouri, S. 205—215, 8 Abb., 23.—24. Aug. Columbia 1971
- LANDES, K. K.: Eometamorphism, and oil and gas in time and space. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **51**, S. 828—841, 9 Abb., Tulsa 1967
- LANDIS, C. A.: Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. Contr. Mineral. and Petrol., **30**, S. 34—45, 5 Abb., 3 Tab., Berlin (Springer) 1971
- MCCARTNEY, J. T. & ERGUN, S.: Electron microscopy of graphitic crystallites in metaanthracite. — Nature, 205, S. 962—964, 8 Abb., London 1965
- MAROWSKI, G. & WEDEPOHL, K. H.: General trends in the behavior of Cd, Hg, Ti and Bi in some major rock forming processes. — Geochim. Cosmochim. Acta, 35, S. 1255—1267, 1 Abb., 7 Tab., Oxford 1971
- MINSKIJ, N. A. & KORTSCHAGINA, J. I.: Untersuchungsmethodik der Wärmegeschichte erdölführender Gesteine. — Z. angew. Geol., 18, S. 206—210, 3 Abb., Berlin 1972
- MORRISON, I.: NAM recovers mercury produced with Dutch natural gas. Oil and Gas Journ., 17, S. 72—73, Tulsa 1972
- NIEMÖLLER, B., STADLER, G. & TEICHMÜLLER, R.: Die Eruptivgänge und Naturkokse im Karbon des Steinkohlenbergwerks Friedrich Heinrich in Kamp-Lintfort (Linker Niederrhein). — Geol. Mitt., 12, S. 197—218, 24 Abb., Aachen 1973
- Nodop, I.: Tiefenrefraktionsseismische Befunde im Profil Versmold-Lübbecke-Nienburg. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **18**, S. 411—422, 5 Abb., Krefeld 1971
- PAPROTH, E. & TEICHMÜLLER, R.: Die paläogeographische Entwicklung der subvariscischen Saumsenke in Nordwestdeutschland im Laufe des Karbons. — C. R. 4. Congr. Strat. Géol. Carbonif., 2, Heerlen 1958, S. 471—491, 16 Abb., Maestricht 1961
- PAPROTH, E. & WOLF, M.: Zur paläogeographischen Deutung der Inkohlung im Devon und Karbon des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1973, S. 469—493, 12 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1973
- PATIJN, R. J. H.: Die Entstehung von Erdgas infolge der Nachinkohlung im Nordosten der Niederlande. — Erdöl u. Kohle, 17, S. 2—9, 5 Abb., 1 Tab., Hamburg 1964
- PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Te, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. — Z. angew. Mineral., 3, S. 8—20, Berlin 1941
- PUSEY III, W. C.: The ESR-Kerogen method. A new technique of estimating the organic maturity of sedimentary rocks. Petroleum Times, Jan. 12, S. 21—26, London 1973
  The ESR-Kerogen method. How to evaluate potential gas and oil source rocks. World Oil, April 1973, S. 71—75, Houston, Texas, USA

#### ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? 159

- REICH, H.: Geophysikalische Karte von Nordwest-Deutschland 1 : 500 000, I. Magnetik. Reichsamt f. Bodenforschung, Hannover 1948
- Die geophysikalische Erforschung Nordwestdeutschlands 1932—1947, ein Überblick.
   In: Erdöl und Tektonik in Nordwestdeutschland, S. 12—27, 3 Abb., Hannover-Celle 1949
- ROBERT, P.: Etude pétrographique des matières organiques insolubles par la mesure de leur pouvoir réflecteur. Contribution à l'exploration pétrolière et à la connaissance des bassins sédimentaires. — Rev. Inst. franç. Pétrole, Ann. comb. liqu., **26**, S. 105—135, 15 Abb., Paris 1971
- ROBERTSON Research International Limited: Source rock potential and maximum palaeotemperature determinations — a petroleum exploration service. Broschure. Llandudno, North Wales 1972
- SCHMIDT, Wo.: Die paläogeographische Entwicklung des linksrheinischen Schiefergebirges vom Kambrium bis zum Oberkarbon. — Z. deutsch. geol. Ges., 103, S. 151—177, 7 Abb., Hannover 1952
- SCHUSTER, A.: Karbonstratigraphie nach Bohrlochmessungen. Erdöl-Erdgas-Z., 84, S. 439—457, 35 Abb., Wien-Hamburg 1968
- STADLER, G. & TEICHMÜLLER, R.: Zusammenfassender Überblick über die Entwicklung des Bramscher Massivs und des Niedersächsischen Tektogens. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 18, S. 547—564, 3 Abb., 1 Tab., Krefeld 1971
- STOCK, A. & CUCUEL, F.: Die Verbreitung des Quecksilbers. Naturwiss., 1934, S. 390— 393, Berlin 1934
- TEICHMÜLLER, M.: Anwendung kohlenpetrographischer Methoden bei der Erdöl- und Erdgasprospektion. — Erdöl u. Kohle, **24**, S. 69—76, 6 Abb., Hamburg 1971
- TEICHMÜLLER, M. & R.: Zur Fazies und Metamorphose der "Kohlen" im Devon des Rheinischen Schiefergebirges. — Z. deutsch. geol. Ges., 103, S. 219—232, 6 Abb., 2 Tab., 2 Taf., Hannover 1952
- Inkohlung. In: III. Oberkarbon (Silesium). Der paralische Raum. Das Rhein-Ruhr-Revier. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 19, S. 47—56, 7 Abb.; S. 69—72, 2 Abb., Krefeld 1972
- TEICHMÜLLER, R.: Die Entwicklung der subvariscischen Saumsenke nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 3,3, S. 1237—1254, 2 Abb., 1 Tab., 2 Taf., Krefeld 1962
- Die paläogeographisch-fazielle und tektonische Entwicklung eines Kohlenbeckens am Beispiel des Ruhrkarbons. — Z. deutsch. geol. Ges., 124, S. 149—165, 10 Abb., Hannover 1973
- TRESKOW, A. VON, & FITZNER, G.: Methangasabsaugung im deutschen Steinkohlenbergbau im Jahre 1972. — Glückauf, **109**, S. 877—878, Essen 1973
- TUNN, W.: Quecksilber in Erdgasen. Nachr. deutsch. geol. Ges., 7, S. 139—140, Hannover 1973
- WEBER, K.: Kristallinität des Illits in Tonschiefern und andere Kriterien schwacher Metamorphose im nordöstlichen Rheinischen Schiefergebirge. — N. Jb. geol. Paläont., Abh., 141, S. 333—363, 14 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1972
- WEHNER, H. & WELTE, D. H.: Untersuchungen zum Gasabspaltevermögen des organischen Materials in Gesteinen und Kohlen des saarländischen Karbons und Devons. — Advanc. organic. Geochem. 1968, S. 443—457, 8 Abb., Oxford (Pergamon Press) 1969
- WELTE, D. H.: Nichtflüchtige Kohlenwasserstoffe in Kernproben des Devons und Karbons der Bohrung Münsterland 1. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 12, S. 559— 568, 2 Abb., 1 Tab., Krefeld 1964
- WHITE, D.: Some relations in origin between coal and petroleum. J. Washington Acad. Sci., 5, S. 189—212, Washington 1915
- The progressive regional carbonization of coals. Trans. amer. Inst. Min. Met. Eng., 71, S. 253—281, New York 1925
- Metamorphism of organic sediments and derived oils. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 19, S. 589—617, Tulsa 1935
- WOLBURG, J.: Zur Paläogeographie des Unterkarbons und Namurs im Münsterland.
   N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1970, S. 735—740, 2 Abb., Stuttgart 1970

- Das Westfal A-Profil der Bohrung Isselburg 3 nordwestlich Wesel. Geol. Mitt., 11, S. 165—180, 7 Abb., Aachen 1971
- WOLF, M.: Beziehungen zwischen Inkohlung und Geotektonik im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. — N. Jb. Geol. Paläont., Abh., 141, S. 222—257, 10 Abb., 1 Tab., 3 Beil., Stuttgart 1972

#### Anhang

#### Neuere Spezialliteratur über das Paläozoikum des Ostsee-Raumes

Die Erdölfunde im Altpaläozoikum des ehemaligen Ostpreußen und des Baltikum sind vergleichshalber für die Devon-Exploration in Nordwestdeutschland besonders interessant. Es wird daher nachfolgend eine kleine Übersicht der neuesten Arbeiten aus dem Raume des Baltischen Schildes wie der Baltischen Syneklise zusammengestellt. (Sämtliche Titel in deutsch).

- BEDNARCZYK, W.: Präkambrium und Kambrium des Lebahochs in Nordwestpolen. Acta Geol. Pol., 22, Nr. 4, S. 685—710, Warszawa 1972
- EREMENKO, N. A. et al.: Geologischer Bau und Ol- und Gasprospekte des russischen Kontinentalschelfes. — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., **57**, S. 235—243, Tulsa 1973
- GOLDBERG, J. S. & GURKO, N. N.: Zusammensetzung und Besonderheiten der präbaltischen Erdöle. — Geol. Nefti Gaza, 7, S. 14—20, 1972
- GOLUB, D. P. & SIDOROV, Y. S.: Die Oberflächenstruktur des präkambrischen Sockels in der Ostsee aufgrund magnetischer Meßergebnisse. — Oceanology, Acad. Sci. UdSSR, engl. Ausg. 11, S. 195—199, Washington 1971

GURARI, F. G. & KARNKOWSKI, P.: Chemische Zusammensetzung der permischen Erdgaslagerstätten in West- und Osteuropa. — Nafta pol., 28, S. 433—436, Katowice 1972

- LEWIN, L. E.: Über das gefaltete Fundament und die Struktur der Nord- und Ostseesenke. — Z. angew. Geol., **17**, S. 381—387, Berlin 1971
- LEWIN, L. E. et al.: Uber die Erdöl- und Erdgashöffigkeit in der Ostseesenke. Neftegas. geol. geofis., 7, S. 25—30, 1968
- LUDWIG, A. O.: Der präquartäre Untergrund der Ostsee, Teil 1: Nördliche Ostsee, Teil 2: Mittlere Ostsee. In Vorbereitung: Teil 3, Südliche Ostsee. — "Der Geschiebesammler", 5, S. 61—70, 121—138; 6, S. 39—46, 81—88, 135—140, (Teil 1) Hamburg 1970— 1972; 7, S. 44—48, 87—92, 137—154, (Teil 2) Hamburg 1972—1973
- MAKSIMOW, S. P. & BOTNEWA, T. A.: Die Bildungsbesonderheiten der Erdöllager in kambrischen Schichten der Baltischen Syneklise. — Z. angew. Geol., **19**, S. 164—168, Berlin 1973
- MANTEN, A. A.: Silurische Riffe auf Gotland. Develop. Sedimentol., 13, S. 1—549, Amsterdam 1971
- RIDDIHOUGH, R.: Regionale magnetische Anomalien und Geologie in Fennoscandia, eine Diskussion. — Canad. J. Earth Sci., 9, S. 219—232, Ottawa 1972
- SAKALAUSKAS, K. A.: Erdölprospekte und ihre Aufschlußmöglichkeit in der Ostsee. Geol. Nefti Gaza 6, S. 10—15, 1971
- STOLARCZYK, F.: Neue Daten über die Permschichten im Ostteil der Peribaltischen Syneclise. — Kwart. Geol. 16, S. 113—130, Warszawa 1972
- TUGOLESOW, D. A., KUSNEZOW, J. J., REWIN, L. R., MILASHIN, A. P. & FEDYNSKI, W. W.: Das Problem der Erdöl- und Erdgassuche in der Ostseesenke. — Sovets. Geol., 3, S. 5—16, Leningrad 1969
- Probleme der Erdöl- und Erdgassuche im Ostseebecken. Z. angew. Geol., 17, S. 73— 80, Berlin 1971
- USPENSKAJA, N. J. & BYKOW, W. F.: Einige Verbreitungsgesetzmäßigkeiten von Erdöl- und Erdgaslagerstätten in Riffen. — Z. angew. Geol., 18, S. 556—563, Berlin 1972
- VELTHEIM, V.: Die präquartäre Geologie der Ostsee im Raume des Bottnischen Meerbusens. — Bull. Comm. Géol. Finlande, 239, S. 1—56, Otaniemi 1969

Eingang des Manuskriptes: 26. 10. 1973

160

## Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges\*

Von Peter Hoyer, Claus-Dieter Clausen, Klaus Leuteritz, Rolf Teichmüller und Karl N. Thome\*\*

Mit 1 Abbildung und 1 Tafel in der Anlage

#### Inhalt

	usammenfassung
	bstract
1.	inleitung
2.	eologische Grundlagen des Inkohlungsprofiles S. 163
3.	ıkohlung und Illit-Kristallinität im Bereich des geplanten Geo-
	averse-Teilstücks
4.	rgebnis
	iteratur

Z u s a m m e n f a s s u n g : Im Hinblick auf die Erdgas-Exploration im Devon der subvariscischen Saumsenke wurden die Inkohlungsverhältnisse im Devon und Karbon in einem Schnitt von der Bohrung Versmold 1 über das Lippstädter Gewölbe bis zum Ostsauerländer Hauptsattel untersucht. Da das Devon des Lippstädter Gewölbes unter der Münsterländer Kreidetafel begraben liegt, konnten nur Bohrungen und Geophysik über die spezielle Tektonik des Gewölbes Auskunft geben. Die Kernbohrung Soest-Erwitte 1/1a, die vom Geologischen Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, und der Mobil Oil-AG in Deutschland zur Erkundung der magnetischen Anomalie von Soest-Erwitte kürzlich niedergebracht wurde, erlaubte unter anderem auch, den Inkohlungsgrad und die Illit-Kristallinität zu bestimmen. Statt der erhofften relativ geringen Anthrazitisierung wurde im Mitteldevon des Geseker Sattels eine Anchimetamorphose festgestellt, wie sie im untersuchten Schnitt sonst nur in der Kulmination des Ostsauerländer Hauptsattels beobachtet worden ist. In diesen Räumen muß im Oberkarbon bzw. im Rotliegenden die Wärmestromdichte sehr groß gewesen sein.

Die beiden Wärmedome im Bereich der Nordnordwest-Südsüdost streichenden Scholle von Lippstadt—Ramsbeck lassen zusammen mit den gravimetrischen Befunden auf Intrusivkörper mit saurem bis intermediärem Chemismus in größerer Tiefe schließen. Die Scholle von Lippstadt—Ramsbeck zeichnet sich im übrigen durch eine Kette von sieben

<sup>\*</sup> Herrn Prof. Dr. KARL FRICKE, der in jahrelanger Arbeit das Lippstädter Gewölbe erforschte, gewidmet.

<sup>\*\*</sup> Anschrift der Autoren: Dr. P. HOYER, Dr. C.-D. CLAUSEN, Dr. K. LEUTERITZ, Dr. R. TEICHMÜLLER und Dr. K. N. THOME, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 415 Krefeld, De-Greiff-Straße 195

axialen Aufwölbungen zwischen dem Beckumer Sprung im Westen und der Salzkottener und Altenbürener Störung im Osten aus. Es liegt hier eine synorogen geprägte, querschlägige Hebungszone im Variscikum und Subvariscikum vor. Der geringere Belastungsdruck in dieser Zone erleichterte offenbar den Magmen-Aufstieg.

Das Inkohlungsprofil folgt ungefähr dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geplanten Geotraversen-Abschnitt vom Ostsauerländer Hauptsattel zur Bohrung Versmold 1. Angesichts der hier mitgeteilten paläogeothermischen Befunde verspricht dieser Teil der Geotraverse einen besonders interessanten Einblick in den tieferen Untergrund des variscischen Orogens und seiner Vortiefe.

Abstract: With regard to the prospection for natural gas within the Devonian of the Subvariscan Foredeep, the coalification pattern of Devonian and Carboniferous rocks has been studied in a section reaching from the borehole Versmold 1, crossing the Lippstadt upfold, to the Ostsauerland main anticline. Because the Devonian of the Lippstadt upfold is burried under the flat lying Cretaceous of the Münsterland, informations of the special tectonics within the Lippstadt upfold could be obtained only by means of boreholes and geophysics. Recently the borehole Soest-Erwitte 1/1a was put down by the Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen and the Mobil Oil AG in Deutschland in order to investigate the magnetic anomaly of Soest-Erwitte. This borehole permits to determine — inter alia — the degree of coalification and of illite crystallinity. Instead of the expected relatively weak anthracitization within the Geseke anticline, an anchimetamorphism was found, as it was observed elsewhere in the culmination of the Ostsauerland main anticline only. In both areas the heat flow must have been large in the Upper Carboniferous or the early Permian. The two heat domes within the NNW-SSE striking block of Lippstadt-Ramsbeck, together with the gravimetric results, suggest granitoidic stopings in greater depths. Furthermore the Lippstadt-Ramsbeck block is distinguished by a chain of 7 axial culminations between the Beckum fault in the west and the Salzkotten fault, resp. Altenbüren fault in the east. This represents a synorogenic, transverse uplift within the Variscan and Subvariscan orogen. In this zone the relatively low overburden pressure obviously facilitated the ascent of magma.

The coalification cross section follows nearly one part of the geotraverse planned by the Deutsche Forschungsgemeinschaft, reaching from the Ostsauerland main anticline to the Versmold 1 borehole. Considering the paleogeothermic findings reported here, this part of the geotraverse is promising an especially interesting insight into the deeper underground of the Variscan orogen and its foredeep.

#### 1. Einleitung

Das Devon des Rheinischen Schiefergebirges taucht meist sehr schnell unter das mächtige Karbon der subvariscischen Saumsenke ab. Darum ist das Devon in der Saumsenke in der Regel nur durch tiefe Bohrungen erfaßbar. Die Bohrungen Münsterland 1 und Versmold 1 haben das Devon erst in einer Tiefe von ca. 5500 m und 4800 m angetroffen. Anders ist es im Lippstädter Gewölbe, an dem sich das Ruhrkohlenbecken nach Osten heraushebt. Hier ist unter der Oberkreidedecke ein großer Devon-Aufbruch durch 15 Bohrungen in verhältnismäßig geringer Tiefe nachgewiesen worden. Die Längserstreckung des Devon-Aufbruches in Nordnordwest-Südsüdost-Richtung beträgt über 30 km, seine Breite erreicht fast die gleiche Ausdehnung. Der Devon-Aufbruch des Lippstädter Gewölbes ist also so groß wie der Oberharz.

In Analogie zum Krefelder Gewölbe, welches das Ruhrkohlenbecken im Westen begrenzt, war zu vermuten, daß das Lippstädter Gewölbe gleichfalls eine Schwelle darstellt. Schwellen pflegen sich durch eine schwächere Inkohlung der organischen Substanz auszuzeichnen. Deshalb war die Hoffnung nicht unberechtigt, im Lippstädter Gewölbe die organische Substanz noch in einem Stadium relativ geringer Anthrazitisierung anzutreffen.

## des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel...

Im Hinblick auf die anlaufende Erdgas-Exploration im Devon entschloß sich das Geologische Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld, in Zusammenarbeit mit der Mobil Oil-AG in Deutschland im Lippstädter Gewölbe eine Bohrung abzuteufen. Sie sollte hier einen Einblick geben in den stratigraphischen Aufbau und die Tektonik des Devons. Vor allem galt es, die Ursache der magnetischen Anomalie von Soest-Erwitte (vgl. BOSUM & KIND 1972) zu ermitteln. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden die Bearbeiter der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a in Kürze detailliert berichten. Wir beschränken uns hier im wesentlichen auf Fragen der Inkohlung und Illit-Kristallinität, Fragen, die wir zweckmäßigerweise in einem größeren Zusammenhang, nämlich in einem Inkohlungsprofil vom Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens bis zum Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges betrachten.

#### 2. Geologische Grundlagen des Inkohlungsprofiles

Das Inkohlungsprofil folgt dem Verlauf des von MURAWSKI (1974, Abb. 1) vorgeschlagenen Geotraverse-Teilstücks vom Gelsenkirchener Hauptsattel (Bohrung Versmold 1) zum Ostsauerländer Hauptsattel. Der Schnitt sollte bisher vorliegende Beobachtungen vereinen, darüber hinaus aber auch die noch offenen Fragen, insbesondere die des tieferen Untergrundes, herausstellen. Darum mußte versucht werden, den Schnitt bis in größere Tiefe zu konstruieren.

Ein derartiger Versuch ist mit vielen Unsicherheiten belastet. Das gilt schon für die paläogeographischen Vorstellungen über die Verbreitung und Mächtigkeit der einzelnen Schichtengruppen, die in größerer Tiefe zu erwarten sind. Wir haben uns meist den Vorstellungen von W. KEGEL (1950) angeschlossen. In speziellen Fragen verdanken wir Frau Dr. E. PAPROTH, Prof. Dr. WALLISER und seinen Mitarbeitern und nicht zuletzt Prof. Dr. W. KREBS wertvolle Hinweise. Vieles bleibt zunächst noch ganz unsicher, wie z. B. der von uns angenommene weite Vorstoß des Ober-Ems und des Gedinne nach Norden. Dasselbe gilt für die Frage, ob das Siegen wirklich bis in die Nuttlarer Hauptmulde reicht.

Die tektonische Darstellung des Lippstädter Gewölbes fußt auf Bohrungen und geophysikalischen Untersuchungen. Da das Lippstädter Gewölbe in großregionalen Übersichten bislang nicht immer die verdiente Beachtung fand, sei kurz auf die historische Entwicklung der geologischen Untersuchungen in diesem Raum eingegangen. Bereits 1938 erkannte OBERSTE-BRINK, daß die Faltenachsen des Ruhrkohlenbeckens sich nach Osten an einer Nordnordwest-Südsüdost streichenden Struktur herausheben. Er sprach dabei von einem "Beckumer Quersattel". Später zeigte sich, daß der Ort Beckum ganz am Rande einer großen Querstruktur liegt, die man unseres Erachtens besser als "Lippstädter Gewölbe" bezeichnet. K. FRICKE hat in vielen Arbeiten in den Jahren 1951 bis 1970 (FRICKE 1974, darin ausführliches Literaturverzeichnis) dargetan, daß im Raume Lippstadt das Devon im Liegenden der Kreide weit verbreitet ist. Er stützte sich dabei in erster Linie auf die Profile der von ihm angesetzten und bearbeiteten Mineralquellen-Bohrungen. Im Rahmen der Untergrund-Kartierung der Blätter C 4314 Gütersloh und C 4714 Soest versuchte anschließend P. Hover auf Grund der Bohrresultate und älterer gravimetrischer und seismischer Unterlagen, die z. T. allerdings nur mit Vorbehalt ausgewertet werden können, den Devon-Aufbruch unter der Kreide genauer zu begrenzen und zu gliedern.

Wie Karte und Schnitt zeigen, lassen sich innerhalb des Lippstädter Gewölbes einige Faltenelemente des Ruhrkohlenbeckens wiedererkennen. In der Fortsetzung des Velberter Sattels liegt der Soester Sattel. Die wichtigsten Faltenelemente des Lippstädter Gewölbes sind von Norden nach Süden:

> Stockumer Sattel Wittener Mulde Soester Sattel Lippstädter Mulde Geseker Sattel Belecker Sattel Warsteiner Sattel

Die Mulden zwischen den letztgenannten Sätteln blieben unbenannt. An den Warsteiner Sattel schließt sich nach Süden die Nuttlarer Hauptmulde am Fuß des Ostsauerländer Hauptsattels an.

Das Devon des Ostsauerländer Hauptsattels ist spezial gefaltet und geschiefert. Es wird von flachen Überschiebungen durchsetzt, die auch die Blei-Zinkerz-Gänge schneiden. Die Zufuhrkanäle des Hauptgrünsteinzuges — einer Folge von Diabastuffen und -ergüssen (Spiliten), die im Givet eine mächtige Decke bilden (VENZ-LAFF 1956, SCHERP 1958) — sind ebenfalls mit in die variscische Hauptfaltung einbezogen worden. Von den Zufuhrkanälen dieser Vulkanit-Decke zweigen Lagergänge in die einzelnen Schichtengruppen des tieferen Mitteldevons und Unterdevons ab (SCHERP 1968a). Sie sind als "Intrusiv-Diabase" bekannt. Auch die Schichten des Unterkarbons und Namurs an der Nordflanke des Ostsauerländer Hauptsattels, soweit sie tonig-siltig entwickelt sind, sind mehr oder minder gut geschiefert. Schieferung und Faltung vergieren wie die Überschiebungen nach Nordnordwest. Die tektonische Entwicklung des Ostsauerländer Hauptsattels hat HELLERMANN (1965, S. 389) zu analysieren versucht.

Das Mitteldevon des Ostsauerländer Hauptsattels ist westlich der Altenbürener Störung vorwiegend tonig-siltig, z. T. auch sandig entwickelt. Nördlich der Nuttlarer Hauptmulde und östlich der Altenbürener Störung besteht das obere Mitteldevon sowohl im Warsteiner Sattel als auch im Briloner Sattel aus dem Detritus von Korallen- und Stromatoporen-Riffen. Der Detritus bildet den mehrere hundert Meter mächtigen Massenkalk. Die Bohrung Versmold 1 im Gelsenkirchener Hauptsattel und die Bohrungen Kreuzkamp, Waldliesborn und Assen im Soester Sattel haben Massenkalk auch in bestimmten Teilen des Lippstädter Gewölbes, die unter der Kreidedecke liegen, nachgewiesen. Die seismisch belegte Kofferform des Soester Sattels ist vielleicht durch die Ausdehnung einer Massenkalk-Platte vorgezeichnet.

Der Warsteiner Sattel ist der einzige Teil des Lippstädter Gewölbes, der an der Erdoberfläche ausstreicht und damit eingehendere Untersuchungen ermöglicht. Er ragt ziemlich unvermittelt aus mächtigen namurischen Schiefertonen und Sandsteinen nördlich der Nuttlarer Hauptmulde auf. Entlang seinem Südrand zieht eine große Störung, an der mitteldevonischer Massenkalk neben tieferem Namur liegt (RICHTER-BERNBURG 1953). Der Massenkalk des Warsteiner Sattels taucht von vielen Überschiebungen zerschert — flach nach Norden unter jüngere Schichten des Oberdevons, Unterkarbons und Oberkarbons. Der Warsteiner Sattel ging aus einer synsedimentären Schwelle hervor, wie viele Besonderheiten der Fazies beweisen (vgl. unter anderen STASCHEN 1968). Das Schweremaximum unter dem Warsteiner Sattel entspricht wohl einer Aufragung des tieferen Untergrundes. Derartige Aufragungen sind unter synsedimentär aufsteigenden Schwellen ja nicht selten (THOME 1970, S. 800).

Wie die Karte der Anlagentafel zeigt, folgt das von MURAWSKI (1974) vorgeschlagene Geotraversen-Teilstück östlich Meschede bis zur Bohrung Versmold 1

#### des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel...

der Nordnordwest-Südsüdost streichenden Querzone von Lippstadt—Ramsbeck. Die Scholle ist durch eine Kette von sieben axialen Aufwölbungen in Nord—Süd-Richtung gekennzeichnet. Die Scholle wird im Westen vom Beckumer Sprung und im Osten von der Salzkottener und Altenbürener Störung begrenzt. Es fällt auf, daß die mitteldevonischen Intrusivdiabase im Ostsauerländer Hauptsattel großenteils auf die Teilschollen zwischen der Hennetal-Störung im Westen und der Altenbürener Störung im Osten beschränkt sind (EBERT 1965, S. 606). Die Frage, ob und wieweit die synorogen geprägte querschlägige Hebungszone von Lippstadt— Ramsbeck schon zur Zeit des Mitteldevons vorgezeichnet war, müssen weitere Untersuchungen klären.

# 3. Inkohlung und Illit-Kristallinität im Bereich des geplanten Geotraverse-Teilstücks

Vorweg sei folgendes bemerkt: Die Inkohlung hängt in erster Linie von der Gebirgstemperatur ab. Entscheidend ist die maximale Aufheizung und die Dauer der Aufheizung. Auch bei der Illit-Kristallinität ist der Faktor Temperatur in der Regel wesentlich wichtiger als der dynamische Faktor. Hohe Inkohlung und gute Illit-Kristallinität sind also Merkmale einstiger Wärmedome.

Über die Umwandlung der Gesteine im Ostsauerländer Hauptsattel hat WEBER (1972) eingehend berichtet. Seine Untersuchungen beziehen sich besonders auf die Illit-Kristallinität<sup>1</sup> und Chloritblastese. Die röntgenographisch ermittelte relative Halbwertsbreite von Illit sinkt dort bis auf 100 in einem Bereich, der in der Anlagentafel angegeben ist. Die Illit-Kristallinität ist also sehr ausgeprägt entwickelt. Sie war synorogen abgeschlossen und entspricht — nach der Mineralvergesellschaftung in den Intrusivdiabasen zu urteilen — der Pumpellyit-Prehnit-Quarz-Fazies. Die Schichten des Devons sind somit in der Kulmination des Ostsauerländer Hauptsattels anchimetamorph verändert. Zu einem entsprechenden Ergebnis war bereits SCHERP beim Studium der Intrusivdiabase gekommen (1957, 1968a, b). Nach SCHERP (1968b, S. 42) liegt im Kern des Ostsauerländer Hauptsattels in den tieferen Teilen des Diabases vom Kahlenberg bei Brunskappel (GK 25, Blatt 4716 Bödefeld) eine Metadiabasfazies vor bzw. eine Fazies, die zum Metadiabas hinführt: Die "Neubildung von tremolitischer, z. T. auch aktinolithischer Hornblende sowie von Epidot deutet schon auf eine fast epizonale Beanspruchung hin". Der Bereich der Anchimetamorphose deckt sich nahezu mit dem Sauerländer Blei-Zinkerz-Bezirk, von dem Bachmann et al. 1973 eine Übersicht gaben. M. Wolf (1972) stellte ferner innerhalb des anchimetamorphen Bereiches auch eine sehr hohe Inkohlung (Meta-Anthrazit) fest: Das maximale Reflexionsvermögen der kohligen Substanz im Kern des Ostsauerländer Hauptsattels steigt bis auf 6,3 % (die Daten im Inkohlungsprofil wurden aus der westlichen Nachbarschaft projiziert). Nach neuen Untersuchungen erreichen die Reflexionen in der Grube Ramsbeck ebenfalls 6-7 % Rmax (mündliche Mitteilung von M. TEICH-MÜLLER).

Der Wärmedom, der sich in der Anchimetamorphose abzeichnet, fällt mit einem deutlichen Schwere-Minimum zusammen (WEBER 1972b, S. 359). Dieser Befund ist sehr auffällig, denn in der Regel bilden im Münsterland, Ruhr-Revier und Rheinischen Schiefergebirge die Sättel mit ihren Aufragungen von stärker kom-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bei höherer Kristallinität dürften die Hellglimmer als Muskovit anzusprechen sein. Trotzdem pflegt man nur von einer "Illit"-Kristallinität zu sprechen.

#### P. HOYER et al., Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel

primierten und umkristallisierten älteren Schichten Schwere-Maxima. Die Vermutung von WEBER, daß die Ursache der Anchimetamorphose in der Kulmination des Ostsauerländer Hauptsattels in einem synkinematischen granitoiden Intrusiv zu suchen ist, hat somit viel für sich (vgl. auch PAPROTH & WOLF 1973, S. 485 sowie KREBS & WACHENDORF 1973, Abb. 4). Gestützt wird die Vermutung schließlich noch dadurch, daß der Bereich ausgeprägter Illit-Kristallinität (rel. Halbwertsbreite <100) in eine negative magnetische Anomalie fällt. Dieser Bereich zeichnet sich durch besonders viele Quarzgänge aus, die nach Osten am Gierskopp-Bach schlagartig aufhören (vgl. PAECKELMANN 1936).

Eine magmatische Aufheizung während der orogenen Bewegungen ist wohl auch der Grund dafür, daß im zentralen Teil und an der Nordflanke des Ostsauerländer Hauptsattels die Schieferung trotz relativ geringen Belastungsdruckes derart ausgeprägt entwickelt ist. Die Schieferung hängt eben nicht nur vom Material, dem Belastungsdruck, der Stärke des Stresses, der Geschwindigkeit der Deformation, sondern auch von der Gebirgstemperatur ab (FISCHER 1929, KUBLER 1967, FOURMARIER 1970). Dabei ist zu beachten, daß der geothermische Gradient im variscischen Orogen Europas ungewöhnlich groß war (ZWART 1969).

Nördlich des Ostsauerländer Sattels ist die Illit-Kristallinität weniger vollkommen. In der Nuttlarer Hauptmulde stellte WEBER (1972b) nur relative Halbwertsbreiten von 150 und im Warsteiner Sattel Werte von 120—130 fest. M. WoLF (1972) beobachtete hingegen in der Nuttlarer Hauptmulde eine relativ hohe maximale Reflexion (5—6 %), die sich nur wenig von der im Ostsauerländer Hauptsattel unterscheidet. Die Inkohlungsdaten in der Nuttlarer Hauptmulde sprechen dafür, daß sich die Scholle von Lippstadt-Ramsbeck gegenüber ihrer westlichen und östlichen Nachbarschaft durch eine hohe Inkohlung auszeichnet (vgl. M. WOLF 1972, S. 235 u. 245 sowie PAPROTH & WOLF 1973, Abb. 9).

Im östlichen Provinzialsteinbruch Drewer wurde in den (gefalteten) Nehdenschiefern ein Wert von 7,5% max gemessen—in den flachliegenden Kulm-Kieselschiefern ca. 20 m darüber dagegen nur 5,7% (WOLF 1972<sup>2</sup>).

Die Bohrung Soest-Erwitte 1/1a, die auf dem Scheitel des Geseker Sattels angesetzt wurde, erlaubte detaillierte Inkohlungsuntersuchungen. Sie ergaben nach Mitteilung von Frau Dr. M. WOLF, daß die maximale Reflexion der organischen Substanz in den Schiefern (? Mitteldevon<sup>3</sup>) hier Werte von 8,6 bis 9,8% Rmax

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zur Deutung derart großer Inkohlungsunterschiede in Anthraziten auf kleinstem Raum vgl. BARTENSTEIN & TEICHMÜLLER 1974, S. 148 f.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Die erbohrten Schichten setzen sich aus einer eintönigen Folge von Tonschiefern und bänderstreifigen Tonschiefern mit Siltsteinlagen zusammen (diese Sedimente erinnern an gewisse Partien der im Givet abgelagerten Meggener Schichten, die das Schwefelkies-Zinkblende-Schwerspatlager von Meggen unterlagern). Der Absatz der Tonmineralien geschah autochthon und wurde immer wieder durch Siltzufuhr unterbrochen. Die in den Bohrkernen beobachteten Sedimentstrukturen sprechen dafür, daß die Siltlagen Ablagerungen von turbidity currents sind. Man muß in diesem Fall mit hohen Sedimentationsraten rechnen. In der gesamten Schichtenfolge tritt fein verteilt Magnet- und Schwefelkies häufig auf. Kupferkies, Bleiglanz und Zinkblende sind dagegen nur sporadisch vorhanden. Die rasche Sedimentanhäufung und ein demzufolge nur geringes Schwefelangebot könnten die Ursache dafür sein, daß sich teils FeS<sub>2</sub>, teils nur FeS bildete. Der Magnetkies, die Ursache der magnetischen Anomalie, ist vor allem an die Schichtflächen gebunden. Zum Teil ist er mobilisiert worden und in die Schieferungsfugen umgepreßt. Bestimmbare Fossilien wurden hier bisher nicht gefunden. Die 10 km weiter westlich stehende Bohrung Bad Sassendorf 15 lieferte Fischreste, außerdem Ostracoden und Scole-

#### des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel...

erreicht! Die Reflexion ist also wesentlich stärker als in der Bohrung Versmold 1 in 4150 m Tiefe (s. Taf. 1) oder im Dach des Bramscher Massivs (BARTEN-STEIN & M. u. R. TEICHMÜLLER 1971, Taf. 1 unten). Auch die Illit-Kristallinität, die Herr Dr. K. WEBER (Geol. Institut d. Ruhruniversität Bochum) freundlicherweise an vier Proben bestimmte, weist mit relativen Halbwertsbreiten von 102, 103, 111 und 118 auf eine ähnliche Anchimetamorphose wie im Ostsauerländer Hauptsattel hin. Sie reicht fast bis zur Fazies der Grünschiefer, die sich durch eine relative Halbwertsbreite von 100 und kleiner auszeichnet. Das Auftreten so stark umgewandelter Schichten im Lippstädter Gewölbe überraschte und verlangte nach einer Erklärung.

Bei der Frage der maximalen Versenkungstiefe des Devons im Lippstädter Gewölbe ist folgendes zu berücksichtigen: Die Mächtigkeit des Namurs ist in der Nachbarschaft des Lippstädter Gewölbes nach WOLBURG (1970, S. 739) und HEDE-MANN & R. TEICHMÜLLER (1971, S. 131) auf ca. 3000 m zu veranschlagen. Über dem Lippstädter Gewölbe selbst dürfte sie geringer gewesen sein. Das gilt vor allem für den südlichen Teil des Gewölbes. Das tiefere Westfal des Steinheimer Bekkens östlich vom Lippstädter Gewölbe (vgl. BARTENSTEIN & R. TEICHMÜLLER 1974, Abb. 11) scheint annähernd gleich mächtig zu sein wie das Westfal A und B des Ruhrkohlenbeckens. Man wird infolgedessen die Mächtigkeit des gesamten Oberkarbons, das einst auf dem Devon des Lippstädter Gewölbes lag, auf nahezu 4000 m veranschlagen dürfen.

Den geothermischen Gradienten im Ruhrkohlenbecken zur Zeit des Westfals schätzte R. TEICHMÜLLER (1973) auf Grund eines Inkohlungsvergleiches mit den Verhältnissen im Oberrheingraben auf ca.  $6-7^{\circ}$  C/100 m. Man muß somit mit einer Paläotemperatur von ca.  $250^{\circ}$  C an der Grenze Devon/Karbon rechnen. In der Bohrung Versmold 1 wurde im tiefsten Namur eine maximale Reflexion von 7 % festgestellt. Sie entspricht den Reflexionen in der Pyrophyllit-"Zone" im Dach des Bramscher Massivs, wie sie jüngst festgestellt worden sind, und läßt damit auf Temperaturen von mindestens 200°C schließen, die zur Zeit des jüngeren Oberkarbons oder Rotliegenden im tiefsten Namur des Lippstädter Gewölbes geherrscht haben.

Maximale Reflexionen von 8—10 %, wie sie im Mitteldevon der Bohrung Soest-Erwitte auftreten, setzen eine noch stärkere Aufheizung voraus. Der Top der Grünschieferfazies pflegt in der Tat einer Temperatur von ca. 400° C zu entsprechen. Den geothermischen Gradienten von der Grünschieferfazies bis zur unteren Amphibolitfazies veranschlagt ZwART (1969, S. 8) im europäischen Variscikum auf 10—15° C/100 m. In 4000 m Tiefe können demnach bei Soest-Erwitte schon granitoide Gesteine erwartet werden. Dafür spricht das ausgeprägte große Schwereminimum unter dem Soester Sattel.

Die starke Erhitzung hat vielleicht schon synorogen begonnen. Dafür spricht folgendes: Das langgestreckte Schwereminimum des Soester Sattels folgt bis Lippspringe dem variscischen Streichen. Wenn das Schwereminimum, wie anzunehmen ist, durch granitoide Gesteine im tieferen Untergrund bedingt ist, be-

codonten. Die Ostracoden sind nach freundlicher Mitteilung von Frau Dr. GROSS-UFFEN-ORDE, Geologisches Institut der Universität Göttingen, Durchläufer (Silur, Devon, Zechstein, ? Jura), während bei den Scolecodonten ihr massenhaftes Auftreten als indirekter Hinweis auf Mitteldevon gelten kann. Auf Grund der paläontologischen, faziellen und tektonischen Befunde werden die paläozoischen Schichten beider Bohrungen in das Mitteldevon gestellt. Nähere Angaben zur Petrographie und zu den Altersverhältnissen werden in Kürze von den Bearbeitern der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a gemacht. Für die Auswertung werden nach Möglichkeit noch weitere benachbarte Bohrungen hinzugezogen.

steht zwischen ihnen und der Faltung ein Zusammenhang. Die granitoiden Magmen sind somit wahrscheinlich synorogen intrudiert.

Andererseits hat die starke Erhitzung postorogen noch angehalten. Denn im Devon der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a sprossen die parallel zu s1 angeordneten Serizitschuppen nach freundlicher Mitteilung von Dr. K. WEBER quer zu den Schieferungsfugen. Diese Serizitschuppen lassen keine Anzeichen von tektonischer Beanspruchung mehr erkennen. Das gilt auch für die Magnetkieskristalle auf den Schieferungsfugen. Ihre nachträgliche intensive Rekristallisation läßt auf eine erhebliche postkinematische Aufheizung schließen, wie GRÜNHAGEN & STADLER 1974 zeigten.

Faltung und Schieferung ereigneten sich in diesem Bereich lange nach der Ablagerung des Namurs. Wahrscheinlich sind sie sogar erst im jüngeren Westfal erfolgt. Dementsprechend dürften auch die vermuteten granitoiden Magmen unter dem Soester Sattel erst im Laufe des jüngeren Oberkarbons, wenn nicht sogar erst im Rotliegenden intrudiert sein und ihr Dach aufgeheizt haben. Das entspricht ganz den Schlußfolgerungen, die Bosum & KIND schon 1972 (S. 762) aus der Aeromagnetik gezogen haben: "Errechnet man aus der so erhaltenen mittleren Richtung [der Magnetisierung] ( $\alpha = 190^{\circ}, \vartheta = -10^{\circ}$ ) die dem heutigen magnetischen Nordpol entsprechende Lage, so ergibt sich  $\varphi_N = 44^{\circ}$  nördlicher Breite,  $\lambda_N =$ 175° östlicher Länge. Ein Vergleich mit paläomagnetischen Angaben zeigt die beste Übereinstimmung mit der Pol-Lage des Perm ( $\varphi_N = 43^{\circ}$  N,  $\lambda_N = 167$  E)."

Wie weit sich der aufgeheizte Raum nach Norden erstreckt, ist noch unbekannt. Wenn das ausgeprägte Schwereminimum unter dem Soester Sattel, das nach freundlicher Mitteilung von Prof. Dr. HAHN, Niedersächs. Landesamt für Bodenforschung, Hannover, von einer negativen magnetischen Anomalie begleitet wird, durch granitoide Intrusiva bedingt ist, sollte im ganzen Bereich des Schwereminimums noch eine Anchimetamorphose das Devon betroffen haben. Tatsächlich traf die Thermalbohrung Bad Lippspringe 1962, über die FRICKE 1969 berichtet hat und die im gleichen gravimetrischen Minimum steht, nach der Untersuchung von G. LENSCH Metaanthrazite im ? Namur C an. Eine Wiederholungsmessung von M. TEICHMÜLLER ergab 5,6 % Rm und 6,3 % Rmax.

Geochemische Untersuchungen des Kerogens der Riffkalke im Givet an den Kernen der Bohrung Waldliesborn wären somit von besonderem Interesse. Nach Süden läßt sich der Bereich stärkerer Aufheizung auf Grund der Inkohlung zur Zeit bis zum Ostsauerländer Hauptsattel verfolgen (s. S. 166).

## 4. Ergebnis

Die Untersuchungen über die Inkohlung und die Illit-Kristallinität im Lippstädter Gewölbe haben somit zu einem ganz unerwarteten Resultat geführt; statt der erhofften relativ geringen Anthrazitisierung in einer alten Schwelle erbrachten sie den Nachweis einer Anchimetamorphose im Lippstädter Gewölbe. Damit sind die Aussichten, hier Erdgas im Devon erbohren zu können, minimal geworden. Andererseits ist der Wärmedom von Soest-Erwitte eine wertvolle Indikation für die Erz-Höffigkeit des Massenkalkes in gewissen Teilen des Lippstädter Gewölbes, zumal diese Struktur, wie FRICKE (1953) gezeigt hat, von Kohlensäurelinien begleitet wird, auf denen noch jetzt mit Blei-, Zink- und Kupfer-Ionen beladene Thermen aus großer Tiefe aufsteigen.

Die z. T. durch eine schwache Metamorphose ausgezeichnete Querzone Lippstadt—Warstein—Ramsbeck streicht etwa Nord—Süd und damit parallel dem des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel...

"Abbruch" der Rheinischen Masse zur Hessischen Senke. Vielleicht deutet die Ubereinstimmung in der Richtung eine sehr alte Schollengliederung an, wobei sich die Zone Lippstadt—Warstein—Ramsbeck schon früh durch ihre Hebungstendenz von der Tiefscholle der Hessischen Senke unterschied. Diese Vorstellung wird durch folgende Beobachtungen gestützt:

Wie CLOOS (1948, S. 138 ff.) zeigte, sind die Faltenachsen westlich Korbach vorwiegend nach Nordosten geneigt. Es liegt demnach eine variscische Achsenrampe vor. Schon beim Ausklang der variscischen Faltung bestand hier also ein tektonisches Gefälle zur Hessischen Senke (Abb. 1). 60 km nördlich könnte es ähnlich gewesen sein, denn die Bohrung Lippspringe traf im Bereich der Rheinischen Masse Namur an, Bohrungen bei Detmold und Steinheim, die in der Hes-



Abb. 1. Die Querzone von Lippstadt—Warstein—Ramsbeck und der Abbruch der Rheinischen Masse zur Hessischen Senke

sischen Senke stehen, stellten dagegen noch Westfal A fest. Zur Zeit der jungkimmerischen (präkretazischen) Bewegungen wurde diese Zone durch Nord—Süd streichende Brüche akzentuiert, die auch später immer wieder auflebten — insbesondere während des Miozäns. Kohlensäuerlinge, Basalte und viele Vorkommen von Blei-, Zink-, Kupfer- und anderen Erzen markieren diese Zone. Die Erze treten in präpermischen Schichten, aber auch im Zechstein auf, ja sogar noch im Cenoman (Bleikaule). Man kann also mit CLoos vermuten, daß hier ein Bündel von Tiefenbrüchen vorliegt. Offenbar sind die Erze auf einen Wärmestrom zurückzuführen, der auf Tiefenbrüchen am Ostrand der Rheinischen Masse aufstieg.

Sollte ein ähnlicher Wärmestrom zur Zeit des Oberkarbons und Rotliegenden zu einer Mobilisation granitoider Magmen unter der druckentlastenden axialen Hebungszone von Lippstadt—Warstein—Ramsbeck geführt haben?

#### Literatur

- BACHMANN, M., HOYER, P., QUITZOW, H. W., STADLER, G. & STORK, G. H.: Lagerstätten II, Kohlen, Erdöl und Erdgas, Salze, Erze und Mineralien. — Deutscher Planungsatlas, 1, Lfg. 6, mit Erl., 11 S., Hannover (Jänecke) 1973
- BARTENSTEIN, H. & TEICHMÜLLER, M. u. R.: Die Umwandlung der organischen Substanz im Dach des Bramscher Massivs. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 18, S. 501—538, 6 Abb., 7 Tab., 1 Taf., Krefeld 1971
- BARTENSTEIN, H. & TEICHMÜLLER, R.: Inkohlungsuntersuchungen, ein Schlüssel zur Prospektierung von paläozoischen Kohlenwasserstoff-Lagerstätten? — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., **24**, S. 129—160, 17 Abb., 1 Tab., Krefeld 1974
- BOSUM, W. & KIND, E. G.: Die magnetische Anomalie von Soest. Z. Geophys., 38, S. 749—765, 7 Abb., Würzburg 1972
- CLOOS, H.: Grundschollen und Erdnähte. Geol. Rdsch., 35, S. 133—154, 12 Abb., Stuttgart 1944
- EBERT, A.: Übersicht über die Geologie des östlichen Sauerlandes. Geol. Jb., **72**, S. 435—438, 5 Tab., 1 Taf., Hannover 1956
- Das Untere Mitteldevon und der Bau des westlichen Ostsauerländer Hauptsattels.
   Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 9, S. 589—620, 13 Abb., 1 Taf., Krefeld 1965
- FISCHER, G.: Zum Problem der Schieferung. Cbl. Mineral, Geol., Paläont., Abt. B, S. 474—484, Stuttgart 1929
- FOURMARIER, P.: La montée systématique des fronts de schistosité en rapport avec la granitisation. Mém. Acad. roy. 2. série Sci., 39, H. 1, 41 S., 4 Abb., Bruxelles 1970
- FRICKE, K.: Zwanzig Jahre Forschung und Beratung des Geologischen Landesamtes Nordrhein-Westfalen auf dem Sachgebiet Hydrogeologie der Mineral-, Heil- und Thermalwässer. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 20, S. 451—476, 1 Tab., Krefeld 1974. — [Darin ausführliches Literaturverzeichnis.]
- FRICKE, K. & MESTWERDT, A.: Aufgaben und Probleme der Heil- und Mineralquellengeologie. — Heilbad u. Kurort, 3, S. 175, Gütersloh 1951
- FRICKE, K. & MICHEL, G.: Mineral- und Thermalwässer der Bundesrepublik Deutschland. — XXIII. Internat. Geol. Congr., 18, S. 31—57, 1 Abb., 1 Tab., Prag 1969
- FRICKE, K. & MICHEL, G.: Mineralwasserprovinzen in Nordrhein-Westfalen. Z. deutsch. geol. Ges., Sonderh. Hydrogeol. Hydrogeochem., S. 287—292, Hannover 1970
- FRICKE, K. & WERNER, H.: Geochemische Untersuchungen von Mineralwässern auf Kupfer, Blei und Zink in Nordrhein-Westfalen und angrenzenden Gebieten. — Heilbad u. Kurort, 9, S. 45—46, 1 Tab., Gütersloh 1957
- FRICKE, K. & WEVELMEYER, W.: Neue Thermal-Sole-Bohrung in Bad Waldliesborn 900 m tief. — Heilbad u. Kurort, 12, S. 158—162, 3 Abb., Gütersloh 1960
- GRÜNHAGEN, H. & STADLER, G.: Die Petrographie und Erzführung der paläozoischen Sedimente. — Vortragsveranstaltung der Bezirksgruppe Hannover und der Fachgruppe der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie (DGMK) am

#### des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel...

20. Juni 1974 in Hannover über "Die Forschungsbohrung Soest-Erwitte 1/1a im Bereich der magnetischen Anomalie von Soest (vorläufige Ergebnisse)"

- HEDEMANN, H. A. & TEICHMÜLLER, R.: Die paläogeographische Entwicklung des Oberkarbons. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 19, S. 129—142, 6 Abb., 2 Tab., Krefeld 1971
- HELLERMANN, E.: Schiefrigkeit und Gebirgsbau im östlichen Sauerland. Geol. Mitt., 4, S. 333—396, 33 Abb., 3 Tab., 1 Taf.-Beil., Aachen 1965
- KEGEL, W.: Sedimentation und Tektonik in der rheinischen Geosynklinale. Z. deutsch. geol. Ges., 100, S. 267—289, 18 Abb., Hannover 1950
- KREBS, W. & WACHENDORF, H.: Proterozoic-Paleozoic geosynclinal and orogenic evolution of Central Europe. — Bull. Geol. Soc. Amer., 84, S. 2611—2630, 4 Abb., New York 1973
- KUBLER, B.: Anchimetamorphisme et schistosité. Bull. Centr. Rech. Pau-SNPA, 1, S. 259— 298, 14 Abb., 1 Tab., Pau-SNPA 1967
- MURAWSKI, H.: Kurzbericht über den augenblicklichen Stand der Arbeiten im Rahmen des Unternehmens "Geotraverse durch das Rheinische Schiefergebirge". — Nachr. deutsch. geol. Ges., 9, S. 89—92, 1 Abb., Hannover 1974
- OBERSTE-BRINK, K.: Der Mechanismus der tektonischen Bewegungsvorgänge im Ruhrbezirk. In: KUKUK, P.: Geologie des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlengebietes, S. 315—347, Berlin (Springer) 1938
- PAECKELMANN, W., mit einem Beitrag von PFEFFER, P.: Geologische Karte von Preußen und benachbarten deutschen Ländern 1 : 25 000, Erl. zu Bl. 4617 Brilon, 67 S., 4 Abb., 1 Taf., Berlin 1936
- PAPROTH, E. & WOLF, M.: Zur paläogeographischen Deutung der Inkohlung im Devon und Karbon des nördlichen Rheinischen Schiefergebirges. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1973, S. 469—493, 12 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1973
- RICHTER-BERNBURG, G.: Zur Tektonik des mitteldevonischen Massenkalkes (Beobachtungen aus dem Gebiet von Warstein, Westfalen). — Z. deutsch. geol. Ges., 104, S. 94—98, 3 Abb., Taf. 4 u. 5, Hannover 1953
- SCHERP, A.: Uber die Anchimetamorphose der Diabasgesteine von Ramsbeck im Sauerland. — N. Jb. Mineral., Abh., **91**, S. 379—420, 5 Abb., 5 Tab., 4 Taf., Stuttgart 1957
- Der Hauptgrünsteinzug im Sauerland zwischen Oberberge und Wehrstapel. Geol. Jb., 73, S. 613—638, 15 Abb., 1 Tab., 1 Taf., Hannover 1958
- Uber die Diabase im Ostsauerländer Hauptsattel und ihre Borsilikat-Mineralisation. –
   Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 16, S. 285–296, 2 Abb., 1 Tab., 2 Taf., Krefeld 1968.
   [1968a]
- Vulkanische Gesteine. In: Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25 000, Erl. Bl. 4716 Bödefeld, S. 35—47, Krefeld 1968. — [1968b]
- SCHOLTZ, H.: Faltung und Schieferung im Ostsauerländer Hauptsattel. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., B, **1932**, S. 321—335, 7 Abb., Stuttgart 1932
- STADLER, G.: Erzlagerstättenkarte 1:200 000 von Nordrhein-Westfalen Blatt CC 4710 Münster. Manuskr. Arch. Geol. L.-Amt Nordrh.-Westf., Krefeld 1971. [Unveröff.]
- STASCHEN, G.: Zur Geologie des Warsteiner und Belecker Sattels. Münstersche Forsch. z. Geol. u. Paläont., 5, 119 S., 56 Abb., 7 Taf., Münster (Westf.) 1968
- TEICHMÜLLER, R.: Die paläogeographisch-fazielle und tektonische Entwicklung eines Kohlenbeckens am Beispiel des Ruhrkarbons. — Z. deutsch. geol. Ges., **124**, S. 149—165, 11 Abb., Hannover 1973
- THOME, K. N.: Die Bedeutung der Ennepe-Störung für die Sedimentations- und Faltungsgeschichte des Rheinischen Schiefergebirges. — Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., 17, S. 757—808, 19 Abb., 1 Tab., 1 Taf., Krefeld 1970
- VENZLAFF, H.: Das geologische Bild des Hauptgrünsteinvulkanismus im nordöstlichen Sauerland. — Geol. Jb., **72**, S. 241—293, 9 Abb., 2 Taf., Hannover 1956
- WEBER, K.: Notes on determination of illite crystallinity. N. Jb. Mineral., Geol., Paläont., Mh., 1972, S. 267—276, 5 Abb., Stuttgart 1972. — [1972a]
- Kristallinität des Illits in Tonschiefern und andere Kriterien schwacher Metamorphose im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. – N. Jb. Geol., Paläont., Abh., 141, S. 333–363, Stuttgart 1972. – [1972b]

#### P. HOYER et al., Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel ...

WOLBURG, J.: Zur Paläogeographie des Unterkarbons und Namurs im Münsterland. — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., **1970**, S. 735—740, 2 Abb., Stuttgart 1970

- WOLF, M.: Beziehungen zwischen Inkohlung und Geotektonik im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. — N. Jb. Geol. Paläont., Abh., 141, S. 222—257, 10 Abb., 1 Tab., Stuttgart 1972
- Die Inkohlung und Diagenese der paläozoischen Sedimente. Vortragsveranstaltung der Bezirksgruppe Hannover und der Fachgruppe der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie (DGMK) am 20. Juni 1974 in Hannover über "Die Forschungsbohrung Soest-Erwitte 1/1a im Bereich der magnetischen Anomalie von Soest (vorläufige Ergebnisse)"
- WOLFF, W.: Isogammenkarte von Nordrhein-Westfalen 1 : 100 000 (bearbeitet im wesentlichen nach Unterlagen der Seismos GmbH, die diese im Auftrage des Reichsamtes für Bodenforschung [Berlin] und des Steinkohlenbergbauvereins [Essen] erstellte).
   Arch. Geol. L.-Amt Nordrh.-Westf., Krefeld 1960.
- ZWART, H. J.: The duality of orogenic belts. Geol. en Mijnbouw, **46**,8, S. 283—309, 12 Abb., 's-Gravenhage 1967
- Metamorphic facies series in the european orogenic belts and their bearing on the causes of orogeny. — Geol. Assoc. of Canada. Spec. Paper, 5, S. 7—16, 4 Abb., 1969

Eingang des Manuskriptes: 26. 4. 1974

#### Tafel 1 in der Anlage

Ubersichtskarte der Verbreitung des Devons und Karbons im Bereich der Blätter C 4314 Gütersloh und C 4714 Soest. Kreide und Quartär abgedeckt

Das Lippstädter Gewölbe wurde in Karte und Schnitt von P. Hover dargestellt, desgleichen das Schwere-Profil. Der südliche Teil des Schnittes wurde von K. THOME entworfen. Die Inkohlungsdaten wurden z. T. aus der Literatur übernommen (WOLF 1972). Neue Daten aus der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a stellte M. WOLF freundlicherweise zur Verfügung (vgl. auch M. WOLF 1974). Die Gewerkschaften Brigitta und Elwerath erlaubten dankenswerterweise die Publikation der Inkohlungsdaten aus der Bohrung Versmold 1, die von M. TEICHMÜLLER ermittelt wurden. C.-D. CLAUSEN und K. LEUTERITZ trugen ihre Untersuchungsergebnisse der Bohrungen Soest-Erwitte 1/1a und Bad Sassendorf 15 bei. R. TEICHMÜLLER stellte die Unterlagen für den Wärmedom im Bereich des Ostsauerländer Hauptsattels zusammen.

Ein Druckkostenzuschuß der Mobil Oil AG in Deutschland machte es möglich, die Tafel farbig zu drucken.

172

## Autorenregister

Achterberg, A. 144 Alpern, B. 56, 58, 61, 68, 108 Ammosov, I. I. 103, 105, 106 Barghoorn, E. S. 56, 60 Bartenstein, H. 71, 115, 129, 138, 139, 146, 147, 151, 166, 167 Benek, R. 151 Beneš, K. 57 Bergmann, G. 95 Bode, H. 51 Boigk, H. 144, 155 Born, A. 140 Bostik, N. H. 71, 80, 131 Bosum, W. 148, 168 Botnewa, T. A. 152 Bray, E. E. 78 Broche, H. 104 Brooks, J. D. 66, 68, 71, 73, 93, 94, 99 Brown, H. R. 103, 104, 106 Burst, J. F. 114, 121, 123 Carlé, W. 121 Castano, J. R. 33, 90 Clausen, C.-D. 161, 172 Cloos, H. 156, 169 Cohen, A. D. 56 Combaz, A. 97 Cucuel, F. 144 Daber, R. 150, 151, 153 Damberger, H. H. 71, 131 Dandurand, J. L. 156 Davis, A. 60 Delattre, Ch. 56 Diessel, C. 51, 58, 107 Dikenstejn, G. Ch. 145 Doebl, F. 115, 118, 126, 131, 137 Drong, H. J. 151 Dunoyer de Segonzac, G. 114, 118, 121, 124 Du Toit, A. L. 148 Eberle, D. 141, 146 Ebert, A. 165 Ergun, S. 148 Evans, E. D. 78 Fabian, H.-J. 145, 146 Fiebig, H. 146 Fischer, F. 104

Fischer, G. 166

Kohlrausch, E. 4 Kortschagina, J. I. 132 Korshinsky, D. S. 121 Krebs, W. 163, 166 Kreulen, D. J. W. 54, 60, 96, 103, 104 Krevelen, D. W. van 60 Kröger, C. 87, 106, 107 Kubler, B. 166 Landes, K. K. 68, 69, 131, 135, 150 Landis, C. A. 148 Lensch, G. 168

Heling, D. 113 Hellermann, E. 164 Hoffmann, E. 84 Homann, W. 3, 4, 18, 30, 34 Hood, A. 66—68, 92, 95—97, 104—106 Hoth, K. 151 Hower, J. 114, 124 Hoyer, P. 139, 146, 161, 172

Jacob, H. 3, 39, 50, 60, 61, 68, 95, 104 Johns, W. D. 114, 124 Jüntgen, H. 147, 150 Jurasky, K. A. 55, 60, 84

Karweil, J. 72, 106, 107, 147, 150

Kegel, W. 163

Kennedy, E. J. 146

Kirchberg, H. 84

Koch, J. 57, 58

Kind, E. G. 163, 168

Hagemann, H. W. 61 Hamrla, M. 54 Hänel, R. 150 Harper, H. L. 150 Hedemann, H.-A. 141, 146, 147, 151, 167 Heek, K. H. van 136 Heling, D. 113 Hellermann, E. 164

Gutjahr, C. C. M. 51, 59, 66-68, 90, 92,

Fitzner, G. 147 Fourmarier, P. 166

> Fricke, K. 161, 163, 168 Friedel, R. A. 136 Füchtbauer, H. 138, 144

Gawrilow, W. P. 156

Gijzel, P. van 3, 18 Gothan, W. 84

Grünhagen, H. 168

95-97, 104-106

### Leuteritz, K. 161, 172 Leythaeuser, D. 66—68, 95

McCartney, J. T. 58, 148 Maksimow, S. P. 152 Marowsky, G. 144, 146 Marshall, C. E. 60 Mateescu, I. 80 Mériaux, E. 56 Millais, R. 84 Minskij, N. A. 132 Montgomery, D. S. 56 Morrison, I. 144 Murawski, H. 163, 164 Murchison, D. G. 84

Nandi, B. N. 56 Niemöller, B. 147, 151 Nodop, I. 147, 150

Oberste-Brink, K. 163 O'Donnell, H. J. 22 Ottenjann, K. 1, 39, 40, 62, 74, 76, 90

Paeckelmann, W. 166 Paproth, E. 139, 163, 166 Pareek, H. S. 57 Patijn, R. J. H. 144, 153 Patteisky, K. 66, 67, 93, 96 Pech, K. 57 Perry, E. 114, 124 Petrascheck, W. 102 Petrascheck, W. E. 103 Philippi, G. F. 68—70 Potonié, R. 10, 56 Powers, M. C. 114 Prégermain, S. 56, 58 Preuss, E. 144 Pusey III, W. C. 133, 134

Queiser, J. A. 136

Rabitz, A. 146 Reich, H. 141, 146 Retcofsky, H. L. 136 Richter-Bernburg, G. 164 Robert, P. 141, 143, 144, 153

Scherp, A. 164, 165 Schmidt, Wo. 140 Schmitz, H. 104 Schochardt, M. 3, 39 Schuster, A. 146 Shimoyama, A. 114, 124 Sittler, C. 118 Smith, J. W. 66, 68, 93, 94 Spackman, W. 56, 60 Sprunk, G. C. 55, 56 Stach, E. 3, 39, 56, 58, 59, 66, 67, 88, 89, 91, 102 Stadler, G. 149, 168 Staschen, G. 164 Stock, A. 144 Stork, G. H. 165 Suggate, R. P. 95 Süss, M. 50 Szadeszky-Kardoss, E. 91 Takahashi, R. 57 Tan Sju-I 103, 105, 106 Taylor, G. H. 56, 58 Teichmüller, M. 1, 37-67, 72, 74, 80, 81, 84, 90, 93, 96, 103, 107, 113, 115, 131, 134, 138-140, 143, 148, 152, 165, 168, 172 Teichmüller, R. 71, 103, 115, 129, 136, 138-140, 143, 146, 148, 149, 161, 166, 167, 172 Thiessen, R. 55, 56 Thome, K. N. 161, 164, 172 Tissot, B. 68 Treskow, A. von 147 Tugelesow, D. A. 152, 154 Tunn, W. 144 Vahrmann, M. 95 Venzlaff, H. 164

Wachendorf, H. 166 Wassojewitsch, N. B. 68, 90, 92, 95, 106, 114 Waters, P. L. 103, 104, 106 Watts, R. H. 95 Weber, 139, 165—168 Wedepohl, K. H. 144, 146 Wehner, D. H. 137 Weigelt, J. 72 Welte, D. H. 68, 91, 95, 102, 137 White, D. 71, 131, 138 Wolburg, J. 141, 146, 167 Wolf, M. 1, 139, 166, 172

Zaanen, J. J. 144 Zwart, H. J. 166, 167

## 174

## Sach- und Ortsregister

Abbruch der Rheinischen Masse 169 Abdichtung von Erdgaslagerstätten im Paläozoikum 139 Ablagerungsmilieu 71, 102 Achsenrampe 169 Adsorption von Kohle 87, 95, 102, 103 Aeromagnetik 141, 168 Albit-Epidot-Hornfels-Fazies 151 Algen 50, 72, 112 Alginit 38, 41-43, 50, 51, 72, 84 Aliphate 38, 50, 55, 72, 74 Alpenvorland 82 Altenbürener Störung 164, 165 Alteration 4, 5, 26, 28, 29, 31 — der Intensität 19, 30, 32 — des Spektrums 20, 30, 32 --- -sparameter 26 — -szeit 20, 30, 32 — von Vitrinit 85, 87, 88 Amphibolit-Fazies 167 anaerob 72, 73 Anchimetamorphose 161, 165, 168 Anina 20, 21, 83, 86, 89 Anthrazit 55, 59, 90, 91 apomagmatische Aufheizung 139, 151 Appalachen 131 Aschengehalt 20 Asphalt 91, 98, 99 Asphaltit 48, 51, 88, 99, 108 Äthan 102 Auflicht-Anregung 1 Australien 93, 94, 99 Austritte einer fluoreszierenden Flüssigkeit ("Ol"austritte) 74, 76-80, 82, 84, 90, 92, 97-101

Baccinello 20—22, 72, 79, 80 Badas 20, 21, 36 Bakterien 38, 50, 72 Balsam 38 Bickmore 89 biochemische Zersetzung 71 birth line (Erdöl) 69, 71, 91, 108 Bitumen 50, 52, 104, 106, 107, 114, 117 Bituminierung 93, 96, 100—108 Bituminierungsbereich 93, 107 — -sprung 95, 104 Bituminit 48—51, 54, 57—60, 72, 73, 77, 90, 91, 98, 100, 101, 107 —, Association 47 —, Diagenese 47, 49—51

-, Fluoreszenz 42-45, 47, 48 - -Genese 50 - - Inkohlung 47, 49-51 - - Innenreflexe 49 -Mikrosonde-Aufnahmen 49 Morphographie 47, 48 - - Polierhärte 49 - - Reflexion 47 - - Vorkommen 50 bituminöse Gesteine 50, 51, 80, 104, 106, 107 - Substanzen 65, 78, 84, 85, 87, 93, 99, 107, 108, 137 Bitumogel-Kohle 103, 105, 106 Bleikaule 170 Blendenprojektor 8 Bogheadcännelkohle 49 - -kohle 41, 48, 51, 57, 58, 73, 84 Böhmen 20, 21, 55, 57, 73, 84 Bohrung Assen 164 Bad Lippspringe 1962 168, 169 - Bad Sassendorf 15 166 — Balderhaar Z 1 83, 89 - Berkel 151 Borkenwirthe 1 79 - Coesfeld 20-22 — Desdorf 12, 18, 20, 21, 36 - Detmold 169 - Fröhn 42, 43, 79, 83, 89 - Greetsiel Z 1 79, 83 - Heessen 1 20, 21 — Isselburg 3 141 - Kreuzkamp 164 — Landau 2 131, 135 — Landau 4 77 - Lavo 1 155 - Leba 152 — Lohberg 20, 21 Münsterland 1 141, 148, 162 - Neuenkirchen 2 79 — -en des Oberrheingrabens 116—118 — Oldenzaal 2 151 — Orsoy Land 20, 21 — Pelkum 1 89 - Rødby 155 — Saar 1 137 - Sandhausen 1 131, 135 - Slagelse 155 — Soest-Erwitte 1/1a 139, 166, 167 — Steinheim 1 169 - Versmold 1 141, 162, 163, 164 — Waldliesborn 164

- Weyhausen Z 1 151

#### 176

Borneo 20—22, 36, 78, 79, 83, 103 Bornholm 152 Bramscher Massiv 90, 91, 145, 147, 149, 155 Brandon (Vermont) 56 Braunkohle 22, 32, 33 Brennwert des Vitrits 25, 26, 28, 96, 105 Briloner Sattel 164 Brüx 84 Butan 102

Calcium-Phosphat 81 — -Humat 102 Californien 89 Cännelbogheadkohle 42 - - kohle 49, 57, 73, 86, 89 Carbon Ratio Rule 131, 134, 137, 139 Carbonat 50, 91, 101, 102 - Preference Index (CPI) 78, 93-96, 98 Cartenoid 33 Cellulose 38, 60, 71, 96 Chikuhoo 83 Chitin 56 Chlor 53 Chlorit 115, 120, 124 — -blastese 165 Chlorophyll 73, 99 Chlorophyllinit 98 Clarit 41, 46, 48, 50, 55, 57, 87, 101 Coniferenholz 60, 81, 99, 100 Cordaitenholz 60 Corpocollinit 52, 53, 82, 85 Cutikulen 94 Cutin 38, 60 Cutinit 38, 41, 45-48, 54, 59, 81, 84, 91, 100 Cyrilla 56

Danville 79, 82, 89, 103 Dauer der Erhitzung 114, 121, 123, 124, 136 Dead Line für Ol 69, 71, 91, 92, 131-135 Decrepitations-Analyse 133 Desmocollinit 57, 58, 72, 77, 87, 101, 102, 107 Devon-Aufbruch 162 — -Carbonate 137, 138, 150, 156 — -Exploration 141, 146 Diagenese 113 - -Grad 2 Disproportionierung 57, 91 Dolomit-Knolle 57 Douala-Becken 114, 118, 125 Drewer 166 **Dunkelstrom** 9 Dünnschliff 88, 91 Durit 48-50, 58, 101 Duroclarit 41 Duxit 55, 84

East Midlands 144, 153 Eifel 20, 21 Eiweiß 38, 50, 56, 71, 72, 82, 96 Elektronen-Mikroskopie 56, 58 — -Spin-Resonanz 133 Elsaß 118 **Emission** 4 England 41, 60, 64, 86, 87, 89, 96 Entstehung von Erdöllagerstätten 114 Erdgas-Exploration 130, 161 Erdöl 103, 105, 108 --- -artige Produkte 51, 71, 84, 93-96, 100, 101 – Ausgangssubstanzen 38, 71 101, 114, 126 — birth line 69, 71, 91, 108 — dead line 69, 71, 91, 92, 131—135 - - Diagenese 68 - - Exploration 67, 68, 115 - -Fluoreszenz 77 — -Funde 154 — -Muttergestein 33, 50, 73, 101, 102 - - Umwandlung 65 Erkelenz 147, 148 Erregerfilter 5 Esskohle 78, 87 Ester, cartenoide 33 Everglades 20, 21, 72 **Excitation** 4 Exinit 38 Exsudat 46, 52, 54, 78, 81, 84, 90, 105 Exsudatinit 51-55, 59, 76, 77, 80-85, 90-92, 97-100, 102, 107 - Association 47 - - Diagenese 47, 55 - - Genese 46, 53, 55, 81, 84, 92 — -Inkohlung 47, 55 — -Mikrosonde-Aufnahmen 52 Morphographie 47, 52 – Reflexion 47, 54, 80, 81 - - Vorkommen 52, 53, 55, 80, 82-84 Extrakte 93, 95-99, 104, 106 Extraktion 50 Fading 5 Fasertracheiden 56 Fazies (Kohle) 100, 101 Feinstporen des Vitrinits 52 Fette 38, 46, 71, 72 Fettkohle 55, 78, 83, 86-88, 91, 94, 95, 106, 107 — -säuren 50 Fische 72

Flammkohle 22, 29, 30, 32, 47-49, 55, 57-59, 76-79, 82, 83, 85, 86, 88-90, 94-97, 101, 103 Flechtinger Höhenzug 151 Flöz 1, Handlova 100 - 2, Luisenthal 79, 83 — 4, Ishikari 78 - 6, Camphausen 79, 86 — 6, Illinois 78 - 7, Illinois 79, 82, 85-87, 89, 103 - 10/11, Peissenberg 79, 80, 83, 89, 97, 98, 100 - 14, Peissenberg 78, 79, 83, 89 - 12, Hausham 79, 83, 89 - 33 inch 89 — Großkohl 78, 79, 83 — Hashiban Shita 78, 79, 83, 89 -, Herrin Nº 6 48, 75, 77-80, 83, 85, 86, 88-90, 97, 98, 100 High Hazel 86 — — Main 86 - Honso 78, 79, 89 — — Jusshaku 79, 83, 89 - Juuichiban 78, 79, 83, 89, 100 — Katharina 51, 58, 89, 107 — Nebenflöz 86 — New Main 64, 86, 89 - Niban 78, 79, 83, 89 - Oose-Goshaku 79, 83, 89 - Shafton 86, 89 - Sonnenschein 91 — Tagawa Yonshaku 83 - Top Hards 86 — Yoban 79, 89 - Yonshaku 79, 83 - Yard 64, 86, 89 Florida 20-22 Flüchtige Bestandteile 25-27, 92, 96, 105 Fluoreszenz 3 – -Analyse 32 – Auflicht-Illuminator nach Рьоем 5, 8, 14 — -Erregerfilter 5 — -Farben 3, 26 — -Intensität 3 — —, maximale 29 — —, relative 31 Messungen, spektrale 1 — -Mikroskop 4 - - Mikroskopie 1, 30-40, 42-44, 65, 74-76 — -Parameter 17, 33 — -Spektralkurve, gemessene 12 — —, korrigierte 12 — -Spektrum 3, 23

— —, mittleres relatives 17

- - Verhalten 139

 – -Diagenese 46, 47 — -Fluoreszenz 41—45, 47 - - Genese 46 — -Inkohlung 46, 47 – -Innenreflexe 41 - Mikrosonde-Aufnahmen 49 – -Morphographie 41–47 - - Reflexion 47 – -Schleifhärte 45 - - Vorkommen 46 Formationswasser 121 Franklin Co., Illinois 79, 83, 89 Fusinit 53, 60-61 -, Primär- 60 -, Sekundär- 60 —, Rank- 60 Fusinitisierung 60 Fusit 84 Gagat 102 Gasfelder Bahrenborstel 131 Norddeutschland-Bentheim 131 Salzwedel-Pekensen 145 Gasflammkohle 22, 26, 32, 46, 49, 54, 55, 57, 75, 78, 79, 83, 85, 86, 88-90, 94, 95, 97-99 Gaskohle 22, 32, 79, 83, 86-89 Gebirgstemperatur 113, 115, 166 Gedinne 163 Geiseltal 72 Gelb/Rot-Anteil der Halbwertsbreite 18 Gelsenkirchener Hauptsattel 161 geothermischer Gradient 115, 131, 135, 150, 167 Geotraverse 163, 164 Geschwindigkeit der Inkohlung 124 Geseker Sattel 166 Gifhorner Trog 151 Givet 164 Glanzbraunkohle 22, 29, 31, 32, 46, 47, 49, 53-55, 57-59, 64, 72, 76-79, 83-86, 88-90, 94, 95, 97, 99, 104 Goldingen 152 Golfküste von Louisiana 113, 118, 121-123, 125 Gondwana-Kohlen 57, 58 Gotland 152 granitoide Intrusiva 166, 167 graphitähnliche Strukturen 148 Graphitisierung 105, 148 Graue Schichtenfolge 113, 117 Grenze Gas-/Fettkohle 59, 96

Fluoreszierende Vitrite 87-89, 100, 102, 107

Fluorinit 41-47, 64, 81, 84, 100

– -Association 47

## — Gasflamm-/Gaskohle 95

178

- Glanzbraunkohle/Flammkohle 90, 91 - Matt-/Glanzbraunkohle 60, 93, 96, 103, 104 Montmorillonit/Mixed Layer-Minerale 113, 118, 120, 123, 125 Grobkornanschliff 116 Grube (oder Zeche) Altendorf 20-22, 36 - Barsinghausen 20, 21 - Brassert 42, 43 — Camphausen-Franziska 79, 86 - Desford 42, 43, 64, 86 — Emukae 79, 83, 89 - Ensdorf 20-22 - Fortuna-Garsdorf 20, 21 - Franz Haniel 83 — Fürst Leopold-Baldur 20—22, 79, 83, 86 - Gedling 86 — Goldthorpe 86, 89 — Göttelborn 79, 83, 86, 89 — Gottwald 2, Böhmen 20, 21 - Hansa 83, 91 - Harmattan 78, 79, 82, 85-87, 89, 103 - Hausham 20-22, 52, 78, 83, 89 — Kosina 54 — Kushiro 20—22, 78, 79, 89 - Lohberg 89 — Luisenthal 12, 20—22, 79, 83 - Messel 20, 21 — Miranwal 83, 89 — Mitsui-Sunagawa 78 — Notthorn 78, 107 - Okinoyama 83 - Old Ben 24 42, 43, 48, 79, 83, 86, 89, 90, 97-100 - Peissenberg 20-22, 36, 42, 43, 77-80, 83, 89, 97, 98, 100 Reedy's Mine 86, 89 - Röcke 78, 86 - Sahara 6 20, 21, 42, 43, 75, 77-80, 83, 85, 86, 89, 97, 98, 100 — Sakito 20, 21, 79, 83 — Sunagawa 78, 79, 83, 89, 97, 100 — Tagawa 83 — Tempoku 79, 81, 83, 89 Vereinigte Ville 20, 21, 36 — Yuban 79, 83, 89 - Yubari 79 Grünschieferfazies 167 Gyttja 33, 99, 100 H/C-Verhältnis 38, 93

H/C-Verhaltnis 38, 93 Halbwertsbreite 18 Halogen-Mikroskoplampe 13, 14 Handlova 20—22, 36, 49, 97, 98, 100 Hartbraunkohle 49, 50, 84, 95, 104 Harz 38, 50, 53, 58, 60, 80, 81, 84

"Heidelberger Loch" 121 Hennetal-Störung 165 Hessen 20, 21 Hessische Senke 141, 145, 169 Heterokomponenten 98, 99, 104 Hilfsobjekt 11 Histogramme 118 Hokkaido 78, 79, 81, 83, 88, 97 Humifizierung 60 Huminit 3, 49, 101, 103 Huminosol-Kohle 105, 106 Huminsäure 50, 96 Huminstoffe 104 Humodurit 100 Hydrierung 107, 108 Hydrogel-Kohle 103, 105 Ibbenbüren 138, 147 Illinois 20-22, 42, 43, 48, 54, 74, 75, 77-79, 81-83, 85-90, 97-100, 103, 107 Illit 114, 120, 124 — -isierung 114 — -Kristallinität 139, 165, 166, 168 Immersionsöl 40, 74, 76 Indien 57 Inertinit 38, 55, 59, 60, 87, 91, 100, 108 Inkohlung 23, 46, 51, 59, 71, 73, 88-93 - der Liptinite 88-93 → -sdiagramm 22, 93, 118 — -sexperimente 60, 96 — -sgase 144 --- -sgrad 1, 18, 20-29, 68, 92, 96, 105 — —, mikroskopische Bestimmung 2 — -sparameter 20, 26 — -sschwankungen der Anthrazite 148, 166 -- -ssprung 51, 54, 59, 85, 89, 91-93, 96, 101, 102, 105, 106, 108 — -stemperatur 68, 69, 120 — und Geothermik 68, 69, 113—126, 129, 161 — und Mineralumwandlung 113—126 — und Versenkungstiefe 69, 114, 120—126 — und Zeit 121—124 Interferenz-Verlauffilter 8, 12 Internationale Kommission für Kohlenpetrologie 68 Intrusiva der Subsequenz-Periode 151 Intrusiv-Diabase 164, 165 Ishikari-Revier 20, 21, 78, 79, 83, 89, 97-100 Istrien 54, 78, 79, 83, 89, 91, 107 Italien 20, 21 Japan 20-22, 49, 54, 57, 73, 76, 78, 79, 83, 89, 91, 99, 100 Jiului Paroșeni 79, 83, 89

**Jugoslawien** 73 jungvariscische Plutone 151 Kaliningrad 152 Kaliumangebot 114, 121, 124 — -aufnahme 114 Kalk 55, 72, 78, 80, 102, 107 Kambrosilur 150, 152, 154 Kamerun 114, 118, 125 Kaolinit 115, 120, 124 Kathode 9 Kentucky 58 Kerogen 2, 50, 51, 55, 58, 68, 69, 71, 91, 102, 108, 114 Knochen 72 Kohlen-Fazies 20 Kohlenhydrate 38 — -säure-Linien 168 — -stoff-Gehalt 23, 27, 29, 31 - - stoffisotope 144 — -wasserstoffe 59, 94, 97—100, 105 — —, Diagenese 71, 73, 95 — —, Molekulargewicht 106 105 Kokskohle 104-107 Kolloidkohle 103-105 Kölner Revier 12, 18 Kondensate 71, 92, 95, 96, 105, 106, 144 Königsberg 152 Kontaktmetamorphose 151 Korrektur-Faktoren 12, 13, 15 Krakau 60 Krasnoborskoje 152 Krefeld 147 Krefelder Gewölbe 162 Kuldiga 152 Kunstharz 116 Kupferschiefer 51, 90 Kushiro 20-22, 79, 89 Leicestershire 41-43, 64, 85, 89, 90 Leitz-Orthoplan-Mikroskop 5 Leuchtfeldblende 5 Lias epsilon 50

Lichtfalle 6

Lignin 60, 71

Lipoide 38, 50

Lipide 55, 60, 91, 93

lipidhuminitisch 60

93, 98, 100-102

Lippstädter Gewölbe 151, 162-164, 167, 168

Liptinit 3, 37, 53, 58, 74, 81, 84, 87, 88, 91-

Liptodetrinit 38, 48, 49, 61, 72, 100

Lothringen 58 Louisiana 121-123 Lumineszenz 3 Lyginopteris oldhamia 60 Macedonien 20, 21, 36 Maceral 33 - - Analyse (Ergebnis) 100, 101 - - Konzept 59, 61 —, Primär- 59 -, Sekundär- 59 magnetische Anomalie 139, 147, 163, 166 Magnetkies 168 Makerval 80, 83, 84, 89 marine Beeinflussung 102 Markstrahlen 60 Massenkalk 164 Mattbraunkohle 22, 32, 49, 55, 57, 97–99 Maximumlage 18, 19, 23, 26, 28 Meggener Schichten 166 Meßblende 8 - - protokoll 17 - - signal 11 - - spektrum 11 — -wert-Reihe 11, 17 Messung von Sporinit-Fluoreszenz-Spektren, Apparatur 6, 7 Meta-Anthrazit 147, 151, 168 — -Bituminit 50, 51, 91 - - - diabas 165 - - Exsudatinit 54, 55, 59, 83, 84, 91, 107 Meteorpapier 72 Methan 68, 71, 92, 96, 102, 105 Micrinit 47, 49, 51, 55-59, 90, 91, 100, 101, 107 —, chemisches Verhalten 56, 59 —, Entstehung 56 -, Pyrolyse 56 Midlands 87 Migration 55, 114, 124-126 Miike 54, 83, 91 Mikro-Fluorometrie 3 — -fossilien 51 - - - photographie 40, 45 — -skopie (allg.) 39—41, 57, 74—76 Mikroskop-Optik, Einfluß der 13 - - Photometer 8 Mikrosonde-Untersuchungen 41, 46, 49, 52, 53, 78, 81

Mikro-Spektrofluorometrie 3

— -sporen 10

Lochblende 8

Logbaba 125 LOM 95, 96

Los Angeles-Becken 69, 70

Milchsaft 38

#### Minden 78, 86 Mitteldevon 167 Mixed Layer-Minerale 113-126 Molekularsieb-Kohle 102 Mollusken 72 Monochromator 13 Monostyrol 74, 77 Montanwachs 50 Montmorillonit 113 Moor 72 Moskauer Becken 20, 21, 36, 49, 57, 60, 74 Multiplier-Saugspannung 9, 14 Münstereifel 20, 21 Münsterland 20, 21, 81 Muschelkalk-Salz 121 Myrica 46

Nachinkohlung 144, 153 n-Alkane Verteilung 93—98 Namur-Verbreitung 145, 147 Naphtene 69—71, 96, 103 Neuseeland 94, 95 Niederrhein 20, 21, 36 Niedersachsen 20, 21, 36 Norddeutsches Becken 154 Nordfrankreich 56 Nordsee 141, 153 Nord-Süd-Zone der Eifel 139—143 Nordwestdeutsche Stefanbucht 145 Nordwestdeutsche Stefanbucht 145 Nordwestdeutschland 51, 74, 78, 79, 83 Nottinghamshire 95 Nuttlarer Hauptmulde 163

Oberbayern 20, 21, 36, 42, 43, 52, 53, 72, 74, 76-80, 83, 88, 89, 97, 100, 108 Ober-Ems 163 Oberrheingraben 113, 131, 136 Oberröblingen 49 Oberschlesien 56, 57, 90 Objektiv 8, 14 odd/even-ratio 69, 70 Ole 38, 46 "Ol"austritte 52, 55, 74, 76-80, 82, 84, 90, 92, 97-101 — -bitumen 104 — -schiefer 50, 90, 91 - -vorkommen 153 Oligozän 113 Opaksubstanz 56 Oreopithecus 72 Organolith 61, 108 Organosol-Kohle 103 Österreich 73 Osterwald 20-22 Osteuropäische Tafel 152, 154

Ostniederländischer Rücken 145, 146, 155 Ostsauerländer Hauptsattel 161, 164, 166 Oxydation 41, 85, 107

Pakistan 73, 80, 83, 84, 88 Paläotemperatur 131, 132 Palatal 39, 74, 75, 77, 78, 80 Paraffine 93-96 Paralisches Oberkarbon 153 Pechkohle 52, 103 Perhydrous-Vitrit 87 Permeabilität 138 Persea 46 Philippi 20, 21, 36 Phosphoreszenz 3 Phosphorit 51 Photo-Multiplier 3, 9, 12, 14, 87 — - — -Empfindlichkeit 14, 15 Phytan 98, 99 Pierrefeu 125 Plankton 50, 71, 72 Planorbis 78 Pollen 94, 97 -, Angiospermen- 9, 10 —, Gymnospermen- 9 Polymerbitumen 56 Porenwasser 121, 125 Porosität von Kohle 87, 88, 102, 104, 106, 107, 138 Posidonienschiefer 50 Potentiometerschreiber 9 Präbaltische Provinz 152, 154 Präpermischer Untergrund 145 Pristan 98, 99 Propan 102 Protoplasma 56 Provence 114, 125 Prozeß, photochemischer 4 Pumpellyit-Prehnit-Quarz-Fazies 165 Pyrit 47, 53, 73, 76, 82, 98-100, 107, 108 Pyrolyse 34 Pyrophyllit,,zone" 167

Quanten-Ausbeute 9, 14 quantum efficiency 14 Quecksilber 144, 146 — -Höchstdrucklampe 5 — -Linien 5 Querschwelle von Rehburg—Rodewald 145 Querstruktur von Lippstadt—Ramsbeck 146, 161

**R**ăsa 54, 79, 80, 83, 89, 91, 107 Rauschen 9

#### 180

Reflexion (des Vitrinits) 20, 25, 26, 28, 68, 92, 93, 96, 105, 118-120, 122 — (Reflexionsvermögen) 113, 131, 134 — -smessungen 116, 117 - - - spleochroismus 148 Rehburger Berge 78, 87 Reifegrad 114, 126 **Rekristallisation 168** Resinit 38, 47, 53, 54, 57-61, 77, 81, 82, 84, 90, 91, 100, 101 Rhenoherzynikum 151, 156 Riedgräser 56 **Riedmoor 72 ROBERTSON Research 133** Rohöl 94, 102 Röntgendiagramm 123 - diffraktometer-Aufnahmen 115 Rot/Grün-Quotient 17-19, 26-29, 33 Ruhrgebiet 20, 21, 36, 42, 43, 51, 57, 58, 73, 78-80, 83, 86, 89, 91, 107, 108 Ruhrkohlenbecken 163 Rumänien 20, 21, 41-43, 52, 79, 80, 82, 83, 86-89, 97-100 Rupel 118

Saargebiet 20, 21, 42, 43, 74, 78, 79, 83, 86-89, 95, 107, 108 Sahara 141 Sakito 20, 21, 79, 83, 89 salinare Thermalwässer 121 Saline Co., Illinois 79, 83, 89, 100 Salix 56 Salton-Sea 125 Salzkottener Störung 165 Salzstock 151 Sapromixtit 51, 58 Sapropel 82 Sapropelit 48, 50, 57 — -Fazies 33 Sapropelkohle 50, 51, 57, 58, 73 Sasebo 79, 83, 89 Schaumburg-Lippesche Mulde 78, 87 Schieferung 164, 166, 168 Schliffherstellung 75, 77, 78, 80, 85, 116 Schmierfilm 52, 85-87, 98 Schwarte 57 Schwarzschiefer 145 Schwefel 54, 55, 99, 102, 108 Schwelkohle 49, 50 Schweremaximum 164, 166 Schwereminimum 165, 167, 168 Scolenodonten 167 Sellien 145, 147 Semifusinit 60 Serizit 168 Shitu Golești 83

Sibirien 51 Siegen 163 Sigilan 79, 83 Sklerenchymzellen 60 Sklerotium 52, 53, 60, 81, 84 Slany 57 Slowakei 20, 21, 36, 49, 57, 73, 97, 98, 100 Soester Sattel 164, 167, 168 Spektral-Bereich 4 — -kurve 18, 22 — —, korrigierte 16, 17 — —, korrigierte mittlere 18, 20 — —, Messen der 10 — —, registrierte 16, 17 – -parameter, numerische 23 - - Quotient 18 - response 14 Spektren, zweigipfelige 24, 29 Sperrfilter 8, 14 Sporen 9, 94, 96 -, Lygodium- 10 -, Sphagnum- 10 Sporinit 1, 3, 10, 38, 41, 43, 48, 49, 57-59, 64, 88, 90-92, 105 -, Fluoreszenz 90, 92 -, Inkohlung 91, 105 Sporomorphen 3, 9 Sporopollenin 38 Steinheimer Westfal-Becken 145, 151, 167 Steinkohle 22, 33 Stickstoff 99, 102 STOKE'sches Gesetz 4 Suberin 38, 60 Suberinit 38, 91 Süplinger Schichten 151 Synchronmotor 8

Talcher Coalfield 57 Taxodium 72, 112 Teer 38, 50, 106 Teilerspiegel 5, 6, 14 -, Reflexions- und Transmissionscharakteristik 7 Telinit 57 Telit 84, 87 **Tenuisporen** 10 **Terrebonne Parish 122** Textinit 60 Thyllen 56 Tiefenbrüche 156, 170 Tierische Reste in Kohle 72, 81, 99 **Tonminerale** 115 Tonstein 56 Torf 26, 29, 31-33, 46, 50, 56, 57, 71, 72, 90 Toskana 72, 78, 79

#### 182

Transmission des Mikroskops 14, 15 — Verlauffilters 14, 15 — -svermögen des Teilerspiegels 12 Trimacerit 48, 50, 57, 87, 101

Ube 83 UdSSR 20, 21 Ulminit B 118 Ulmit 100 Ultraschallbehandlung 115 unfiguriertes Bitumen 48, 51 Untergrund der Messung 10, 16 — -kartierung 163 Utricularia 72 UV-Anregung, langwellige 5

Valea-Almașului 20, 21, 42, 43, 76, 78-83, 86, 97, 100 Ventura-Becken 69, 70 Vergelung 60, 102-105 Verhältnis Methan-Äthan 137 Verkokungseigenschaften 54, 58, 103-107 Vermont 56 Verschwelung 50 Vitrinit 3, 38, 47, 48, 54, 58, 59, 91, 93, 100-103 - - Adsorptionsvermögen 87, 102, 103 — -Inkohlung 92, 93, 101, 105 - - Porosität 87, 88, 102, 104, 106, 107 Vitrinitisierung 105 Vitrit 55, 58, 81, 82, 84, 85, 100 — -Alteration 85, 87, 88 -, Brennwert 105 -, Flüchtige Bestandteile 87, 92, 105, 107 -, Fluoreszenz 87, 89, 93, 107 -, Reflexion 87, 88, 92, 105 -, Verkokungseigenschaften 104

—, Wassergehalt 87, 93, 104, 107 —, Wasserstoff 87, 102, 105, 107

Wachs 38, 50 — -Harz-Komplex 87, 107 Wärmedom 151, 168 — -leitfähigkeit 116 - - strom 121, 151, 170 Warsteiner Sattel 164, 166 Wasserabgabe 114, 125 --- -stoff 99, 102 — — des Vitrits 96 Wealden-Kohle 78, 85, 87 Wehlau 152 Weichbraunkohle 22, 32, 49, 50, 55, 57, 59, 60, 83, 90 Wellenlänge 30 – des Maximums 17 West Virginia 57, 86, 89 Wiehengebirge 154 William Perry Co., Illinois 83, 88, 89 Wollin 152 Wustrow 145, 146 Wyoming 58

#### Yorkshire 89

Zeche s. Grube Zeiss-Mikroskop-Photometer 117 Zellgewebe 46, 60 — -struktur 60, 85 — -wand 56, 58, 60 Znamensk 152 Zwischenschichtwasser 124

#### Tafel 1 in der Anlage

Ubersichtskarte der Verbreitung des Devons und Karbons im Bereich der Blätter C 4314 Gütersloh und C 4714 Soest. Kreide und Quartär abgedeckt

Das Lippstädter Gewölbe wurde in Karte und Schnitt von P. Hoyer dargestellt, desgleichen das Schwere-Profil. Der südliche Teil des Schnittes wurde von K. N. THOME entworfen. Die Inkohlungsdaten wurden z. T. aus der Literatur übernommen (WOLF 1972). Neue Daten aus der Bohrung Soest-Erwitte 1/1a stellte M. WOLF freundlicherweise zur Verfügung (vgl. auch M. WOLF 1974). Die Gewerkschaften Brigitta und Elwerath erlaubten dankenswerterweise die Publikation der Inkohlungsdaten aus der Bohrung Versmold 1, die von M. TEICHMÜLLER ermittelt wurden. C.-D. CLAUSEN und K. LEUTERITZ trugen ihre Untersuchungsergebnisse der Bohrungen Soest-Erwitte 1/1a und Bad Sassendorf 15 bei. R. TEICHMÜLLER stellte die Unterlagen für den Wärmedom im Bereich des Ostsauerländer Hauptsattels zusammen.

Ein Druckkostenzuschuß der Mobil Oil AG in Deutschland machte es möglich, die Tafel farbig zu drucken.

ZU: P. HOYER, C.-D. CLAUSEN, K. LEUTERITZ, R. TEICHMÜLLER und K. N. THOME, Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel des Rheinischen Schiefergebirges. — S. 161—172





S

C Ъ 

Ð 

വ 

g

d Ð

7

g

Ð

σ

വ

+

P

G

Ð 0

7 Q

<

Ð

7 S Ð

<

o m

Ð

Ð

На

0 + S

വ

+

-Ð

N

З

0 S +

S

ല

C Ð

7 \_\_\_\_ ມ: Q Ð 7

I

Q

σ

+ S

ല ††e

P.HOYER et al.: Ein Inkohlungsprofil zwischen dem Gelsenkirchener Sattel des Ruhrkohlenbeckens und dem Ostsauerländer Hauptsattel