

### **3. 1 Überblick zu Kohlenwasserstoffen in Salzgestein**

#### **3.1.1 Auftreten von Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen in Salzgestein**

KOVALEVICH et al. (2008) haben Fluideinschlüsse in Evaporiten auf Gase und Kohlenwasserstoffe hin untersucht, die einem Ölvorkommen überlagert sind (Westpolen) und mit Evaporitproben verglichen, die keinem Ölvorkommen überlagert sind (Nordpolen). Die Analyse der organischen Verbindungen erfolgte durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie.

PIRONON et al. (1995a) haben Fluideinschlüsse in Evaporitproben aus dem Etrez-Gebiet und dem Cormoz-Gebiet des Bresse-Beckens (Frankreich) mittels FTIR-Mikrospektroskopie untersucht. In den Einschlüssen konnten diese Autoren Sole, feste organische Bestandteile, eine flüssige organische Phase und eine Gasphase nachweisen. Im Etrez-Gebiet dominiert Sole in den Einschlüssen, daneben fanden sie amorphes organisches Material und einen kleinen Anteil aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Zusammensetzung weist auf unreifes organisches Material hin. Im Cormoz-Gebiet haben diese Autoren daneben auch Einschlüsse mit einem hohen Anteil organischen Materials gefunden. Dieses besteht vorwiegend aus leichten Aliphaten ( $\sim C_5$ ), mittleren Aliphaten ( $\sim C_7$ ), Öl ( $> C_7$ ), partiell oxidierten Aromaten und Aminosäuren. Die Gasphase besteht aus  $CO_2$ , Methan wurde nicht gefunden.

Öl einer höheren Reife haben PIRONON et al. (1995b) in Einschlüssen in einem Salzstock in Gabun nachgewiesen. Diese Autoren unterteilen die Einschlüsse in zwei Typen. Einschlüsse des ersten Typs bestehen aus Öl und Gas in variabler Zusammensetzung und sind frei von sichtbarer Sole. Die Gasphase enthält  $CH_4$ ,  $CO_2$  und Alkane, jedoch kein  $N_2$  und kein  $H_2S$ . Die Ölphase besteht aus einem leichten bis mittleren Öl und fluoresziert, was auf Aromaten hinweist. Die mittlere Kettenlänge der Alkane beträgt in gasreichen Einschlüssen  $\sim C_6$ , in ölreichen Einschlüssen  $> C_7$ . Einschlüsse des zweiten Typs befinden sich auf Korngrenzen, sie bestehen aus einer Öl- und einer Solephase und beinhalten kein Gas. Die Ölphase besteht überwiegend aus leichten Alkanen und wenig Aromaten. Nach Ansicht dieser Autoren wurden diese Einschlüsse durch Migration von Ölbestandteilen bei Temperaturen bis  $60^\circ C$  gebildet.

In einer Salzlagerstätte in Ostsibirien konnten GRISHINA et al. (1998) verschiedene Typen von Fluideinschlüssen nachweisen. Die organischen Bestandteile wurden mit Raman-Spektroskopie und FTIR-Mikrospektroskopie untersucht. Diese Autoren identifizierten reine Gaseinschlüsse, die überwiegend aus  $N_2$  oder  $CH_4$  bzw. Mischungen aus beiden bestehen, weiterhin Öleinschlüsse von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und schließlich Einschlüsse, die Kohlenwasserstoffe und Stickstoff beinhalten, sowie solche mit einer Kohlenwasserstoff- und einer Solephase.  $CO_2$  und  $H_2S$  wurden von diesen Autoren nur

in Gebieten nachgewiesen, in denen Magma eingedrungen ist. Weiterhin wurde auch festes, kohleartiges Material in Einschlüssen gefunden. Öl und Methan haben diese Autoren vermehrt in Einschlüssen im Bereich des Kalisalzes und weniger im Bereich des Steinsalzes gefunden. Intrakristalline mehrphasige Fluideinschlüsse aus Sole und Öl wurden ebenso nachgewiesen, wie von PIRONON et al. (1995b) in Gabun.

SHANINA et al. (2000) identifizierten in Salzproben der der Verkhnyaya Kama Salzablagerung Einschlüsse mit farbigen öligen und paraffinartigen Substanzen, Einschlüsse mit Bitumenkügelchen und farblosen Kohlenwasserstoffen und solche, die einen gelblichen oder braunen Film um den Einschluß aufweisen, der luminesziert. Die Fluideinschlüsse enthalten auch Gas, welches jedoch von diesen Autoren nicht charakterisiert wurde.

Die Freisetzung von Gasen ist im Kalibergbau ein lange bekanntes Problem. GROPP (1919) berichtet von 106 Gasfreisetzungen in deutschen Kalibergwerken zwischen 1907 und 1917. Oft befänden sich die Gase am Übergang zwischen Steinsalz und Carnallit und Grubengasausbrüche beträchtlichen Umfangs seien oft an den Anhydrit gebunden. Nach Gropp wurde häufig berichtet, daß bei Gausaustritten ein petroleumartiger Geruch auftritt. In einigen Fällen sei auch Erdöl in beträchtlichen Mengen mit Gasen zusammen aufgetreten.

Auch HEMPEL (1974) berichtet über das Auftreten brennbarer Gase in Kaligruben. Nach schweren Explosionen wurden in der DDR alle das Kaliflöz Staßfurt bauenden Gruben zu Schlagwettergruben erklärt. Die Gase wurden als Bläser, durch plötzliche Ausbrüche von Salzgestein und durch Ausgasung des Gesteins freigesetzt.

MÜLLER et al. (1956) haben den Gesamtgasgehalt und den Gehalt an gasförmigen Kohlenwasserstoffen in Kaligruben der DDR untersucht. Hierfür kam eine von den Autoren selbst entwickelte Apparatur zum Einsatz. In dieser wurden die Salzproben aufgelöst und das freigesetzte Gas in einer Bürette aufgefangen.

SCHRADER et al. [Schrader 1960] kritisieren den Versuchsaufbau von Müller et al., da bei diesem Aufbau die Löslichkeit der Gase in Wasser, einer organischen Sperrflüssigkeit ( $\text{CCl}_4$ ) und die Volumenkontraktion beim Auflösen des Salzes Fehler verursachen. Um diese Probleme zu vermeiden, entwickelten Schrader et al. die sog. „Umlösemethode“ (Salzgasvolumeter), um den Gasgehalt von Salzproben verschiedener Kaligruben der DDR zu bestimmen. Dabei wird das Gas durch eine kleine Lösungsmittelmenge freigesetzt, die durch Verdampfen und Kondensation im Kreislauf geführt wird.

KNABE (1989) hat den Gehalt an gesteinsgebundenen Gasen im Salinar (Zechstein) untersucht. Hierfür wurden Proben grob auf 10 mm bis 15 mm Korngröße vorzerkleinert und in einer Scheibenschwingmühle gemahlen, wobei eine Argon-Atmosphäre vor dem Mahlvorgang durch Evakuieren und Spülen mit Argon hergestellt wurde. Nach dem Mahlvorgang wurden Gasproben genommen und gaschromatographisch untersucht. Knabe weist jedoch darauf hin, daß bei diesem Verfahren 50 % bis 60 % der gesteinsgebundenen

Gase in Mikroporen verbleiben und nicht erfaßt werden, wie Vergleichsmessungen mit der Umlösemethode, siehe SCHRADER (1960), ergaben.

GERLING et al. (1988) haben Kohlenwasserstoffgehalte und deren Kohlenstoff- sowie Wasserstoff-Isotopenverhältnisse an Proben aus dem Salzstock Gorleben bestimmt. Die Salzproben wurden auf gasförmige Kohlenwasserstoffe von C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub> untersucht. Hierzu wurden 300 g Salz unter Vakuum in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde anschließend zum Sieden gebracht und die freigesetzten Gase in evakuierten Probengefäßen aufgefangen. Die Analyse erfolgte durch GC/irMS.

In einer weiteren Untersuchung haben GERLING et al. (1991) Kohlenwasserstoffgehalte (C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>) und deren Kohlenstoff- sowie Wasserstoff-Isotopenverhältnisse an Zechsteinevaporiten in Norddeutschland bestimmt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Salzstock Gorleben. Die Probenaufbereitung und Analytik erfolgte analog GERLING et al. (1988).

Die Zusammensetzung intrakristallin und interkristallin gebundener Gase im Zechstein 2 in Zielitz wurde von SIEMANN (2007) und POTTER et al. (2004) untersucht. Um interkristallin gebundene Gase zu erfassen, wurden die Proben in gasdichten Beuteln verschweißt und im Beutel mit einer Gesteinsquetsche zerdrückt. Die Gasproben wurden mit einer Spritze durch ein Septum entnommen. Um das Gesamtgas zu erfassen, wurden die Proben in Wasser gelöst und die im Headspace angesammelten Gase analysiert. Die Analyse erfolgt mittels GC/irMS.

Über die Ergebnisse von in-situ-Untersuchungen zur Gasfreisetzung im Salzbergwerk Asse berichtet JOCKWER (1997). Für diese Experimente wurden Bohrlöcher mit Packern gasdicht verschlossen. Nach etwa 1 – 3 Jahren stellte sich in den Bohrlöchern ein stationärer Zustand ein, wobei sich die Gaskonzentration selbst in wenigen Metern voneinander entfernten Bohrlöchern sehr stark unterschied.

### 3.1.2 Herkunft von Kohlenwasserstoffen in Salzgestein

KOVALEVICH et al. (2008) gelangen zur Schlußfolgerung, daß die Kohlenwasserstoffe durch Migration aus dem Muttergestein ins Salz gelangt sind, wobei sich die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe verändert habe. Das <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnis, ausgedrückt in der Relation gegenüber dem Standard PDB (Pee Dee Belemnite), siehe Gl. (1)

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{{}^{13}\text{C}_{\text{Probe}} / {}^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{{}^{13}\text{C}_{\text{PDB}} / {}^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ [‰]} \quad (1)$$

liegt für alle Kohlenwasserstoffe nahe bei  $\delta^{13}\text{C} = -29 \text{ ‰}$ . Durch den Vergleich des <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnisses mit Ölproben aus dem liegenden Hauptdolomit leiten diese Autoren

ab, daß das Bitumen im Steinsalz denselben Ursprung hat, wenngleich die Korrelation des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses mit Kerogen im Salz auch den Möglichkeit zulasse, daß das Bitumen im Salz entstanden sei.

PIRONON et al. (1995a) gehen davon aus, daß die organischen Materialien in situ im Salz gebildet wurden. Einschlüsse auf Korngrenzen zeigen eine höhere Reife des organischen Materials und sind frei von Gas und festen organischen Bestandteilen. Sie sind nach Ansicht der Autoren durch Migration von Bestandteilen aus unreifem Öl entstanden, welches im Salz gebildet wurde.

Die Frage, ob organische Verbindungen im Salzgestein durch Migration aus dem darunterliegenden Muttergestein ins Salz gelangt sind oder in situ im Salz entstanden sind, wird von SHANINA et al. (2000) am Beispiel der Verkhnyaya Kama Salzablagerung diskutiert. Anhand von Biomarkern gelangen diese Autoren zu der Schlußfolgerung, daß das organische Material nicht durch Migration aus darunterliegenden Öl- und Gasfeldern ins Salz gelangt ist, sondern im Salz aus marinem Phytoplankton gebildet wurde.

Die Migration von Öl im Bereich der Korngrenzen von Steinsalz wird von SCHOENHERR et al. (2007) zur Deutung von Bitumeneinschlüssen in einem Salzstock des Ara-Salzes in Oman herangezogen. Dieser Salzstock umschließt vollständig ein ölhaltiges Karbonat-Muttergestein. Das Salz ist dunkel gefärbt und enthält im Bereich der Korngrenzen Bitumen. Schoenherr et al. postulieren aufgrund ihrer elektronenmikroskopischen Untersuchungen, daß Öl in die Korngrenzen des Salzstocks eindringt, wenn der Öldruck größer ist, als der Druck der Sole im Salz und der Kapillardruck. Durch eindringendes Öl wird das Steinsalz aufgeweitet und für Öl permeabel. Anschließend werde das Öl in Bitumen umgewandelt, wobei Gas freigesetzt werde. Allerdings konnten Schoenherr et al. bisher kein Gas nachweisen.

Die Fragestellung, ob Evaporite als Muttergestein für die Ölbildung angesehen werden können, wird von SONNENFELD (1985) diskutiert. Nach Sonnenfeld liegt ein starker Konzentrationsgradient an Sauerstoff und Salz in Verdunstungsbecken vor. Die Biomasseproduktion in oberflächennahem Wasser von Verdunstungsbecken ist hoch. Diese Biomasse sinkt zu Boden. Das Wasser am Boden ist salzreich und arm an Sauerstoff. Aufgrund des hohen osmotischen Drucks überleben in dieser Zone nur Blaualgen und anaerobe Bakterien. Zu Boden gesunkene Biomasse wird anaerob zersetzt und die organischen Rückstände reichern sich in den Evaporiten an.

GERLING et al. (1988) haben Kohlenstoff- sowie Wasserstoff-Isotopenverhältnisse an Proben aus dem Salzstock Gorleben bestimmt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte weisen eine ungewöhnlich breite Streuung auf. Im Steinsalz liegt der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zwischen - 41,5 ‰ und - 35,1 ‰, während im Kalisalz Werte bis zu + 10,7 ‰ (bei Mittelwerten zwischen - 27,9 ‰ und - 8,9 ‰) gefunden

wurden. Die außergewöhnliche Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  in den Kohlenwasserstoffen des Kalisalzes wird von diesen Autoren nicht abschließend gedeutet.

In einer weiteren Untersuchung haben GERLING et al. (1991) die Kohlenstoff- sowie Wasserstoff-Isotopenverhältnisse an Zechsteinevaporiten in Norddeutschland bestimmt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Salzstock Gorleben. In Steinsalzen, Anhydriten, carnallitischen Kluffüllungen und Tonstein liegt der  $\delta^{13}\text{C}_1$ -Wert zwischen - 41,5 ‰ und - 35,1 ‰, während im Kalisalz Werte zwischen -27,9 ‰ und +12,7 ‰ gefunden wurden. Vergleichbare Daten haben diese Autoren für die  $\delta^{13}\text{C}_2$ -Werte gefunden. Während das  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis der Gase in Steinsalzen, Anhydriten, carnallitischen Kluffüllungen und Tonstein im Bereich thermisch gebildeter Kohlenwasserstoffe liegt, wurde die starke Anreicherung mit  $^{13}\text{C}$  im Gas aus den Kaliflößen von den Autoren nicht gedeutet. Mittels organisch-geochemischer Untersuchungen gelangen Gerling et al. zu der Schlussfolgerung, daß organische Substanz des Kupferschiefer das Muttergestein für die thermisch gebildeten gasförmigen (und flüssigen) Kohlenwasserstoffe im Salzstock Gorleben ist.

Die Zusammensetzung intrakristallin und interkristallin gebundener Gase im Zechstein 2 in Zielitz wurde von SIEMANN (2007) und POTTER et al. (2004) untersucht. Das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des intrakristallin gebundenen Methans steigt dabei von  $\delta^{13}\text{C} = - 45$  ‰ bis - 50 ‰ im basalen Teil des Steinsalzes auf ungewöhnlich  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Werte von bis zu + 21 ‰ im oberen Bereich des untersuchten Horizonts. Ähnlich verlaufen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für primäre innerkristalline Einschlüsse, während der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für sekundäre, auf Spaltrissen liegende Einschlüsse konstant um - 25 ‰ beträgt. Zur Deutung der ungewöhnlichen  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung nehmen Siemann und Potter et al. an, daß mit zunehmender Eindunstung leichtes  $\text{CO}_2$  im Meerwasser abgereichert wurde und das schwerer werdende  $\text{CO}_2$  von methanogenen Bakterien zu  $\text{CH}_4$  umgesetzt wurde.

### 3.1.3 Gehalte an Kohlenwasserstoffen in Salzgestein

Im Steinsalz aus Westpolen sind nach KOVALEVICH et al. (2008) 0,23  $\text{m}^3/\text{t}$  bis 15,6  $\text{m}^3/\text{t}$  Gesamtgas enthalten, im Durchschnitt 5,13  $\text{m}^3/\text{t}$ . Neben Gas enthalten die Einschlüsse Sole und Bitumenkügelchen. Die Gase enthalten 51,5 - 95,2 Vol.-%  $\text{CH}_4$ , bis zu 35,7 Vol.-%  $\text{N}_2$ , bis zu 28,2 Vol.-%  $\text{CO}_2$  und 0,2 - 4,8 Vol.-%  $\text{H}_2$ . Im Steinsalz aus Nordpolen sind 3,36  $\text{m}^3/\text{t}$  bis 7,78  $\text{m}^3/\text{t}$  Gesamtgas enthalten, im Durchschnitt 4,85  $\text{m}^3/\text{t}$ . Neben dem Gas enthalten die Einschlüsse Sole, aber keine Bitumenkügelchen. Das Gas besteht überwiegend aus  $\text{N}_2$  (56,0 - 97,3 Vol.-%) und kleineren Mengen an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Aus den Daten von Kovalevich errechnet sich ein Methangehalt für Salzproben aus Westpolen zwischen 0,13  $\text{m}^3/\text{t}$  und 13,5  $\text{m}^3/\text{t}$ , im Durchschnitt 4,47  $\text{m}^3/\text{t}$ . In den Proben aus Nordpolen liegt der Methangehalt zwischen 0,06  $\text{m}^3/\text{t}$  und 2,5  $\text{m}^3/\text{t}$ , im Durchschnitt 1,13  $\text{m}^3/\text{t}$ .

In den Bitumenkugeln aus dem Steinsalz dominieren gesättigte Kohlenwasserstoffe, bei Bitumenkugeln aus Anhydrit ist dies ebenso, jedoch haben diese Autoren auch bis zu 33 Gew.-% Aromaten gefunden.

Um den Gehalt an organischem Kohlenstoff zu bestimmen, haben SHANINA et al. (2000) Salzproben der Verkhnyaya Kama Salzablagerung in Wasser gelöst und die organischen Moleküle mit Chloroform extrahiert. Die Analyse erfolgte durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff beträgt nach diesen Autoren 0,11 % bis 0,26 %.

SCHOENHERR et al. (2007) fanden in einem Salzstock des Ara-Salzes in Oman Bitumeneinschlüsse. Das Salz ist dunkel gefärbt und enthält im Bereich der Korngrenzen Bitumen mit einem Anteil von 1,2 Gew.-%.

GROPP (1919) beschreibt 106 Gasfreisetzungen in deutschen Kalibergwerken zwischen 1907 und 1917. Der überwiegende Teil bestand gemäß Gropp aus Mischungen aus Kohlenwasserstoffen und Stickstoff, wobei Methan die Kohlenwasserstoffe mengenmäßig dominiert. Der Methangehalt liegt im Durchschnitt bei 10 % bis 20 %, jedoch wurden auch Methangehalte bis 85 % beobachtet. Daneben wurden auch Wasserstoff, Wasserstoff/Stickstoffmischungen, Stickstoff, H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> freigesetzt.

Auch HEMPEL (1974) berichtet über das Auftreten brennbarer Gase in Kaligruben. Die Hauptbestandteile der Gase sind nach Hempel Methan (5 Vol.-% bis 60 Vol.-%), Stickstoff (15 Vol.-% bis 90 Vol.-%) und CO<sub>2</sub>, daneben treten Ethan und Wasserstoff in erheblichen Mengen auf. Aufgrund von CH<sub>4</sub>-Messungen im Hauptausziehstrom bestimmte Hempel einen CH<sub>4</sub>-Gehalt der Gruben im Südharz zwischen 0,1 m<sup>3</sup>/t bis 0,3 m<sup>3</sup>/t und im Saale-Unstrut-Revier auf maximal 0,05 m<sup>3</sup>/t. Hempel geht davon aus, daß die Kohlenwasserstoffe im Salz gebildet wurden.

Im Steinsalz von Kaligruben der DDR fanden MÜLLER et al. (1956) 100 – 160 cm<sup>3</sup>/kg Gesamtgase. An gasförmigen Kohlenwasserstoffen sind im Steinsalz zwischen 0 cm<sup>3</sup>/kg und 84 cm<sup>3</sup>/kg enthalten, überwiegend Methan, aber auch Ethan und geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe.

SCHRADER et al. (1960) bestimmten Gesamtgasgehalte in Proben verschiedener Kaligruben der DDR zwischen 2,9 ml und 59,2 ml. Leider gibt es keine Angaben zur Gesteinsmasse, auf die sich diese Werte beziehen. Der Kohlenwasserstoffgehalt wurde von diesen Autoren nicht bestimmt.

KNABE (1989) hat den Gehalt an gesteinsgebundenen Gasen im Salinar (Zechstein) untersucht. Im Steinsalz fand Knabe zwischen 5 cm<sup>3</sup>/t und 384 cm<sup>3</sup>/t Gesamtkohlenwasserstoff.

FREYER (1978) hat an Proben der Werra-Folge des deutschen Zechsteins den Gesamtkohlenstoffgehalt, den anorganischen Kohlenstoffgehalt und den Methangehalt

bestimmt. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts wurden gemahlene Evaporitproben mit CuO als Katalysator in einem Sauerstoffstrom verbrannt und die Menge des entstandenen CO<sub>2</sub> bestimmt. Der Gesamtkohlenstoffgehalt klarer Evaporitproben beträgt 10 ppm bis 80 ppm [ $\frac{g_{\text{TOC}}}{g_{\text{Gestein}}} \cdot 10^6$ ], wobei es sich zu etwa 90 % um organischen Kohlenstoff handelt. Das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis liegt für den organischen Kohlenstoff bei  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -20,3 ‰ und -26,6 ‰. Der Autor geht davon aus, daß der organische Kohlenstoff direkt aus dem Meerwasser stammt. Meerwasser mit 1 mg gelöstem Kohlenstoff pro Liter sollte nach Angaben des Autors zu einem Rückstand im Sediment von 30 ppm führen, wenn der gesamte Kohlenstoff mit abgelagert wird.

Zur Bestimmung des Methangehaltes wurden 100 g frisch zerkleinerter Evaporit in 300 ml mit He entgastem Wasser gelöst. Das Methan wurde mit He (25 ml/min) ausgespült und in einer Kühlfalle (Flüssigstickstoff) gesammelt. Wasser wurde in einer vorgeschalteten Kühlfalle (Trockeneis + Aceton) entfernt. Die Methanbestimmung erfolgte über GC/FID. Der Methangehalt der Proben lag zwischen 0,3 µl/100g und 7,8 µl/100g Evaporitgestein. Neben Methan und Kohlenstoff hat Freyer auch Schwefel und H<sub>2</sub>S bestimmt, die nach Angabe des Autors aus der Reduktion von Sulfaten stammen.

GERLING et al. (1988) haben Kohlenwasserstoffgehalte an Proben aus dem Salzstock Gorleben bestimmt. Es wurden Gesamtmengen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen zwischen 488 µmol/kg und 80012 µmol/kg festgestellt, im Mittel sind es 12225 µmol/kg. Diese Autoren weisen jedoch auf den langen Lagerzeitraum hin, der zu einem Verlust an interkristallin gebundenem Gas geführt haben könne.

In einer weiteren Untersuchung haben GERLING et al. (1991) Kohlenwasserstoffgehalte (C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub>) an Zechsteinevaporiten in Norddeutschland bestimmt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Salzstock Gorleben. Diese Autoren identifizierten Methan als den dominierenden Kohlenwasserstoff, der in Kaliflözen mit 0,6 l/m<sup>3</sup> bis 1,1 l/m<sup>3</sup> vorkommt. Im Steinsalz liegt der Methangehalt dagegen bei unter 0,2 l/m<sup>3</sup>. Die Kohlenwasserstoffgehalte der einzelnen Proben sind ausführlich tabellarisch dargestellt.

Die Zusammensetzung intrakristallin und interkristallin gebundener Gase im Zechstein 2 in Zielitz wurde von SIEMANN (2007) und POTTER et al. (2004) untersucht. Die Gaszusammensetzungen schwanken nach den Ergebnissen dieser Autoren von Einschluß zu Einschluß und auch vom Liegenden zum Hangenden. Im obersten Abschnitt der Steinsalzabfolge fand Siemann N<sub>2</sub> von 0 – 42 mol-%, CH<sub>4</sub> von 9 - 53 mol-% und H<sub>2</sub> von 8 - 89 mol-%. Im Bereich der basalen Halite fand dieser Autor Einschlüsse, die in der Regel Öl und CH<sub>4</sub> aufwiesen.

Über die Ergebnisse von in-situ-Untersuchungen zur Gasfreisetzung im Salzbergwerk Asse berichtet Jockwer [Jockwer 1997]. Als maximale Konzentration in gasdichten Bohrlöchern ermittelte Jockwer bis zu 300 ppm (cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>) Methan und bis zu 100 ppm höhere

Kohlenwasserstoffe. Neben Kohlenwasserstoffen quantifizierte Jockwer CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO und Cl<sub>2</sub>. Zusätzlich wurden Analysen zur Bestimmung von Gaskomponenten in der Förderluft durchgeführt. Nach deren Ergebnis ergab sich für das Salzgestein im Bergwerk Asse ein durchschnittlicher Methangehalt von 100 l/m<sup>3</sup>. Zwischen dem Gehalt an brennbaren Gasen und der mineralogischen Zusammensetzung besteht nach Jockwer kein Zusammenhang.

**Tabelle 1:** Kohlenwasserstoffgehalte in Evaporiten:

Autor	Analyt	min. [ppm]	max. [ppm]	Mittelwert [ppm]
Kovalevich 2008	Methan	405	96163	22398
Schoenherr 2007	Bitumen			12000
Shanina 2000	TOC	1100	2600	
Gerling 1988 Gorleben	CH <sub>4</sub> – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,19	4,1	2,2
Gerling 1991 Gorleben	CH <sub>4</sub> – C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,007	1,83	0,55
Gerling 1991 weitere Gruben	CH <sub>4</sub> – C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,002	2,51	0,66
Freyer 1978	TOC	13,5	56,1	34,44
Freyer 1978	CH <sub>4</sub>	0,002	0,055	0,019
Hempel 1974	CH <sub>4</sub> (Wetter)	36	214	107
Knabe 1989	Gesamt-KW	0,004 (berechnet als CH <sub>4</sub> )	0,27 (berechnet als CH <sub>4</sub> )	0,04 (berechnet als CH <sub>4</sub> )
Müller 1956 Südharzrevier	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> und höhere	70	78	74
Müller 1956	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	3	1,5

Werrarevier	und höhere			
Jockwer 1997	CH <sub>4</sub> (Wetter)			30
Asse				

### **3.2 Überblick zu Vorarbeiten zu Kohlenwasserstoffen im Salzstock Gorleben**

#### **3.2.1 Auftreten von Kohlenwasserstoffen und Permanentgasen im Salzstock Gorleben**

Beim Abteufen von Bohrungen im Salzstock Gorleben sind flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe zugetreten. In der Schachtvorbohrung Go 5001 trat Gas zu, das ca. 36 m<sup>3</sup> Bohrspülung ausförderte. Daneben traten knapp 5 m<sup>3</sup> Kohlenwasserstoffe zu. Die Zutritte in der Schachtvorbohrung Go 5002 waren gering, siehe GRÜBLER (1984).

Beim Stoßen einiger Erkundungsbohrungen und beim Auffahren der Querschläge 1 Ost und 1 West kam es bereichsweise zu Zutritten von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Diese sind durch sichtbare Feuchtstellen und einen intensiven Kohlenwasserstoffgeruch charakterisiert. Auch noch Monate nach dem Auffahren der Strecken wurden neue Feuchtstellen festgestellt, die sich infolge der Konvergenz und der Auflockerung des Gesteins um die Strecke herum gebildet haben. Die Vorkommen liegen vorwiegend im Knäuelsalz (z2HS1). Weitere Vorkommen außerhalb des Knäuelsalzes sind ein Vorkommen am Bohrort 1.2, ein Vorkommen im Querschlag 1 West im jüngeren Streifensalz, zwei Vorkommen im Bohrort 3 im Streifensalz und ein Vorkommen im Querschlag 1 Ost im Streifensalz, siehe BORNEMANN (2001). Zur besseren Kenntnis der Verteilung der Kohlenwasserstoffvorkommen wurde zusätzlich zur normalen geologischen Kartierung eine Kartierung unter UV-Strahlung vorgenommen. Aromatische Kohlenwasserstoffe fluoreszieren unter UV-Strahlung. Die Auswertung der UV-Kartierung ergab für die Lage der Kohlenwasserstoffvorkommen, daß die Verteilung der Kohlenwasserstoffvorkommen unregelmäßig ist und Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Lage zur Gesamtstruktur des Hauptsalzsattels nicht erkennbar sind. Die einzelnen Vorkommen sind isoliert und weisen keine Verbindung untereinander auf. Sie sind bei länglicher bandartiger Erstreckung annähernd in der Schichtung ausgerichtet oder verlaufen dazu spitzwinklig. Sie treten in diffus wolkigen Formen mit unscharfen Übergängen zu kohlenwasserstofffreien Bereichen auf, in bandartig dezimeterbreiten Lagen mit scharfem Übergang zu kohlenwasserstofffreien Bereichen, in Resten von Kleinfalten, die durch diffus verteilte Kohlenwasserstoffvorkommen abgebildet werden und in eckigen Brocken mit scharfer Begrenzung zu kohlenwasserstofffreiem Steinsalz, siehe BORNEMANN (2001).

Neben den Feuchtstellen wurden im Salzstock Gorleben wiederholt flüssige Kohlenwasserstoffe angetroffen.

Mittels Laser-Raman-Spektroskopie hat PROHL (1998) gasführende Einschlüsse des Salzstocks Gorleben untersucht. Prohl fand Einschlüsse, die lediglich  $N_2$  führen, die  $N_2$  und  $O_2$  beinhalten, in denen neben  $N_2$  und  $O_2$  Methan vorliegt, die  $N_2$ , Methan und Ethan führen, die Methan, Ethan  $N_2$  und  $H_2$  führen, die  $N_2$ , Methan und  $H_2S$  beinhalten und solche, die abgesehen von  $O_2$  alle aufgeführten Gase aufweisen. In unmittelbarer Nachbarschaft fand Prohl lösungsfreie Einschlüsse, die nur Methan führen, Einschlüsse, in denen ein  $N_2$ /Methan-Gemisch neben  $H_2O$  vorliegt und solche, die lediglich Lösung und damit verbunden  $H_2O$  in der Gasphase enthalten. Aus diesen Beobachtungen schließt Prohl, daß in der Vergangenheit eine erhebliche Mobilisierung von gasförmigen Komponenten stattgefunden hat. Einen Zusammenhang zwischen der Gaszusammensetzung und den untersuchten Horizonten besteht laut Prohl nicht, die Herkunft der Gase konnte nicht geklärt werden. Dieser Autor geht davon aus, daß der gefundene Wasserstoff seit Bildung der Einschlüsse in diesen vorliegt. Da  $H_2$  nicht durch Diffusion abgeführt wird, stellt sich laut Prohl die Frage, ob bei der Korrosion von Metallbehältern für die Lagerung radioaktiver Abfälle entstehender Wasserstoff zu einem Aufbrechen der Salzformation führen kann.

### **3.2.2 Herkunft von Kohlenwasserstoffen im Salzstock Gorleben**

#### **3.2.2.1 Genetische Typisierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe**

##### **Einleitung**

Neben einer Quantifizierung haben Faber und Gerling, siehe FABER (2001) und FABER (2002), auch eine genetische Typisierung der Kohlenwasserstoffe unternommen, um ihre Herkunft zu bestimmen. Zur Bestimmung der Kohlenstoff- sowie Wasserstoff-Isotopenverhältnisse wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt:

Bei größeren Gasmengen wurden die Komponenten mittels präparativer Gaschromatographie separiert, die Kohlenwasserstoffe einzeln in getrennten Verbrennungsöfen oxidiert und das jeweils entstehende  $CO_2$  für die anschließende massenspektrometrische Bestimmung der  $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverhältnisse aufgefangen. Das Original- $CO_2$  der Gase wurde unmittelbar nach der Separation aufgefangen. Das im Verbrennungsöfen ebenfalls entstehende Oxidationswasser wurde zur Bestimmung der D/H-Isotopenverhältnisse (mittels Zink) zu  $H_2$  reduziert, siehe Faber (2001).

Die Bestimmung der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse an kleinen Gasmengen, wie sie z.B. bei den meisten der salzgebundenen Gasen vorlagen, erfolgte per online-Kopplung eines

Gaschromatographen mit einem Verbrennungsofen und einem Massenspektrometer. Etwa 2-4 ml Gas werden dazu in einen Gaschromatographen injiziert und per Kühlfalle mit flüssigem N<sub>2</sub> auf der Säule fokussiert. Nach Trennung der Gaskomponenten auf der Säule und anschließender Verbrennung des Methans (und Ethans) in dem angeflanschten Oxidationsofen zu CO<sub>2</sub> wird dieses Gas unmittelbar in ein Massenspektrometer geleitet, in dem das <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Verhältnis gemessen wird, siehe FABER (2001).

Das <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnis wird ausgedrückt in der Relation gegenüber dem Standard PDB (Pee Dee Belemnite), siehe Gl. (1). In analoger Weise wird das <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H - Isotopenverhältnis δD ausgedrückt in Relation gegenüber dem Standard SMOW (Standard Mean Ocean Water).

Wird der δ<sup>13</sup>C-Wert von Methan als Funktion des δD-Wertes von Methan aufgetragen, spricht man von einem sogenannten „CD-Diagramm“, siehe SCHOELL (1980) und SCHOELL (1984). Dies ermöglicht eine Differenzierung zwischen bakteriell und thermisch gebildetem Methan und zwischen Methan aus sapropelitischem und terrigenem Muttergestein.

Wird das Verhältnis Methan/(Ethan+Propan) als Funktion des δ<sup>13</sup>C-Wertes von Methan aufgetragen, spricht man von einem sogenannten „Bernard-Diagramm“, siehe BERNARD (1976). Dies ermöglicht eine Differenzierung zwischen thermisch und mikrobiell generierten Kohlenwasserstoffen.

Aufgrund der größeren Gasmengen übertrifft die Datenqualität der frei zugetretenen Gase aus dem Salzstock Gorleben jene der salzgebundenen Gase und der Headspace-Gase, siehe FABER (2002). Die isotopengeochemischen Ergebnisse der Headspace-Gase werden aufgrund von Problemen bei der Probenahme, wie undichten Behältern, in diesem Bericht nicht zusammengefaßt.

## **Freie Gase**

Im „CD-Diagramm“ liegen alle Proben der frei zugetretenen Gase im Fenster des thermisch generierten Methans. Die Mehrzahl der Gase läßt sich in zwei Gruppen einteilen: Gase mit einem δ<sup>13</sup>C-Wert zwischen ca. -45 ‰ und -40 ‰ sowie einem δD-Wert zwischen ca. -200 ‰ und -160 ‰ wurden als Gastyp 1 definiert. Diese Werte charakterisieren das Gas als Methan, wie es typischerweise in Erdölbegleitgasen oder Kondensaten aus marin abgelagerten organischen Substanzen auftritt, siehe FABER (2002). Gase mit einem δ<sup>13</sup>C-Wert um -34 ‰ sowie einem δD-Wert zwischen ca. -180 ‰ und -150 ‰ wurden als Gastyp 2 definiert. Dieser Gastyp wurde genetisch nicht eindeutig charakterisiert, allerdings von Faber et al., siehe FABER (1996), als Mischgas aus einem autochthonen Zechsteinprodukt mit geringen Anteilen eines Rotliegendegases gedeutet. Alle Zuflüsse dieses Gastyps wurden

stratigraphisch dem Hauptanhydrit (z3HA) als Speichergestein zugeordnet, siehe FABER (2002). Einige wenige Proben sind vermutlich Mischgase aus Gastyp 1 und Gastyp 2, sie stammen aus dem Liniensalz (z3LS) von einer Position, an der der Hauptanhydrit ausgequetscht ist. Auch im Bernard-Diagramm, in dem die molekulare Zusammensetzung Methan/(Ethan+Propan) als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Methan aufgetragen ist, lassen sich Gastyp 1 und Gastyp 2 voneinander differenzieren. Aus der Auftragung wird deutlich, daß der Gastyp 2 methanreicher ist, als Gastyp 1.

Um Typ und Reife der gasgenerierenden Ausgangssubstanz abzuschätzen, verwenden FABER (2002) und Gerling die variablen Methan/Ethan- und Ethan/Propan-Reifelinien nach Berner und Faber, siehe Berner (1996). Die Auftragung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Methan als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Ethan ermöglicht anhand der Reifelinien eine Abschätzung von Muttergesteinsreifen. Die Proben, die den Gastyp 1 repräsentieren, liegen in dieser Auftragung unterhalb der Reifelinie für sapropelitisches Muttergestein, was auf eine Zumischung von isotopisch leichtem Methan, z.B. bakteriellem oder frühtermischem Methan, zurückgeführt wird. Da das von Faber und Gerling als Muttersubstanz vermutete Staßfurt-Karbonat nach der Ablagerung schnell von impermeablen Evaporiten abgedeckt wurde, interpretieren Faber und Gerling diesen Befund nicht als Zumischung sondern eher als nicht vollzogene Abfuhr der früh gebildeten Komponenten. Unabhängig davon läßt sich aus der Auftragung ableiten, daß die Gase vom Gastyp 1 aus einem marin abgelagerten Muttergestein einer Reife zwischen 0,8 % bis 1,1 % Vitrinitreflexion gebildet wurden, siehe FABER (2002). Die Proben, die den Gastyp 2 repräsentieren, liegen in dieser Auftragung oberhalb der Reifelinie für Gase aus marinem Muttergestein. Daraus schließen Faber und Gerling, daß es sich im Mischgase aus einem marin abgelagertem Muttergestein und einem höherreifen terrestrische Muttergestein handelt. Faber und Gerling nehmen an, daß ca. 40 % bis 45 % des Gastyp 2 aus dem Prä-Zechstein stammen und vermuten als Quelle Rotliegend-Gase, wie sie nordöstlich von Gorleben in Salzwedel-Peckensen vorkommen. In der Auftragung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Propan als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Ethan liegen alle Proben nahe an der Reifelinie für Gase aus marinen Muttergesteinen und werden dem Gastyp 1 zugeordnet, d.h. die Zumischung von präzechsteinzeitlichem Gas ist nur bei Methan festzustellen. Diese Aussage wird dadurch gestützt, daß das Rotliegend-Gas aus Salzwedel-Peckensen nur aus Methan und Stickstoff besteht.

### **Salzgebundene Gase**

Aufgrund der relativ geringen zur Verfügung stehenden Gasmengen sind zwar für alle Kohlenwasserstoffgase die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methan vorhanden, jedoch existieren nur bei

ausreichenden Gasmengen auch die  $\delta D$ -Werte von Methan und die  $\delta^{13}C$ -Werte von Ethan und Propan, siehe FABER (2002). Im „CD-Diagramm“ der Proben aus den übertägigen Erkundungsbohrungen können wiederum die Gastypen 1 und 2 definiert werden, wie sie bei den Proben aus freien Gaszutritten definiert sind. Jedoch treten daneben auch Proben mit ungewöhnlich positiven Kohlenstoff-Isotopenverhältnissen auf, die als Gastyp 3 definiert wurden. Diese Proben stammen alle aus dem Kaliflöz Staßfurt, siehe GERLING (1988) und GERLING (1991). Eine thermochemische Sulfatreduktion wird von Gerling und Faber aufgrund der moderaten Temperaturen im Salzstock als Ursache ausgeschlossen, zudem wäre diese Erklärung schwer mit der Beobachtung in Einklang zu bringen, daß diese Gase nur im Kaliflöz Staßfurt auftreten. Aus demselben Grund sei auch eine bakterielle Oxidation des Methans unplausibel, unterstützt durch die Beobachtung, daß die Gase aus dem Kaliflöz eher höhere Gasmengen und eine methanreichere Zusammensetzung aufweisen, als die Gase aus den umgebenden Gesteinen, siehe FABER (2002). Diese Beobachtung wird von Faber und Gerling nicht abschließend gedeutet, eine vergleichbare Beobachtung haben SIEMANN (2007) und POTTER et al. (2004) jedoch am Zechstein 2 in Zielitz gemacht. Das  $^{13}C/^{12}C$ -Verhältnis des intrakristallin gebundenen Methans steigt dort von  $\delta^{13}C = -45\text{‰}$  bis  $-50\text{‰}$  im basalen Teil des Steinsalzes auf ungewöhnlich  $^{13}C$ -angereicherte Werte von bis zu  $+21\text{‰}$  im oberen Bereich des untersuchten Horizonts (Kaliflöz Staßfurt). Ähnlich verlaufen die  $\delta^{13}C$ -Werte für primäre innerkristalline Einschlüsse, während der  $\delta^{13}C$ -Wert für sekundäre, auf Spaltrissen liegende Einschlüsse konstant um  $-25\text{‰}$  beträgt. Zur Deutung der ungewöhnlichen  $^{13}C$ -Anreicherung nehmen Siemann und Potter et al. an, daß mit zunehmender Eindunstung leichtes  $CO_2$  im Meerwasser abgereichert wurde und das schwerer werdende  $CO_2$  von methanogenen Bakterien zu  $CH_4$  umgesetzt wurde.

Auch im Bernard-Diagramm, in dem die molekulare Zusammensetzung Methan/(Ethan+Propan) als Funktion des  $\delta^{13}C$ -Wertes von Methan für alle gesteinsgebundenen Gase aus dem Salzstock Gorleben aufgetragen ist, lassen sich Gastyp 1, Gastyp 2 und Gastyp 3 voneinander differenzieren. Die meisten Gasproben liegen dabei im Fenster von Gastyp 1 oder nahe an diesem Fenster. Nur vier Proben befinden sich im Fenster von Gastyp 2. Der Gastyp 3 bildet auch in dieser Darstellung eine klar erkennbare Gruppe, wobei neben Proben aus obertägigen Erkundungsbohrungen auch Proben aus dem Erkundungsbereich 1 unter diesen Gastyp fallen.

Faber und Gerling haben ihre isotopengeochemischen Untersuchungen im Erkundungsbereich 1 weiter differenziert und für den Querschlag 1 Ost, die Nördliche Richtstrecke und den Querschlag 1 West Ergebnisse getrennt angegeben. Im **Querschlag 1 Ost** enthielten nur wenige Proben ausreichend Methan zur Bestimmung der Wasserstoff-Isotopenverhältnisse. Im „CD-Diagramm“ liegen alle Proben, deren Methangehalt hoch genug war, im Feld für den Gastyp 1 und wurden als autochtone Zechsteinprodukte

identifiziert. Im Bernard-Diagramm liegt die Mehrzahl der Proben im oder nahe am Fenster von Gastyp 1. Für die Gase am Rande des Feldes von Gastyp 1 mit positiveren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bieten Faber und Gerling keine genetische Erklärung an. Einige Proben vom Süden des Querschlags fallen in das Fenster von Gastyp 3. Die Auftragung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Methan als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Ethan erfolgte nur für wenige Proben, da nur bei wenigen Proben der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Ethan gemessen wurde. Mit Ausnahme einer Gasprobe liegen alle Gase im Fenster von Gastyp 1 und wurden somit von Faber und Gerling als autochthone Zechsteinprodukte identifiziert. Für die **Nördliche Richtstrecke** existieren mengenbedingt keine Wasserstoff-Isotopenverhältnisse von Methan und auch keine Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Propan. Im Bernard-Diagramm liegen alle Gase am Rande des Fensters von Gastyp 1. Warum der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Methan mit ca. - 40 ‰ gegenüber Gastyp 1 zu positiven Werten hin verschoben ist, wird von Faber und Gerling nicht gedeutet. Die Auftragung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Methan als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Ethan ergibt, daß alle Proben in den Bereich zwischen den drei Fenstern für die Gastypen 1 bis 3 fallen. Die Muttergesteinsreife liegt laut der Reifelinie bei 0,9 % bis 1,1 % Vitrinitreflexion. Für den **Querschlag 1 West** existieren ebenfalls keine Wasserstoff-Isotopenverhältnisse von Methan und keine Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Propan. Im Bernard-Diagramm treten vorwiegend zwei Gruppen von Gasen im bzw. nahe am Fenster von Gastyp 1 auf. Neben dem Gastyp 1 treten wiederum Gase mit einem etwas positiveren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Methan von ca. - 40 ‰ auf, die Proben stammen alle aus dem Streifensalz (z2HS2). Eine Probe fällt in das Fenster von Gastyp 3, sie stammt aus dem Hauptanhydrit (z3HA). Die Auftragung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Methan als Funktion des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von Ethan ergibt, daß viele Proben in das Fenster von Gastyp 1 fallen. Daneben gibt es eine Gruppe von Gasen mit einem positiveren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Ethan, was von Faber und Gerling nicht gedeutet wird. Weitere Gasproben plotten in das Feld zwischen den Gastypen 1, 2 und 3, die aus der Reifelinie bestimmte Maturität liegt bei 0,9 % bis 1,1 % Vitrinitreflexion, siehe FABER (2002).

### **3.2.2.2 Genetische Typisierung flüssiger Kohlenwasserstoffvorkommen im Salzstock Gorleben**

Alle in der BGR untersuchten Proben aus der Leine-Folge sind sehr ähnlich. Charakteristisch sind u.a. eine typische Verteilung der n-Alkane mit einem Maximum bei den niedrigsiedenden Komponenten unterhalb n-C<sub>10</sub> und Isoheptanwerte zwischen 5 und 6. Der Isoheptanwert ist gemäß Gl. (2) definiert:

n-Heptan\*100 / (Cyclohexan + 2-Methylhexan + 1,1-Dimethylcyclopentan +  
 2,3-Dimethylpentan + 3-Methylhexan + 1,cis-3-Dimethylcyclopentan +  
 1-trans-3-Dimethylcyclopentan + 1,trans-2-Dimethylcyclopentan + 3-Ethylpentan +  
 2,2,4-Trimethylpentan + n-Heptan + Methylcyclohexan + 2,2-Dimethylhexan +  
 1,1,3-Trimethylcyclopentan + 2,2,3,3-Tetramethylbutan) (2)

Die Proben aus dem Knäuelsalz (z2HS1), die in den Querschlägen 1 West und 1 Ost gewonnen wurden, unterscheiden sich hiervon deutlich. Ihr Isoheptanwert liegt zwischen 2 und 3. Weiterhin unterscheidet sich ihre n-Alkanverteilung deutlich von den flüssigen Kohlenwasserstoffen der Leine-Folge, das n-Alkanspektrum reicht bei ihnen deutlich über C<sub>30</sub> hinaus. Biomarker fehlen in allen untersuchten Kohlenwasserstoffproben, was auf eine hohe Reife der Fluide schließen läßt. Faber und Gerling schließen daher Reifeunterschiede des generierenden Muttergesteins als Ursache für die unterschiedliche Zusammensetzung mit großer Wahrscheinlichkeit aus, siehe FABER (2002). Das organische Ausgangsmaterial läßt sich nur insoweit eingrenzen, daß Relikte höherer Pflanzen (Pollen, Sporen, Cutine) nicht nachgewiesen wurden. Daher ziehen Faber und Gerling Algen und Mikroben als Quelle in Betracht. Die wegen des hohen Reifegrades nur noch in Ansätzen nachweisbare Bevorzugung der geradzahligen n-Alkane C<sub>22</sub>, C<sub>24</sub> und C<sub>26</sub> und ein Pristan/Phytan-Verhältnis < 1 weisen nach diesen Autoren auf ein karbonatisches Muttergestein hin. Diese Parameter sind in vielen Zechstein-Erdölen Nordostdeutschlands in vergleichbarer Weise ausgebildet, wo das Muttergestein Staßfurt-Karbonat (z2SK) gleichzeitig das Speichergestein ist, siehe GERLING (1996). Das <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnis des Gesamtöls und seiner Fraktionen erreicht einen δ<sup>13</sup>C-Wert von ca. – 27 ‰. Dieser Wert wurde auch in Zechsteinölen Ostdeutschlands gefunden, siehe WEHNER (1997). Faber und Gerling schließen daraus, daß die Genese der flüssigen Kohlenwasserstoffe aus einem zechsteineigenen Muttergestein erfolgte, wobei als Ausgangssubstanz in erster Linie die organische Substanz des Staßfurt-Karbonates (z2SK) in Betracht komme. Die Abweichungen in der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe aus der Leine-Folge indizieren gemäß Faber und Gerling möglicherweise migrationsbedingte Verluste, sie seien aber nicht derart signifikant, daß auf ein anderes Muttergestein zu schließen sei, siehe FABER (2002). Unter diesen Rahmenbedingungen ziehen Faber und Gerling drei Interpretationen in Betracht:

1. Die Unterschiede in den Kohlenwasserstoffen beruhen auf einer zunehmenden Evaporation und gepulstem Abgang aus der Quelle Staßfurt-Karbonat.
2. Unterschiedliche Migrationsdistanzen der Kohlenwasserstoffe innerhalb des Salzstocks könnten die Ursache sein, wenn man eine frühe Platznahme der Kohlenwasserstoffe vor der Halokinese annimmt. Eine unveränderte Position der

Kohlenwasserstoffe seit Beginn der Halokinese ist nach Faber und Gerling jedoch wenig wahrscheinlich.

3. Ein Chromatographie-Effekt infolge der Kohlenwasserstoffbewegung durch den Salzstock erscheint wenig plausibel, da man annehmen kann, daß die Kohlenwasserstoffe i.d.R. über Klüfte migrieren und somit eine Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium vernachlässigbar sein sollte.

Obwohl nach Faber und Gerling nur die erste Interpretationsmöglichkeit plausibel scheint, ist es in Anbetracht der limitierten Daten und der Unsicherheit bezüglich des diskreten Abgangs aus der Quelle bislang unmöglich, weitere Schlußfolgerungen zu ziehen.

### ***3.2.2.3 Eindimensionale und dreidimensionale Beckensimulation zur Klärung der Herkunft der Kohlenwasserstoffe im Salzstock Gorleben***

SENGLAUB (2001) konnte durch Modellierung der Versenkungsgeschichte der Bohrung Gorleben Z1 in guter Näherung das Erreichen des notwendigen Reifestadiums der organischen Substanz im Staßfurt-Karbonat (z2SK) für die Kohlenwasserstoffgenese bestimmen und somit den frühestmöglichen Zeitpunkt der Migration einengen. Dabei wurden zwei mögliche Sedimentationsszenarien für die Bohrung Gorleben Z 1 beschrieben. Der Unterschied zwischen beiden Szenarien liegt in den abweichenden Vorstellungen über die Hebung der Region Gorleben während der Jungkimmerischen Phase. Im ersten Szenario wird eine Hebung von 700 m simuliert, siehe JARITZ (1969), im zweiten Szenario eine Hebung von 300 m, siehe ZIRNGAST (1991).

SENGLAUB (2001) hat die Temperaturentwicklung des Staßfurtkarbonates während der Absenkung und die Menge an produzierten Kohlenwasserstoffen sowie das Transformationsverhältnis als Funktion der Zeit simuliert. Das Transformationsverhältnis gibt das Verhältnis der gebildeten Kohlenwasserstoffe zur möglichen Gesamtausbeute an.

Mit beginnender Sedimentation des unteren Buntsandsteins erreichte das Staßfurtkarbonat im ersten Szenario eine Temperatur von 60 °C und die Kohlenwasserstoffbildung setzte vor 250 Ma ein. Mit zunehmender Versenkung stiegen die Temperaturen bis zum Ende des Lias auf 120 °C an. In diesen Temperaturbereichen verharrte das Staßfurtkarbonat bis Ende der Unteren Kreide und die Kohlenwasserstoffbildung setzte sich kontinuierlich fort. Mit Übergang des Salzkissens in die Diapirphase und beginnendem Salzabwanderungen aus der Region der Bohrung Gorleben Z1 gelangte das Staßfurtkarbonat in geringer temperierte Teufenbereiche, woraufhin die Bildung der Kohlenwasserstoffe vor 120 Ma aussetzte. Das Staßfurtkarbonat erreichte seitdem nicht mehr Teufen mit Temperaturen über 120 °C, somit konnten auch keine weiteren Kohlenwasserstoffe gebildet werden. In diesem Szenario liegt

das Transformationsverhältnis bei 55 % - 58 %, dies entspricht einer Bildung von ca. 0,081 g Kohlenwasserstoffen pro Gramm TOC.

Im zweiten Szenario setzt die Kohlenwasserstoffbildung aus der organischen Substanz des Staßfurtkarbonates ebenfalls mit beginnender Sedimentation des unteren Buntsandsteins vor 250 Ma ein und setzte sich mit zunehmender Versenkung und ansteigenden Temperaturen auf 120 °C bis Ende Dogger kontinuierlich fort. Hebung und Erosion der oberflächennahen Schichten während der Jungkimmerischen Phase im Malm brachten das Staßfurtkarbonat wieder in Teufen niedriger Temperaturen. Dadurch kam es vor 150 Ma zur Stagnation der Kohlenwasserstoffbildung, die bis zum heutigen Zeitpunkt anhält. Das Transformationsverhältnis liegt in diesem Szenario bei 65 % - 70 %, dies entspricht einer Bildung von ca. 0,068 g Kohlenwasserstoffen pro Gramm TOC, siehe SENGLAUB (2001).

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt CRAMER (2005) bei einer 3D-Beckensimulation mit der Programmgruppe PetroMod. Nach Cramer begann die Kohlenwasserstoffbildung sowohl im Kupferschiefer, wie auch im Staßfurtkarbonat im Unterjura vor 200 Ma. Bis zur tiefsten Versenkung zur Zeit der maximalen Entwicklung des Salzkissens zum Ende des Jura (145 Ma) war die Kohlenwasserstoffbildung weitgehend abgeschlossen. Bis zu dieser Zeit waren im Kupferschiefer etwa 74 % und im Staßfurtkarbonat etwa 71 % des initialen Bildungspotentials in Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Seit dieser Zeit ruhte die Kohlenwasserstoffbildung in beiden Muttergesteinen überwiegend. Erst im späten Tertiär wurden lokal Temperaturen erreicht, die die Kohlenwasserstoffbildung in geringem Umfang reaktivierten. Unterhalb der heutigen Salzstöcke ruht die Kohlenwasserstoffbildung seit dem Beginn des Diapistadiums. Für heute berechnet das 3D-Modell gemittelt über das Untersuchungsgebiet KW-Bildungsgrade von 76 % für den Kupferschiefer und 73 % für das Staßfurt-Karbonat. Migration von Erdöl und Erdgas entlang von Störungssystemen, die sich zum Beispiel im Zuge des Salzaufstieges öffnen konnten, wurden im 3D-Modell nicht berücksichtigt. Cramer errechnet für das Staßfurtkarbonat einen Kohlenwasserstoffgehalt von 5,5 kg pro m<sup>3</sup> Gestein und für den Kupferschiefer 91,5 kg/m<sup>3</sup>. Daraus leitet Cramer ab, daß eine Migration von Kohlenwasserstoffen aus dem Kupferschiefer im Raum Gorleben viel wahrscheinlicher war, als eine Migration von Kohlenwasserstoffen aus dem Staßfurt-Karbonat. Der überwiegende Anteil der Kohlenwasserstoffe aus dem Kupferschiefer migrierte nach der Simulation abwärts in die Gesteine der Hannover-Formation, dies wird durch geochemische Befunde gestützt, siehe FABER (2002). Dies läßt sich durch die geringer durchlässigen Schichten der Evaporite der Werra Serie am Top des Muttergesteins erklären, die die Strömungsfluß einen größeren Widerstand entgegensetzen, als die klastischen Sedimente der basalen Hannover-Formation. Im Gegensatz zum Kupferschiefer hat das Staßfurt-Karbonat im 3D-Modell bis heute keine Kohlenwasserstoffe an das umgebende Gestein abgegeben. Mit dem Aufstieg des Salzstockes konnten aber Kohlenwasserstoffe

aus dem Staßfurt-Karbonat durch die Prozesse der Halokinese in die Gesteine des Salzstockes eingearbeitet werden, siehe CRAMER (2005).

#### ***3.2.2.4 Einarbeitung von Kohlenwasserstoffen in den Salzstock Gorleben während der Halokinese***

Zur Frage des Migrationsweges der Kohlenwasserstoffe in das Knäuelsalz im Gefolge der Diapirbildung nehmen BORNEMANN et al. (2001) folgendes Denkmodell an:

Während der Deformation zu Beginn der Salzkissenbildung migrieren die Kohlenwasserstoffe aus dem Liegenden in die noch flach gelagerten, als Liniensalz sedimentierten ältesten Schichten des Hauptsalzes. Wegsamkeiten für die Kohlenwasserstoffe werden durch das Zerbrechen der Steinsalzkristallbänke, der feinkristallinen Steinsalzzwischenlagen und der Anhydritlinien geschaffen. Beim Verheilen der Bruchstrukturen erfolgte ein interkristalliner Einbau der Kohlenwasserstoffe in die feinkristalline Steinsalzmatrix und ein intrakristalliner Einbau in die sekundär „verheilten“ Bereiche der Matrix. Die Lösungen zur Bildung der sekundären Halite werden vermutlich beim Zerbrechen aus Fluideinschlüssen der Steinsalzkristalllagen freigesetzt.

Der weitere Salzaufstieg und die Strukturbildung des Diapirs beruhen auf der Dynamik des Hauptsalzes der Staßfurt-Folge, das seinen Weg in die Struktur mit extremer Verfallung einhergehend, durch weiteres Zerbrechen und Wiederverheilen der Steinsalzsichten zurücklegte. Hierbei kommt es insbesondere im Knäuelsalz zur Homogenisierung der Schichten, die heute keinen sedimentäre Verband mehr erkennen lassen (Brekzie). Die Kohlenwasserstoffe wurden während dieses Prozesses immer wieder mobilisiert und durch das Wiederverheilen erneut in das umgebende Steinsalz eingebunden. Die Verteilung der Vorkommen ist infolge der Homogenisierung der Schichten rein zufällig.

Das nahezu ausschließliche Vorkommen der Kohlenwasserstoffe im Knäuelsalz läßt sich vermutlich dadurch begründen, daß das hangende Streifen- und Kristallbrockensalz zwar ebenfalls brekziert, jedoch oftmals der sedimentäre Verband noch rudimentär erkennbar ist, wodurch die Migration der Kohlenwasserstoffe in diese Schichten wegen der geringeren Deformation nicht möglich war.

### 3.2.3 Gehalte an Kohlenwasserstoffen im Salzstock Gorleben

Bei den Erkundungsarbeiten am Salzstock Gorleben wurden zunächst Evaporite aus einigen Bohrungen der übertägigen Erkundung vereinzelt auf Gasgehalte hin untersucht. Auch beim Abteufen der Schächte sowie bei der untertägigen Erkundung wurden die abgebauten Salze auf das Vorkommen von gesteinsgebundenen Kohlenwasserstoffen hin untersucht, siehe FABER (2001), GERLING (1988) und GERLING (1991):

Aus einigen obertägigen Erkundungs-, Salzspiegel-, und Schachtvorbohrungen wurde jeweils eine bis mehrere Einzelproben genommen. Aus den Bohrungen Go 1002 und Go 1005 wurden Proben im Rahmen eines umfangreicheren Teufenprofils genommen. Aus den Schächten 1 und 2 wurden im Abstand von je 10 m Proben genommen.

Im Querschlag 1 Ost wurden ab dem Bohrort 3 bis zum Ende der Strecke ca. alle 5 m eine Salzprobe genommen. Weiterhin wurden einige Proben vom Bohrort 3.1 und eine Probe aus der Nische 302 genommen. Aus der Nördlichen Richtstrecke wurden durchgängig alle fünf Meter Proben genommen. Im Querschlag 1 West erfolgte die Beprobung nicht durchgängig. Engständige Proben wurden im nördlichen und südlichen Drittel der Strecken genommen, dazu einige Proben aus dem Sattelkern. Einige wenige Proben stammen vom Wetterberg zur 2. Sohle sowie aus Bohrungen vom Füllort Schacht 2, siehe FABER (2002).

Insgesamt wurden 524 Proben genommen, davon 185 Bohrkernproben, die restlichen Proben sind als „Salz“ bezeichnet. Die Analyse des Kohlenwasserstoffgehalts erfolgte immer in einem so genannten Salzblender. Dabei werden etwa 200 g bis 400 g Gestein in vorher entgastem Wasser aufgelöst und das sich dabei freisetzende Gas im prä-evakuierten Kopfraum (Headspace) des Reaktionsgefäßes aufgefangen. Durch Zufuhr von Flüssigkeit wurde anschließend der Kopfraum komprimiert und das Gas in ein gläsernes Gefäß zur weiteren Probenbearbeitung überführt. Das Verhältnis von Wasser und Salzgestein wurde so gewählt, daß nach dem Auflösen eine nahezu gesättigte Lösung vorlag, um eine Rücklösung der Gase in die Salzlösung zu vermindern, siehe FABER (2001). Von den Proben wurden 89 bei der Firma GCA Schmitt (Lehrte) analysiert, dabei handelt es sich ausschließlich um Bohrkernproben. Die restlichen Proben wurden im Labor der BGR analysiert. Bei GCA Schmitt wurden die Salzproben vor dem Auflösen zerkleinert, im Labor der BGR wurden die Proben unzerkleinert aufgelöst.

Nach ersten Interpretationen der salzgebundenen Gase wurde vermutet, daß sich ein Teil der im Gestein befindlichen Gase dieses bereits nach Veränderung der untertägigen in-situ-Bedingungen verläßt. Diese Vermutung wird durch neuere Literatur bestätigt, wonach sich Gase, die an den Korngrenzen gespeichert sind, durch Zerkleinern der Salzprobe freisetzen lassen, siehe SIEMANN (2007). Die Zerkleinerung der Salzproben bei der Firma GCA Schmitt (Lehrte) vor dem Auflösen ist in Anbetracht dieser Erkenntnis als Schwachstelle anzusehen.

Die Zeit zwischen der Probennahme und der Analyse beträgt bei Faber und Gerling zudem einige Wochen bis Jahre, siehe GERLING (1991), es kann also eine Entgasung stattgefunden haben.

Ab Beginn des Schacht-Abteufens wurden alle Gesteinsproben bei der Probennahme in Acrylbehältern verschlossen und das sich im Headspaceraum ansammelnde Gas vor der Probenbearbeitung im Salzblender vermessen. Die Untersuchung der Probenbehälter ergab jedoch, daß diese nicht gasdicht verschlossen waren. Ursache hierfür waren i.d.R. feinkörnige Salzpartikel im Behälterverschluss. Durch geänderte Behälterverschlüsse und Hinweise an die Probennehmer wurde dieses Problem 1998 behoben, siehe FABER (2001). Auf diese sog. Headspace-Gase wird aufgrund der geschilderten Probleme in diesem Bericht nicht eingegangen.

Die mit dem Salzblender ermittelten Gasmengen wurden von Faber und Gerling in ppb [ $\text{g}_{\text{Gas}}/\text{g}_{\text{Gestein}} \cdot 10^9$ ] angegeben. Analysiert wurden dabei die Gase C<sub>1</sub> (Methan) bis C<sub>5</sub> (Pentan). Nach den Untersuchungen von Faber und Gerling, siehe GERLING (1991) und FABER (2001), ist dabei Methan der dominierende Kohlenwasserstoff. Der Methangehalt in den Salzproben beträgt zwischen 1 ppb und 19892 ppb, im Mittel sind es 254 ppb. Der Gehalt an der Summe der Kohlenwasserstoffe C<sub>1</sub> bis C<sub>5</sub> beträgt im Mittel 452 ppb. Verglichen mit Gasgehalten in anderen Salzstöcken sind die Kohlenwasserstoffgehalte in Gorleben gleich hoch oder geringer, vergleiche hierzu HEMPEL (1974), MÜLLER (1956) und JOCKWER (1997), siehe auch Tab. 1.

Aus der engständigen Beprobung der Bohrungen Go 1002 und Go 1004 haben Gerling et al. den Kohlenwasserstoffgehalt als Funktion der Teufe ermittelt. Dabei hat sich herausgestellt, daß methanreichere Abschnitte v.a. in carnallitischen Lagen und im Kaliflöz Staßfurt auftreten, sowie im Liniensalz (z3LS) und im Bänderanyhidrid (z3HA11), siehe GERLING (1991) und FABER (2002).

Im Schacht 1 wurde etwa alle 10 m eine Probe genommen. Die Methangehalte der salzgebundenen Gase liegen i.d.R. unter 20 ppb, im z3LS und im z3OS wurden vereinzelt höhere Werte, jedoch unter 100 ppb gefunden. Auch im Schacht 2 wurden etwa alle 10 m Proben gewonnen. Hier variierte der Methangehalt jedoch zwischen < 10 ppb bis hin zu über 1000 ppb. Besonders hohe Methangehalte traten in der Gorleben-Bank und im z3BK/BD in 826 m Teufe auf.

Im Erkundungsbereich 1 wurde der Querschlag 1 Ost, der Querschlag 1 West und die Nördliche Richtstrecke beprobt. Im Querschlag 1 Ost schwankt der Methangehalt wiederkehrend zwischen höheren und geringen Werten. Der Methangehalt in der Nördlichen Richtstrecke liegt hingegen relativ gleichmäßig zwischen etwa 20 ppb und 40 ppb. Nur wenige Werte liegen darüber, bleiben jedoch unter 80 ppb. Der Querschlag 1 West wurde

nicht durchgängig beprobt. Der Methangehalt ist im Knäuelsalz am höchsten und erreicht dort Werte über 50 ppb.

Zusammenfassend ist die Verteilung der Kohlenwasserstoffe im Salzstock variabel. Für die salzgebundenen Gase gilt, daß untertage die größten Mengen im Knäuelsalz (z2HS1) nachgewiesen wurden. Diese Gase sind i.d.R. auch angereichert mit höheren Homologen. Aus den übertätigen Erkundungsbohrungen wurden die höchsten Gasgehalte in den Knistercarnalliten, sowie gelegentlich im Orangesalz und insbesondere in der Gorleben-Bank gefunden, siehe FABER (2002).

### Literaturverzeichnis

**BERNARD, B. B., BROOKS, J. M. & SACKETT, W. M. (1976):** Natural gas seepage in the Gulf of Mexico. – Earth and Planet. Sci. Lett. **31**: 45-54

**BERNER, U. & FABER, E. (1996):** Empirical carbon isotope/maturity relationships for gases from algal kerogens and terrigenous organic matter, based on dry, open-system pyrolysis. – Org. Geochem. **10/11**: 947-955

**BORNEMANN, O., BÄUERLE, G., BEHLAU, J., MINGERZAHN, G. (2001):** Geologische Bearbeitung der Erkundungssohle (Geologie, Mineralogie, Geochemie). 1. Geologischer Ergebnisbericht EB1. – BGR-Bericht, Tagebuch-Nr. 10214/01, 111 S.

**CRAMER, B. (2005):** Erdölgeologische 3D-Modellierung des Salzstockes Gorleben. – BGR-Bericht, Tagebuch-Nr. 11835/04

**GERLING, P., FABER, E. (2001):** Dokumentation der chemischen Analysen von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. – BGR-Bericht, Tagebuch-Nr. 10717/01, 20 S.

**GERLING, P., FABER, E. & WEHNER, H. (2002):** Interpretation der chemischen Analysen von gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. – BGR-Bericht, Tagebuch-Nr. 12243/02, 82 S.

**FREYER, H. D. (1978):** Degradation Products of Organic Matter in Evaporites containing trapped Atmospheric Gases, Chemical Geology **23**, 293 – 307

**GERLING, P., WHITICAR, M. J. & FABER E. (1988):** Extreme Isotope Fractionation of Hydrocarbon Gases in Permian Salt, Organic Geochemistry **13**, 335 - 341

**GERLING, P., BEER, W., BORNEMANN, O. (1991):** Gasförmige Kohlenwasserstoffe in Evaporiten des deutschen Zechsteins, Kali und Steinsalz **10**, 376-383

**GERLING, P., PISKE, J., RASCH, H.-J. & WEHNER, H. (1996):** Paläogeographie, Organofazies und Genese von Kohlenwasserstoffen im Staßfurt-Karbonat Ostdeutschlands - (2) Genese von Erdölen und Erdölbegleitgasen. – Erdöl Erdgas Kohle **112** (4), 152 - 156

**GRISHINA, S., PIRONON, J., MAZUROV, M., GORYAINOV, S., PUSTILIKOV, A., FON-DER-FLAAS, G. & GUERCI, A. (1998):** Organic inclusions in salt. Part 3. Oil and gas inclusions in Cambrian evaporite deposit from East Siberia. A contribution to the understanding of nitrogen generation in evaporates, Organic Geochemistry **28**, 297-310

**GROPP (1919):** Gasvorkommen in den Kalibergwerken in den Jahren 1907 bis 1917, Kali **13** (1919), 33-42

**GRÜBLER, G. (1984):** Gasvorkommen in den Schachtvorbohrungen Go 5001 und Go 5002. – BMFT-Publikation Entsorgung 3: Bericht von einer Informationsveranstaltung des Bundes vor dem Schachtabteufen, Salzstock Gorleben: 165-181, 6 Abb.; Bonn.

**HEMPEL, D (1974):** Neuere Erkenntnisse über das Auftreten natürlicher brennbarer Gase in Kaligruben der DDR, Neue Bergbautechnik **4**, 592 – 596

**JARITZ, W. (1969):** Epirogenese in NW-Deutschland im höheren Jura und in der Unterkreide. – Geol. Jb. **A10**: 1 – 77, 3 Abb., 1 Tab., 2 Taf.; Hannover.

**JOCKWER, N. (1997):** Natürliche Gase im Salzgestein Freisetzung und Verbleib in: Erzeugung und Verbleib von Gasen in einem Endlager für radioaktive Abfälle. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH

**KNABE, H.-J. (1989):** Zur analytischen Bestimmung und geochemischen Verteilung der gesteinsgebundenen Gase im Salinar, Zeitschrift geologische Wissenschaften **17**, 353 - 368

**KOVALEVICH, V. M., PERYT, T. M., SHANINA S. N. & WIECLAW D. (2008):** Geochemical Aureoles around Oil and Gas Accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland: Analysis of Fluid Inclusions in Halite and Bitumens in Rock Salt, Journal of Petroleum Geology **31**, 245-262

**MÜLLER, P. UND HEYMEL, W. (1956):** Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentration der Gassalze des Südharz- und des Werrakalibergbaues, Bergbautechnik **6**, 313 – 319

**PIRONON, J., PAGEL, M., LÉVÊQUE, M.-H. & MOGÉ, M. (1995A):** Organic Inclusions in Salt. Part 1: Solid and Liquid Organic Matter, Carbon Dioxide and Nitrogen Species in Fluid Inclusions from the Bresse Basin (France), Organic Geochemistry **23**, 391-402

- PIRONON, J., PAGEL, M., WALGENWITZ F. & BARRÈS O. (1995B):** Organic Inclusions in Salt. Part 2: Oil, Gas and Ammonium in Inclusions from the Garbon Margin, Organic Geochemistry **23**, 739-750
- POTTER, J., SIEMANN, M. G. & TSYPUKOV, M. (2004):** Large-scale Isotope Fractionation in Evaporites and the Generation of extremely <sup>13</sup>C-enriched Methane, Geology **32**, 533-536
- PROHL, H. (1998):** Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Zusammensetzung gasförmiger Einschlüsse in Gesteinen des Salzstocks Gorleben, Dissertation, Technische Universität Clausthal
- SCHOELL, M. (1980):** The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. – Geochim. Cosmochim. Acta, **44**: 649-661
- SCHOELL, M. (1984):** Wasserstoff- und Kohlenstoffisotope in organischen Substanzen, Erdölen und Erdgasen. – Geol. Jb., **D67**: 3-161
- SCHOENHERR, J., URAI, J. L., KUKLA, P. A., LITKE, R., SCHLÉDER, Z., LARROQUE J.-M., NEWALL, M. J., AL-ABRY, N., AL-SIYABI, H. A. & Z. RAWAHI (2007):** Limits of the Sealing Capacity of Rock Salt: A Case Study of the Infra Cambrian Ara Salt from the South Oman Salt Basin, AAPG Bulletin **91**, 1541-1557
- SCHRADER, R., ACKERMANN, G. & GRUND, H. (1960):** Entwicklung von Methoden zur Bestimmung des Gasgehalts in Salzen, Bergakademie **12**, 543 – 551
- SENGLAUB, Y. (2001):** Einfluß der Salzdynamik auf die Kohlenwasserstoffbildung im Staßfurt-Karbonat in der Bohrung Gorleben Z1. – Diplomarbeit Universität Hannover, 58 + 29 S.
- SHANINA, S. N., BUSHNEV, D. A. & YUSHKIN, N. P. (2000):** Composition and Genesis of Hydrocarbon Inclusions in Salt Minerals from the Verkhnyaya Kama Deposit, Doklady Earth Sciences **373**, 871-873
- SIEMANN, M. G. (2007):** Herkunft und Migration Mineralgebundener Gase der Zechstein 2 Schichten in Zielitz, Kali und Steinsalz 3/2007, 26-41
- SONNENFELD P. (1985):** Evaporites as Oil and Gas Source Rocks, Journal of Petroleum Geology **8**, 253-271
- WEHNER, H. (1997):** Source and Maturation of Crude Oils in northern and eastern Germany – an Organic Geochemical Approach. – Geol. Jb. **D103**, 85-102
- ZIRNGAST, M. (1991):** Die Entwicklungsgeschichte des Salzstocks Gorleben. – Ergebnis einer strukturgeologischen Bearbeitung. – Geol. Jb., **A132**: 3-31; Hannover.