

Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde (Dr. rer. nat.) der
Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und
Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von

M.Sc. Marcus Schneider

geboren in Mannheim, Deutschland

Tag der mündlichen Prüfung

28.07.2023

Gesteinsgebundene Gase in den Salzlagerstätten des Werra-
Fulda-Kalireviers: Relevanz für die Lagerstättensicherheit und
Einblick in die Bildung von Klimagasen und ozonzerstörenden
Verbindungen bei Intraplattenvulkanismus

Gutachter:

Prof. Dr. Frank Keppler

Prof. Dr. Silvio Zeibig

Juni 2023

Abstract

The long mining history of the Werra-Fulda potash district is characterized by highly frequent gas-induced rock bursts during the extraction of potassium and magnesium salts. The gas was trapped by magmatic alterations of the Permian salt deposit during the Miocene Rhön volcanism. Large gas inclusions in the salt rocks pose a hazard to man and machinery during mining activities.

The investigation of the gas content of the magmatic and saline rocks of the Werra-Fulda potash district combines applied research on hazard prevention in active mining with fundamental research on gas formation by contact metamorphism of intra-plate volcanism. In this context, the Werra-Fulda potash district offers the rare opportunity of sampling magmatic rocks underground and at the surface. The aim was to obtain fundamental information on the mechanisms of gas formation, storage, and release.

The highest gas concentrations (up to $1.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), which consist mainly of CO_2 , could be detected in magmatic rocks and magmatite-associated salt alterations. The trace gas distributions (CH_4 , CH_3Cl , N_2O) in magmatite-salt profiles provide evidence for petrological relationships with high gas contents. The stable carbon isotopic value of CO_2 in extremely gas-enriched salt rocks (Knistersalze) allowed the development of a novel mathematical-analytical method for hazard prevention, by which the proportions of three CO_2 sources in active mining can be determined in real time. The applicability of this method must first be tested extensively in active mining.

In this study, the four potent climate gases CO_2 , CH_4 , CH_3Cl and N_2O were detected in the magmatic rocks of the Werra-Fulda potash district. By comparing the gas content of the magmatic rocks of the surface with equivalent rocks from the subsurface mining area, it could be inferred that the gases were released from the magmatic melts when they reached the surface.

The stable carbon isotopic value of CO_2 in rock samples with high gas accumulations showed a typical magmatic source signature. Additionally, the stable isotopic values in CH_4 and the Bernard ratio ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$) indicate a thermogenic CH_4 formation. Studies of organic material in the footwall area indicate contact metamorphic formation of CH_4 during the intrusions.

Furthermore, with CH_3Cl , a compound with high O_3 -depleting properties was detected which was supposedly at least partly responsible for the largest mass extinction in earth's history.

The formation of CH₃Cl by the Siberian Trap volcanism during the Permian-Triassic boundary led to the destruction of the stratospheric O₃ layer. The Conversion of hydrocarbons into CH₃Cl could have occurred via the Hoechst process, by redox-sensitive minerals, or in the presence of highly activated surfaces during crystallization. Further information about the formation mechanism could be provided by future isotopic characterizations of CH₃Cl.

In addition to CH₃Cl, N₂O as another strong O₃-depleting compound was found in the context of intra-plate volcanism for the first time, which additionally has a high climatic impact. If the so far unrecognized N₂O formation is indeed common in intraplate volcanism settings, the environmental effect of such volcanism might have been underestimated in the past.

Combining the detected gas concentrations of the four climate gases in the magmatic rocks with their GWP, the relative contributions to climate warming by Miocene volcanism of the Werra-Fulda potash district can be accounted for 60 % to CO₂, 7 % to CH₄, < 1 % to CH₃Cl and 33 % to N₂O. Thus, based on this work, N₂O has the second highest climate impact of the detected greenhouse gases in the studied area, even though it has previously been unrecognized in magmatic systems.

The nitrogen source for the formation of N₂O may be located within rocks in the footwall of the salt deposit. The formation mechanism(s) could not be identified within the scope of this work. However, in the magmatic rocks, nitrogen compounds could be detected in the oxidation states from -III to +V, which means that the formation of N₂O may have occurred by both reduced and oxidized nitrogen compounds. Moreover, the isotopic fingerprint of the newly discovered N₂O source was determined to be $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}} = 10.6 \pm 5.3 \text{ ‰ (Air)}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}} = 47.6 \pm 5.9 \text{ ‰ (VSMOW)}$.

If the formation of N₂O occurred throughout the CEVP, it could have contributed massively to the Miocene temperature maximum. The results also show that N₂O could cause up to 70 times greater O₃ destruction during intra-plate volcanism due to its higher enrichment compared to CH₃Cl. If N₂O was also formed during the Siberian Trap intrusions at the Permian-Triassic boundary, it could be responsible for the largest mass extinction in Earth's history.

Zusammenfassung

Die lange Bergbaugeschichte des Werra-Fulda-Kalireviers ist geprägt durch hohe Gasfreisetzungen während der Förderung von Kalium- und Magnesiumsalzen. Bei der miozänen Überprägung der permischen Salzlagerstätten wurden große Gasmengen aus Rhön-assoziierten magmatischen Schmelzen in den Salzgesteinen gespeichert, welche bei Abbautätigkeiten eine Gefahr für Mensch und Maschine darstellen. Die Untersuchung des Gasgehaltes der magmatischen und salinaren Gesteine des Werra-Fulda-Kalireviers verbindet die angewandte Forschung zur Gefahrenprävention im aktiven Bergbau mit der Grundlagenforschung der Gasbildung bei der Kontaktmetamorphose des Intraplattenvulkanismus. Dabei bietet das Werra-Fulda-Kalirevier die seltene Möglichkeit der Beprobung von magmatischen Gesteinen untertage und an der Oberfläche. In dieser Arbeit wurden magmatische und salinare Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier auf den Gasgehalt und die Gaszusammensetzung untersucht. Ziel war es grundlegende Informationen über die Mechanismen der Gasbildung, der Gasspeicherung und der Gasfreisetzung zu erhalten.

Die höchsten Anreicherungen (bis $1,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), des hauptsächlich aus CO_2 bestehenden Gases, konnte in magmatischen Gesteinen und Magmatit-assoziierten Sekundärmineralisationen detektiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Spurengasverteilungen (CH_4 , CH_3Cl , N_2O) in Magmatit-Salz-Profilen potentiell Hinweise auf petrologische Zusammenhänge und hohe Gasanreicherungen geben. Die isotopische Analyse von CO_2 aus extremgasimprägnierten Salzgesteinen (Knistersalze) ermöglichte die Entwicklung einer mathematisch-analytischen Methode zur Gefahrenprävention, durch welche in Echtzeit die Anteile von drei CO_2 -Quellen im aktiven Abbau bestimmt werden können. Die Funktionalität der Methode muss zunächst ausgiebig im aktiven Abbau getestet werden.

Mit CO_2 , CH_4 , CH_3Cl und N_2O wurden vier Klimagase mit hoher Umweltrelevanz in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers nachgewiesen. Durch den Vergleich des Gasgehaltes der magmatischen Gesteine der Oberfläche und aus dem Untergrund, konnte die Freisetzung der Gase aus den Schmelzen beim Erreichen der Oberfläche abgeleitet werden.

Das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO_2 in hohen Gasanreicherungen wies eine typisch magmatische Quellensignatur auf. Die stabilen Isotopenverhältnisse in CH_4 und das Bernard-Verhältnis ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$) deuten auf eine thermogene CH_4 -Bildung hin. Untersuchungen an organischem Material im Liegenden deuten auf eine kontaktmetamorphe Bildung während

der Intrusionen hin. Mit CH₃Cl wurde eine Verbindung detektiert, welche im sibirischen Trappvulkanismus durch seine O₃-zerstörende Wirkung mitverantwortlich für das größte Massenaussterbeereignis der Erdgeschichte gemacht wird. Als Vorläuferverbindungen werden Kohlenwasserstoffe vermutet. Die Umsetzung zu CH₃Cl könnte über den Hoechst-Prozess, durch redoxsensitive Minerale oder aktivierte Oberflächen bei der Kristallisation erfolgt sein. Eine zukünftige isotopische Charakterisierung könnte weitere Hinweise auf den Bildungsmechanismus geben.

Neben CH₃Cl wurde mit N₂O eine weitere O₃-zerstörende Verbindung nachgewiesen, welche zusätzlich eine hohe Klimawirkung aufweist. Durch die unbeschriebene N₂O-Bildung im magmatischen System könnte die Umweltrelevanz von Intraplattenvulkanismus bisher massiv unterschätzt worden sein. Über die Gasanreicherungen der vier Klimagase in den magmatischen Gesteinen und dem GWP liegen die Anteile an der Klimaerwärmung durch den miozänen Vulkanismus des Werra-Fulda-Kalireviers zu 60 % bei CO₂, 7 % bei CH₄, < 1 % bei CH₃Cl und zu 33 % bei N₂O. Damit hat N₂O, als eine bisher unbeschriebene Verbindung im magmatischen System, den zweithöchsten Klimaimpakt im untersuchten Gebiet.

Die Stickstoffquelle zur Bildung von N₂O wird im Liegenden vermutet. Der Bildungsmechanismus konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgeklärt werden. In den magmatischen Gesteinen konnten Stickstoffverbindungen in den Oxidationsstufen von -III bis +V nachgewiesen werden, wodurch die Bildung sowohl reduktiv als auch oxidativ erfolgt sein kann. Der isotopische Fingerabdruck der neu entdeckten N₂O-Quelle wurde mit $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}} = 10,6 \pm 5,3 \text{ ‰ (Air)}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}} = 47,6 \pm 5,9 \text{ ‰ (VSMOW)}$ bestimmt.

Falls die Bildung von N₂O in der gesamten CEVP stattgefunden hat, könnte diese massiv zum miozänen Temperaturmaximum beigetragen haben. Die Untersuchungen zeigen zusätzlich, dass N₂O aufgrund der höheren Anreicherung im Vergleich zu CH₃Cl, eine bis zu 70-fach größere O₃-Zerstörung bei Intraplattenvulkanismus bewirken könnte. Falls N₂O ebenfalls bei den Intrusionen des Sibirischen Trapps an der Perm-Trias-Grenze gebildet wurde, könnte es für das größte Massenaussterben der Erdgeschichte verantwortlich sein.

Abkürzungsverzeichnis

Aufführung häufig verwendeter Abkürzungen. Gängige chemische Verbindungen werden im Text beschrieben.

Abb.: Abbildung	$K_2Mg_2(SO_4)_3$: Langbeinit
BID: Barrier ionization discharge detector	K+S AG: K+S Aktiengesellschaft
C: Combustion	LIP: Large Igneous Provinces
CEVP: Central European volcanic province	Ma: Millionen Jahre
Cl*: Chlor-Radikal	$MgSO_4 \cdot H_2O$: Kieserit
CRDS: Cavity-Ring-Down-Spektroskopie	MS: Massenspektrometer
δ^2H : stabiles Wasserstoffisotopenverhältnis	NaCl: Halit
$\delta^{13}C$: stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis	OES: Optische Emissionsspektrometrie
$\delta^{15}N$: stabiles Stickstoffisotopenverhältnis	OH*: Hydroxyl-Radikal
$\delta^{18}O$: stabiles Sauerstoffisotopenverhältnis	ODP: Ozon Depletion Potential
$\delta^{199}Hg$: stabiles Quecksilberisotopenverhältnis	O*: Sauerstoff-Radikal
EA: Element-Analysator	ppbv: Parts per billion by volume
ECD: Elektroneneinfangdetektor	ppmv: Parts per million by volume
FCKW: Fluorchlorkohlenwasserstoffe	Precon: Voranreicherung
FI: Fluid inclusion	Rev.: Revier
FID: Flammenionisationsdetektor	SP: Seitenpräferenz
GC: Gaschromatographie	TC: Temperature conversion
Gl.: Gleichung	VPDB: Vienna Pee Dee Belemnite
GWP: Global Warming Potential	VSMOW: Vienna Standard Mean Ocean Water
ICP: Induktiv gekoppeltes Plasma	v.l.n.r.: von links nach rechts
IRMS: Isotopenverhältnismassenspektrometer	v. o. n. u.: von oben nach unten
KCl: Sylvin	wt. %: Gewichtsprozent
$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$: Polyhalit	x_i : Mischungsverhältnis
$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$: Carnallit	

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Klima und Faktoren für Klimaveränderungen	1
1.2 Natürliche und anthropogene Quellen und Senken umweltrelevanter Gase.....	3
1.3 Die Rolle des Magmatismus bei Klimaveränderungen in der Vergangenheit....	11
1.4 Magmatische Gase im Kalibergbau	14
1.5 Ziele der Arbeit	15
2 Geologisches Setting.....	16
2.1 Geographie	16
2.2 Lagerstättenbildung	17
2.3 Miozäner Vulkanismus	20
2.4 Kontakt & Auswirkung auf die Lagerstätte	22
3 Material & Methoden.....	25
3.1 Proben und Profile.....	25
3.2 Probenaufbereitung	33
3.3 Gaschromatographische Methoden und physikalische Grundlagen	37
3.4 Stabile Isotopenanalytik	42
3.5 Ionenanalytik	49
3.6 Surfer	50
3.7 Boxplot	51
4 Ergebnisse	52
4.1 Profile Hattorf-Wintershall (1. & 2. Sohle)	52
4.2 Profil Unterbreizbach (1. Sohle)	59
4.3 Profil Unterbreizbach (2. Sohle)	68
4.4 Magmatische Gesteine	73
4.5 Gasbläser	83
4.6 Knistersalze	84
4.7 Bohrungen aus dem Liegenden	88
4.8 Wasserproben	90

5 Diskussion.....	91
5.1 Lagerstättensicherheit.....	91
5.2 Klimagasbildung bei Intraplattenvulkanismus.....	110
5.3 Gasemission des miozänen Vulkanismus in die Umwelt	120
5.4 Möglicher Einfluss in der Vergangenheit	122
6 Fazit und Ausblick	127
6.1 Lagerstättensicherheit.....	127
6.2 Klimagasbildung und Freisetzung.....	128
6.3 Umweltrelevanz von Intraplattenvulkanismus.....	129
7 Literaturverzeichnis	132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Reflektion der Sonneneinstrahlung und des Treibhauseffekts, aus Ruddiman 2014	2
Abbildung 2: Anreicherung der Gase CO ₂ und CH ₄ in der Atmosphäre im letzten Jahrtausend, aus Ruddiman 2014	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Reservoirgrößen und der Verweilzeiten von Kohlenstoff in verschiedenen Sphären der Erde, aus Edmonds et al., 2020	4
Abbildung 4: Anstieg des atmosphärischen N ₂ O-Gehalts zwischen den Jahren 200 bis 2000, aus Müller 2021	6
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Quellen und Senken von N ₂ O in Tg N*a ⁻¹ , aus Tian et al., 2020	7
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Konzentrationen von O ₃ und O ₃ -zerstörenden Verbindungen in der Stratosphäre, aus Müller 2021	8
Abbildung 7: Jährliche Anstiegsrate der Verbindungen CFC-13 (links) und CFC-112a (rechts) zwischen 2000 und 2020, aus Wester 2023	10
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Massenaussterbeereignissen und dem geförderten Magmenvolumen sowie der Lithosphärenzusammensetzung bei LIP, aus Ganino & Arndt 2009.....	11
Abbildung 9: Freisetzung volatiler Verbindungen (CH ₄ & H ₂ O) bei der Kontaktmetamorphose, aus Aarnes et al., 2010.....	12
Abbildung 10: Geographische Lage des Werra-Fulda-Kalireviers, aus Jahne & Zeibig 2002	16
Abbildung 11: Verbreitung und Flözmächtigkeiten im Werra-Kalirevier, nach Jahne & Zeibig 2002.....	19
Abbildung 12: Geographische Lage der CEVP, aus Mayer & Jung 2014.....	20
Abbildung 13: Verschiedene Gangtypen im Werra-Fulda-Kalirevier; zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler	22
Abbildung 14: Abbildung 14: Oben: Schematische Darstellung von primären und sekundären FI; aus Lüders & Plessen 2017. Unten: Foto eines FI in Halit aus der Grube Merkers.....	24
Abbildung 15: Gesamtüberblick über die Probenlokationen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier, zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler	25
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Profils der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall, aus Zech 2020.....	27

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Profils der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall, aus Zech 2020	27
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Profils der 1. Sohle, aus Ralnekova 2021	28
Abbildung 19: Übersicht über das Gebiet des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach, zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler	29
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022	30
Abbildung 21: Schematische Darstellung des Mahlbechersystems und der Probenpräparation.....	33
Abbildung 22: Flussdiagramm – Darstellung der Probenaufbereitung und der Analyseschritte.....	35
Abbildung 23: Schematische Darstellung von Isotopenverhältnissen gegenüber einem Referenzstandard	42
Abbildung 24: H ₂ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall.....	53
Abbildung 25: H ₂ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall.....	54
Abbildung 26: CO ₂ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall	55
Abbildung 27: CO ₂ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall	56
Abbildung 28: CH ₄ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall	57
Abbildung 29: CH ₄ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall	58
Abbildung 30: H ₂ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021.....	60
Abbildung 31: H ₂ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper, aus Ralnekova 2021	60
Abbildung 32: CO ₂ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021.....	61
Abbildung 33: CH ₄ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021.....	62
Abbildung 34: CH ₄ -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper, aus Ralnekova 2021	63
Abbildung 35: Stabile $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werte im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021	64
Abbildung 36: Stabile $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -Werte im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021	64

Abbildung 37: CH ₃ Cl-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021	65
Abbildung 38: N ₂ O-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach.....	67
Abbildung 39: N ₂ O-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper	67
Abbildung 40: H ₂ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022 .	69
Abbildung 41: CO ₂ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022	70
Abbildung 42: CH ₄ -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022	71
Abbildung 43: CH ₃ Cl-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022.....	72
Abbildung 44: Boxplots der Gasgehalte magmatischer Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier.....	73
Abbildung 45: Verhältnis zwischen N ₂ & O ₂ +Ar in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers.....	77
Abbildung 46: Einordnung der stabilen Isotopenwerte von CO ₂ und CH ₄ sowie dem Bernard-Verhältnis der Gase aus magmatischen Gesteinen (schwarz) und Knistersalzen (grün) in die Bildungsschemata aus Whiticar 2022. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung innerhalb der Probenmatrix	79
Abbildung 47: Einordnung der stabilen Isotopenwerte von N ₂ O aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers in ein Bildungsschemata; aus Martin-Pozas et al., 2020	80
Abbildung 48: Boxplots löslicher Stickstoffverbindungen aus dem Gesteinspulver magmatischer Gesteine.....	81
Abbildung 49: Boxplots der Gasgehalte von Knistersalzen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier	84
Abbildung 50: Stiff-Diagramme der Ionengehalte der Wasserproben LS4S & HW in meq/l, nach Stiff 1951	90
Abbildung 51: CO ₂ -Löslichkeit als Funktion des Drucks und der Zusammensetzung in basischen Schmelzen (isotherm), nach Newman & Lowenstern 2002	92
Abbildung 52: Darstellung der Kohlenstoffisotopenwerte von CO ₂ aus Gasbläsern (Schwarz), Magmatiten (Rot) und Knistersalzen (Grün).....	98
Abbildung 53: Schematische Darstellung eines möglichen Isotopeneffekts bei der Entgasung von Schmelzen	99

Abbildung 54: Schematische Darstellung der Veränderung des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wertes der Grubenluft im aktiven Abbau durch die Mischung zweier Quellen.	106
Abbildung 55: Schematische Darstellung der thermogenen CH_4 -Bildung aus volatilen und langkettigen Kohlenwasserstoffen.....	113
Abbildung 56: Darstellung der Oxidationsreihe von NH_4^+ bis NO_3^- (schwarz: nachgewiesen; rot: nicht nachgewiesen).....	116
Abbildung 57: Möglicher Temperaturverlauf im Miozän, verändert nach Böhme 2003	123
Abbildung 58: Vergleich möglicher Freisetzungsszenarien von CH_3Cl und N_2O im Sibirischen Trapp	126

1 Einleitung

1.1 Klima und Faktoren für Klimaveränderungen

Das Klima wird definiert durch die mittlere Statistik des Wettergeschehens innerhalb einer Zeitperiode. Das Klimasystem besteht aus der Atmosphäre, den Ozeanen, der Kryosphäre, der Erdoberfläche und der Biosphäre (Kappas 2009). Seit der Industrialisierung hat menschliches Handeln, durch die Veränderung der Erdoberfläche und der Atmosphärenzusammensetzung, einen hohen Einfluss auf das Klima (Crutzen 2006). Aktuell wird von einer Oberflächentemperaturänderung von mindestens 3°C zwischen der vorindustriellen Zeit und dem Jahre 2100 ausgegangen (Tollefson 2021; IPCC2022). Schon heute führt die anthropogene Erderwärmung zu einer steigenden Anzahl von Extremwetterereignissen und beschleunigten Aussterberaten (Wagler 2011; Diffenbaugh et al., 2017; Prakash & Srivastava 2019). Für eine Abschätzung der weiteren Folgen des aktuellen Klimawandels wird ein umfassendes Verständnis über die klimasteuernden Prozesse benötigt.

Die Erde unterliegt seit Anbeginn ihrer Entstehung natürlichen Klimaveränderungen, welche periodisch wie auch einmalig auftreten können. Diese können kontinuierlichen Trends folgen, jedoch auch übergangslos eintreten. Eine kontinuierliche Erhöhung der Globalen Energiebilanz beschreibt die Zunahme der Sonnenintensität mit steigendem Alter der Sonne (Walker et al., 1981). Episodische Schwankungen entstehen durch die Änderung der globalen Verteilung der auf der Erde eintreffenden Sonnenstrahlung. Dies wird durch die zyklische Veränderung der Raumlage der Erde zur Sonne (Milankovitch-Zyklen) hervorgerufen (Milankovitch 1941). Eine weitere kurzzeitige, aber episodische Veränderung beschreibt das Minimum und Maximum von Sonnenflecken in einem Elf-Jahres-Trend auf der Sonnenoberfläche. Sonnenflecken sind Bereiche auf der Sonnenoberfläche, welche kühler sind als ihre Umgebung und damit dunkler erscheinen (Haigh 2007). Der Wechsel zwischen Minimum und Maximum der Sonnenfleckenanzahl bewirkt einen Unterschied der Sonneneinstrahlung von etwa 0,1 % (Bard & Frank 2006).

Einen schnellen Klimaeffekt hat die Veränderung der Erdatmosphäre. Aerosole können je nach Zusammensetzung einen wärmenden oder einen kühlenden Effekt aufweisen (Andreae et al., 2005, Hatzianastassiou et al., 2007). Sulfat-Aerosole, welche nach schwefelreichem Magmatismus gebildet werden, reflektieren Sonnenstrahlen in der Stratosphäre, wodurch diese einen kühlenden Effekt aufweisen (Self et al., 2006; Ward 2009). Klimagase dagegen

1 Einleitung

absorbieren die von der Erde reflektierte Sonnenenergie und bewirken eine Erwärmung des globalen Klimas. Der Treibhauseffekt wird durch die Differenz der von der Erdoberfläche abgestrahlten Energie der Sonne und der von der Atmosphäre in den Weltraum abgegebenen Energie bestimmt (Abb.1).

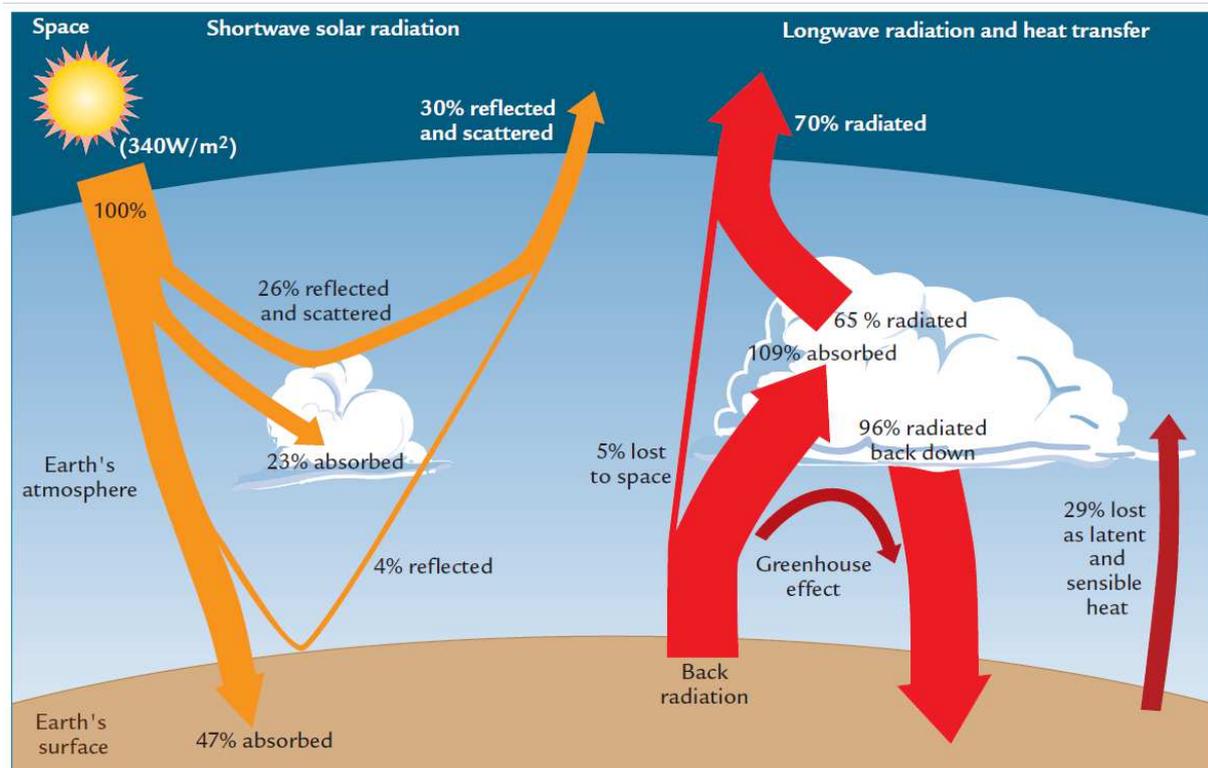


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Reflektion der Sonneneinstrahlung und des Treibhauseffekts, aus Ruddiman 2014

Dabei spielen Verbindungen eine Rolle welche die langwellige (5-25 μ m), von der Erdoberfläche reflektierte Strahlung, absorbieren (Berger & Tricot 1992; Brindley 2016). Wird die Stoffmenge der Klimagase reduziert kühlt das Klima ab. Steigt die Stoffmenge an Klimagasen durch natürliche oder anthropogene Prozesse an, führt dies zu einer Klimaerwärmung. Ohne die Anwesenheit von Klimagasen würde die mittlere Oberflächentemperatur der Erde etwa -19°C betragen (Adedeji et al., 2014). Zu den bedeutendsten Klimagasen zählen Wasserdampf (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Lachgas (N_2O) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW= (IPCC2022). Für eine fundierte Prognose ist ein umfassendes Verständnis über Quellen und Senken von Klimagasen in der Gegenwart, aber auch in der Vergangenheit nötig.

1.2 Natürliche und anthropogene Quellen und Senken umweltrelevanter Gase

1.2.1 Wasser

Wasserdampf hat den stärksten Impact auf das globale Klima und wird mit einem Faktor von 2-3 gegenüber CO₂ bemessen (IPCC 2014). Die mittlere Verweildauer des Wasserdampfes in der Atmosphäre beträgt etwa zehn Tage, bis er als Kondensat aus der Gasphase ausfällt. Da die Menge von Wasserdampf in der Atmosphäre hauptsächlich von der Oberflächentemperatur abhängig ist, gilt die Konzentration als ein Rückkopplungseffekt der Klimaerwärmung und nicht als ein Verursacher (IPCC 2014).

1.2.2 Kohlenstoffdioxid

Den stärksten Impact im anthropogenen Klimawandel hat CO₂. Aus Überlieferungen aus Eisbohrkernen kann der vorindustrielle atmosphärische CO₂-Gehalt auf 280-290 parts per million (ppmv) geschätzt werden (Lindsey 2022). Zwischen 1960 und 2023 stieg das Mischungsverhältnis (x_i) von CO₂ von 320 auf über 410 ppmv an. Dies entspricht einem Anstieg von fast 50 % gegenüber der vorindustriellen Konzentration (Abb.2; Ruddiman 2014; Lan et al., 2023).

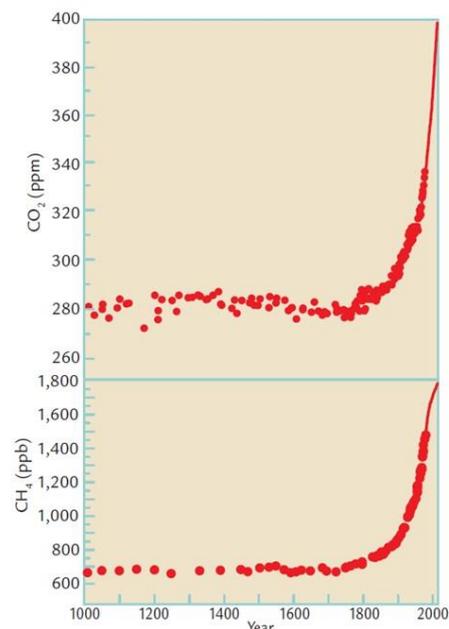


Abbildung 2: Anreicherung der Gase CO₂ und CH₄ in der Atmosphäre im letzten Jahrtausend, aus Ruddiman 2014

Schätzungen zufolge sollen präindustriell über 90 % des Kohlenstoffs der Erdoberfläche magmatischer Herkunft gewesen sein (Mörner & Etiope 2002; Burton et al., 2013; Mason et al., 2017). Zu den natürlichen CO₂-Quellen gehören der Magmatismus, die Verwitterung von Karbonatgesteinen, Waldbrände und die Respiration von Organismen (Marty & Tolstikhin 1998; Roedel & Wagner 2011; Ribeiro-Kumara et al., 2020; Sweetlove et al., 2013). Anthropogene Quellen sind die Verbrennung fossiler Energieträger, die Zementindustrie, die Brandrodung und die Müllverbrennung (Waitemata & Gazette 1912; Le Quéré et al., 2009;

1 Einleitung

Larsen & Astrup 2011; Panosso 2011). Als natürliche CO₂-Senken gelten Pflanzen, die Ozeane, marine Sedimente, fossile Kohlenwasserstoffe und Kohle, die Lithosphäre (Kalksteine, Dolomit) und der Erdmantel (Abb.3; Walsh et. al., 1981; Mörner & Etiope 2002; Reay 2008; Le Quéré et al., 2009; Burton et al., 2013; Edmonds et al., 2020).

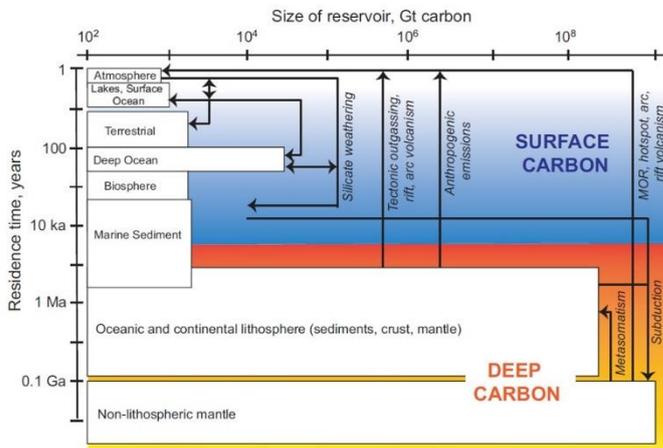


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Reservoirgrößen und der Verweilzeiten von Kohlenstoff in verschiedenen Sphären der Erde, aus Edmonds et al., 2020

Um die Anteile der Quellen am aktuellen CO₂-Anstieg interpretieren zu können, wird das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) betrachtet. Hierbei wird das Verhältnis zwischen dem leichten Kohlenstoffisotop ¹²C und dem schweren Kohlenstoffisotop ¹³C in CO₂ analytisch ermittelt und die Abweichung gegen das internationale Referenzmaterial Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) dargestellt. Änderungen in Konzentration und der Isotopie einer Verbindung können durch charakteristische Isotopensignaturen Quellen zugeordnet werden. Typisch magmatisches CO₂ hat ein stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) von -3 bis -8 ‰ (VPDB), während die Verbrennung fossiler Brennstoffe eine Quellsignatur von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -19 bis -44 ‰ (VPDB) erzeugt (Sano & Marty 1995, Whiticar 1996, Rizzo et al., 2018, Graven et al., 2020). 1850 lag das stabile Isotopenverhältnis von atmosphärischem CO₂ bei -6,6 ‰ (VPDB), 2015 bei einem mittleren Verhältnis von -8,4 ‰ (VPDB) (Graven et al., 2020). Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Verbrennung fossiler Brennstoffe aktuell den Hauptanteil am Anstieg der Konzentration von CO₂ in der Atmosphäre hat (Tans et al., 1979; Keeling 1979; Graven et al., 2020). Im Laufe der Erdgeschichte dagegen waren große Vulkanprovinzen (LIP – Large igneous provinces) meist hauptverantwortlich für schnelle CO₂-Konzentrationsanstiege in der Atmosphäre (Kapitel 1.3; Mörner & Etiope 2002; Self et al., 2006; Ganino & Arndt 2009; Svensen et al., 2009; Luttinen et al., 2022).

1.2.3 Methan

Die Anreicherung von CH₄ in der Atmosphäre ist mit einem Mischungsverhältnis von 1,92 ppmv (November 2022) deutlich geringer als CO₂ (Lan et al., 2023). CH₄ hat jedoch ein deutlich höheres globales Erderwärmungspotential (GWP – Global Warming Potential). Das GWP beschreibt den effektiven Strahlungsantrieb eines Gases über seine Lebensdauer in der Atmosphäre gegenüber der Referenz CO₂ im Massenverhältnis. CH₄ hat ein Erderwärmungspotential über 100 Jahre (GWP₁₀₀) von 28 (IPCC 2014). Durch Untersuchungen an Eisbohrkernen aus Grönland wird das präindustrielle Mischungsverhältnis von CH₄ in der Atmosphäre auf unter 700 ppbv geschätzt (Abb. 2; Sapart et al., 2012; Ruddiman 2014). Hochrechnungen deuten darauf hin, dass CH₄ einen Anteil von etwa 23 % am anthropogenen Treibhauseffekt hat (Etminan et al., 2016). Zu den anthropogenen CH₄-Quellen gehört die Viehzucht, der Nassreisianbau, die Förderung fossiler Brennstoffe, Müllkippen, Staustufen und Staudämme (Neue 1993; Kumar et al., 2004; Kirschke et al., 2013; Maeck et al., 2013). Permafrostböden und Methanhydrate sind natürliche CH₄-Senken, welche durch die Klimaerwärmung instabil werden können. Dies könnte zukünftig zu einer massiven Anreicherung an CH₄ in der Atmosphäre führen (Kirschke et al., 2013; Ruppel & Kessler 2016; Biskaborn et al., 2019). Natürliche CH₄-Quellen sind Schlammvulkane, hydrothermale Quellen, Termiten, Moore, Seen, Algen, Mikroorganismen, Pilze, Pflanzen und sogar der Mensch (Rouland et al., 1993; Sugimoto et al., 1998; Etiope et al., 2002; Etiope et al., 2004; Conrad 2007; Martin et al., 2008; Klintzsch et al., 2019; Schroll et al., 2020; Schroll et al., 2022; Keppler et al., 2016; Kirschke et al., 2013; Polag & Keppler 2019; Kleint et al., 2021). Neuste Studien zeigen, dass alle lebenden Zellen unter oxidativem Stress CH₄ bilden (Ernst et al., 2022). Die CH₄-Quellen können aufgrund der Bildungsmechanismen in biogen, thermogen und abiotisch unterteilt werden (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013). Die größte CH₄-Senke stellt die Reaktion mit OH-Radikalen (OH*) in der Troposphäre dar. Einen kleineren Anteil haben die Reaktionen mit Sauerstoff- (O*) und Chlor-Radikalen (Cl*) in der Stratosphäre und die biogene Verstoffwechslung von Organismen (Kirschke et al., 2013).

1.2.4 Lachgas

Untersuchungen an subtropischen Böden und von kryptogamen Schichten (Moose, Flechten, Cyanobakterien, Algen und Pilzen) zeigten die gleichzeitige Bildung von CO_2 , CH_4 und N_2O (Lenhart et al., 2015, Liu et al., 2019). N_2O ist aufgrund der starken Atmosphärenanreicherung während des Anthropozäns (Abb.4) und seines hohen Erderwärmungspotentials ($\text{GWP}_{100} = 265$) besonders stark in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Vorindustriell wird von einem Mischungsverhältnis von unter 250 ppbv in der Atmosphäre ausgegangen (Machida et al., 1995). Dieses ist zwischen 1750 und 2020 auf 333 ppbv angestiegen (Abb.4; MacFarling Meure, et al. 2006; Rubino et al., 2019; Müller 2021).

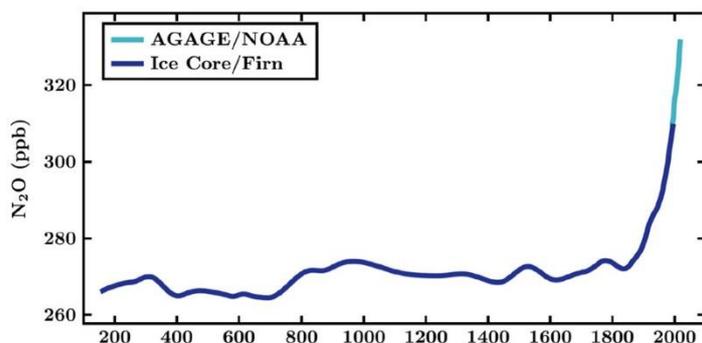


Abbildung 4: Anstieg des atmosphärischen N_2O -Gehalts zwischen den Jahren 200 bis 2000, aus Müller 2021

Der starke Anstieg wird mit der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens (1913) in Verbindung gebracht, welches die großindustrielle Fixierung von Stickstoff ermöglichte (Müller 2021).

N_2O entsteht als biogenes Zwischenprodukt in der Denitrifikation und als Nebenprodukt der Nitrifikation (Wrage-Mönnig et al., 2018). Die Denitrifikation ist die enzymatische Reduktion von NO_3^- zu N_2 . Die Nitrifikation stellt die Oxidation von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ zu NO und NO_2^- dar (Kits 2019). Bei erhöhter Stickstoffverfügbarkeit durch Düngemittel (Gülle, Mineraldünger) kann N_2O als anthropogene Quelle bei biogener Bildung beschrieben werden (Harris 2021). Zusätzlich bildet sich N_2O über landwirtschaftlichen Flächen durch die phototrophe Zersetzung von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) in Aerosolen (Rubasinghege 2011). Weitere anthropogene Quellen sind die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, die Brandrodung, die Zersetzung von Müll und das Abwasser (Abb.5; Tian et al., 2020).

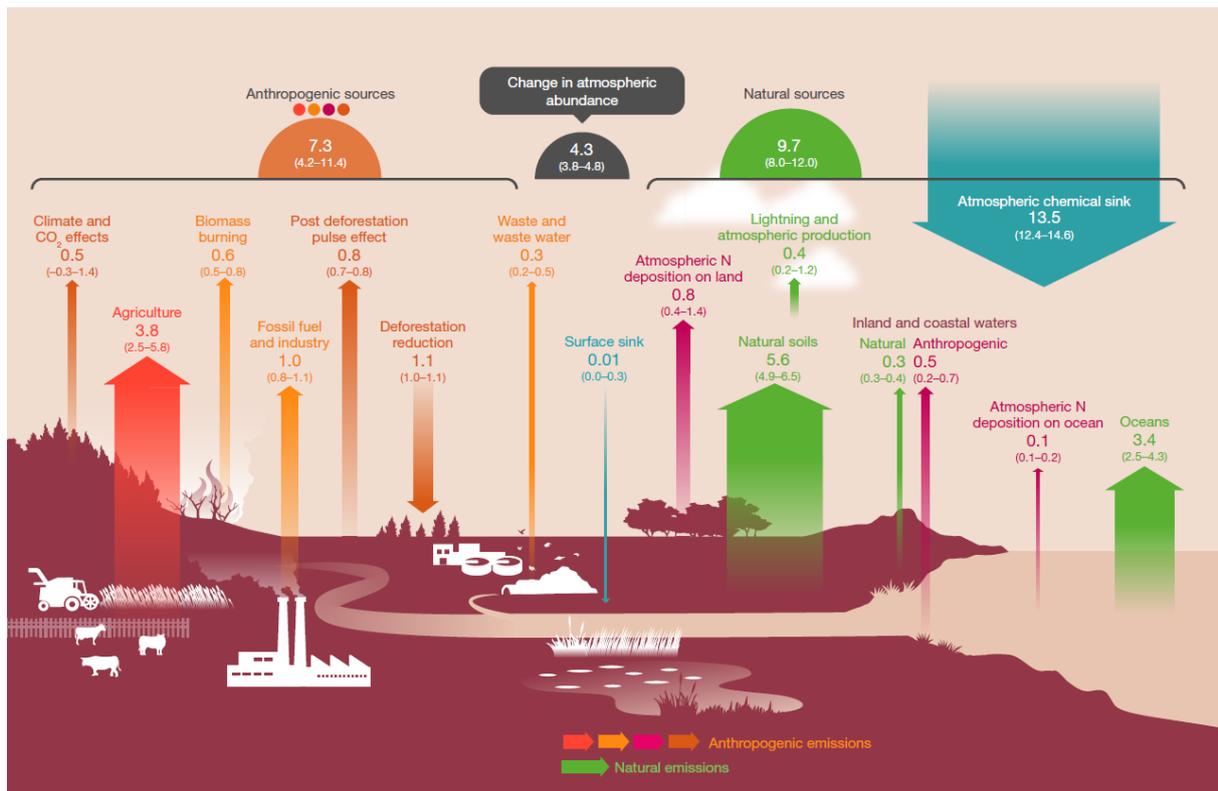


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Quellen und Senken von N₂O in Tg N*a⁻¹, aus Tian et al., 2020

Abiotisch kann N₂O aus den Reaktionen durch Stickstoffverbindungen mit Eisen und Mangan entstehen, aber auch bei natürlichen Waldbränden und in Verbindung mit Blitzen (Burgin & Hamilton 2007; Zhu-Barker et al., 2015; Heil et al., 2016; Tian et al., 2020). Biogen wird N₂O in natürlichen Böden gebildet, durch Pflanzen, Pilze, Phytoplankton und sogar im Menschen (Dean and Harper 1986; Mitsui & Kondo 1999; Lenhart et al. 2015; Pal et al., 2018; Lenhart et al. 2019; Pierotti & Rasmussen 2022).

Die durchschnittliche Lebensdauer von N₂O in der Atmosphäre beträgt etwa 123 Jahre (SPARC 2013). N₂O agiert inert in der Troposphäre und hat keine signifikanten Senken auf der Erdoberfläche (Müller 2021). Abgebaut wird es durch die Reaktion mit O* in der Troposphäre und in der Stratosphäre. Der Anteil des troposphärischen Abbaus beträgt dabei etwa 1 % (Tian et al., 2020).

Neben dem hohen GWP hat N₂O durch den Abbau von stratosphärischem Ozon (O₃) einen weiteren Einfluss auf die Umwelt. Die O₃-Schicht in der Stratosphäre schützt die Lebewesen der Erdoberfläche durch die Absorption von UV-Strahlung der Sonne (Jacob 1999). Schon 1970 erkannte Paul Crutzen den Abbau von stratosphärischem O₃ durch Stickoxide (Crutzen

1970). Später wurde eine Verbindung zwischen erhöhten Stickoxidgehalten in der Stratosphäre und der Nutzung von Stickstoffdüngern sowie der Verbrennung fossiler Energieträger hergestellt (Crutzen & Ehhalt 1977). N_2O reagiert mit O^* zu NO , kann aber auch photolytisch unter der Abspaltung von O^* zu N_2 zerfallen (Bates & Hays 1967; Crutzen 1979). N_2O gilt als die Hauptquelle von stratosphärischem NO (Crutzen & Ehhalt 1977). Der N_2O assoziierte O_3 -Abbau erfolgt unter der Reaktion von NO oder O^* mit O_3 (Gl.1&2).



N_2O gilt als Verbindung mit dem höchsten Anteil der anthropogenen O_3 -Zerstörung (Abb.6; Müller 2021), ist jedoch aktuell nicht Bestandteil des Montrealer Protokolls (nachfolgend beschrieben; Revell et al., 2015).

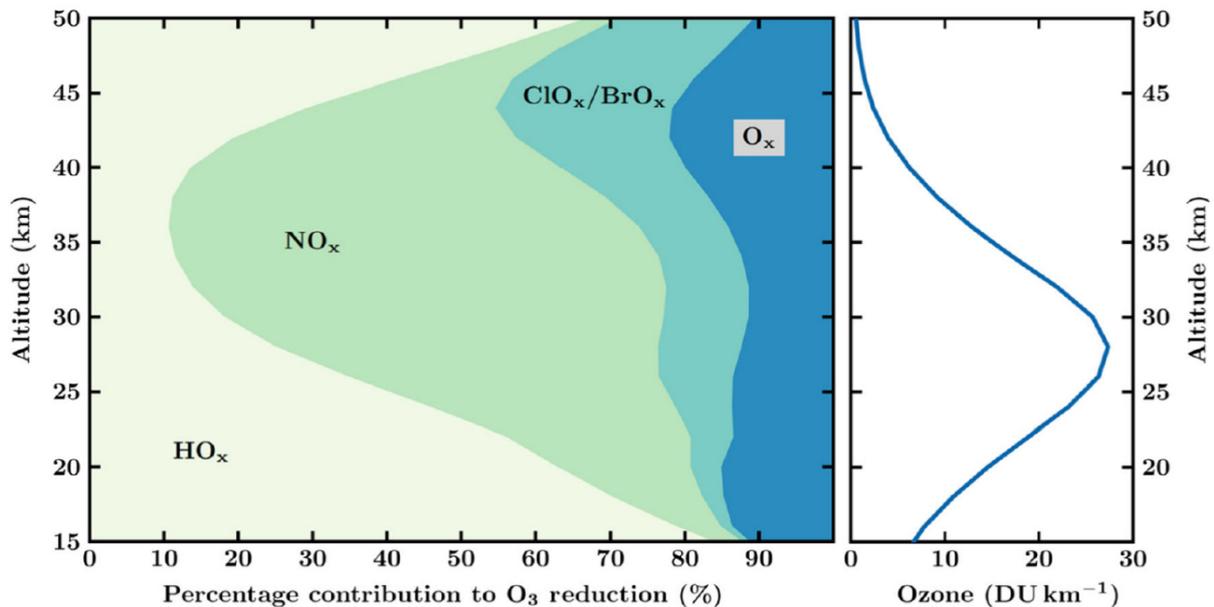


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Konzentrationen von O_3 und O_3 -zerstörenden Verbindungen in der Stratosphäre, aus Müller 2021

1.2.5 Halogenierte Verbindungen

Weitere anthropogene Verbindungen mit einem hohen GWP und O₃-abbauenden Eigenschaften sind die FCKW. Diese wurden ab 1930 großindustriell als Kältemittel hergestellt. Erst 1974 wurde von Molina und Rowland erkannt, dass diese Verbindungen zum massiven Abbau von stratosphärischem O₃ führen (Molina & Rowland 1974). Die in der Troposphäre stabilen FCKW steigen in die Stratosphäre auf. Bei steigender UV-Strahlung spalten sich photolytisch Chlorradikale (Cl*) ab (Gl.3; Molina & Rowland 1974; Roedel & Wagner 2011).



Der Chlor-katalysierte stratosphärische Abbau von O₃ findet unter der Reaktion von Cl* mit O₃ zu Chlormonoxid (ClO) und O₂ statt (Gl.4). ClO reagiert mit O* wieder zu Cl* und O₂ (Gl.5; Molina & Rowland 1974; Crutzen & Oppenheimer 2008)



Die Lebensdauer der FCKW beträgt zwischen 45 und 300 Jahren (UNEP). Das höchste GWP₁₀₀ weist die Verbindung HFC-23 (CHF₃) mit 14.800 bei einer Lebensdauer von 270 Jahren auf. 1978 unterzeichneten 24 Staaten und die Europäische Gemeinschaft das Montrealer Protokoll, welches eine Reglementierung der Verwendung von ozonzerstörenden Verbindungen darstellt. Der Produktionsstopp für diese Verbindungen galt ab 1996 für Industrie-Länder und ab 2010 für Entwicklungsländer (UNEP). Trotz des Produktionsverbots steigt der stratosphärische Gehalt mancher Verbindungen bis heute aufgrund der langen Lebensdauer weiter an (Abb.7; Western et al., 2023).

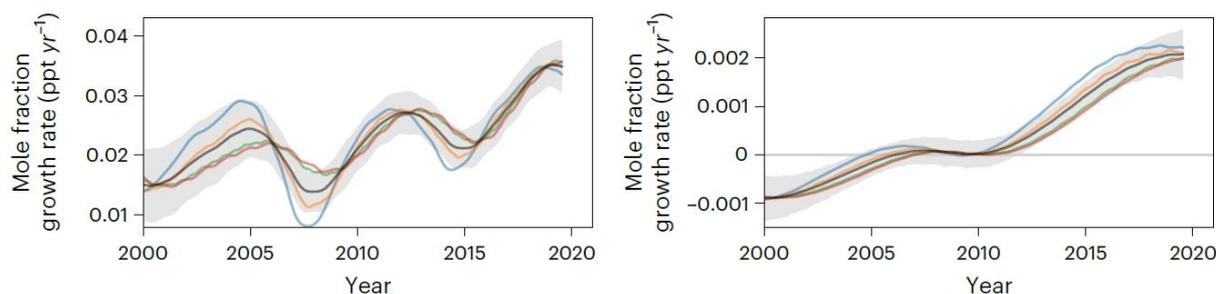


Abbildung 7: Jährliche Anstiegsrate der Verbindungen CFC-13 (links) und CFC-112a (rechts) zwischen 2000 und 2020, aus Wester 2023

Neben dem Einsatz von Industriechemikalien entsteht mit Chlormethan (CH_3Cl) bei der Verbrennung von Kohle und Müll eine weitere halogenierte Kohlenstoffverbindung, welche zum stratosphärischen O_3 -Abbau beiträgt (McCulloch et al., 1999). Im Gegensatz zu den FCKW stammt der Hauptanteil des CH_3Cl in der Atmosphäre aus natürlichen Quellen (Williams et al., 2007; Kröber et al., 2021). Untersuchungen zeigen, dass CH_3Cl biogen durch Pilze, durch Pflanzen, durch Bakterien, in Feuchtgebieten, in Wiesen, im Salzmarsch und im Ozean entstehen kann (Watling & Harper 1989; Varner et al., 1999; Rhew et al., 2000; Hamilton et al., 2003; Rhew & Abel 2007; Derendorp et al., 2011; Hu et al., 2013; Keppler et al., 2020; Kröber et al., 2021; Hartmann et al., 2023). Das Mischungsverhältnis von CH_3Cl in der Atmosphäre liegt zwischen 530 und 560 pptv, die durchschnittliche Lebensdauer beträgt etwa 1-1,2 Jahre (Keppler et al., 2005; Santee et al., 2013; Kröber 2021). Es wird angenommen, dass CH_3Cl unter natürlichen Bedingungen die größte Quelle für Chlor in der Stratosphäre ist (Crutzen & Oppenheimer 2008). Die größte CH_3Cl -Senke stellt der Abbau durch OH-Radikale in der Troposphäre dar (Montzka & Fraser 2003).

Neben den biogenen Quellen konnte die natürliche Bildung halogener, organischer Verbindungen in frühen diagenetischen Prozessen und bei der Kontaktmetamorphose von Intraplattenvulkanismus aufgezeigt werden (Schöler & Keppler 2003; Svensen et al., 2009). Verschiedene Studien zeigen, dass die Kontaktmetamorphose bei Intraplattenvulkanismus in der Vergangenheit, durch die Bildung von Klimagasen und O_3 -zerstörenden Verbindungen, zu extremen Klimaveränderungen ($5\text{-}10^\circ\text{C}$) geführt haben soll (Svensen et al., 2004; Svensen et al., 2007; Svensen et al., 2009; Black et al., 2013; Heimdal et al., 2018; Shen et al., 2022).

1.3 Die Rolle des Magmatismus bei Klimaveränderungen in der Vergangenheit

Große Vulkanprovinzen stehen unter dem Verdacht in der Erdgeschichte für mehrere sprunghafte Klimaveränderungen und damit einhergehender Massenaussterbeereignisse verantwortlich zu sein (Abb.8; Ganino & Arndt 2009).

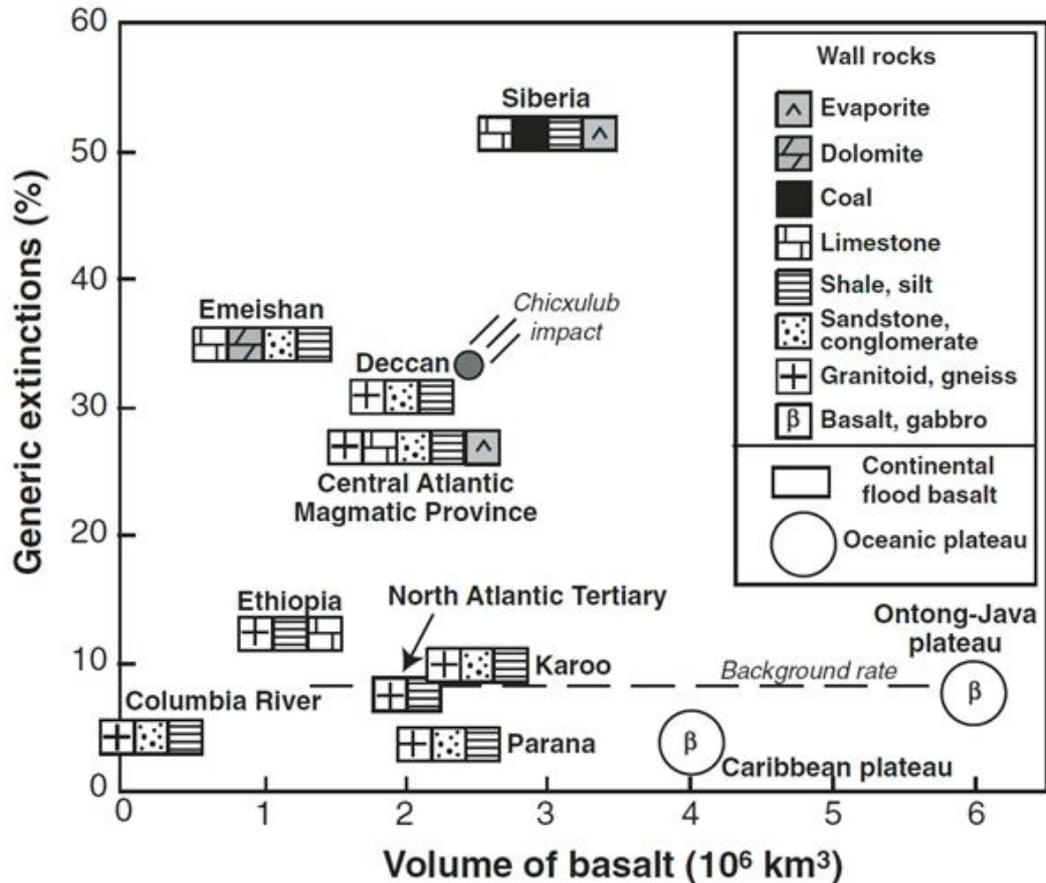


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Massenaussterbeereignissen und dem gefördertem Magmenvolumen sowie der Lithosphärenzusammensetzung bei LIP, aus Ganino & Arndt 2009

Neben der Freisetzung von CO₂ aus dem Erdmantel kann die Kontaktmetamorphose mit lithosphärischem Material zur Bildung von zusätzlichen Klimagasen führen (Abb.8; Ganino & Arndt 2009).

Durch die thermische Zersetzung von Kalksteinen kann die Kontaktmetamorphose zu einer erhöhten Freisetzung von CO₂ bei Intraplattenvulkanismus führen (Marziano et al., 2008; Blythe et al., 2015, Mason et al., 2017). Die Freisetzung großer Mengen von CO₂ führt neben der Erderwärmung zusätzlich zur Ozeanversauerung. Durch die Absenkung des pH-Wertes entstehen Probleme bei der biogenen Fixierung von gelöstem Karbonat durch Kalkschaler (Knoll et al., 2007; Jurikova 2020).

1 Einleitung

Durch die Wechselwirkung magmatischer Schmelzen mit organikreichen Sedimentgesteinen können zusätzlich CH_4 und andere Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden (Abb.9; Svensen et al., 2004; Ganino & Arndt 2009; Aarnes et al., 2010).

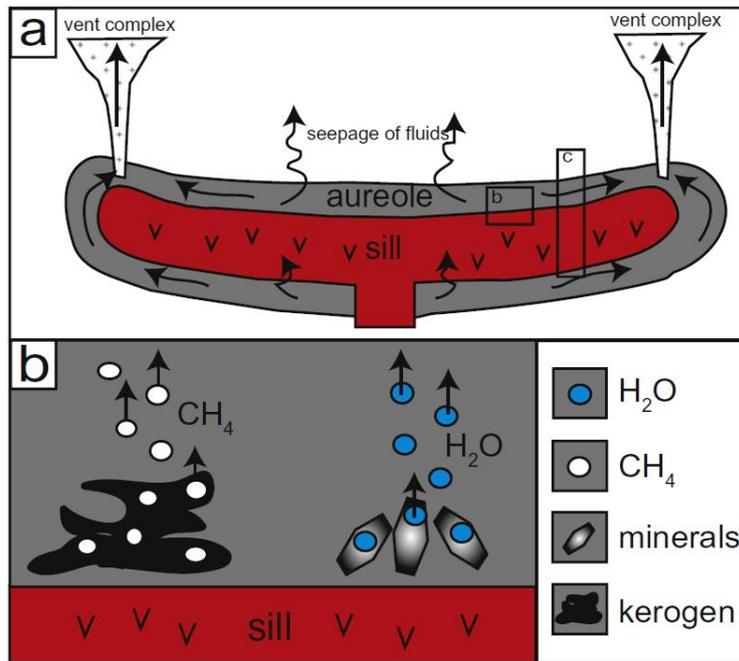


Abbildung 9: Freisetzung volatiler Verbindungen (CH_4 & H_2O) bei der Kontaktmetamorphose, aus Aarnes et al., 2010

Dies wird als Ursache für das Temperaturmaximum im Eozän und an der Jura-Trias-Grenze vermutet. Im Eozän sollen Lagergänge im heutigen Norwegen mit organikreichen Sedimentgesteinen reagiert haben (Svensen et al., 2004). Die Warmzeit an der Jura-Trias-Grenze wird mit zwei magmatischen Ereignissen mit thermogener Kohlenwasserstofffreisetzung in Verbindung gebracht. Svensen et al. (2007) sehen einen Zusammenhang mit dem Magmatismus im heutigen Südafrika (Karoo). Hier sollen Lagergänge mit vitrinit- und organikreichen Schiefen reagiert haben. Heimdal et al. (2018) vermuten ähnliche Intrusionen im heutigen Brasilien. Lagergänge, welche im Zusammenhang mit der Zentral-Atlantischen Magmatischen Provinz stehen, sollen mit den Sedimentgesteinen des Amazonas- und des Solimões-Becken reagiert haben. Neben Karbonaten, welche durch die thermische Zersetzung hohe Mengen an CO_2 bilden können, liegen hier zusätzlich noch Evaporite, organikreiche Schiefer und Kohlenwasserstofflagerstätten vor (Marziano et al., 2008; Mason et al., 2017; Heimdal et al., 2018).

Beide Warmzeiten werden mit einer negativen Kohlenstoffanomalie ($\delta^{13}\text{C}$) in Ablagerungen begleitet. Dies wird als Anzeichen der thermogenen Kohlenwasserstofffreisetzung gesehen, da die biogene Bildung von organischen Molekülen gegenüber dem schweren Kohlenstoffisotop

diskriminiert (Whiticar 1999; Svensen et al., 2004; Svensen et al., 2007; Heimdal et al., 2018). Ein zusätzliches Indiz für die Erderwärmung, durch eine thermogene Kohlenwasserstofffreisetzung an der Jura-Trias-Grenze, wird in der Anreicherung von Quecksilber (Hg), bei gleichzeitiger negativer Quecksilberisotopenanomalie ($\delta^{199}\text{Hg}$ & $\delta^{200}\text{Hg}$), in Sedimentgesteinen angesehen (Shen et al., 2022). Als Anreicherungs- und Verbreitungsmechanismus wird unter anderem die Verbrennung von organischem Material durch magmatische Intrusionen vermutet. Während die magmatische Emission von Hg bei einer isotopischen Quellsignatur von etwa $\delta^{199}\text{Hg}$ 0 ‰ liegt, liegt die von terrestrischen organikhaltigen Sedimentgesteinen bei $\delta^{199}\text{Hg} < 0$ ‰ (Shen et al., 2022).

Das größte Massenaussterben der Erdgeschichte vor etwa 252 Ma (Perm-Trias-Grenze), bei dem über 90 % der marinen und über 70 % der terrestrischen Organismen ausgestorben sind, kann ebenfalls in Verbindung mit Intraplattenvulkanismus gebracht werden (Erwin 1994; Svensen et al., 2009; Black et al., 2012; Warren 2019). Im heutigen Sibirien intrudierten zu dieser Zeit basaltische Schmelzen in organikreiche Schiefer und bituminöse Salzgesteine (Reichow 2009; Ganino and Arndt 2009; Warren 2019). Untersuchungen von Schmelzeinschlüssen zeigen deutliche Anreicherungen von Chlor und Fluor in der Schmelze, was als ein Indiz für eine intensive Magmatit-Salz-Wechselwirkung gilt (Black et al., 2012). Neben der Freisetzung von Halogeniden, welche ebenfalls Einfluss auf das Klima haben, konnte in Laborversuchen die Bildung von CH_3Cl und Brommethan (CH_3Br) beim Erhitzen von Salzgesteinen nachgewiesen werden (Svensen et al., 2009). Hochrechnungen zufolge entstand, durch die Freisetzung der Klimagase im sibirischen Trappvulkanismus, eine Erderwärmung um 5-10°C (Svensen et al., 2009). Neben der Erderwärmung gibt es zusätzlich Hinweise für den Abbau von stratosphärischem O_3 . Die Untersuchungen von fossilem Pflanzenmaterial zeigen eine deutliche Anreicherung von UV-absorbierenden Stoffen (Liu et al., 2023). Gleichzeitig können weltweit Mutationen in Pollen von Pflanzen nachgewiesen werden (Visscher et al., 2004; Beerling et al., 2007). Beides wird als ein Hinweis für eine sprunghaft gestiegene Sonneinstrahlung an der Perm-Trias-Grenze angesehen, welche durch den Abbau von stratosphärischem O_3 entstanden sein kann (Weissflog et al., 2009; Svensen et al., 2009; Black et al., 2012; Black et al., 2013). Eine Studie zu ozonerstörenden Verbindungen in rezenten vulkanisch assoziierten Gasen konnte über 134 halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen nachweisen (Jordan et al., 2000).

1.4 Magmatische Gase im Kalibergbau

Neben dem globalen klimatischen Einfluss magmatischer Gase führen diese regional in Deutschland zu großen Problemen bei der Förderung von Kalium- & Magnesiumsalzen. An der Grenze zwischen Hessen und Thüringen liegt das Werra-Fulda-Kalirevier. Hier werden seit über 120 Jahren Kalium- und Magnesiumsalze für die Düngemittelindustrie gefördert (Duchrow 2001). Die etwa 252 Ma (Zechstein) alte Lagerstätte wurde im Miozän von den Ausläufern des Rhön-Vulkanismus durchstoßen (Knipping 1989). Die magmatischen Schmelzen hinterließen beim Aufstieg durch die Lagerstätte große Mengen an magmatischen Gasen. Die von CO₂ dominierten Gaseinschlüssen stehen unter lithostatischem Druck, wodurch diese flüssig oder überkritisch vorliegen (Müller 1958; Koch & Vogel 1980; Knipping 1989; Zimmer et al., 2020). Während des Abbauvorgangs fällt dieser Druck ab und die Gase expandieren stark (Hedlung 2013). Berichten zufolge können bei Gasausbrüchen Salzmengen von über 100.000 t mitgerissen werden (Duchrow 2001; Wagner 2004; Hedlung 2013). In der Zeit zwischen 1980 und 1987 ereigneten sich in den Gruben Merkers und Unterbreizbach etwa 1200 solcher Salz-Gas-Ausbrüche. Bei Unfällen, assoziiert mit magmatischen Gasen, verloren in den letzten 120 Jahren über 32 Bergarbeiter in der Region ihr Leben (Duchrow 2001). Der größte Gasausbruch im Werra-Fulda-Kalirevier wurde am 01.10.2013 in der Grube Unterbreizbach verzeichnet. Bei einer Sprengung wurde eine ungewöhnlich hoch angereicherte Gasblase mobilisiert. Zur Zeit der Sprengung hielten sich sieben Bergarbeiter in rund sieben km Entfernung in der Grube auf. Für drei kam jede Hilfe zu spät (K+S Unternehmens und Nachhaltigkeitsbericht 2013).

Aufgrund der besonderen Konstellation, welche bergbauliche Relevanz und globales Forschungsinteresse vereint, wurde am 01.07.2019 eine Forschungsk Kooperation zwischen der K+S Aktiengesellschaft (K+S AG) und der Universität Heidelberg geschlossen.

1.5 Ziele der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit verbinden die Grundlagenforschung der magmatischen Bildung von Klimagasen mit der angewandten Forschung zur Gefahrenprävention im Kalibergbau. Untersuchungen an magmatischen und salinaren Gesteinen sollten zunächst zu einem umfassenden Verständnis des Gasgehaltes und der Gaszusammensetzung der Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier führen. Untersucht wurden hierfür vier Magmatit-Salz-Profile, über 100 verschiedene magmatische Gesteine, 20 extremgasimprägnierte Salzgesteine, Gesteine aus dem Liegenden und freie Gaszutritte in die Lagerstätte (Gasbläser). Diese Untersuchungen sollten die Mechanismen der Gasbildung und der Gasverbreitung in der Lagerstätte verdeutlichen. Durch die Analyse der Gaszusammensetzung und der stabilen Isotopenverhältnisse der Gase CO₂ und CH₄ wurde die Entwicklung eines analytischen Konzepts zur Gefahrenprävention angestrebt.

Neben dieser praktischen Anwendung sollten die Untersuchungen des Gasgehaltes von magmatischen Gesteinen die Mechanismen der Klimagasbildung und Freisetzung bei Intraplattenvulkanismus aufzeigen. Durch die Auffahrung magmatischer Gesteine im Untergrund konnten frische Magmatitproben genommen werden, deren Schmelzen nie an die Oberfläche vorgedrungen sind. Die gleichzeitige Beprobung von magmatischen Gesteinen an der Oberfläche ermöglicht die Ableitung der Mechanismen der Gasfreisetzung über den Vergleich des Gasgehaltes und der Gaszusammensetzung. Die Quantifizierung verschiedener umweltrelevanter Verbindungen in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers könnten zu einem besseren Verständnis für Klimaveränderungen bei Intraplattenvulkanismus und den Auswirkungen von LIP in der Vergangenheit führen.

2 Geologisches Setting

2.1 Geographie

Das Werra-Fulda-Kaligebiet befindet sich an der Grenze zwischen Hessen und Thüringen und erstreckt sich über eine Gesamtfläche von über 1100 km² (Knipping 1989). Das Gebiet wird im Osten vom Fluss Werra und im Westen vom Fluss Fulda begrenzt. Die gleichnamige Stadt befindet sich im süd-westlichen Teil des Werra-Fulda-Kaligebiets. Geologisch wird das Gebiet im Westen vom Vogelsberg, im Nordosten vom Thüringer Wald (Richelsdorfer Gebirge) und im Süden von der Rhön eingegrenzt. Der Kristalline Sockel wird durch die Mitteldeutsche Kristallinschwelle gebildet (Zeh et al., 2000). Das Kalisalzvorkommen wird durch das Grabensystem von Fulda-Großenlüder in zwei Teilbereiche unterteilt (Abb. 10; Koch & Vogel 1980; Knipping 1989; K+S 2018). Im nördlichen Teil des Werra-Fulda-Kalireviers befindet sich das Verbundbergwerk Werra, welches aus den Gruben Wintershall, Hattorf, Unterbreizbach und dem heutigen

Besucherbergwerk Merkers sowie Springen besteht. Im Süden liegt die Grube Neuhof-Ellers. Zwischen dem Verbundbergwerk Werra und dem Grabensystem von Fulda-Großenlüder (Herzynes Streichen; Kühn 1957) liegt das zukünftig zu erschließende Gewinnungsfeld Marbach. Das Salzvorkommen im gesamten Gebiet wird von magmatischen Gesteinen der Vor- & Kuppenrhön durchstoßen. Das Werra-Gebiet ist stärker vom Magmatismus

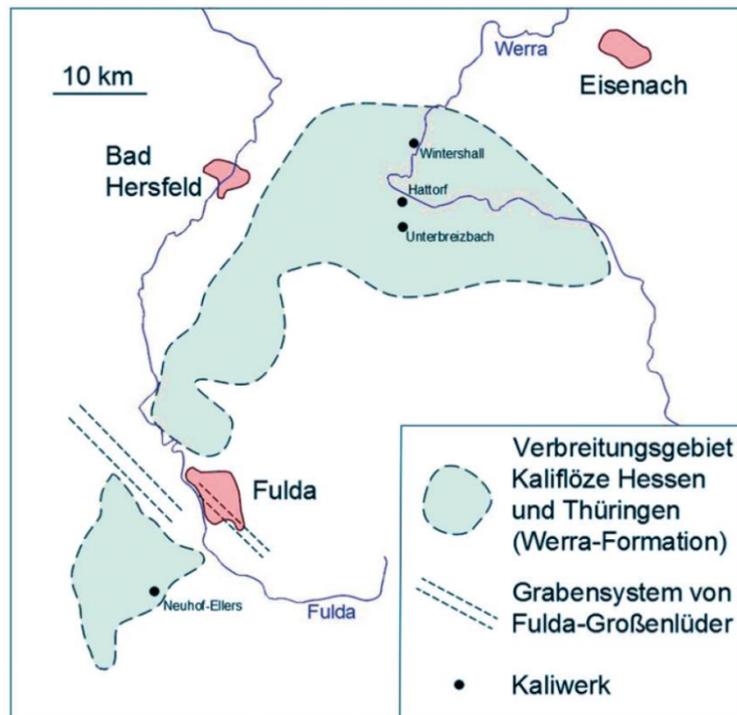


Abbildung 10: Geographische Lage des Werra-Fulda-Kalireviers, aus Jahne & Zeibig 2002

betroffen als das Fulda-Gebiet (Kühn 1957; Duchrow 2001). Aktiver Bergbau wird im Werra-Fulda-Kaligebiet seit über 120 Jahren betrieben (Duchrow 2001).

2.2 Lagerstättenbildung

Im Devon und Karbon war die geologische Entwicklung in Mitteleuropa und Nordamerika stark geprägt von der Variszischen Orogenese. Diese entstand aufgrund der Konvergenzbewegung der Kontinente Gondwana im Süden und Laurussia im Norden. Der Höhepunkt der Gebirgsbildung lag in der Bildung des Superkontinents Pangäa (Meschede 2018). Während im Karbon konvergente Bewegungen in Mitteleuropa vorherrschten, führten Änderungen in den Hauptspannungsrichtungen zu einer Extension. Eine gleichzeitige Westbewegung der Afrikanischen Platte führte zu lokalen Dehnungsbewegungen. Die permischen Ablagerungen können in zwei Hauptgruppen untergliedert werden. Das Rotliegende (302-258 Ma) mit terrestrischen Ablagerungen und das Zechstein (258-251 Ma) mit lagunären Evaporitfolgen (Vackiner 2013). Durch Dehnungsbewegungen und Transformstörungen kam es im Rotliegenden zur Beckenbildung und der Ablagerung von klastischen Sedimenten mit einer Mächtigkeit von mehreren hundert Metern (Meschede 2018). Ab dem mittleren Perm kommt es durch die Abkühlung der Lithosphäre zunehmend zu einer thermischen Subsidenz. Dies hatte das kontinuierliche Absinken der Becken an der Oberfläche zur Folge und die Bildung eines überregionalen Beckens. Das Zentraleuropäische Becken erstreckt sich zwischen der Nordsee und Südwestdeutschland sowie zwischen England und Polen (Meschede 2018). Durch einen Grabenbruch zwischen Grönland und Skandinavien vor 258 Ma drang das Meer von Norden bis nach Mitteleuropa vor und es entstand das Zechsteinmeer (Meschede 2018). Das Zechsteinmeer war ein flaches Epikontinentalmeer mit einer Tiefe von knapp 300 m und eingeschränkter Verbindung zum offenen Ozean (Ziegler 1992; McCann et al., 2008). Durch ein arides Klima mit geringer Niederschlagsrate und eingeschränkter Verbindung zum offenen Ozean kam es zur Eindampfung (Zimmer et al., 2020). Die zyklische Transgression und Regression des Ozeans zwischen 258-252,5 Ma führte zur Bildung von Evaporationssequenzen (Sues et al., 1996; Zimmer et al., 2020). Das Hauptablagerungsgebiet befindet sich im Zentrum des Norddeutschen Beckens, bei welchem die Mächtigkeit der Zechsteinsalze über 2000 m betragen haben soll (Meschede 2018). Die Salzminerale fallen bei der Eindampfung nach ihrer Löslichkeit aus.

Die sieben Sequenzen der Zechsteinfolge werden in drei Neben- und vier Hauptsequenzen unterteilt. Die Hauptsequenzen werden als Werra-, Staßfurt, Leine- und Aller-Folge bezeichnet, die Nebensequenzen als Ohre-, Friesland- und Fulda-Folge (Käding 2005; Becker & Bechstädt 2006). Als Mechanismus für die Sequenzbildung wird eine Barre vorgeschlagen, welche aufgrund von Regression und Transgression zyklisch überspült wurde. Der Hauptfokus der

vorliegenden Arbeit liegt auf der Werra-Folge, weshalb im Folgenden näher auf den Aufbau des hessischen Beckens eingegangen wird.

Die Basis der Werra-Folge wird durch die Lithologie des Kupferschiefers gebildet. Es handelt sich hierbei um ein 0,2-0,5 m mächtiges fast schwarzes, marines Sedimentgestein aus Ton, Mergel, Karbonat und Siliziklastika (Knipping 1989; Becker & Bechstädt 2006; Paul 2006). Die schwarze Färbung erhält der Kupferschiefer von seinem hohen Gehalt an organischem Material (Ø 5 wt. %; Speczik 1994). Der Name entstand durch die Anreicherung von Kupfer, Blei, Zink und Silber (Paul 2006). Der hohe Gehalt an organischem Material weist auf hohe Wachstumsraten von Phytoplankton vor der Zechstein-Transgression hin (Paul 2006). Auf dem Kupferschiefer aufliegend befindet sich das Zechsteinkarbonat. Das Zechsteinkarbonat weist Mächtigkeiten von 2-20 m auf und hat eine graue bis fast schwarze Färbung, welche ebenfalls durch einen hohen Anteil an organischem Material entsteht (Meschede 2018). Das Karbonat liegt teilweise dolomitisiert vor und hat mit Kalzit gefüllte Kluftsysteme, welche auf eine nachträgliche Überprägung mit CaCO₃-reichen Fluiden hinweisen (Engler 2019). Über dem Zechsteinkarbonat liegt der Untere Werra-Anhydrit, welcher auch Unteres Werra-Sulfat genannt wird (Knipping 1989; Käding 2005). Es hat eine Mächtigkeit von 3-25 m und wird durch eine Wechselfolge aus Anhydrit und organikreichen Ton- und Kalksteinen aufgebaut. Vereinzelt treten zwischengeschaltet Lagen aus Anhydritknottenschiefer auf (Knipping 1989; Becker & Bechstädt 2006; Engler 2019). Im Hangenden befindet sich das Werra-Steinsalz, welches durch zwei Kaliflöze in Unteres Werra-Steinsalz (Mächtigkeit 60-100 m), Mittleres Werra-Steinsalz (Mächtigkeit 35-55 m) und Oberes Werra-Steinsalz (Mächtigkeit 70 m) untergliedert wird. Die Salzgesteine sind zumeist grobkristallin, farblos bis weiß-grau und rötlich gefärbt. Es sind feine Linien aus Ton und Anhydrit erkennbar (Jahne und Zeibig 2002; Engler 2019). Das Untere der beiden Kaliflöze (Abb.11) (Flöz Thüringen) ist über weite Teile des Werra-Beckens ausgebreitet und zeigt Lagermächtigkeiten zwischen 2 m im Randbereich des Beckens bis 20 m in den tiefsten Bereichen des Beckens (Jahne und Zeibig 2002). Die typische Fazies des Kaliflöz Thüringen ist Carnallit, Trümmercarnallit, Sylvinit und kieseritisches Hartsalz (Knipping 1989). Im Ablagerungszentrum nimmt die Hartsalzmächtigkeit ab und wird durch reinen Carnallit und Trümmercarnallit ersetzt. Die Anreicherung an K₂O beträgt im Flözbereich zwischen 8 und 16 % (Jahne und Zeibig 2002). Überprägungen jüngerer tektonischer Vorgänge haben an manchen Orten zur Ausdünnung oder Faltung des Flözes geführt, in anderen Bereichen zu einer kuppenförmigen Anstauung von bis zu 90 m.

Das Kaliflöz Hessen ist in seiner lateralen Ausbreitung nach Westen beschränkt und somit auf einer kleineren Fläche als das Kaliflöz Thüringen anstehend (Abb.11). Als Grund werden synsedimentäre Veränderungen des Sedimentationsraumes angenommen (Jahne und Zeibig 2002). Das Flöz ist vorwiegend als kieseritisches Hartsalz ausgebildet, hat Mächtigkeiten zwischen 2-4 m und besitzt durchschnittliche Wertstoffgehalte von 8-14 % K₂O (Knipping 1989; Jahne und Zeibig 2002). Zusätzlich existieren bis zu sechs kaliführende Begleitflöze, welche inselartig bis flächenhaft ausgebreitet sind. Die Ausbildung dieser Begleitflöze wird als Indiz für das paläo-geographisch Beckentiefste angesehen (Knipping 1989; Jahne und Zeibig 2002).

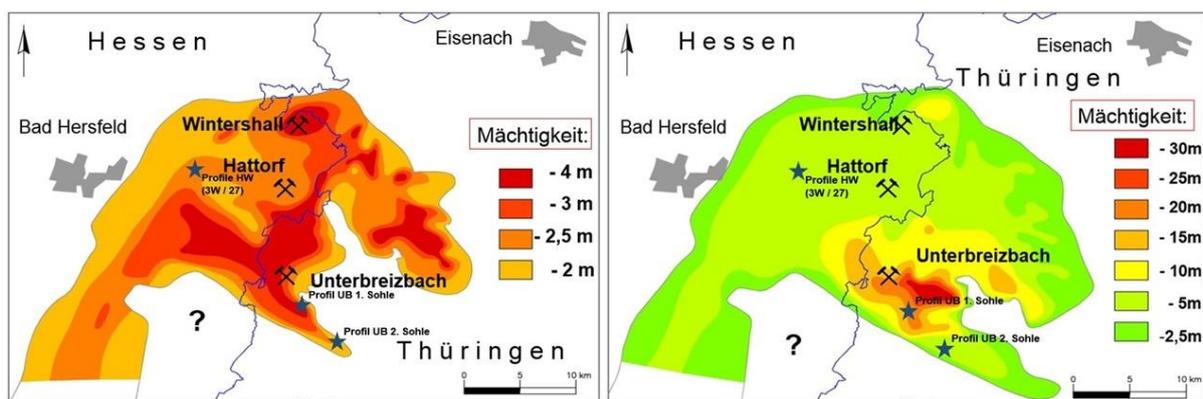


Abbildung 11: Verbreitung und Flözmächtigkeiten im Werra-Kalirevier, nach Jahne & Zeibig 2002

Im Hangenden des Oberen Werra-Steinsalzes befindet sich der Obere Werra-Tonstein. Hierbei handelt es sich um eine 8-12 m mächtige Schicht aus einem rot-braunen, schluffigen Tonstein, welcher lokal kleine Anhydritlinsen aufweist (Knipping 1989; Käding 2005; Becker & Bechstädt 2006). Den Abschluss der Werra-Serie bildet das Obere Werra-Sulfat mit einer Mächtigkeit von 3-7 m (Knipping 1989; Käding 2005).

Bedeckt werden die permischen Salzgesteine von triassischen Sedimentgesteinen. Die germanische Trias wird in Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper unterteilt (Alberti 1834). Der Buntsandstein besteht vorwiegend aus rotbraunen, gelben und grünlichen Sandsteinen mit eingeschalteten Linsen aus Tonsteinen und Kalksteinen. Die Mächtigkeit der Buntsandsteinformation beträgt in Thüringen zwischen 440-740 m (Seidel 2003; Meschede 2018). Der Hauptteil des anstehenden Gesteins im Abbauggebiet gehört zum Buntsandstein. Nur im südwestlichen Teil des Werra-Fulda-Kalireviers sind Ablagerungen aus dem Muschelkalk und des Keupers erhalten geblieben (Seidel 2003). Die maximale Überdeckung der Lagerstätte wird auf 1400 m geschätzt (Bessert 1933).

2.3 Miozäner Vulkanismus

Eine der Besonderheiten dieser Salzlagerstätte ist der direkte Kontakt zu magmatischen Gesteinen. Im Miozän (20-14 Ma) drangen magmatische Schmelzen in die Lagerstätte ein und teilweise bis an die Oberfläche durch (Wedepol 1985; Knipping 1989; Abratis et al., 2007; Warren 2019). Der Magmatismus gilt als Rhön-assoziert (Vor- und Kuppenrhön) und ist damit Teil der vulkanischen Aktivität des Paläogens und Neogens der Zentral-Europäischen Vulkan Provinz (Central European Volcanic Province – CEVP; Abb 12; Mayer & Jung 2014; Meschede 2018).

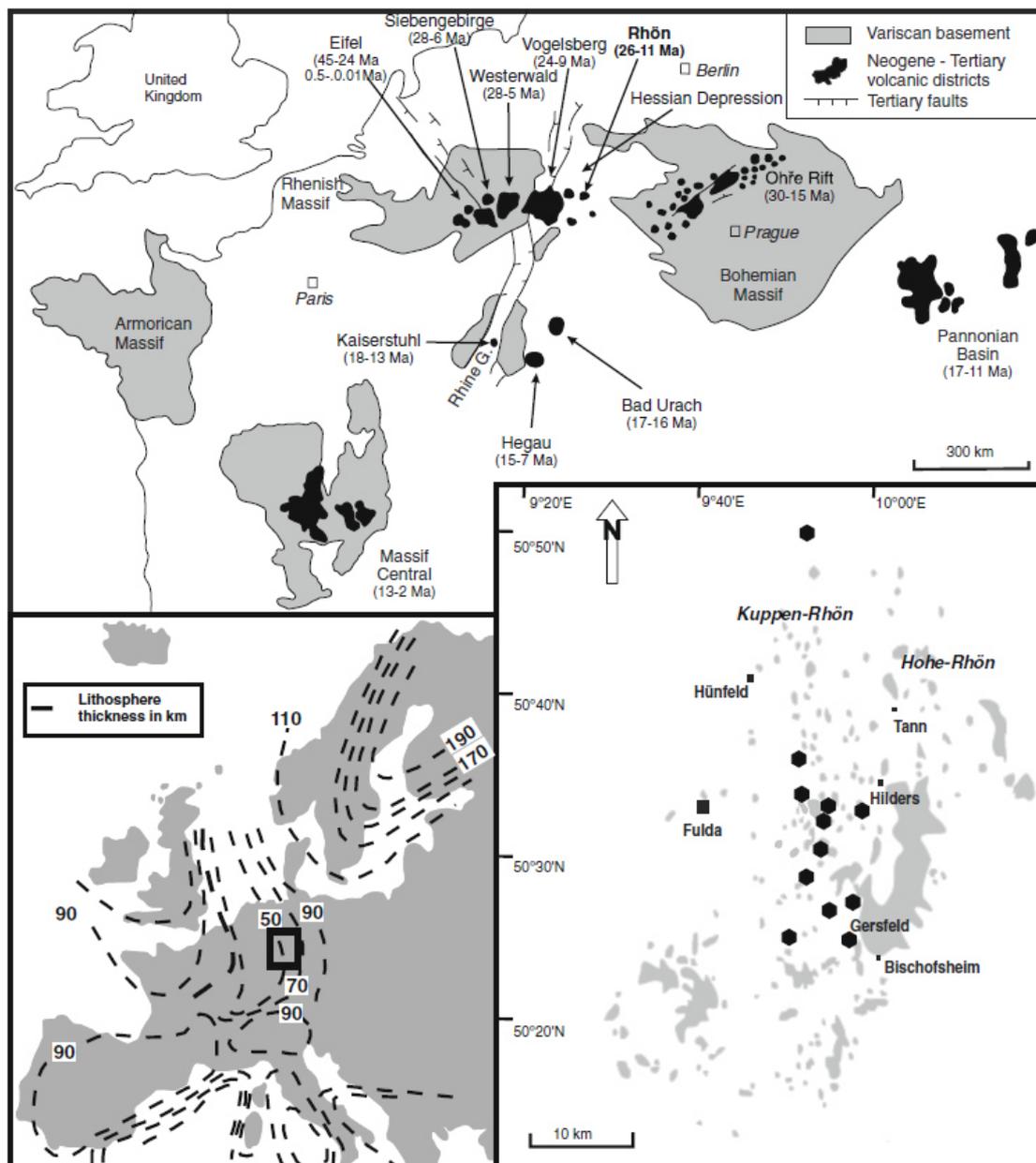


Abbildung 12: Geographische Lage der CEVP, aus Mayer & Jung 2014

Dazu wird die Eifel, das Siebengebirge, der Westerwald, der Vogelsberg, die Rhön, die Heldburger Gangschar und der Vulkanismus der Oberpfalz gezählt (Abratis et al., 2007, Büchner et al., 2015; Meier et al., 2016). Im Werra-Fulda-Kalirevier werden Quarz-Tholeite, Alkali-Olivin-Basalte, Olivin-Nephelinite, Limburgite, phonolitische Tephrite und Basanite beschrieben (Wedepohl 1985; Knipping 1989, Meschede 2018; Warren 2016). Die Gangscharen weisen Mächtigkeit von 1 cm bis 4-5 m auf (Schofield et al., 2014). Aufgrund der vorwiegenden NNE-SSW- bzw. NNW-SSE-streichenden Gangzonen wird vermutet, dass der Aufstieg der Schmelzen an schon vorhandenen tektonischen Störungen erfolgte (Knipping 1989). Die Gangzonen sind meist vertikal, seltener als Lagergänge ausgeprägt (Warren 2019). Der Entstehungsmechanismus des Magmatismus ist Gegenstand aktueller Diskussionen. Es wird die partielle Aufschmelzung von metasomatisch überprägtem lithosphärischem oder asthenosphärischem Mantel im Zuge der Öffnung und Absenkung des Oberrheingraben vermutet (Abratis et al., 2007). Aus den Untersuchungen an Hornblende-führenden Gesteinen der Rhön und den darin enthaltenen Verhältnissen von Kalium und Rubidium zu Barium und Niob, wird die Schmelzentstehung an der Grenze zwischen der Asthenosphäre und der Lithosphäre, oder aber innerhalb der Lithosphäre vermutet (Mayer et al., 2013). Aufgrund der petrologischen Ähnlichkeiten zu Ozeaninselbasalten und der thermischen und chemischen Anomalien im oberen Erdmantel unterhalb der CEVP, wird als Magmenquelle ein tief liegender Plume diskutiert (Hoernle et al., 1995; Haase et al., 2004). Isotopische Analysen der Gaseinschlüsse der magmatischen Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kaligebiet ergaben Kohlenstoffisotopenwerte in CO₂ von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -6,8 ‰ (VPDB). Die Herkunft wird als klassisch magmatisch gedeutet (Knipping 1989). Zusätzlich wurde enthaltene organische Substanz isotopisch charakterisiert. Die nicht volatile Organik enthielt ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{BULK}}$ Isotopenverhältnis von -27,3 ‰ (VPDB). Als Quelle wird eine thermogene Wechselwirkung im Liegenden vermutet (Knipping 1989).

2.4 Kontakt & Auswirkung auf die Lagerstätte

Die Intrusionen der magmatischen Schmelzen in die Salzlagerstätte führten zu kontaktmetamorphen Wechselwirkungen und Mineralumwandlungen. Diese fanden entweder im direkten Kontakt zu den magmatischen Schmelzen statt, oder in Wechselwirkung mit magmatisch mobilisierten, juvenilen oder metamorphen Wässern. Diese werden als mobile Begleitphase des Vulkanismus beschrieben (Peters 1985). Der Kontakt von magmatischen Gesteinen mit Steinsalz (Abb.13) ist stets scharf ausgeprägt und zeigt kaum Wechselwirkungen in Form von Rekristallisationen (< 5 cm; Warren 2019).



Abbildung 13: Verschiedene Gangtypen im Werra-Fulda-Kalirevier (v. l. n. r.): Keine Wechselwirkung bei Intrusion, syntektonische Veränderung, posttektonische Veränderung, Ausbildung von Lagergängen und Deckenbasalten; zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler

Innerhalb der Kontaktaureole kann rekristallisierter, klarer und fluid-ärmer Halit erkannt werden (Knipping 1989; Jahne und Pader 1994; Warren 2016; Warren 2019). Der Kontakt zu Mineralisierungen mit Kristallwasseranteil (Carnallit und Kieserit) im Flöz-Bereich führt dagegen zu fluidalen Wechselwirkung mit lateraler Ausbreitung zu Deckenbasalten und Lagergängen von bis über 100 m Länge (Abb.13; Knipping 1989; Jahne und Pader 1994; Schofield 2014). Intrusionen in Carnallit führten zu weiträumigen Umwandlungszonen, welche zu Anreicherungen oder Abreicherungen des Wertstoffgehalts K_2O geführt haben. Carnallit entwässert bei Temperaturen über 170 °C und bildet unter der Abfuhr $MgCl_2$ -haltiger Wässer Sylvit (Koch und Vogel 1980; Knipping und Herrmann 1985; Jahne und Zeibig 2002). Die Zufuhr $NaCl$ -gesättigter Lösungen kann zu vollständiger Vertauung führen (Koch und Vogel 1980). Magmatit-assoziiert konnte zusätzlich die Bildung der Minerale Anhydrit, Kainit, Polyhalit und Langbeinit erkannt werden (Bessert 1933; Kühn 1957; Knipping und Herrmann 1985; Knipping 1989; Warren 2016).

Bei Temperaturen über 72°C können Sylvit und Kieserit zu Langbeinit und MgCl₂-haltigen Wässern reagieren (Gl.6; aus Kühn 1957).



Langbeinitflocken im Flöz-Bereich in der Grube Neuhoﬀ-Ellers werden mit aszendenten CaSO₄-haltigen Thermalwässern assoziiert. Massive sekundär gebildete Langbeinitkeile im Grubenfeld stehen meist im direkten Kontakt mit magmatischen Gesteinen, weshalb hier die thermische Überprägung durch den Magmatismus diskutiert wird (Kühn 1957; Borchert 1962; Knipping 1989).

Die Druckerhöhung bei der Intrusion führte zu zusätzlicher Bildung von Klüften und Störungen (Knipping 1989). Im Zuge des Aufstiegs der Schmelzen kam es zu großen Gas-Anreicherungen innerhalb der Lagerstätte. Diese können über Klüfte und Störungen, oder durch Mineralumwandlungen punktuell stark angereichert vorliegen (Borschert 1962; Knipping und Herrmann 1985; Knabe 1989; Hedlund 2012; Zimmer et al., 2020). Untersuchungen in der Grube Menzengraben ergaben Gasgehalte im Flöz Thüringen von 0,6 bis 14 ml Gas pro 100 g Gestein, wovon 84 % als CO₂ vorliegt (Warren 2016). Neben CO₂ wurden Wasserstoff (H₂), Stickstoff (N₂), CH₄, Schwefelverbindungen und Edelgase nachgewiesen (Knabe 1989; Zimmer et al., 2020). Die Gase können in Mineralen und Gesteinen auf verschiedene Weisen gespeichert werden. Beim Einschluss von Gasen bei Minerlneubildung, werden diese in primären fluid inclusions (FI) intrakristallin gespeichert. Die Gase befinden sich in Hohlräumen und können gelöst in Flüssigkeiten, oder entmischt als rundliche Gasblasen vorliegen (Abb.14; Hansteen & Klügel 2008; Lüders & Plessen 2017).

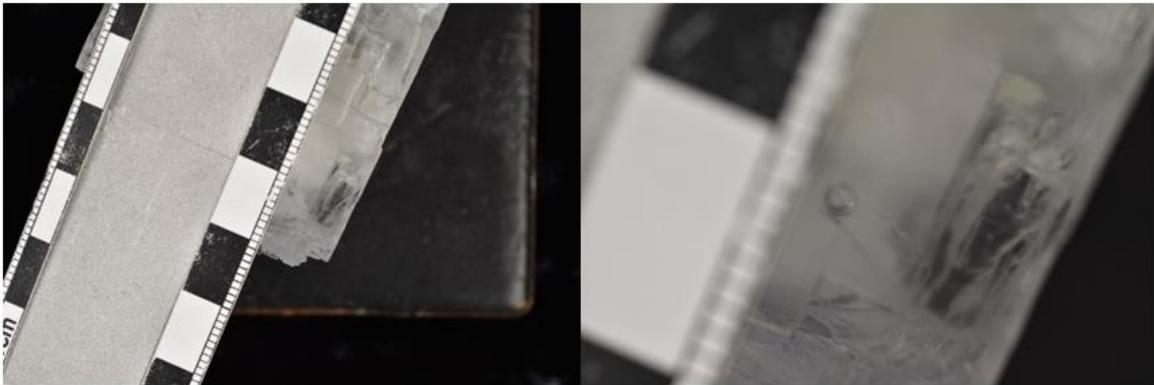
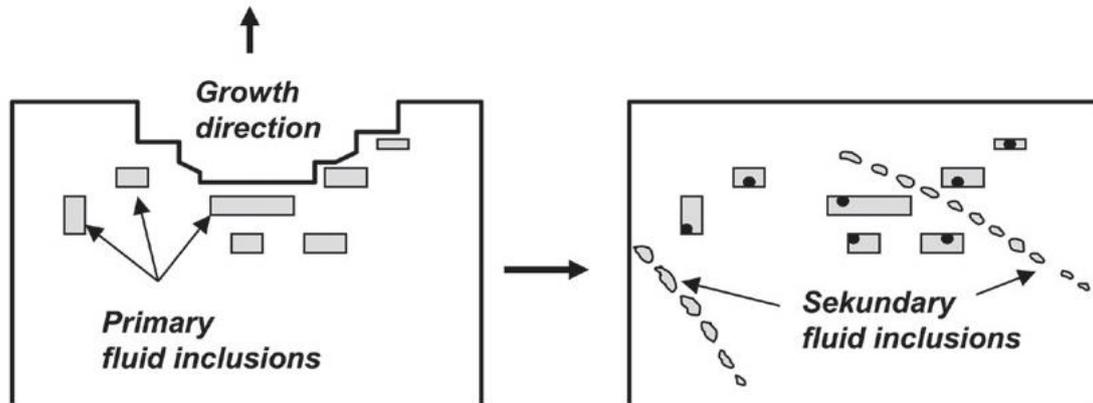


Abbildung 14: Abbildung 14: Oben: Schematische Darstellung von primären und sekundären FI; aus Lüders & Plessen 2017. Unten: Foto eines FI in Halit aus der Grube Merkers

Weiterhin können diese durch spätere Überprägungen in sekundären FI in verheilten Rissen gespeichert werden. Interkristallin können Gase auf Spaltbarkeiten oder auf Korngrenzen gespeichert werden. Diese entstehen bei nachträglicher Gasimprägnierung ohne Mineralneubildung oder Rekristallisation (Bodnar 2003; Lüders & Plessen 2017).

Bei intensiver Freisetzung von CO_2 , bei gleichzeitiger Anwesenheit MgCl_2 -haltiger Grubenwässer, wurde die Bildung von Magnesit beschrieben (Bessert 1933). Neben Gasen wurden zusätzlich Xenolithe aus dem Liegenden (Tonsteine, Sandsteine, Kalksteine) in die Lagerstätte transportiert. Es wurden bis zu sieben Meter große Sandsteinschollen in einem Magmatit-Schlot gefunden, welche aus einer vertikalen Distanz von etwa 200 m aus dem Liegenden (Rotliegend) stammen (Jahne und Pader 1994).

3 Material & Methoden

3.1 Proben und Profile

Die bearbeiteten Proben und Profile (Abb.15) wurden innerhalb des Forschungsprojektes diskutiert und vom Projektträger ausgewählt. Dabei wurde Gefahrenpotential, Begehbarkeit und geologische Relevanz beachtet. Die Koordinaten und die Probennamen sind dem Anhang zu entnehmen.

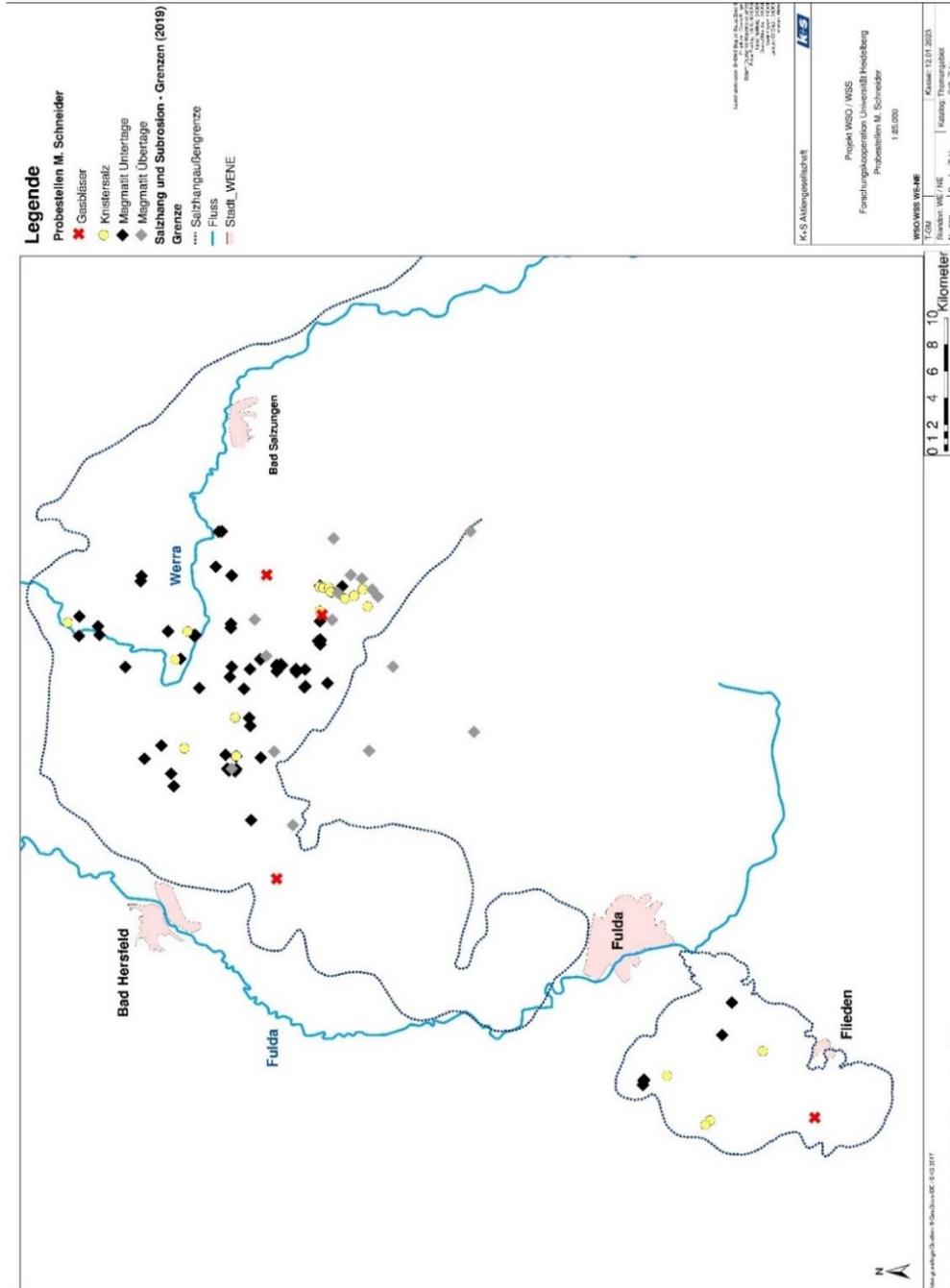


Abbildung 15: Gesamtüberblick über die Probenlokationen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier, zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler

3.1.1 Hattorf-Wintershall (1. & 2. Sohle) – geringe Wechselwirkung

Zu Beginn des Projektes wurden zwei Profile (Abb.16 und 17) in Hattorf-Wintershall (1. & 2. Sohle) ausgewählt. Die Probenahme fand am 07.05.2019 statt. In beiden Profilen stehen magmatische Ganggesteine in direktem Kontakt zu Salzgesteinen. Die magmatischen Gesteine beider Profile entstammen der gleichen Gangzone. Auf der 2. Sohle (Rev. 27, 41W; R: 3562000; H: 5638130; Z: -520 m) kam es bei der Intrusion zu keiner sichtbaren Interaktion zwischen Schmelze und Salzgestein. Auf der 1. Sohle (Rev. 3 West, 42 W; R: 3561996; H: 5638096; Z: -470 m) dagegen kam es zu einer Mineralumwandlung (Polyhalit; Probe ThHa15) und bei der Auffahrung zur Rachelbildung. Bei beiden Profilen wurden Proben der magmatischen Gesteine sowie der umliegenden Salzgesteine genommen. Die Profile waren Bestandteil der Masterarbeit von Michael Zech (Zech 2020). Die Darstellung der Gasverteilung im Profil wurde mit dem Programm Surfer (Kapitel 3.6) angefertigt. Die magmatischen Gesteine und die Salzgesteine wurden gruppiert visualisiert.

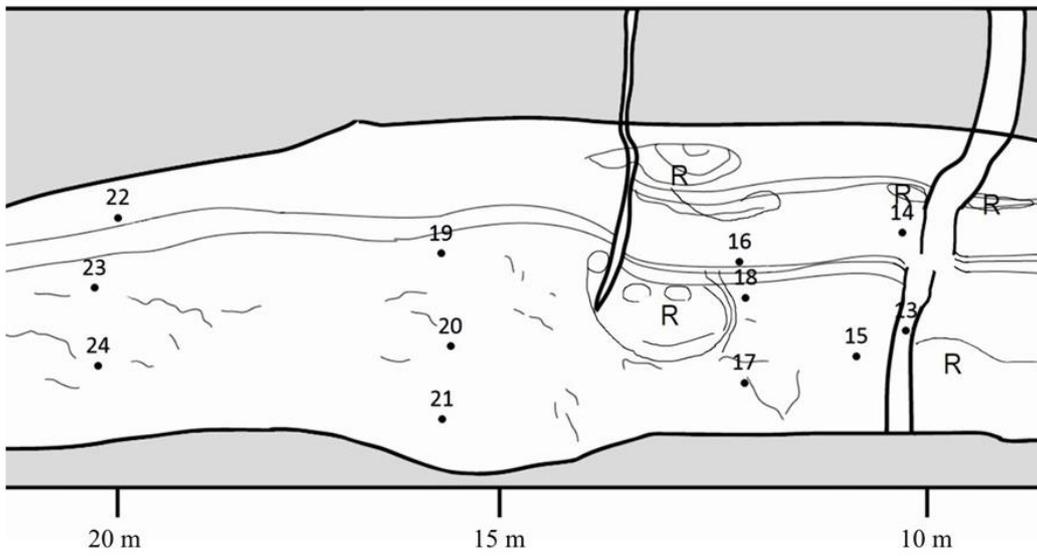
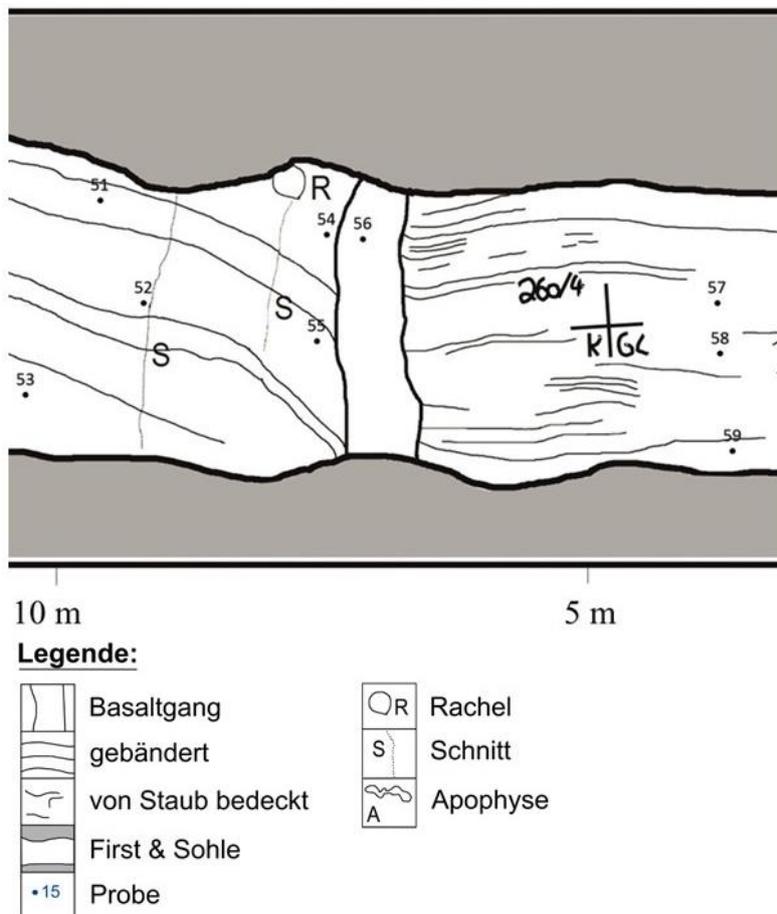


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Profils der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall, aus Zech 2020



Legende:

	Basaltgang		Rachel
	gebändert		Schnitt
	von Staub bedeckt		Apophyse
	First & Sohle		
	Probe		

Abbildung 17: Schematische Darstellung des Profils der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall, aus Zech 2020

3.1.2 Unterbreizbach (1. Sohle) – mittlere Wechselwirkung

Das bearbeitete Profil (Abb.18) liegt auf der 1. Sohle in Unterbreizbach im Revier 1, Ampel 104/Querort 2, auf der Strecke 44 Süd (R: 3570830; H: 5625224; Z: -512 m). Die erste Probenahme des Profils fand am 08.05.2019 statt. Zusätzlich wurden am 08.07.2020 bei einer erneuten Besichtigung des Profils weitere Proben genommen. An diesem Standort steht im Zentrum des gewählten Profils ein Magmatitkörper, welcher einen komplexen Aufbau zeigt. Dieser besteht aus zwei Gängen (ThUb63; ThUb65) sowie einer Magmatit-Salz Brekzie (ThUb64) im Zentrum. Linksseitig des Magmatitkörpers weist das Profil eine Rachel auf, welche sich in einer beidseitigen Sekundärmineralbildung (Langbeinit) am Magmatit befindet. Bei den Probenahmen wurden Proben von Magmatiten, Sekundär- und Primärmineralen, sowie aus dem Schnittsystem über dem Magmatit entnommen. Für die Interpolierung der Gasverteilung wurden die geologischen Einheiten Magmatit, Langbeinit und primäres Salzgestein ausgewählt. Die Rachel wurde aus der Visualisierung entnommen, da dort befindliches Gas bei der Auffahrung bereits mobilisiert wurde. Das Profil wurde von Ivanina Ralnekova im Zuge ihrer Masterarbeit (Ralnekova 2021) bearbeitet.

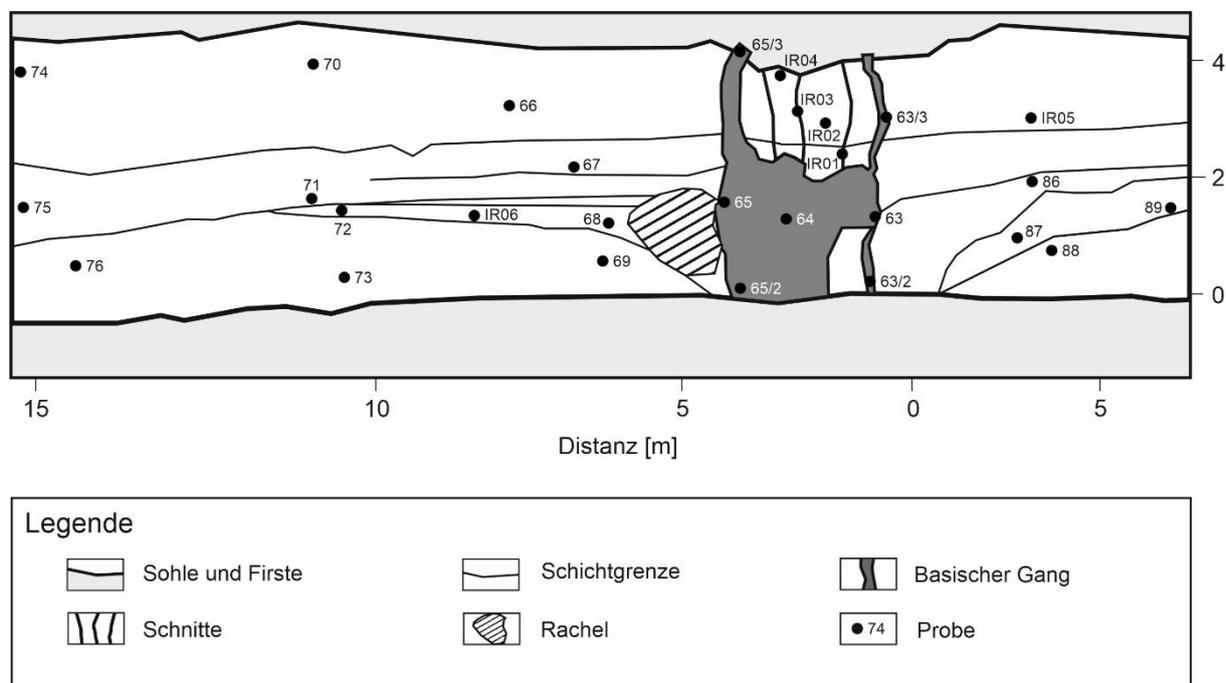


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Profils der 1. Sohle, aus Ralnekova 2021

3.1.3 Unterbreizbach (2. Sohle) – starke Wechselwirkung

Das gewählte Profil (Abb.20) wurde am 22.10.2020 beprobt und befindet sich in Unterbreizbach auf der 2. Sohle, in Revier 3, Abteil 7-10 nahe Querung 25 (R: 3574530; H: 5623047; Z: -409 m). Dieses wurde aufgrund massiver magmatisch induzierter Mineralumwandlungen und starker Rachelbildung ausgewählt. Fast parallel (westlich) zum Profil läuft eine magmatische Gangzone, welche zu sekundärer Sylvinitbildung aus Carnallit (Abb.19) geführt hat. Dabei wurden große Gasmengen im Salzgestein gespeichert, welche beim Abbau freigesetzt wurden. Beprobt wurden nah am Profil liegende magmatische Gesteine sowie verschiedene Salzmineralhorizonte. In der graphischen Visualisierung der Gasverteilung wurden die geologischen Einheiten Sylvinit (rot), Sylvinit (weiß), Steinsalz und Carnallit gewählt. Die Rachelbereiche wurden aus der Visualisierung entnommen, da dort gespeichertes Gas bereits freigesetzt wurde. Die Bearbeitung des Profils erfolgte innerhalb der Masterarbeit von Jan Lukas Reuther (Reuther 2022).

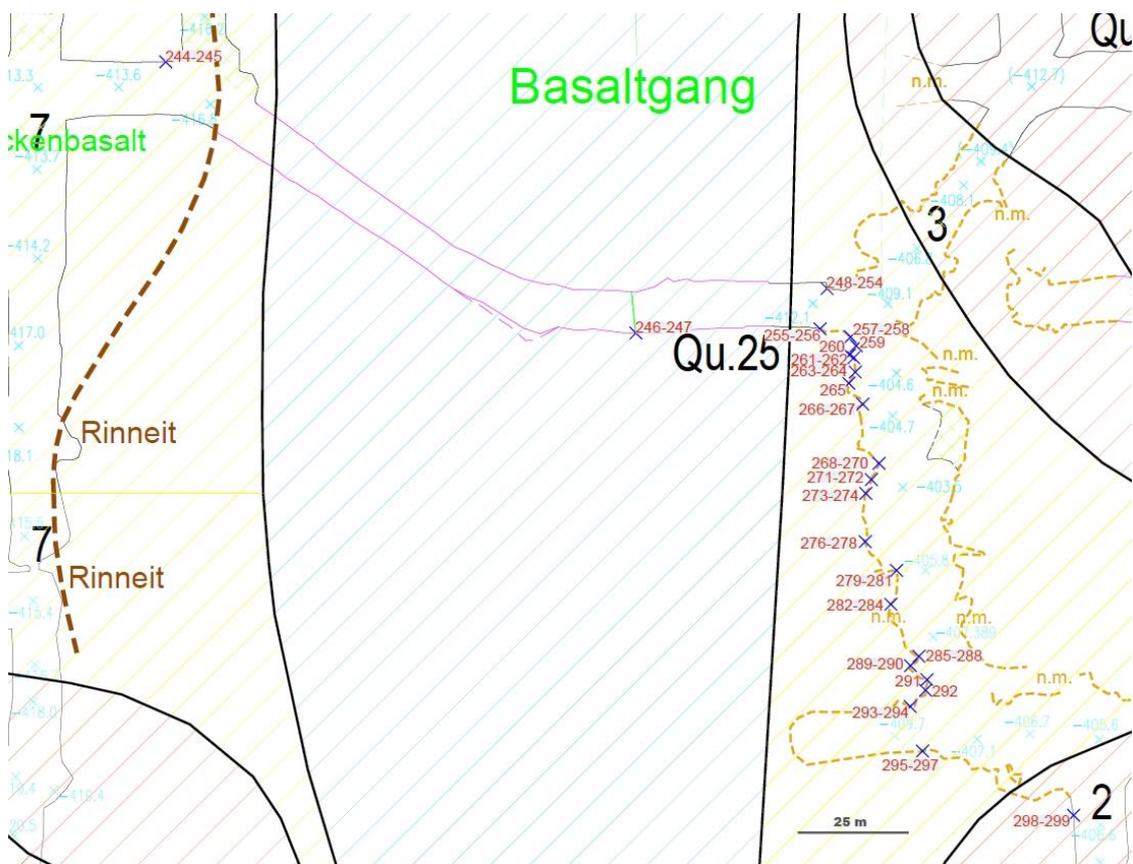


Abbildung 19: Übersicht über das Gebiet des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach, zur Verfügung gestellt von Axel Zirkler

Übersicht Profil ThUb 2. Sohle

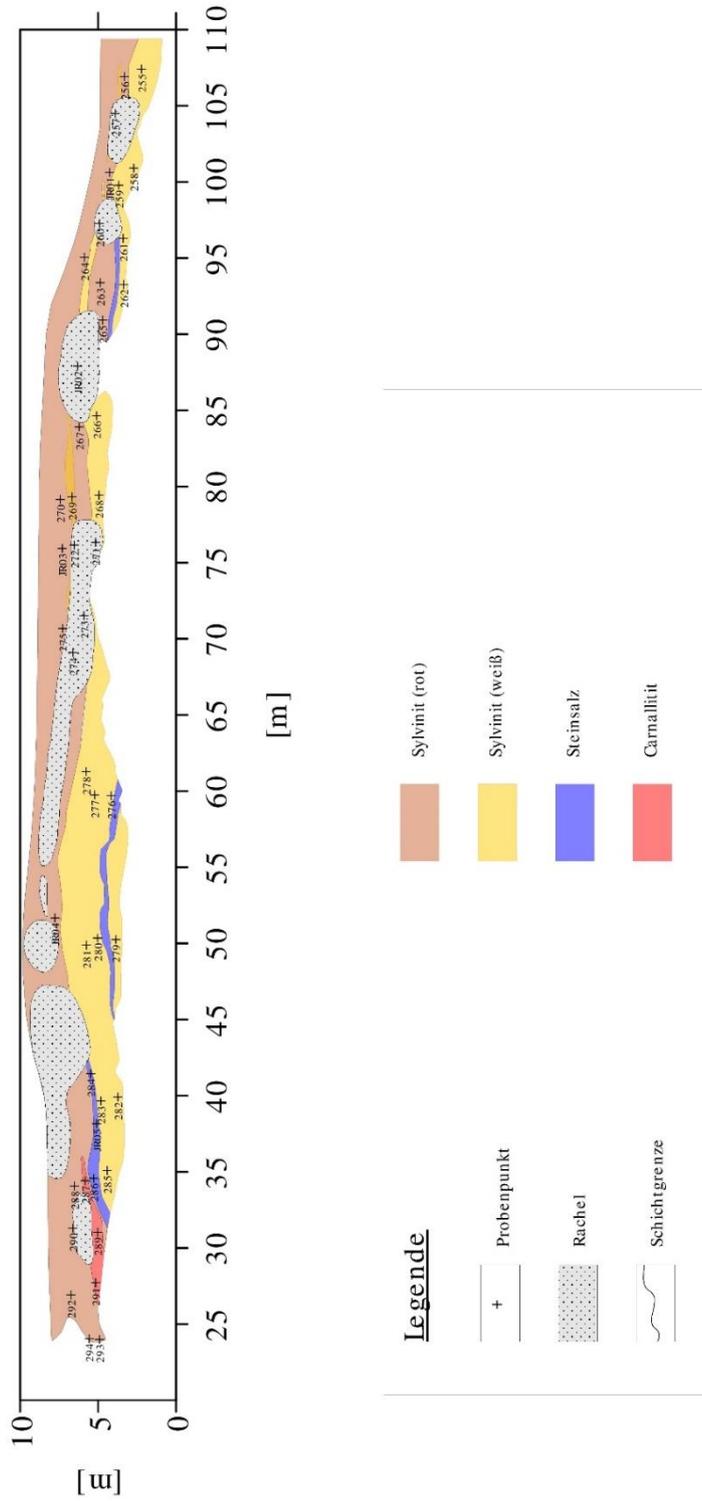


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022

3.1.4 Magmatische Gesteine

Um die Gasgehalte und die Gaszusammensetzung des Vulkanismus im Werra-Fulda-Kaligebiet im Gesamten zu betrachten, wurden Proben von insgesamt über 100 magmatischen Gesteinen aus dem Grubenfeld und an der Oberfläche genommen. Hierbei wurde die Variabilität von Gasgehalt und Gaszusammensetzung des miozänen Magmatismus untersucht. Es handelt sich um mafische bis ultramafische, sowie SiO₂-untersättigte Magmatite von miozänem Alter (Abratis et al., 2007). Die Proben wurden innerhalb verschiedener Befahrungen selbst genommen oder von Prof. Dr. Ulrich A. Glasmacher und Axel Zirkler zur Verfügung gestellt. Ein Teil dieser Proben wurde im Zuge der Bachelorarbeit von Luna Raphaela Nánási (Nánási 2020) bearbeitet.

3.1.5 Gasbläser

Gasbläser sind Entgasungserscheinungen von Gasansammlungen in Salzgesteinen. Diese entstehen, wenn es zur einseitigen Druckentlastung kommt, die Bergfeste jedoch zu stabil zur explosionsartigen Expansion ist. Dadurch entgast die Ansammlung über Spalten, Risse oder Bohrlöcher über längere Zeiträume (Minuten bis Jahre; Müller 1958; Hedlund 2013). Nach Verschluss von Bohrlöchern konnten Drücke von bis zu 25 bar gemessen werden (Müller 1958; Herrmann & Knipping 1993). Diese Gase werden mithilfe von Gasmäusen abgefüllt. Sie stellen die idealen Proben dar, um die Gaschemie von Gasansammlungen direkt zu untersuchen. Innerhalb des Forschungsprojektes konnten neun Gasmäuse von sieben Gasbläsern untersucht werden. Die Gasanalysen wurden über den Sauerstoffgehalt von atmosphärischen Sauerstoff- und Stickstoffkontaminationen korrigiert und auf 100 % normiert. Hohe Gehalte von Edelgasen und Schwefelverbindungen führen zu relativen Abweichungen.

3.1.6 Knistersalze

Unter Knistersalzen versteht man extremgasimprägnierte Salzgesteine, welche im Kontakt zu Wasser oder beim darüber laufen hörbar „knistern“ (Warren 2016). 90 % der gespeicherten Gase sollen interkristallin gespeichert vorliegen und nur 10 % intrakristallin (Herrmann & Knipping 1993). Es wurden 20 verschiedene Knistersalze aus drei Grubenfeldern entnommen und aufgearbeitet. Die Probenahme fand im Zeitraum zwischen dem 14.03.2022 und dem 16.03.2022 statt. Zusätzlich wurden von Grubengeologen aus Unterbreizbach, für eine flächige

Abdeckung der Grube, weitere Proben genommen. Die vorwiegend aus CO₂ bestehenden Gaseinschlüsse werden direkt mit dem Vulkanismus in Verbindung gebracht und zeigen neben großen Gaseinschlüssen und Racheln die Entgasung von magmatischen Schmelzen beim Aufstieg durch das Deckgebirge (Herrmann & Knipping 1993). Ein Teil der Analysen erfolgte im Zuge der Bachelorarbeit von Johannes Kleiner (Kleiner 2022).

3.1.7 Kupferschiefer und Zechsteinkarbonat

Im Liegenden der Lagerstätte befinden sich zwei Gesteinshorizonte, welche potenziell mitverantwortlich für die intensive Gasimprägnierung der Lagerstätten sind (Knipping 1989). Aus Bohrungen wurden vier Proben des Kupferschiefers (HZ210/02, HZ201/2000-01, HZ202E/00-01, HZ230/18) und eine Probe des Zechsteinkarbonats (HZ230/18) entnommen. Die Bohrkern wurden auf den Gehalt von CH₄ und CO₂ untersucht, das Probenpulver auf den Gehalt von nicht volatilen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen.

3.1.8 Grubenwässer

Aus den Gruben Hattorf-Wintershall (HW1-4) und Unterbreizbach (LS4SA-D) wurden vier hochsalinare Wasserproben in Exetainer (12 ml; Labco UK) zur Verfügung gestellt. Die Proben aus Unterbreizbach kommen aus einer Laugenstelle, die Proben aus Hattorf-Wintershall aus vier Laugenstellen der gleichen Region. Die Freisetzung von Gasanreicherungen geht meist zugleich auch mit der Freisetzung einer fluiden Begleitphase einher (Dietz 1928). Beide Laugenvorkommen standen mit einem Gasereignis in Verbindung. Ein Teil des Probenmaterials wurde zunächst verdünnt und auf ihren Kationen- und Anionengehalt analysiert. Danach wurden die Proben destilliert und die stabilen Isotopenverhältnisse $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt.

3.2 Probenaufbereitung

3.2.1 Gesteinsproben

Die Gesteine wurden mit möglichst wenig Beanspruchung auf 1-3 cm große, vorwiegend isometrische Bruchstücke zerkleinert. Für eine Gasanalyse wurde etwa 10 g Probe eingewogen und in einen Mahlbecher gegeben. Dieser wurde luftdicht verschlossen, danach wurde die darauf liegende Atmosphäre mit einer Vakuumpumpe entfernt (Abb.21). Dieser Vorgang dauerte 10 min. Nachfolgend wurde der Mahlbecher 10 min mit Helium (He 5.0) gespült (Abb.21). Helium wurde verwendet, da es im GC-System GC-BID 2010plus (Kapitel 3.3.1) als Trägergas verwendet wird. Dieser Vorgang entfernte zusätzlich atmosphärische Kontamination aus dem Mahlbecher.

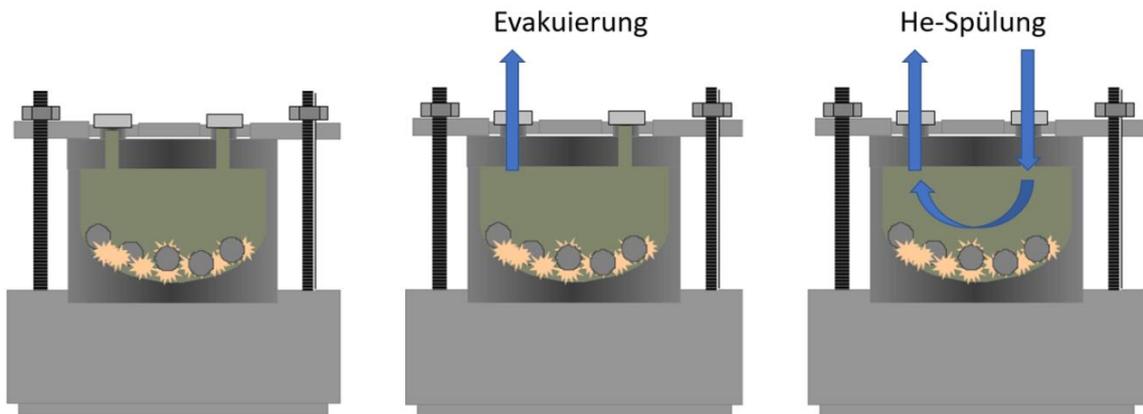


Abbildung 21: Schematische Darstellung des Mahlbechersystems und der Probenpräparation

Nach dem Spülvorgang wurde am GC-BID ein Blank analysiert, um die atmosphärische Restkontamination zu quantifizieren. Die Proben wurden mithilfe einer Planetenmühle (Pulverisette 5, Fritsch GmbH) gemahlen. Der Mahlvorgang setzt die inter- und intrakristallin gespeicherten Gase frei, weshalb diese in der verwendeten Methode nicht unterschieden werden können. 100 µl der Gasphase wurden für die Analyse am GC-BID entnommen, weitere 8 ml für die Analyse am verwendeten GC-FID. Die Restgasmenge wurde in Exetainer (12 ml; Labco UK) überführt. Diese wurden für die isotopische Charakterisierung von CH₄ (Precon-GC-C-IRMS; Precon-GC-TC-IRMS) und CO₂ (GC-IRMS) sowie der Quantifizierung von CH₃Cl (GC-MS) verwendet. Die erste Analyse nach dem Mahlvorgang erfolgte immer am GC-BID, da aufgrund der Analyse atmosphärischer Gase die höchste Kontaminationsgefahr besteht. Auf eine Mehrfachmessung wurde aufgrund von Kontamination aus dem Totvolumen der Spritzenadel verzichtet. Mehrfachanalysen zeigten, dass dies zu einem Anstieg von O₂, N₂ und CO₂ führt. Des Weiteren wurde auf eine Druckmessung verzichtet, da der Druckanstieg gering

und die Kontamination aus der Nadel der Druckmessung hoch ist. Dies führte zu einem quantitativen Fehler, qualitativ jedoch in den Verhältnissen der freiwerdenden Gase zu genaueren Ergebnissen.

Das verwendete Mahlbechersystem stammt von der Firma Fritsch und besteht laut Herstellerangaben aus 96,4 % Zirkoniumdioxid (ZrO_2) und 3,2 % Magnesiumoxid (MgO). Das Material wurde aufgrund seiner Härte und Langlebigkeit verwendet. Das System beinhaltet einen Mahlbecher ($V = 82$ ml), sowie fünf Kugeln mit einem Durchmesser von 17,5 mm. Alternativ wurden für besonders zerstörungsresistente Gesteine vier Kugeln mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Verschlossen wurde der Becher mit einem Stahldeckel, welcher mit zwei Anschweißstutzen versehen ist. Diese wurden mit Alu-Bördelkappen (NK/Butyl, rot/TEF, \varnothing 5,6 mm, Stärke 1 mm, IVA Analystechnik GmbH & Co.KG) versehen. Zwischen Becher und Deckel wurde über ein Metallrahmen mit Klemmplatte ein Viton-Dichtungsring eingespannt. Mit Hilfe einer Planetenmühle wurde der Becher in Rotation versetzt und der Inhalt zermahlen. Die dabei freiwerdenden Gase wurden über eine Spritze entnommen und analysiert. Die Mahldauer und die Rotationsgeschwindigkeit wurden an das mahlende Material angepasst. Entscheidend sind hierfür Härte und Spaltbarkeit des Probenmaterials. Steinsalz- und Sylvinproben wurden fünf Minuten bei 400 Umdrehungen pro Minute gemahlen, magmatische Gesteine und Carnallit dagegen zehn Minuten bei 400 Umdrehungen. Nach jedem Mahlgang wurden die Alu-Bördelkappen vom Mahlbecher entfernt und dieser mit vollständig entsalztem Wasser, sowie Ethanol gereinigt. Die Restfeuchte wurde mit einem Heißluftföhn entfernt. Die Reihenfolge der wichtigsten Arbeitsschritte ist in der Abbildung 22 schematisch dargestellt.

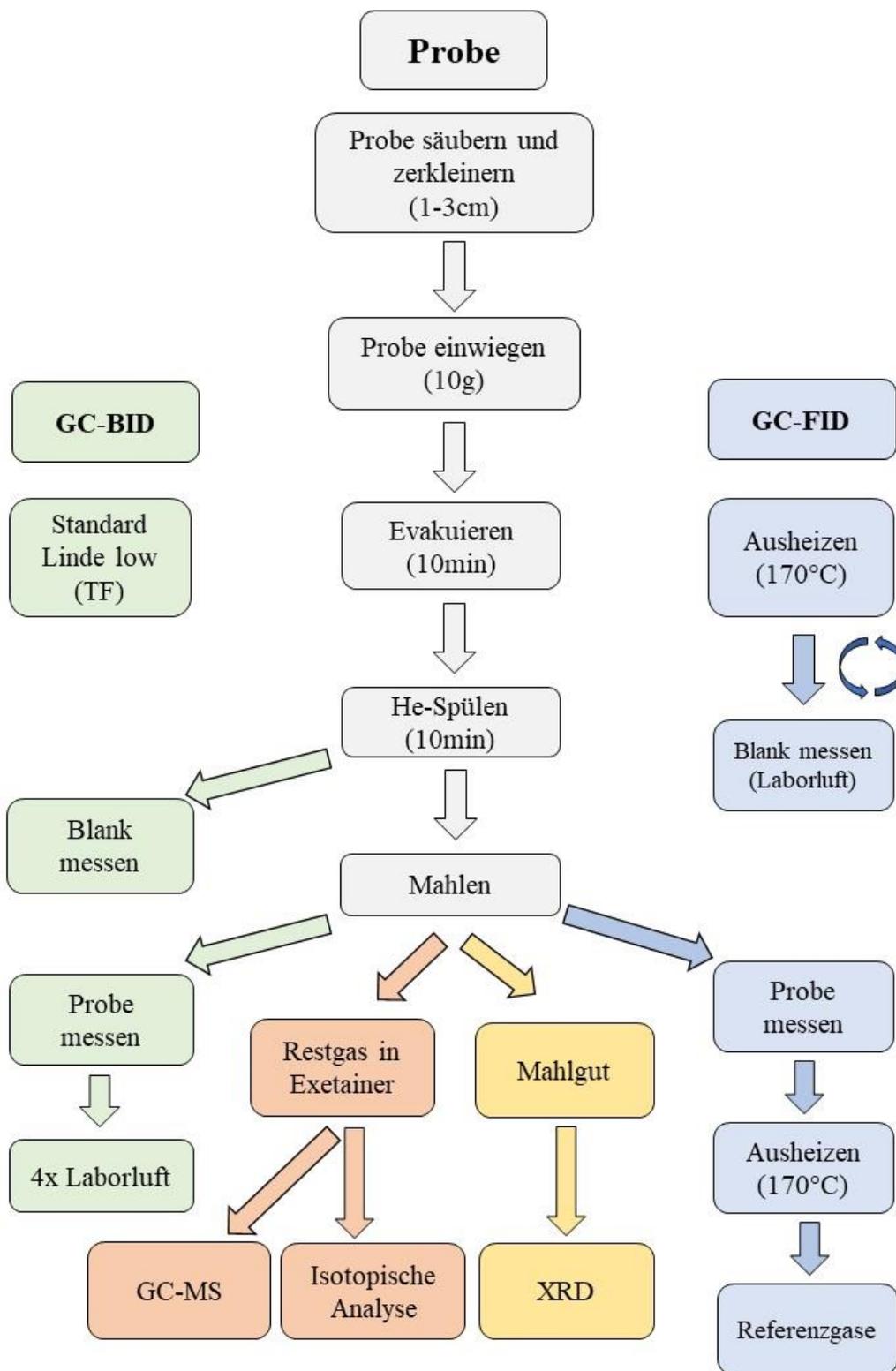


Abbildung 22: Flussdiagramm – Darstellung der Probenaufbereitung und der Analyseschritte

3.2.2 Gasbläser

Die analysierten Gasbläser wurden in den Gruben mithilfe einer Gasmaus abgefüllt und verschickt. Die Gasprobe wurde über eine Spritze entnommen und in Exetainer (12 ml Vial, Labco) zur Aufbewahrung überführt. Die Gesamtgasanalyse erfolgte aufgrund des hohen CH₄-Gehaltes (bis 5 %) nur am GC-BID und nicht zusätzlich am GC-FID. Die Gesamtgasanalyse wurde über O₂ von atmosphärischer Kontamination korrigiert und auf 100 % normiert.

3.3 Gaschromatographische Methoden und physikalische Grundlagen

Die Gaschromatographie wird für die Trennung von flüchtigen Verbindungen verwendet (Camman 2010; Harris 2014). Gaschromatographen bestehen aus drei Modulen:

1. Injektor
2. Trennsäule
3. Detektor

Durch den Injektor wird die zu analysierende Substanz in das Gerät eingebracht. Hier wird das Probenmaterial, falls dieses im flüssigen Aggregatzustand vorliegt, verdampft. Der Übergang der Analysesubstanz auf die Trennsäule erfolgte mit oder ohne zusätzliche Mischung mit Flussgas (Split/Splitless-Injection). Die Trennung des Gasgemischs erfolgt, indem eine mobile Phase (Trägergas) die Substanzen über eine stationäre Phase (Beschichtung der Säule) leitet. Dort wechselwirken die Bestandteile des Gasgemischs unterschiedlich stark und werden dadurch gasspezifisch zurückgehalten (retardiert). Die Retentionszeit kann zusätzlich über einen Ofen mit Temperaturprogramm beeinflusst werden. Nach der Trennung werden die Analyten ionisiert und in einem Detektor detektiert. Die Detektorspannung wird über der Zeit aufgetragen (Chromatogramm). Die integrierte Peakfläche lässt Rückschlüsse auf das eingegebene Mischungsverhältnis zu.

Der gravimetrische Gasgehalt in Gesteinen wird bestimmt über das ideale Gasvolumen, das analysierte Mischungsverhältnis abzüglich der atmosphärischen Kontamination, der Einwaage der Gesteinsprobe, dem Anteil an gemahlener Probe und dem Gasvolumen. Nach der Probenaufbereitung wurde exemplarisch mehrfach der Innendruck der Mahlbecherapparatur gemessen und damit ein Personenfaktor für jeden Bearbeiter ermittelt (Gl.7).

$$PF = \frac{P_{Mahlbecher} (hPa)}{101,3 (hPa)} \quad (Gl.7)$$

Das Gasvolumen entspricht dem Volumen des Mahlbechers abzüglich der Mahlkugeln und dem Probenmaterial (Gl.8).

$$V_{Gas}(l) = V_{Mahlbecher}(l) - V_{Kugeln}(l) - V_{Probe}(l) \quad (Gl.8)$$

Das Volumen des Probenmaterials ergibt sich durch die Einwaage dividiert durch die Gesteinsdichte (Gl.9). Für die Gesteinsdichte wurden Literaturwerte verwendet.

$$V_{Probe}(l) = \frac{m_{Probe}(g)}{\rho_{Probe}(\frac{g}{cm^3})} * 10^{-3} \quad (Gl.9)$$

Bei unvollständigen Mahldurchläufen wurde die Restprobe von der Einwaage abgezogen, um den gravimetrischen Gasgehalt auf ein Gramm Probenmaterial zu normieren (Gl.10).

$$Einwaage_{netto}(g) = Einwaage_{brutto}(g) - Rest(g) \quad (Gl.10)$$

Der gravimetrische Gasgehalt ($ng \cdot g^{-1}$) der Gesteine wurde ermittelt durch die Gleichungen 11 & 12.

$$Gasgehalt = \frac{m_{Gas}(ng)}{m_{Gestein}(g)} = \frac{M_{Gas}(\frac{g}{mol}) * x_i(Vol.-%) * 10^7 * V_{Gas}(l) * PF}{Einwaage_{netto}(g) * V_m(\frac{l}{mol})} \quad (Gl.11)$$

$$Gasgehalt = \frac{m_{Gas}(ng)}{m_{Gestein}(g)} = \frac{M_{Gas}(\frac{g}{mol}) * x_i(ppmv) * 10^3 * V_{Gas}(l) * PF}{Einwaage_{netto}(g) * V_m(\frac{l}{mol})} \quad (Gl.12)$$

Dieses Auswertungsverfahren basiert auf der idealen Gasgleichung und ist damit als eine Näherung zu verstehen. Da die Probenaufbereitung und die Analyse der Proben in klimatisierten Laboren stattfanden, wurde für das ideale Molvolumen Laborbedingungen angenommen. Auf eine Druckmessung vor und nach der Probenaufbereitung wurde bewusst verzichtet. Über die externe Detektion des Innendrucks über eine Nadel wird Kontamination in das Mahlgefäß eingebracht und sorgt dadurch zu massiven Fehlern bei atmosphärischen Gasen. Die Gasfreisetzung aus Gesteinen ist im Vergleich zum Probengefäßvolumen meist gering. Bei hoher Gasfreisetzung steigt der Fehler und der Gasgehalt der Probe wird damit unterschätzt. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die qualitativen Verhältnisse der Gasfreisetzung exakter bestimmt werden können. Die Ermittlung des Personenfaktors ergab eine

Standardabweichung von unter 1 %. Die atmosphärische Kontamination kann aufgrund des Probenvolumenbedarfs nur am GC-BID (Kapitel 3.3.1) durchgeführt werden. Das Verhältnis zu atmosphärischer Kontamination und dem CH₄-Gehalt der Atmosphäre liegt unterhalb der Nachweisgrenze für CH₄ (0,1 ppmv) in der Kohlenwasserstoffanalyse (Kapitel 3.3.2). Alle Gesteinsproben in den untersuchten Profilen wurden dreifach aufgearbeitet. Als Fehler wird die Standardabweichung durch die mehrfache Aufbereitung angegeben. Diese zeigt neben dem analytischen Fehler vor allem die geologische Varianz innerhalb des Probenmaterials.

3.3.1 GC-BID

Der verwendete Gaschromatograph (GC) mit Barrier-Ionization-Discharge-Detektor (BID) kombiniert einen Gaschromatographen GC-2010 Plus mit einem BID-2010 Plus (Shimadzu, Japan) (Wang et al., 2014). Die verwendete Säule (ST 80/100 Mesh, Shin Carbon) hat eine Länge von 2 m und einen Innendurchmesser von 0,53 mm. Das verwendete Temperaturprogramm heizte stufenweise von 30°C auf 180°C. Als Trägergas wurde He 6.0 (ALPHAGAZ, Deutschland) mit einer Flussrate von 6 ml*min⁻¹ verwendet. Der Barrier Ionization Discharge-Detektor ionisiert die Gase indirekt über ein Heliumplasma. Dieses wird in einer dielektrischen Quarzkammer über eine Hochspannung erzeugt. Fällt das Plasma in den Grundzustand zurück, wird über die Hopfield-Emission eine energiereiche Strahlung frei. Diese Strahlung ionisiert die Analyten (Wang et al., 2014). Die Ionen treffen auf einen Multiplier und werden als Signal in einem Chromatogramm dargestellt. Quantifiziert wurden die Gase Wasserstoff (H₂), O₂+Ar, N₂, CO₂ und Kohlenstoffmonoxid (CO). Argon (Ar) und O₂ konnten nicht getrennt werden, da sie die gleiche Retentionszeit aufwiesen. Diese können aufgrund ihres ähnlichen Spannungssignals gemeinsam quantifiziert werden. Zur Quantifizierung von O₂ und N₂ wurde täglich viermal die Atmosphäre analysiert. Die Messwerte wurden gemittelt und eine Gerade durch den Ursprung gelegt. Die Regression wurde zur Quantifizierung verwendet. Für die Quantifizierung der Gase CO, CO₂ und H₂ wurde mit Hilfe eines Referenzgases (Linde, Anhang) eine Kalibration angefertigt. Dieses wurde in mehreren Verdünnungsschritten (0,25 - 0,5 - 0,75 - 1,0) als Triplet analysiert. Die Mischung erfolgte mit He (5.0). Das Referenzgas wurde täglich unverdünnt als Tagesfaktor analysiert. Der Tagesfaktor wird berechnet über den Quotienten des täglich gemessenen Referenzgases und der Analyse desselben bei Erstellung der Kalibration. So konnten täglich vorliegende Geräteschwankungen korrigiert werden. Falls

die Probenanalyse den referenzierten Bereich überstieg, wurde ein zweites Referenzgas (Linde, Anhang) mit höheren Mischungsverhältnissen der Analyten zur Referenzierung verwendet.

3.3.2 GC-FID

Die Analyse kurzkettiger Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_4 -Verbindungen) wurde mit einem Gaschromatograph (GC) mit Flammenionisationsdetektor (FID; GC6000 Vega Series 2, Carlo Erba Strumentazione, Italien) angefertigt. Vor diesem wurde eine Wasserfalle und eine Probenschleife mit 4,5 ml Probenvolumen angebracht. Der Gaschromatograph besitzt eine Kapilarsäule des Typs HP-AL/S (Agilent Technologies, USA). Sie ist beschichtet mit Natriumsulfat (Na_2SO_4) und durch KCl deaktiviertes Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die zu analysierenden Kohlenwasserstoffe wurden durch die Säule und einem Temperaturprogramm nach ihrer Siedetemperatur getrennt. Gekoppelt ist das Gerät an einen Flammenionisationsdetektor (FID; ICU 600). Das Funktionsprinzip des FID basiert auf der Messung der Leitfähigkeit einer Knallgasflamme zwischen zwei Elektroden. Im unteren Teil der Flamme brennt diese mit H_2 . Dort werden die kohlenstoffhaltigen Verbindungen des Probengasgemisches zu CH_4 reduziert. Im oberen Bereich der Flamme brennt O_2 , durch welchen das entstandene CH_4 oxidiert wird. Bei dieser Reaktion werden CH-Radikale gebildet, welche in der Flamme proportional zum Kohlenstoffgehalt zu CHO^+ -Ionen und Elektronen umgesetzt werden. Die dabei entstandenen Kationen werden von der negativen Elektrode angezogen. Im Gegensatz dazu werden die Elektronen zur positiven Elektrode abgelenkt. Der dadurch entstehende Stromfluss wird über einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt und vom Detektor aufgenommen (Harris 2014; Gey 2015). Dieses Signal wird als Chromatogramm dargestellt. Die detektierte Fläche ist proportional zum Mischungsverhältnis im Probenmaterial. Zur Quantifizierung wurde ein Referenzgas von Air Liquide (Crystal, Anhang) und ein hausinternes Referenzgas (Anhang) verwendet. Diese wurden in den benötigten Konzentrationen mit He (5.0) verdünnt, um eine zur Probe passende Kalibration zu gewährleisten. Bei Proben mit hohem CH_4 -Gehalt wurde ein zusätzliches Referenzgas der Firma Liquide mit einem Mischungsverhältnis von 1000 ± 20 ppmv CH_4 verwendet.

3.3.3 GC-MS

An einem Gaschromatograph (GC 2010 Plus) mit gekoppeltem Massenspektrometer (MS-QP2020; Shimadzu, Japan) fand die Analyse der CH₃Cl-Gehalte statt. Als stationäre Trennphase wurde eine ZB-624-Kapillarsäule (Phenomenex, USA) mit einer Länge von 60 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm verwendet. Als Trägergas wurde He (5.0) verwendet. Nach der gaschromatographischen Trennung erfolgt die Elektronenstoßionisation der Moleküle über eine Ionenquelle im Massenspektrometer. Diese werden in spezifische Massenfragmente aufgespalten. Daraufhin erfolgt die Trennung anhand des Masse- zu Ladungsverhältnisses an einem Quadrupolfeld aus vier Stabelektroden, in welchem die Analyten auf stabilen Ionenbahnen zu einem Kollektor mit Sekundärelektronenvervielfacher gelenkt werden. Dort findet die Detektion der Massenfragmente anhand eines elektrischen Signals statt (Harris 2014). Für die CH₃Cl-Detektion sind die Masse- zu Ladungsverhältnisse $m/z = 50$ und $m/z = 52$ charakteristisch. Die Analysen erfolgten aus Exetainern (Labco, UK) mit einem Injektionsvolumen von 0,1 ml isotherm bei 30 °C. Zur Quantifizierung wurde durch mehrere Verdünnungsschritte eines Referenzgases (99,8 % CH₃Cl, Air Liquide) eine Kalibration im Mischungsverhältnis zwischen 0,17 und 8,62 ppmv angefertigt.

3.3.4 GC-FID-ECD

Die N₂O-Analyse wurde an der Justus-Liebig-Universität Gießen, im Interdisziplinären Forschungszentrum (IFZ) am Institut für Pflanzenökologie von MSc. Christian Eckhard durchgeführt. Es wurde ein Gaschromatograph von Bruker (Greenhouse Gas Analyzer 450-GC, Bruker, USA) gekoppelt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet. Die Detektortemperatur lag im FID bei 300°C, im ECD bei 350°C. Die Quantifizierung erfolgte über fünf Referenzgase (Deute Steininger GmbH, Anhang) im Mischungsverhältnis zwischen 248,4 ppbv und 100,1 ppmv. Alle Kalibrationen hatten ein Bestimmtheitsmaß (R^2) von 1. Die Daten wurden mit der Galaxie-Software von Varian (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) erstellt und mit Microsoft Excel (Microsoft Corporation) ausgewertet.

3.4 Stabile Isotopenanalytik

In der stabilen Isotopenanalytik wird das Verhältnis zweier stabiler Isotope innerhalb einer Verbindung analysiert. Als Isotope werden Atome eines Elements bezeichnet, welche dieselbe Anzahl an Protonen und Elektronen besitzen, jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen. Damit unterscheiden sich Isotope nicht in ihrem chemischen Verhalten, sondern in ihrer Masse (Hoefs 2015). Es gibt stabile und radioaktive Isotope. Das Verhältnis von stabilen Isotopen wird verwendet, um Quellen und Senken von Verbindungen zu charakterisieren. Dies ermöglicht ein besseres Verständnis von Stoffkreisläufen in der Umwelt. Für die δ -Notation wird das Verhältnis von zwei stabilen Isotopen in einer Verbindung zum Verhältnis dieser in einem Referenzmaterial in Promille dargestellt (Gl.13) (Hoefs 2015).

$$\delta_{A/Std} = \left(\frac{R_A - R_{Std}}{R_{Std}} * 1000 \right) = \left(\frac{R_A}{R_{Std}} - 1 \right) * 1000 (\text{‰}) \quad (\text{Gl.13})$$

Somit erhalten Proben mit höherem Anteil an schwerem Isotop gegenüber dem Referenzstandard einen δ -Wert von > 0 und Proben mit einem kleineren Anteil an schwerem Isotop einen δ -Wert von < 0 (Abb.23).

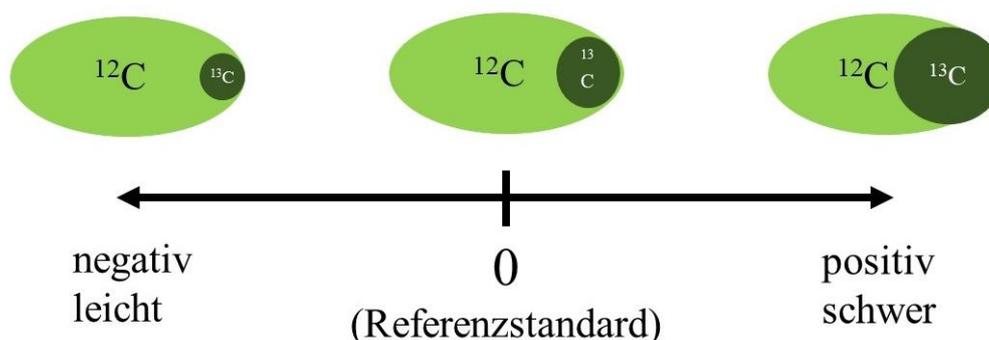


Abbildung 23: Schematische Darstellung von Isotopenverhältnissen gegenüber einem Referenzstandard

In der vorliegenden Arbeit wurde CO_2 auf das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$), CH_4 auf das stabile Wasserstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ & $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$), N_2O auf das stabile Gesamt- $\text{N}_{\text{N}_2\text{O}}$ -Isotopenverhältnis ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$) und das positionsbezogene Stickstoffisotopenverhältnis ($\delta^{15}\text{N}_{\alpha\text{N}_2\text{O}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\beta\text{N}_2\text{O}}$) sowie das Sauerstoffisotopenverhältnis

($\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$) untersucht. Außerdem wurde das Pulver der lithologischen Schichten des Kupferschiefers und des Zechsteinkarbonats auf das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in nicht volatiler Organik ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$), auf das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in Calciumkarbonat (CaCO_3) und das Gesamtstickstoffisotopenverhältnis ($\delta^{15}\text{N}_{\text{Bulk}}$) untersucht. Zusätzlich wurde das stabile Wasserstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnis ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ & $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) von Grubenwässern bestimmt.

Die stabilen Wasserstoff- und Sauerstoffisotopendaten werden gegenüber der internationalen Referenz Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) ausgedrückt, die stabilen Kohlenstoffisotopendaten gegenüber dem Referenzmaterial Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Die Stickstoffisotopendaten werden gegenüber dem Luftstickstoff (Air) angegeben (Hoefs 2015).

3.4.1 GC-IRMS ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$)

Für die Analyse des stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisses in CO_2 wurde ein HP 6890N Gaschromatograph (GC; Agilent, Santa Clara, USA) mit einer PoraPlot Kapillar-Säule und einem A200S-Autosampler (CTC Analytics, Zwingen, Schweiz) gekoppelt an ein Thermo Fisher Scientific™ 253 Plus™ Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS; ThermoQuest Finningan, Bremen, Deutschland) verwendet.

Die Gasproben wurden über den Autosampler in das GC eingebracht. Dort wurde das Gasmisch in seine Bestandteile aufgetrennt. Das CO_2 gelangte in das IRMS, in welchem es über eine Elektronenstoßionisationseinheit ionisiert, über eine Spannung von 10 kV beschleunigt und zu einem Ionenstrahl fokussiert wurde. Die Ionen werden in einem Sektormagnetfeld aufgrund ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses getrennt und über Faraday Cups detektiert (Hoefs 2015). Detektiert wurden die Massen 44, 45 und 46. Als Referenzgas wurde hochreines CO_2 der Firma Air Liquide mit der Bezeichnung Kohlendioxide N45 verwendet. Die Isotopenverhältnisse der Referenz betragen $\delta^{13}\text{C} -39,81 \pm 0,01 \text{ ‰}$ (VPDB) und $\delta^{18}\text{O} -35,85 \pm 0,02 \text{ ‰}$ (VPDB).

3.4.2 Precon-GC-C-IRMS ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$)

Zur Analyse des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) in CH_4 wurde ein Gaschromatograph (GC; HP 6890N Agilent, Santa Clara, USA) mit Voranreicherungseinheit (Precon) gekoppelt an einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) mit vorgeschaltetem Oxidationsreaktor (C; DeltaPLUSXL IRMS, ThermoQuest Finnigan, Bremen, Germany) verwendet (Precon-GC-C-IRMS).

Dieser Aufbau ermöglicht die Analyse der stabilen Isotopenverhältnisse in CH_4 schon unterhalb atmosphärischer Konzentrationen. Für die Analyse wird die zu messende Probe durch einen Unterdruck auf eine Probenschleife mit 40 ml Volumen gesogen. Dabei durchläuft die Probe eine CO_2 -Falle mit Ascarit II. Die Probe wird nachfolgend über einen Heliumstrom in eine Falle mit -150°C geleitet, wodurch Wasser und Restkonzentrationen von CO_2 , sowie weitere Komponenten mit höherer Siedetemperatur abgetrennt werden. CH_4 gelangt anschließend in eine weitere Falle, welche mit Haysep D gefüllt ist und auf -130°C gehalten wird. Hierbei werden Kohlenwasserstoffe angereichert und flüchtigere Komponenten abtransportiert. Nach dem Ausheizen der Falle gelangt das CH_4 auf eine Fokussierungs-Falle. Diese wird fünf Minuten auf -196°C gehalten. Nachfolgend wurde das CH_4 aus der Anreicherungseinheit in einen HP 6890N Gaschromatograph (Agilent, Santa Clara, USA) mit einer PoraPlot Kapillarsäule überführt, in welchem die Kohlenwasserstoffe getrennt werden. Das CH_4 wird in einem Reaktor durch O_2 aktivierte Cu/Ni/Pt-Drähte bei 960°C vollständig in CO_2 umgesetzt. Das CO_2 wird im DeltaPLUSXL IRMS (ThermoQuest Finnigan, Bremen, Germany) über eine Elektronenstoßionisationseinheit ionisiert, mit 3 kV beschleunigt und in einem Ionenstrahl fokussiert. Die Ionen werden in einem Sektormagnetfeld aufgrund ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses getrennt und über Faraday Cups detektiert. Dieses Signal wurde über eine Zweipunkt-Korrektur nach Paul et al., (2007) und täglich gemessenen Referenzgasen normalisiert.

Verwendete Referenzgase:

$\delta^{13}\text{C} = -38,3 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (VPDB) (Isometric instruments, Victoria, Canada)

$\delta^{13}\text{C} = -42,3 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (VPDB) (Hauseigenes Referenzgas)

$\delta^{13}\text{C} = -66,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (VPDB) (Isometric instruments, Victoria, Canada)

3.4.3 Precon-GC-TC-IRMS ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$)

Die Analyse der stabilen Wasserstoffisotopie in CH_4 ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) erfolgt auf ähnliche Weise wie die stabile Kohlenstoffisotopie in CH_4 (Kapitel 3.4.2.). Während bei den Kohlenstoffisotopenmessungen das CH_4 , nach der Anreicherung und der gaschromatographischen Trennung, an einem Kupferoxidreaktor zu CO_2 oxidiert wird, wird bei der Analyse der Wasserstoffisotopenverteilung das CH_4 in Graphit und H_2 gespalten. Dieser Vorgang findet in einer Keramikröhre bei 1400°C statt und wird deshalb als „temperature conversion“ (TC) bezeichnet (Precon-GC-TC-IRMS). H_2 wird über die Elektronenstoßionisation ionisiert, beschleunigt und nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Detektiert werden die Massen 2 (H-H) und 3 (H-D). Der konzentrationsabhängige H_3 -Faktor (H-H-H) und der konzentrationsabhängige Isotopendrift wurde bestimmt und mathematisch korrigiert. Die Ergebnisse wurden über eine Einpunkt-Korrektur nach Paul et al., (2007) normalisiert.

Verwendetes Referenzgas:

$\delta^2\text{H} = -149,9 \pm 0,9 \text{ ‰}$ (VSMOW) (Hauseigenes Referenzgas)

3.4.4 GC-IRMS ($\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}_{\text{Bulk}}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\alpha\text{N}_2\text{O}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\beta\text{N}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$)

Die N_2O -Isotopenanalysen wurden am Thünen-Institut in Braunschweig, im Institut für Agrarklimaschutz von Dr. Reinhard Well durchgeführt. Die Analysen wurden mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS; Delta V; Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) gekoppelt an eine automatisierte Aufbereitungseinheit (Precon + Trace GC Isolink; Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Analysiert wurde $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}}$, $\delta^{15}\text{N}_{\alpha}$, $\delta^{15}\text{N}_{\beta}$, $\delta^{18}\text{O}$ und die Seitenpräferenz (SP). Die Referenzierung erfolgte über eine Arbeitsreferenz mit drei Verdünnungsschritten sowie vier Referenzmaterialien (Anhang). Die Stickstoffisotopendaten wurden im Verhältnis zur Referenz des Luftstickstoffs dargestellt, die Sauerstoffisotopendaten im Verhältnis VSMOW.

3.4.5 KIEL-/ & EA-IRMS ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CaCO}_3}$)

Die Feststoffuntersuchungen am Pulver der Lithologien Kupferschiefer und Zechsteinkarbonat wurden in der Forschungsgruppe von Dr. Birgit Plessen am Deutschen Geoforschungszentrum im Helmholtz-Zentrum in Potsdam von Dipl.-Geogr. Sylvia Pinkerneil durchgeführt. Der Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt, sowie die Isotopenverteilungen $\delta^{13}\text{C}_{\text{BULK}}$ und $\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$ der Pulverproben, wurden mit einem DELTA V Advantage Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) mit einem Element-Analysator (EA) von Isolink von ThermoFisher Scientific (USA) durchgeführt. Als Probenpräparation der Stickstoffanalyse wurden 35-120 mg Probe in eine Zinn-Probenkapsel eingewogen. Als Referenzmaterial der stabilen Stickstoffisotopenanalyse wurde IAEA N1 verwendet. Die analytische Präzision wurde bei $\delta^{15}\text{N}$ mit $< 0.2 \text{ ‰}$ angegeben, bei TN mit $< 0,1 \text{ wt. ‰}$. Zur Analyse des Gesamtkohlenstoffgehalts wurden 1,5-2,6 mg Probe Sn-Probenkapseln eingewogen. Als Referenzmaterial wurde TSK verwendet, die analytische Präzession wurde mit $< 0,1 \text{ wt. ‰}$ beziffert. Der organische Kohlenstoffgehalt und die stabile Kohlenstoffisotopie der nicht volatilen Organik wurden über den Referenzstandard CH-7 referenziert. Die analytische Präzision wird bei $\delta^{13}\text{C}$ mit $< 0,2\text{‰}$ und beim organischen Kohlenstoffgehalt mit $< 0,1 \text{ wt. ‰}$ angegeben. Für die Analyse wurden 2-18 mg Probe in Silber-Probenkapseln eingewogen und mit 20 % HCl auf 75°C erhitzt.

Die Proben wurden zusätzlich auf das stabile Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenverhältnis in CaCO_3 mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS; MAT253, ThermoFisher scientific, USA) gekoppelt an einer KIEL IV Carbonate Device (ThermoQuest Finnigan, Deutschland) untersucht. 0,1-0,7 mg der Proben wurden hierzu in Glasvials eingewogen und durch Zugabe von reiner Phosphorsäure in CO_2 überführt. Die Präzision der Isotopenanalyse wird mit $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O} < 0,07 \text{ ‰}$ angegeben und über den Referenzstandard NBS19 referenziert.

Die Kohlenstoffisotopenwerte werden im Verhältnis zu VPDB, die Stickstoffisotopenwerte im Verhältnis zum Luftstickstoff und die Sauerstoffisotopenwerte im Verhältnis zu VSMOW dargestellt.

3.4.6 CRDS ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)

Die Grubenwasserproben mussten aufgrund ihrer hohen Salzfracht (300-500 g/l) vor der isotopischen Analyse destilliert werden. Hierfür wurde eine Heizplatte mit Rührfunktion und eine Destillationskollone mit Kühlrohr verwendet. Zur Kühlung wurde gekühltes Wasser über eine Drehschieberpumpe im geschlossenen Kreislauf durch das Kühlrohr geleitet. Zur Evaluation der Destillationsgüte wurden drei Blankproben destilliert und direkt abgefüllt. Bei einer handelte es sich um reines VE-Wasser, die zwei Anderen wurden mit NaCl und MgCl₂ dem Probenmaterial angepasst.

Die Analyse der stabilen Isotopenverhältnisse in Wasser ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) erfolgte am Institut für Umweltphysik in Heidelberg von Michael Sabasch aus der Forschungsgruppe von Dr. Martina Schmidt. Verwendet wurde ein Cavity-Ringdown Spectroskop (CRDS) von Picarro (L2130-i Isotopic H₂O, USA). Dafür wurden 0,75 ml Probe in ein Vial gegeben und in den integrierten Autosampler überführt. Die Probenkammer (Vaporizer) wurde evakuiert und mit wasserfreier, synthetischer Luft durchspült. 1,4 µl Probe wurden über einen Autosampler injiziert. In der Probenkammer (110°C) wird das Wasser verdampft und in das Picarro geleitet. Der Hintergrundgehalt an Wasser lag vor der Injektion bei etwa 130 ppmv. Dieser stieg bei Erreichen der Probe auf etwa 25.000 ppmv an. Wird hierbei ein Plateau erreicht, wird dieses über einen Zeitraum gemittelt und die Standardabweichung berechnet. Innerhalb dieses Plateaus erfolgt die isotopische Analyse von $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Verwendet wurden zwei Referenzmaterialien, welche gegen IAEA referenziert wurden. Vor, zwischen und nach den Proben wurden die Referenzen 15-mal analysiert. Von der 15-fach Analyse wurden aufgrund von Memoryeffekten die letzten fünf Analysen verwendet. Die Proben selbst wurden vierfach analysiert. Die Analyse wurde über eine Zweipunkt-Korrektur referenziert.

Die Analysen der Isotopenverhältnisse der Blank-Destillation zeigten ohne Salzgehalt eine Abweichung im $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von 0,04 ‰. Die NaCl-haltige Testprobe wies eine Abweichung von $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 0,52 ‰ auf, die MgCl₂-Testprobe eine Abweichung von 0,07 ‰.

3.5 Ionenanalytik

Für die Ionenanalytik wurden die Grubenwasserproben aufgrund der hohen Salzgehalte verdünnt analysiert. Die Magmatit-Pulverproben wurden mit aufgereinigtem Wasser (18,2 M Ω *cm⁻¹, Q-Gard 2, Milli-Q Academic) versetzt und mit 0,45 μ m Luer-lock Filtern (Whatmann, FP30/0.45, CA-S) filtriert. Durch dieses Verfahren können nur wasserlösliche Bestandteile analysiert werden. Die Analysen aus den Gesteinsproben wurden auf ein Gramm Probenmaterial normiert.

3.5.1 ICP-OES

Die Kationenanalyse (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) der Lösungen erfolgte mithilfe der induktiv gekoppelten Plasma-Emissionsspektroskopie (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer; ICP-OES). Verwendet wurde eine ICP-OES 720 von Agilent Technologies (USA). Als Referenzmaterial wurde SPS-SW (Anhang) verwendet. Die relative Abweichung betrug weniger als 2 %.

3.5.2 Ionenchromatographie

Die Anionenanalyse (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻) erfolgte über die Ionenchromatographie. Genutzt wurde eine DionexTM ICS-1100 von ThermoFisher (USA). Als Referenzmaterial wurde das Material SPS-NUTR-WW1 (Anhang) verwendet. Die relative Abweichung betrug unter 3 %.

3.5.3 Photometer

Die gefilterten Magmatit-Pulverproben wurden mit einem Spectroquant Ammonium Test (Merk) und an einem UV VIS-Spektrometer (SPECORD 50 Analytik Jena GmbH) auf der Wellenlänge 695 nm auf den NH₄⁺-Gehalt analysiert. Es wurde eine 30 mg Stammlösung aus Ammoniumchlorid angesetzt und über eine sieben-Punkt Kalibration zwischen 0,006 und 3,0 mg/l quantifiziert.

3.6 Surfer

Surfer (Surfer 22, Golden Software, USA) ist ein gitterbasiertes, dreidimensionales Kartierprogramm. Dieses dient zur Darstellung von Daten in der Fläche und im Raum. Modelliert wurde die Verteilung der analysierten Daten in den Profilen über eine Triangulation. Dargestellt wurden die Gasgehalte und die Ergebnisse der isotopischen Analysen aus Gesteinen in der Fläche. Verwendet wurde der Mittelwert der Mehrfachanalyse. Hierfür wurden den Probenpunkten Rechtswerte (x-Koordinate) und Hochwerte (y-Koordinate) zugewiesen. Die Analyseergebnisse wurden auf der z-Koordinate hinterlegt. Da es sich bei den Probenpunkten um ungleichmäßig verteilte Datenpunkte handelt, wurde die Gesamtdaten in eine Rasterdatei konvertiert. Es wurde das geometrische Verfahren „inverse distance to power“ verwendet. Bei diesem Verfahren wird das Analyseergebnis invers proportional zur Distanz in der Triangulation dargestellt. Geologische Einheiten können voneinander getrennt betrachtet, aber gleichzeitig dargestellt werden. Dieses Verfahren wurde angewandt, da sich Analyseergebnisse von Proben aus unterschiedlichen Einheiten (Magmatit & Salzgestein) auf kürzeste Distanz (wenige cm) um mehrere Faktoren verändern können. Rachelbereiche wurden bewusst aus der Visualisierung entnommen, da die explosionsartige Freisetzung von hohen Gasanreicherungen die eingeschlossenen Gase der umliegenden Gesteine mobilisiert und diese nur noch unterrepräsentativ detektiert werden können. Dies würde in der Visualisierung dazu führen, dass in Bereichen mit höchster Gasanreicherung die geringsten Gasgehalte dargestellt werden würden. Die Randbereiche der Visualisierungen wurden für eine bessere Darstellung extrapoliert.

3.7 Boxplot

Ein Boxplot ist eine statistische Darstellungsmethode für die Verteilung eines ordinalskaliertes Merkmals. Dargestellt wurden die gravimetrischen Daten verschiedener Analyten aus den Gesteinsproben. 50 % der Probenpunkte werden in einem Box-Plot in einem Rechteck (Box) dargestellt. Das Maximum der Box wird als oberes Quartil bezeichnet, das Minimum als unteres Quartil. Der Mittelwert wird als \bar{x} dargestellt, der Median als Balken. Der Median teilt den Boxplot in zwei Teile, welche exakt 50 % der Gesamtproben enthalten. 75 % aller Proben befinden sich innerhalb der dargestellten Fehlerbalken. Die obere Grenze wird als oberer Whisker bezeichnet, die Untere als unterer Whisker. Die Box wird weitergehend als 50 %-Quartil beschrieben, der Whiskerabstand als 75 %-Quartil. Die Lage des Mittelwertes und des Medians geben in einem Boxplot Auskunft über die Homogenität der Verteilung. Liegen Median und Mittelwert weit auseinander, spricht man von einer inhomogenen Verteilung, liegen diese nah aneinander spricht man von einer homogenen Verteilung. Die Lage des Medians innerhalb der Box gibt zudem eine Auskunft über die Schiefe der Verteilung (Mittag 2016).

4 Ergebnisse

4.1 Profile Hattorf-Wintershall (1. & 2. Sohle)

Dargestellt werden die Analysen der Proben ThHa13-24 der 1. Sohle und ThHa51-59 der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall. Es wird der Gehalt der Gase H_2 , CO_2 und CH_4 der Gesteinsproben beschrieben. In den graphischen Darstellungen wurden die geologischen Einheiten Magmatit, Salzgesteine und Racheln getrennt betrachtet. Zunächst wird die 2. Sohle besprochen, nachfolgend die 1. Sohle. Diese Reihenfolge wurde gewählt, da es sich bei den magmatischen Gesteinen beider Sohlen um die gleiche Gangschar handelt, bei welcher die Schmelzen von „unten nach oben“ intrudierten. In der graphischen Darstellung erfolgte die Interpolierung der Salz- und Ganggesteine getrennt voneinander.

4.1.1 Wasserstoff

2. Sohle

In allen Proben der 2. Sohle konnte H₂ nachgewiesen werden. Die höchste H₂-Anreicherung zeigte die Magmatitprobe ThHa56 mit $806 \pm 157 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Die Salzgesteine der 2. Sohle enthielten im Mittel $8,89 \pm 5,77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ H}_2$. Damit liegt der Gehalt der Salzgesteine um etwa einen Faktor 100 niedriger als im magmatischen Gang. Die geringste Anreicherung im Profil konnte in der Probe ThHa54 mit $1,46 \pm 1,13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ nachgewiesen werden, welche in direktem Kontakt zum Magmatit steht. Aus diesem Grund werden in den Profilen geologische Einheiten getrennt visualisiert. Die Gasverteilung im Profil ist in Abbildung 24 dargestellt.

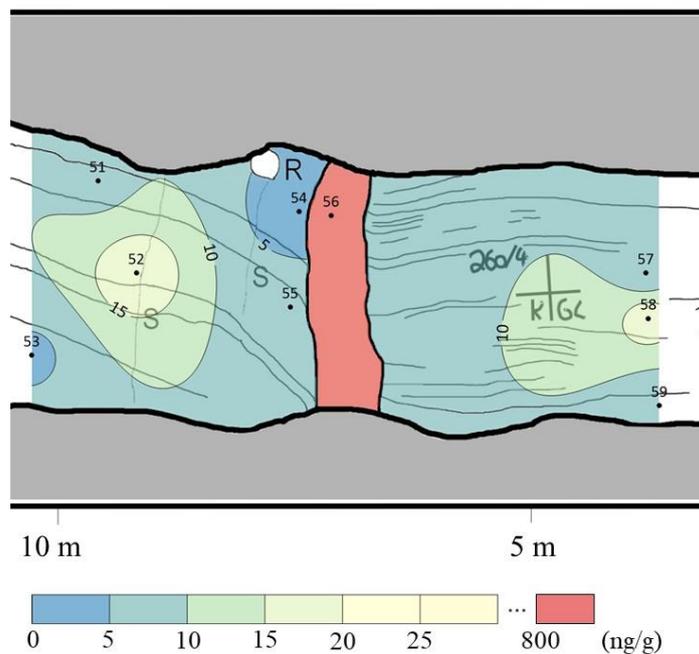


Abbildung 24: H₂-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall

4.1.2 Kohlenstoffdioxid

2. Sohle

In allen Proben der 2. Sohle konnte CO₂ nachgewiesen werden. Den höchsten CO₂-Gehalt wies die Magmatitprobe ThHa56 mit 598 µg*g⁻¹ auf. Die mittlere CO₂-Anreicherung der Salzgesteine wurde mit 1,01 ± 0,63 µg*g⁻¹ bestimmt. Die höchste Anreicherung in den Salzgesteinen der 2. Sohle wurde in der Probe ThHa59 mit 2,17 ± 0,74 µg*g⁻¹ detektiert. Die geringste Anreicherung wies die Probe ThHa54 mit 0,18 ± 0,05 µg*g⁻¹ auf. Die interpolierte Gasverteilung im Profil ist in Abbildung 26 dargestellt. Deutlich wird eine um den Faktor 600 höhere CO₂-Anreicherung im magmatischen Gang im Vergleich zu den Salzgesteinen.

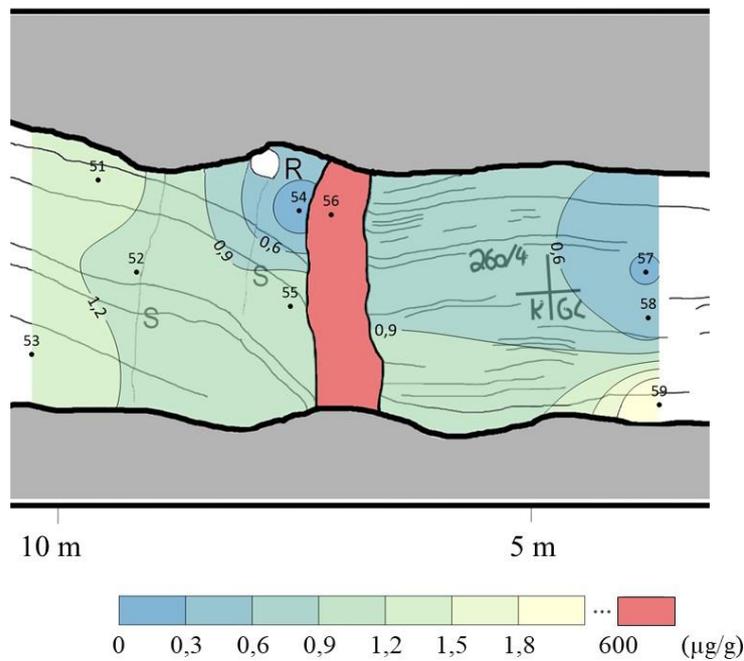


Abbildung 26: CO₂-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall

1. Sohle

Auf der 1. Sohle wurde die geringste CO₂-Anreicherung in der Magmatitprobe (ThHa13) mit $0,08 \pm 0,05 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Die höchste Anreicherung wies die Salzgesteinsprobe ThHa15 mit $708 \pm 153 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Die zweithöchste Anreicherung hatte die Probe ThHa20 mit $69,6 \pm 25,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, was etwa einem Zehntel der Maximalanreicherung entspricht. Daraus ergibt sich die in Abbildung 27 dargestellte, punktuelle Anreicherung um eine Probe.

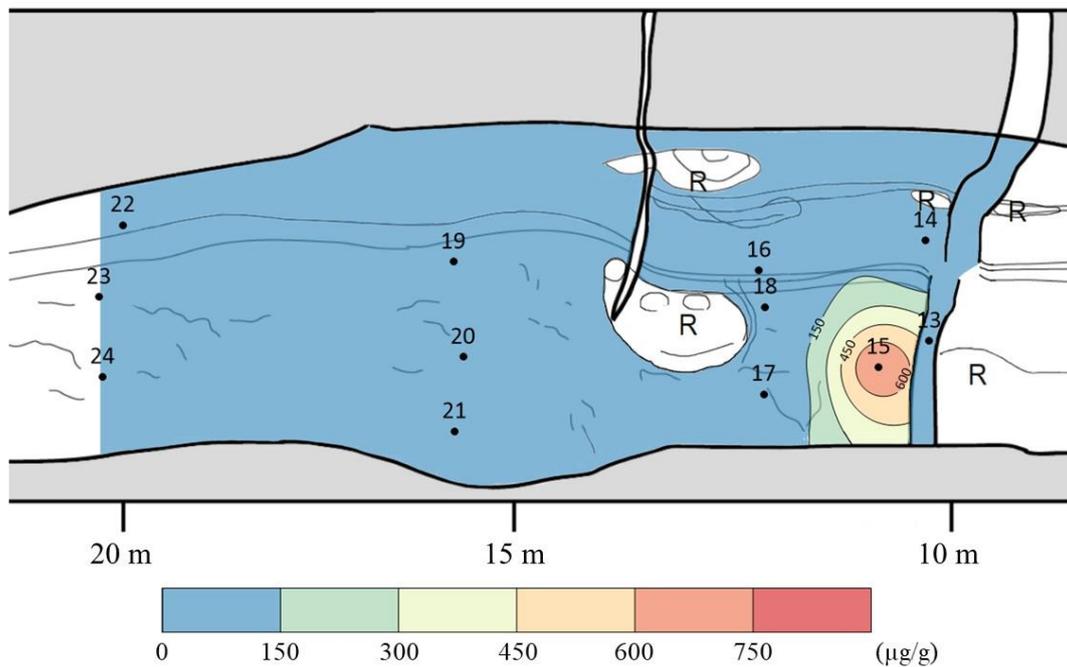


Abbildung 27: CO₂-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall

4.1.3 Methan

2. Sohle

In allen Gesteinen der 2. Sohle konnte CH₄ nachgewiesen werden. Die höchste CH₄-Anreicherung wies die Magmatitprobe ThHa56 mit $206 \pm 19,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Der Mittelwert der Salzgesteine wurde mit $8,87 \pm 3,06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Die geringste Anreicherung hatte die Probe ThHa53 mit $5,24 \pm 0,64 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Die CH₄-Anreicherungen und die Verteilung im Profil sind in Abbildung 28 dargestellt. Deutlich wird eine Änderung der CH₄-Anreicherung um den Faktor 20 auf wenigen cm zwischen den Proben ThHa54 und ThHa56.

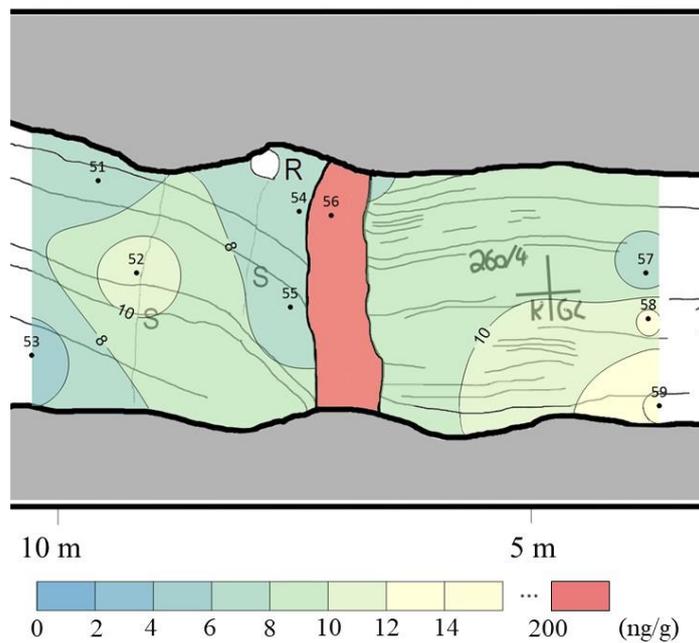


Abbildung 28: CH₄-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall

1. Sohle

Auch auf der 1. Sohle konnte in allen Proben CH_4 nachgewiesen werden. Die Proben ThHa13 (Magmatit) und ThHa15 (Salzgestein) wiesen mit $879 \pm 43,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und $1008 \pm 142 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ die höchsten Anreicherungen im Profil auf. Die geringste Anreicherung hatte die Probe ThHa22 mit $7,73 \pm 1,01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Dies zeigt, ähnlich wie in der CO_2 -Verteilung, eine punktuelle Anreicherung in der Probe ThHa15 in den Salzgesteinen mit der zusätzlichen Anreicherung im magmatischen Gestein (Abb.29).

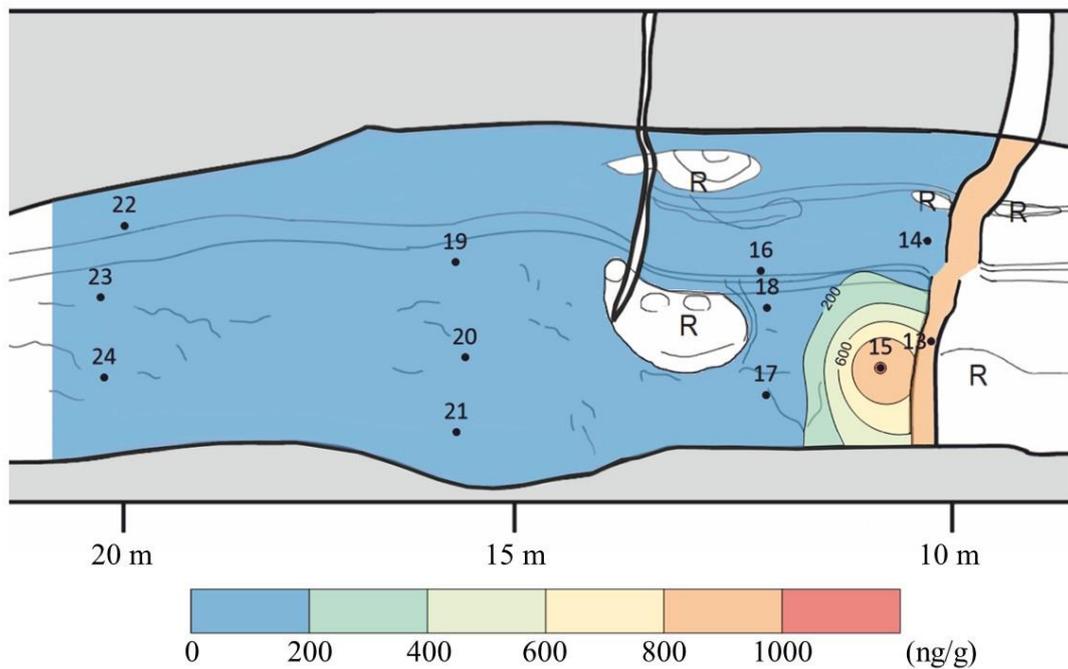


Abbildung 29: CH_4 -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall

4.2 Profil Unterbreizbach (1. Sohle)

Im Folgenden werden die Gehalte von H₂, CO₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O von 28 Proben aus dem Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach beschrieben. In der interpolierten Darstellung der Gasverteilung wurden die Einheiten Magmatit (ThUb63, -64, 65), Sekundärmineralisierung (Langbeinit; ThUb68, -72, -86, -87, -89, -IR06) und Flöz getrennt betrachtet. Die Rachel wurde aus der Visualisierung entnommen.

4.2.1 Wasserstoff

In allen untersuchten Gesteinsproben konnte H₂ nachgewiesen werden. Die höchsten Anreicherungen wiesen die magmatischen Gesteine mit $172 \pm 108 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (ThUb63/2) bis $418 \pm 26,7$ (ThUb65/3) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Die geringste Anreicherung wurde im Flöz-Bereich in der Probe ThUb69 mit $5,90 \pm 0,39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ nachgewiesen. In Abbildung 30 ist die H₂-Verteilung im Profil dargestellt. In Abbildung 31 wurden die magmatischen Gesteine innerhalb des Profils aus der Abbildung entnommen, damit kleinskalige Unterschiede erkennbar sind. Es wird deutlich, dass die höchsten Anreicherungen in den magmatischen Gesteinen liegen, welche um den Faktor 10 die H₂-Gehalte der Salzgesteine übertreffen. Der linke Abschnitt des Langbeinitkeils im Rachelbereich hat im Gegensatz zum rechten Abschnitt einen deutlich geringeren H₂-Gehalt. Die höchste Anreicherung in einem Salzgestein konnte in der Probe ThUbIR04 mit $40,8 \pm 9,36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ nachgewiesen werden. Bei dieser Probe handelt es sich um eine Magmatit-assoziierte Probe aus dem darüber liegenden Schnittsystem.

4 Ergebnisse

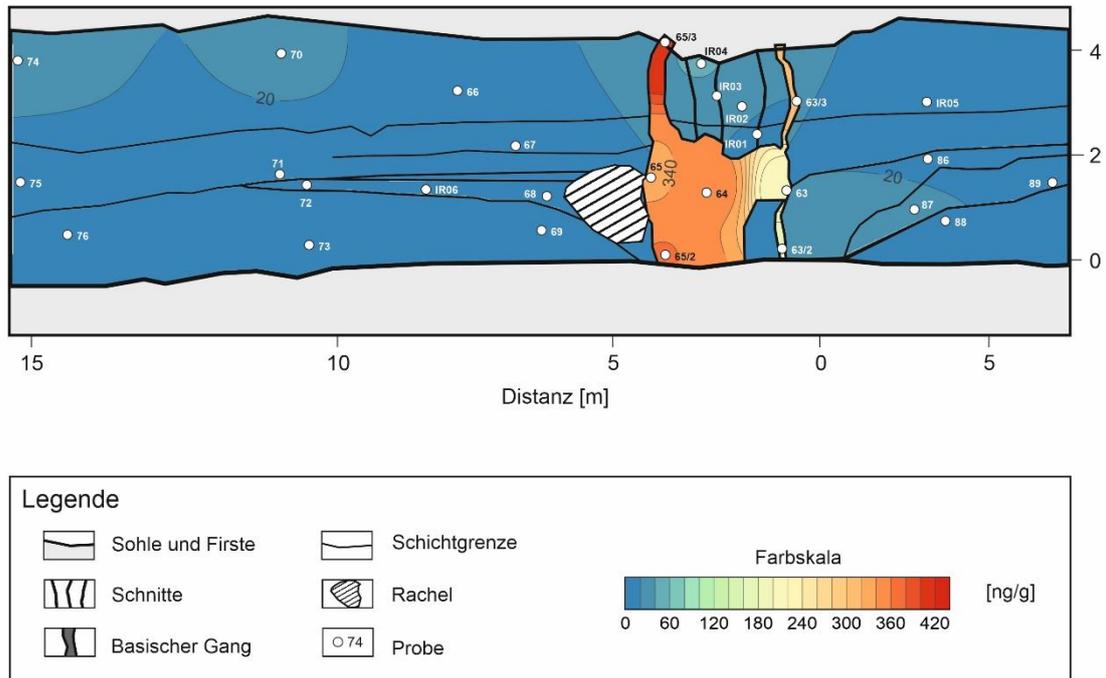


Abbildung 30: H₂-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021

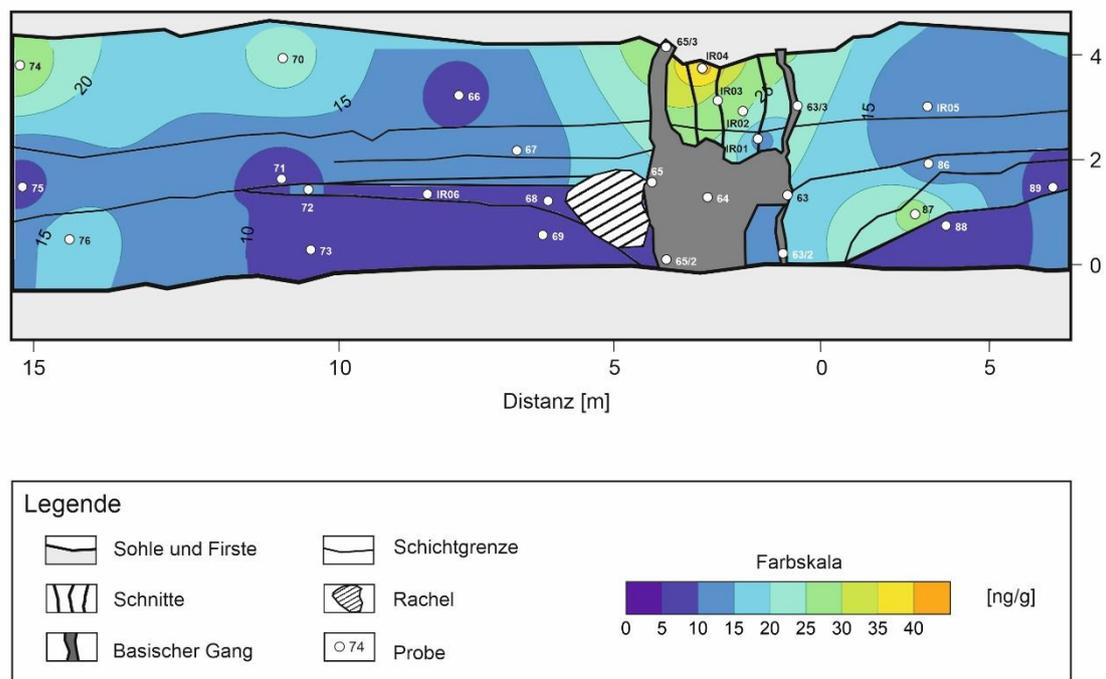


Abbildung 31: H₂-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper, aus Ralnekova 2021

4.2.2 Kohlenstoffdioxid

Die höchsten CO₂-Anreicherungen wiesen die Magmatit-Proben ThUb63 und ThUb63/2 mit $285 \pm 31,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $353 \pm 255 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ im Rachel-abgewandten Bereich auf. Unterhalb der Nachweisgrenze lag die Probe ThUb65/3, welche ebenfalls einen Teil des Magmatitkörpers darstellt. Damit zeigte die Probe über der Rachelstruktur die geringste CO₂-Anreicherung im gesamten Profil (Abb.32). Ebenfalls in direkter Nähe zur Rachelstruktur wies die Probe ThUb68 im Langbeinitkeil ebenfalls keine größere Anreicherung auf. Den höchsten CO₂-Gehalt der Salzgesteine hatte die Probe ThUb88 mit $111 \pm 8,11 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Die interpolierte Verteilung von CO₂ im Profil ist in Abbildung 32 dargestellt.

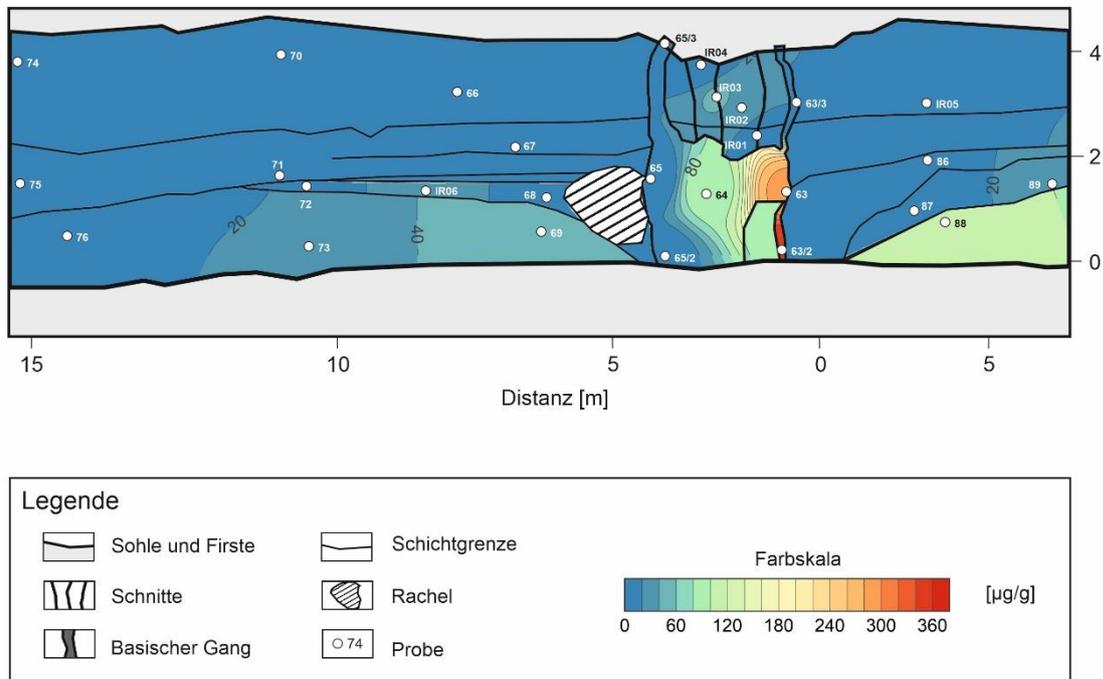


Abbildung 32: CO₂-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralenekova 2021

4.2.3 Methan

Im Profil konnte in allen Proben CH₄ nachgewiesen werden. Die geringste Anreicherung wies die Probe ThUb66 mit $19,5 \pm 1,32 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Den höchsten Gehalt hatte die Magmatitprobe ThUb63/3 mit $1635 \pm 212 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. In Abbildung Abb.33 wird deutlich, dass die höchsten Anreicherungen innerhalb des Magmatitkörpers liegen, wobei der rechte obere Teil die maximale Anreicherung enthält. Die Interpolation ohne den Magmatitkörper (Abb.34) zeigt, dass der rechte Langbeinitkeil gegenüber dem Flöz mit CH₄ angereichert vorliegt. Die Probe ThUb68, aus dem linken Rachelbereich, zeigt geringere Anreicherungen im Vergleich mit anderen Langbeinitproben.

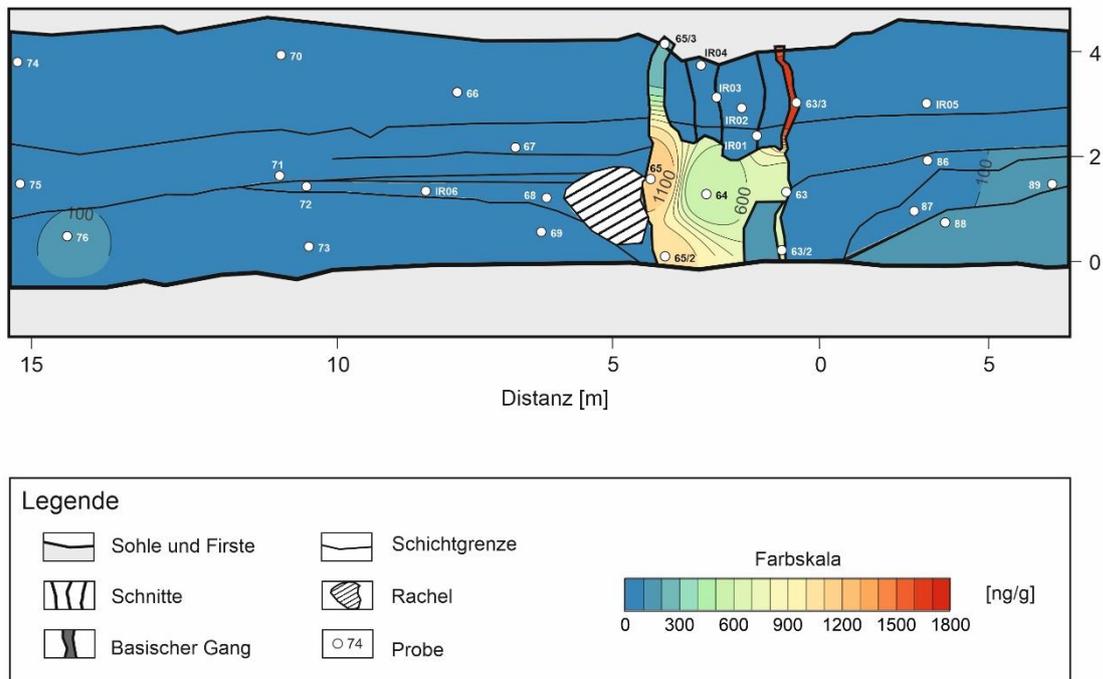


Abbildung 33: CH₄-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021

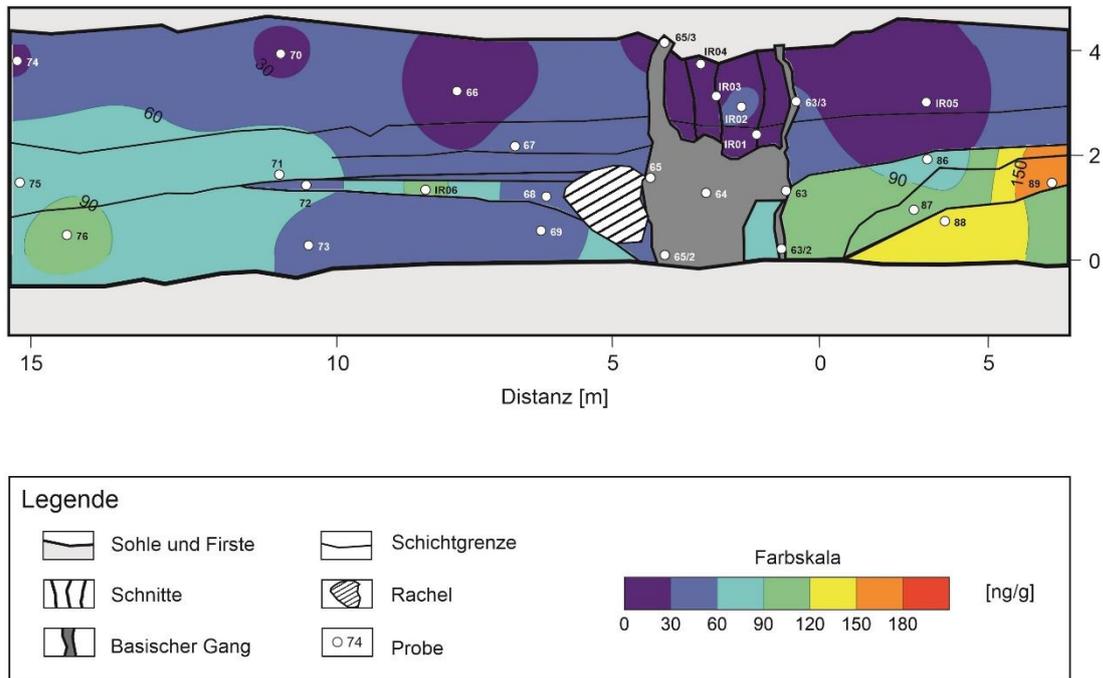


Abbildung 34: CH₄-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper, aus Ralnekova 2021

4.2.4 Methanisotopie

Der Mittelwert der stabilen Isotopenverhältnisse in CH₄ aus magmatischen Gesteinen lag bei $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -26,2 \pm 1,8 \text{ ‰}$ (VPDB) und bei $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} -162,7 \pm 2,7 \text{ ‰}$ (VSMOW). Die schnittgebundenen Gase oberhalb des Magmatitkörpers (Probe ThUbIR02-04) wiesen leichtere Kohlenstoffisotopenverhältnisse von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -34,7 \pm 0,7 \text{ ‰}$ (VPDB), bei schwereren Wasserstoffisotopenverhältnissen von $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} -148,3 \pm 6,8 \text{ ‰}$ (VSMOW) auf. Das Kohlenstoffisotopenverhältnis in CH₄ im Flözbereich lag mit $-25,3 \pm 6,5 \text{ ‰}$ (VPDB) recht nah an dem aus magmatischen Gesteinen, jedoch zeigte es leichtere Wasserstoffisotopenverhältnisse mit $-238,6 \pm 51,8 \text{ ‰}$ (VSMOW). Das CH₄ aus dem Langbeinitkeil wies mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -47,9 \pm 4,4 \text{ ‰}$ (VPDB) und $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} -361,7 \pm 45,0 \text{ ‰}$ (VSMOW) die leichtesten Isotopenverhältnisse im Profil im Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopensystem auf. Die stabilen Isotopenverhältnisse in CH₄ aus den Proben ist in den Abbildungen 35 & 36 dargestellt. Deutlich wird in beiden Profilen, dass sich der Langbeinitkeil vom Rest des Profils aufgrund seiner leichten Isotopenverhältnisse abhebt.

4 Ergebnisse

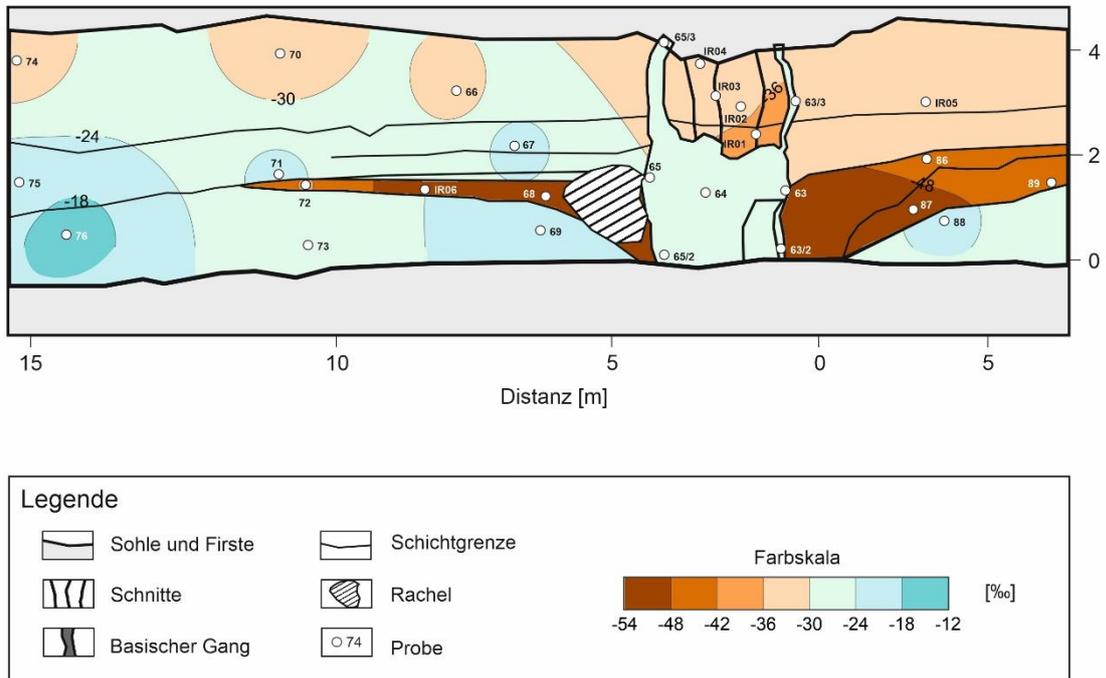


Abbildung 35: Stabile $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werte im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralenskova 2021

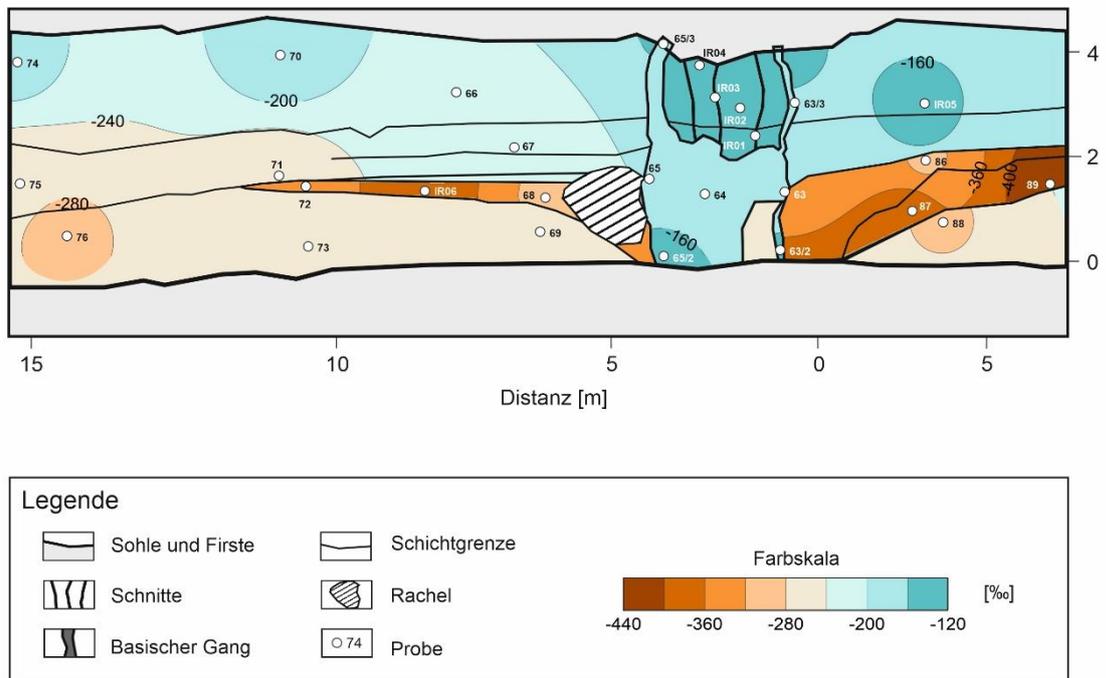


Abbildung 36: Stabile $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -Werte im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralenskova 2021

4.2.5 Chlormethan

In allen Gesteinsproben des Profils konnte CH_3Cl nachgewiesen werden. Der Gehalt lag zwischen $0,36$ und $7,71 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Die höchste Anreicherung wies die Magmatit-Salz-Brekzie (ThUb64) im Zentrum des Profils auf. In der Visualisierung der CH_3Cl -Verteilung (Abb.37) wird deutlich, dass die höchsten Anreicherungen im Magmatitkörper vorlagen. Gegenüber dem Flözbereich kann im Langbeinitkeil eine Anreicherung detektiert werden. Die Gasfreisetzung im Rachelbereich führte wahrscheinlich zur fast vollständigen Mobilisierung der Gase in der Probe ThUb68, weshalb diese Probe in allen untersuchten Gasen weniger Gas enthielt als die umliegenden Langbeinitproben.

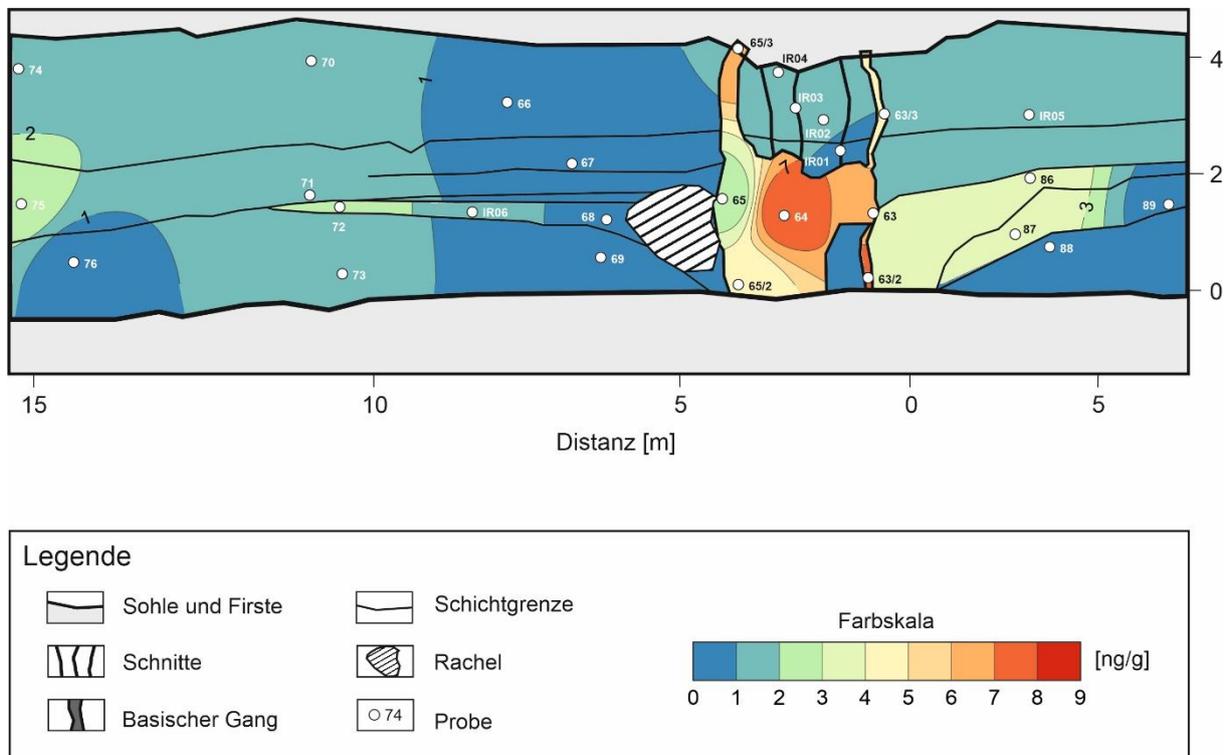


Abbildung 37: CH_3Cl -Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach, aus Ralnekova 2021

4.2.6 Lachgas

Von den 28 Proben wurden 26 dreifach auf den N₂O-Gehalt untersucht. Bei den Proben ThUb65/2 & ThUb65/3 konnte aufgrund von Materialmangel lediglich eine Analyse erfolgen. In allen Proben konnte N₂O nachgewiesen werden. Die Proben ThUb89 (Langbeinitkeil) und ThUbIR05 (Flöz) zeigten mit $0,63 \pm 0,25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ die geringsten N₂O-Anreicherungen im Profil. Die höchsten Anreicherungen wiesen die Proben ThUb65/3 (Magmatit) mit $206 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ und ThUb63/3 mit $129 \pm 35,6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Auf den Abbildungen 38 & 39 ist die interpolierte N₂O-Verteilung im Profil dargestellt. In der Abbildung 38 ist das gesamte Profil visualisiert, in der Abbildung 39 das Profil ohne den Magmatitkörper. Dieser wurde aus der Abbildung entnommen, damit kleinskalige Unterschiede im Gasgehalt in den unteren Konzentrationsbereichen besser dargestellt werden können. Deutlich wird, dass die höchsten Anreicherungen von N₂O in den Magmatiten und in Magmatit-assoziierten Schnitten vorlagen.

4 Ergebnisse

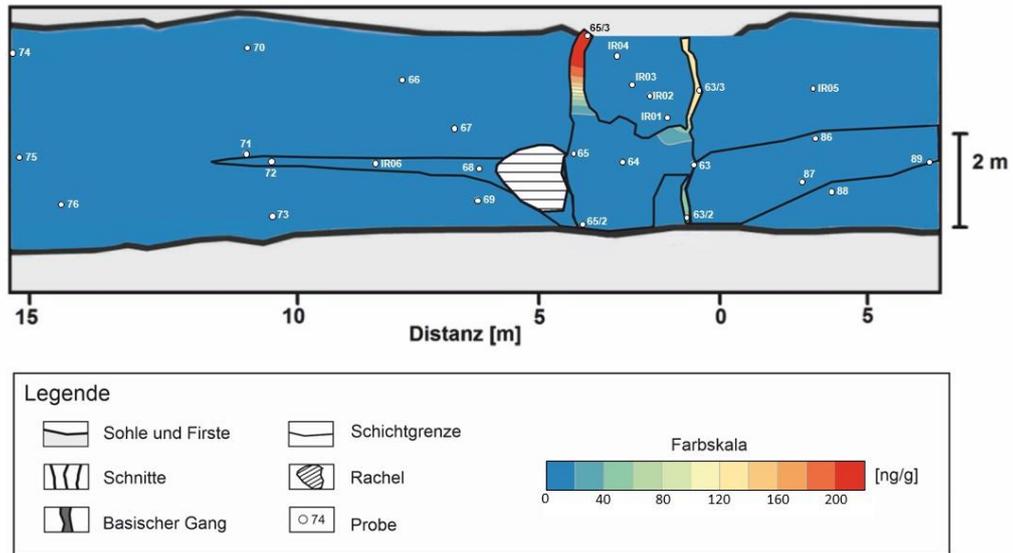


Abbildung 38: N₂O-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach

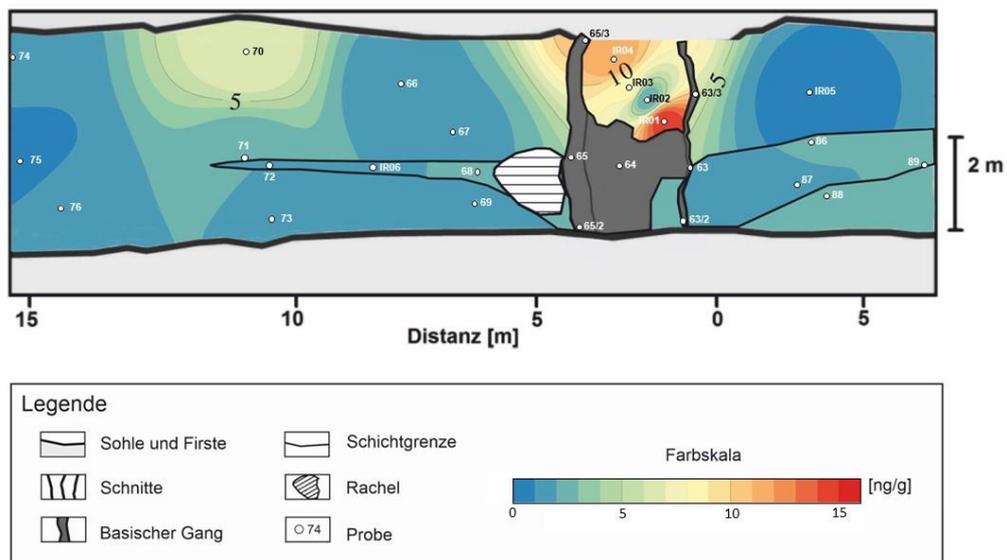


Abbildung 39: N₂O-Verteilung im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach ohne Magmatitkörper

4.3 Profil Unterbreizbach (2. Sohle)

Im Folgenden werden die Analysen von H₂, CO₂, CH₄, CH₃Cl von zwei magmatischen Gesteinen und von 45 Salzgesteinen im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach beschrieben. In den Visualisierungen wurden die geologischen Einheiten weißer Sylvinit, roter Sylvinit und Carnallit getrennt betrachtet.

4.3.1 Magmatitproben

Es wurden zwei magmatische Gesteine westlich angrenzend an das Profil der 2. Sohle in Unterbreizbach untersucht. Die Probe ThUb246 zeigte in den Analysen von H₂, CO₂ und CH₄ eine stark inhomogene Gasverteilung. H₂ wurde mit $503 \pm 415 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, CO₂ mit $7,41 \pm 9,98 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und CH₄ mit $570 \pm 705 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Während die höchsten Anreicherungen von H₂ und CH₄ bei der ersten Analyse detektiert wurden, lag der höchste Gehalt an CO₂ innerhalb der 3. Probenaufbereitung. Die Analysen des Gasgehaltes der Probe ThUb248 zeigte eine deutlich homogenere Gasverteilung in der Probenmatrix. H₂ konnte mit $250 \pm 92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ nachgewiesen werden, CO₂ mit $0,25 \pm 0,03 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Der CH₄-Gehalt war mit $1014 \pm 112 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ die höchste detektierte Anreicherung im Untersuchungsgebiet des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach. In beiden magmatischen Gesteinen konnte CH₃Cl nachgewiesen werden. Die Probe ThUb246 enthielt im Durchschnitt $2,17 \pm 0,90 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, die Probe ThUb248 $1,97 \pm 0,92 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Dies waren ebenfalls die höchsten Anreicherungen im gesamten Gebiet des Profils der 2. Sohle aus Unterbreizbach.

4 Ergebnisse

4.3.2 Profil

Wasserstoff

Der mittlere H_2 -Gehalt der Salzgesteine wurde mit $16,7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt. Die H_2 -Anreicherung in den Salzgesteinen lag damit deutlich unter der Anreicherung der zum Profil assoziierten magmatischen Gesteinen, bei welchen der H_2 -Gehalt bei 503 und $250 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ lag. Die höchsten H_2 -Gehalte in den Salzlithologien zeigten die Carnallit-Proben (Primärmineral) mit durchschnittlich $112 \pm 56,4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Keine verstärkte Anreicherung konnte im Norden (rechts) bei geringerer Distanz zu den mit dem Profil assoziierten magmatischen Gesteinen nachgewiesen werden (Abb.40).

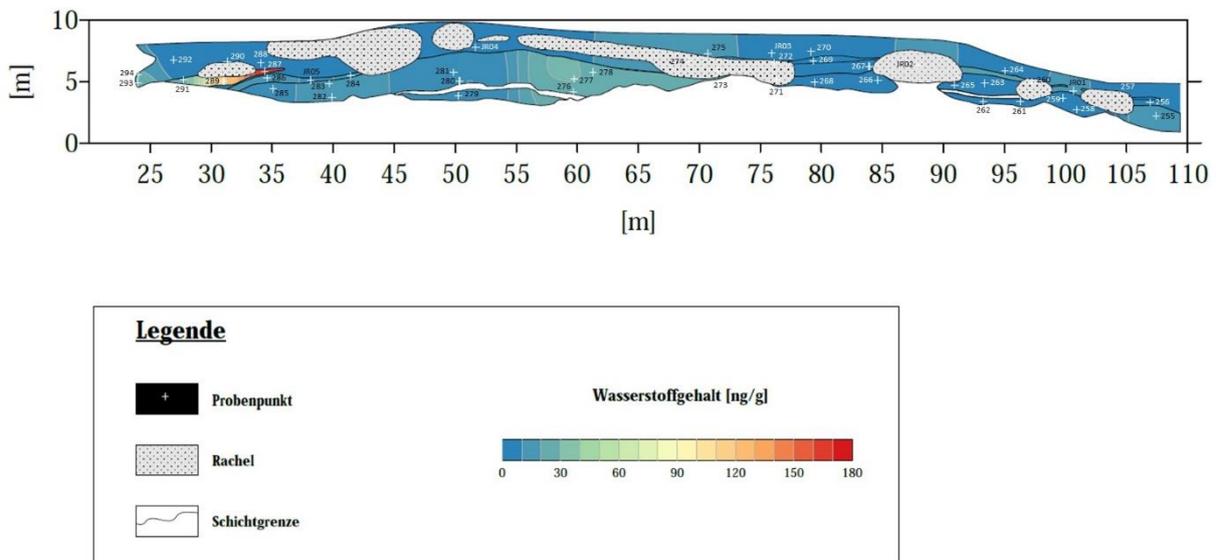


Abbildung 40: H_2 -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022

Kohlenstoffdioxid

In allen 45 Salzgesteinen des Profils konnte CO₂ nachgewiesen werden. Die höchste Anreicherung hatte die Salzgesteinsprobe ThUb264 mit $172 \pm 20,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, die geringste Anreicherung wies die Probe ThUb277 mit $0,51 \pm 0,04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Der mittlere CO₂-Gehalt aller Salzgesteinsproben des Profils lag bei $32,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. In der Interpolation (Abb.41) wird deutlich, dass die Anreicherung an CO₂ verstärkt im oberen Bereich (roter Sylvinit) des Profils vorlag. Die höchste Anreicherung wurde im Norden (rechts) detektiert, welche die geringste Distanz zur magmatischen Gangzone aufweist.

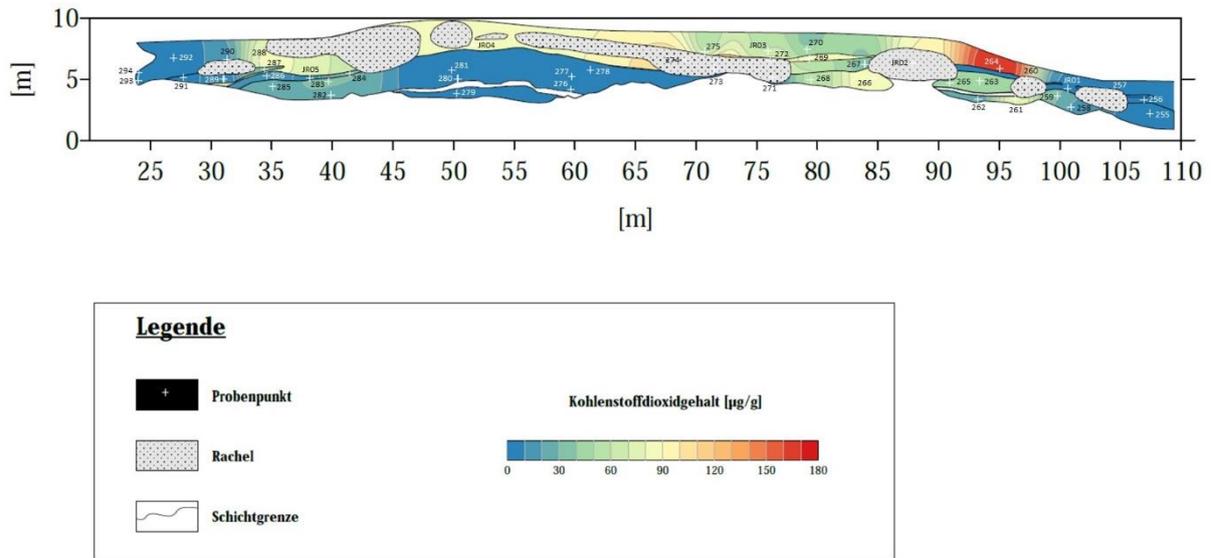


Abbildung 41: CO₂-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022

Methan

Auch CH₄ konnte in allen Salzgesteinen nachgewiesen werden. Der Mittelwert lag bei 211 ng*g⁻¹, bei einer Maximalanreicherung von 923 ± 162 ng*g⁻¹ in der Probe ThUb256. Den geringsten CH₄-Gehalt hatte die Probe ThUb292 mit 7,65 ± 5,24 ng*g⁻¹. Wie auch in der CO₂-Verteilung, wies das Profil im Norden im, roten Sylvinit (oben), die höchsten Anreicherungen an CH₄ auf (Abb.42).

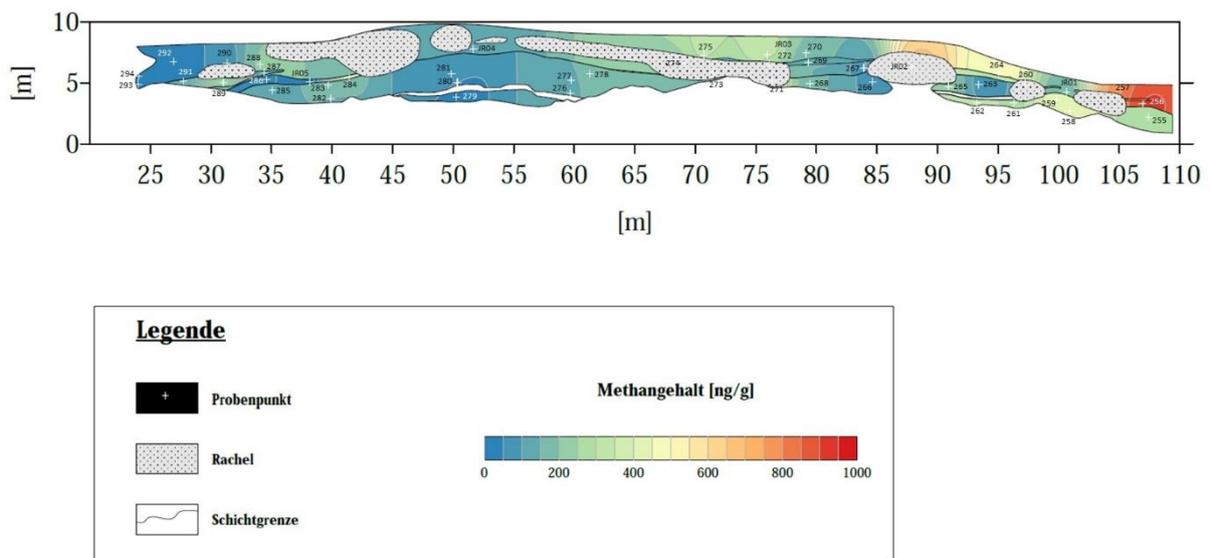


Abbildung 42: CH₄-Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022

Chlormethan

Auch wenn CH_3Cl in allen Salzgesteinen nachgewiesen werden konnte, lag die Anreicherung deutlich unter dem Gehalt anderer analysierter Gase. Der Mittelwert aller Proben wurde mit $0,58 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ermittelt, was mehrere Größenordnungen unter der mittleren CH_4 -Anreicherung liegt. Die Maximalanreicherung zeigte die Probe ThUbjR02 mit $1,42 \pm 0,26 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, welche vergleichbar mit der Anreicherung in den Proben der magmatischen Gangzone hinter dem Profil ist ($2,17 \pm 0,90$ & $1,97 \pm 0,92 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). In der Interpolierung der Gasverteilung im Profil (Abb.43) kann eine Anreicherung im roten Sylvinit erkannt werden, mit den höchsten Konzentrationen im nördlichen Bereich des Profils.

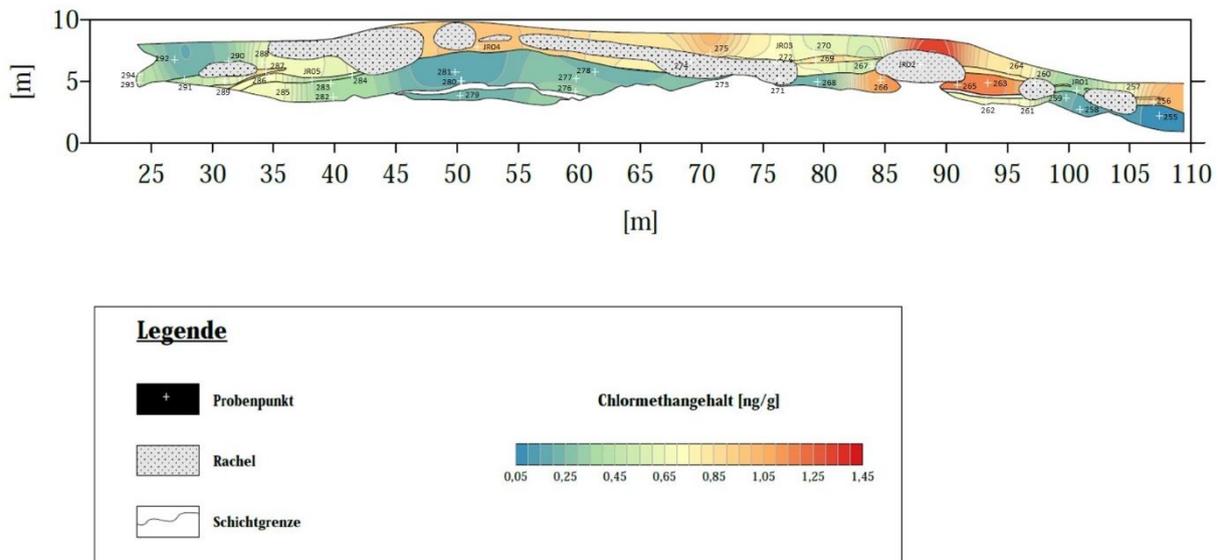


Abbildung 43: CH_3Cl -Verteilung im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach, aus Reuther 2022

4.4 Magmatische Gesteine

Es wurden 105 verschiedene Magmatitproben auf ihren Gasgehalt von H₂, CO₂, CO und CH₄ untersucht. 28 Proben wurden dreifach aufgearbeitet. 17 Proben stammen von der Oberfläche, 88 Proben von Untertage. 110 Proben wurden auf CH₃Cl untersucht. Davon stammten 19 Proben von der Oberfläche und 73 Proben von Untertage. Insgesamt wurden 13 dreifach aufgearbeitet. Der N₂O-Gehalt wurde von 90 Proben bestimmt, sieben Proben als Dreifachmessung. 16 davon wurden übertägig genommen, 74 untertägig. Zusätzlich wurde der wasserlösliche Ionengehalt des Gesteinspulvers der Magmatite auf NH₄⁺, NO₂⁻ und NO₃⁻ untersucht. Dies wurde an insgesamt 45 Proben durchgeführt, wobei 16 von der Oberfläche stammten und 29 aus den Gruben.

Die Gas- & Ionengehalte (Abb.44 & 48) der Proben werden zwischen den Probelokalitäten (Oberfläche in Blau, Untertage in Rot) getrennt betrachtet. Die gravimetrischen Gehalte werden in Boxplots (Kapitel 3.7) dargestellt.

4.4.1 Gasgehalte

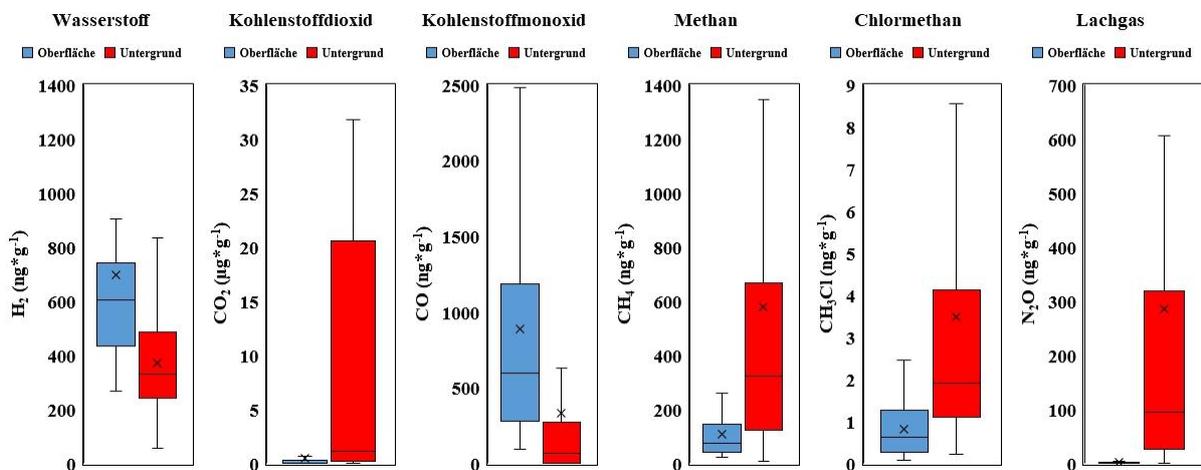


Abbildung 44: Boxplots der Gasgehalte magmatischer Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier

Wasserstoff

In allen untersuchten Gesteinen konnte H₂ nachgewiesen werden. Den höchsten H₂-Gehalt hatte die Probe Th10b mit 2134 ng*g⁻¹, den niedrigsten die Probe ThHa103 mit 57 ng*g⁻¹. Der mittlere H₂-Gehalt aller Proben beträgt 424 ng*g⁻¹, der Mediangehalt 359 ng*g⁻¹. Der Mittelwert der Oberflächenproben wurde mit 698 ng*g⁻¹, der Median mit 604 ng*g⁻¹ ermittelt. Untertägig genommene Proben hatten einen mittleren Gehalt von 371 ng*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 332 ng*g⁻¹. Der Mittelwert der Proben liegt innerhalb des 50 %-Quartils der zugehörigen Probenmatrix. Es kann kein signifikanter Konzentrationsunterschied zwischen untertägig genommenen Proben und Proben der Oberfläche erkannt werden.

Kohlenstoffdioxid

Die Analyse von CO₂ zeigte eine extreme Inhomogenität innerhalb der untersuchten Probenmatrix. Der Mittelwert der untertägig genommenen Proben liegt weit über dem oberen Whisker, der Mittelwert der Oberflächenproben über dem 50 %-Quartil. Der Mittelwert aller Proben beträgt 115 µg*g⁻¹, der Median lediglich 0,68 µg*g⁻¹. Die Proben ThHa108 und HeNe08n zeigten mit 1775 µg*g⁻¹ und 1790 µg*g⁻¹ die höchsten CO₂-Anreicherungen. Insgesamt lag der CO₂-Gehalt von zehn Proben unterhalb der Nachweisgrenze. Der Mittelwert der übertägigen Proben wurde mit 0,47 µg*g⁻¹ ermittelt, der Mediangehalt mit 0,09 µg*g⁻¹. Die Proben aus den Gruben enthielten im Mittel 137 µg*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 1,12 µg*g⁻¹. Insgesamt kann von einer deutlichen Abreicherung in den Proben der Oberfläche gesprochen werden, bei einer inhomogenen CO₂-Verteilung in den untertägigen Proben. Der Mittelwert der Verteilung liegt um den Faktor 4 über dem oberen Whisker.

Kohlenstoffmonoxid

Die höchsten CO-Gehalte hatte die Probe ThUb246, welche mit dem Magmatit-Salz-Profil auf der zweiten Sohle in Unterbreizbach in Verbindung steht. Diese enthielt durchschnittlich 4704 ng*g⁻¹. In 25 Proben konnte kein Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen werden. Alle davon stammen aus den Gruben und keine von der Oberfläche. Der mittlere CO-Gehalt aller Proben lag bei 422 ng*g⁻¹, der Mediangehalt bei 156 ng*g⁻¹. Der mittlere Gehalt der übertägig genommenen Proben lag mit 887 ng*g⁻¹ höher als der mittlere Gehalt der Proben von Untertage. Dieser wurde mit 337 ng*g⁻¹ bestimmt. Der Median des CO-Gehaltes der Oberflächenproben

4 Ergebnisse

beträgt $596 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, der Mediangehalt der Proben aus den Gruben $68,0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Der Mittelwert der Oberflächenproben liegt innerhalb des 50 %-Quartils. In den Oberflächenproben liegt dieser außerhalb des 50 %-Quartils, aber innerhalb des 75 %-Quartils. Damit ist die CO-Verteilung der Untergrundproben als inhomogen zu beschreiben. Im Vergleich der beiden Probenlokationen kann von einer CO-Anreicherung der Oberflächenproben gesprochen werden. H_2 und CO liegen ähnlich stark angereichert in der Gesamtprobenmatrix vor.

Methan

In allen 105 Magmatitproben konnte CH_4 nachgewiesen werden. Die höchste Anreicherung wies die Probe ThUb149 mit $5383 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Die geringste Anreicherung lag in der Probe ThHa104 mit $9,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ vor. Der mittlere Gehalt aller Proben wurde mit $503 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $222 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Der Mittelwert der Oberflächenproben wurde mit $110 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt, der Mediangehalt mit $74,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Untertage enthielten die Proben durchschnittlich $579 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $325 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Mittelwerte der jeweiligen Probenspezies liegen innerhalb ihres 50 %-Quartils. Im Gegensatz zu CO kann bei CH_4 von einer Anreicherung der untertägigen Proben gesprochen werden. Im Mittel aller Proben liegt die CH_4 -Anreicherung leicht über den Anreicherungen von H_2 und CO.

Chlormethan

In allen 110 untersuchten Proben konnte CH_3Cl nachgewiesen werden, jedoch mit der geringsten durchschnittlichen Anreicherung der hier besprochenen Gasspezies. Der durchschnittliche Gehalt wurde mit $3,01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, bei einem Mediangehalt von $1,68 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt. Die höchste Anreicherung wies die Probe ThHa76/2 mit $27,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. 31 Proben enthielten weniger als $1,00 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ CH_3Cl . Der mittlere Gehalt der Oberflächenproben konnte mit $0,83 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $0,63 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Die mittlere CH_3Cl -Anreicherung der untertägigen Proben betrug $3,48 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $1,91 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Die Mittelwerte beider Probenspezies liegen innerhalb ihres 50 %-Quartils. CH_3Cl zeigt in allen untersuchten Gasspezies die geringsten relativen Abweichungen zwischen Median und Mittelwert, was für eine homogene CH_3Cl -Verteilung innerhalb der Probenmatrix spricht.

Lachgas

In 89 von 90 Proben konnte N₂O nachgewiesen werden. Die Probe Th15 war die einzige Probe, bei welcher der N₂O-Gehalt unterhalb der Nachweisgrenze lag. Der mittlere Gehalt betrug 236 ng*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 71,0 ng*g⁻¹. Die höchste Anreicherung zeigt die Probe ThHa100 mit 2390 ng*g⁻¹. Insgesamt zeigten sieben Proben einen N₂O-Gehalt von über 1000 ng*g⁻¹, alle davon stammen von Untertage. Der mittlere Gehalt der untertägigen Proben beträgt 286 ng*g⁻¹, der Mediangehalt 95 ng*g⁻¹. Die Proben der Oberfläche enthielten im Mittel 3,12 ng*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 1,32 ng*g⁻¹. Die Mittelwerte liegen innerhalb des 50 %-Quartils der jeweiligen Probenspezies. Im Vergleich lag die mittlere Anreicherung von N₂O in der Gesamtprobenzahl leicht unter der Anreicherung von H₂, CO und CH₄.

Vergleich

Vergleicht man den Gasgehalt der Gase H₂, CO₂, CO, CH₄, CH₃Cl und N₂O der magmatischen Gesteine des Werra-Fulda-Kalireviers, so liegt die Maximalanreicherung von CO₂ mit 1775 und 1790 µg*g⁻¹ um mehrere Größenordnung über den Anreicherungen der anderen Gasspezies. Auch im Mittel lag CO₂ höher anreichert vor (115 µg*g⁻¹) im Vergleich zu den anderen Gasspezies, aufgrund der extremen Inhomogenität enthielten manche Einzelproben jedoch weniger CO₂ als andere Gase. Die zweithöchste mittlere Anreicherung hatte CH₄ mit 503 ng*g⁻¹, welche leicht über den Anreicherungen von CO (422 ng*g⁻¹) und H₂ (424 ng*g⁻¹) lag. In einer ähnlichen Größenordnung enthielten die Proben N₂O, welches jedoch deutlich stärker in den untertägigen Proben angereichert vorlag. Den geringsten Anteil an der Gasphase hatte CH₃Cl mit 3,01 ng*g⁻¹, welcher um mehrere Größenordnungen unterhalb der Anreicherungen anderer Gasspezies lag.

Stickstoff

Der Gehalt an N_2 ist aufgrund der hohen Kontaminationswahrscheinlichkeit mit atmosphärischem N_2 nicht exakt bestimmbar. Geht man davon aus, dass O_2 nur äußerst gering in magmatischen Systemen vorhanden ist, kann aufgrund des Verhältnisses der beiden Gase bestimmt werden, ob eine Probe N_2 enthielt. In Abbildung 45 ist das Verhältnis zwischen N_2 und O_2+Ar aufgetragen. Der Argongehalt muss aufgrund der fehlenden Trennung in der Gaschromatographie mit einbezogen werden. Aufgetragen ist das gravimetrische Verhältnis zwischen N_2 und O_2+Ar in der Atmosphäre (rote Gerade). In schwarz wurden die gravimetrischen Gehalte der Magmatitproben dargestellt. Im grünen Kreis wurden die Proben mit stark erhöhtem N_2 -Gehalt gegenüber dem atmosphärischen N_2/O_2+Ar -Verhältnis hervorgehoben. Damit konnte trotz der Kontaminationsgefahr mit hoher Wahrscheinlichkeit N_2 in den magmatischen Gesteinen nachgewiesen, jedoch nicht exakt quantifiziert werden.

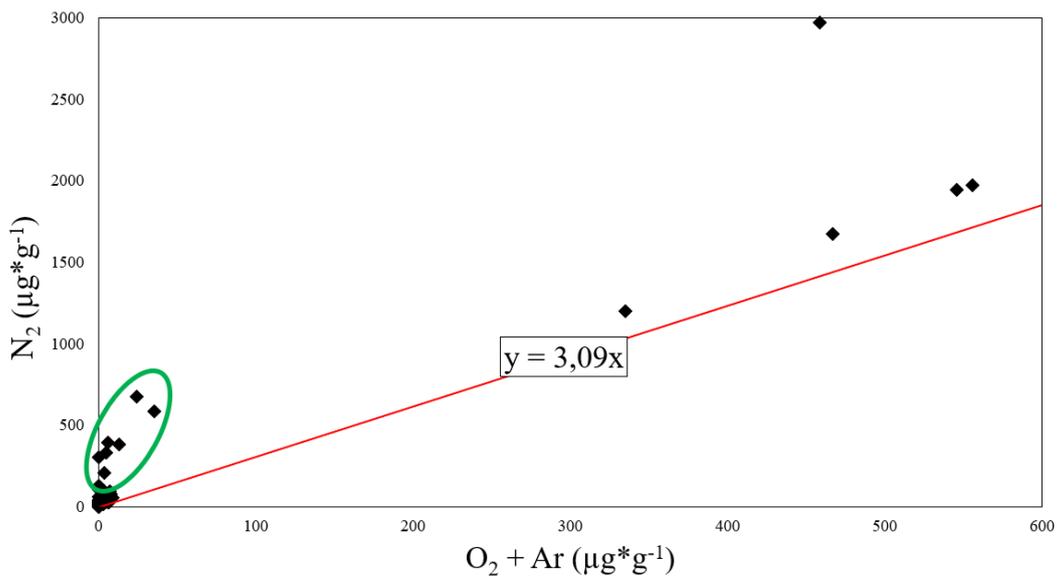


Abbildung 45: Verhältnis zwischen N_2 & O_2+Ar in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers

4.4.2 Isotopenanalysen und Bernard-Verhältnis

Bei hohem CO₂-Gehalt in den magmatischen Gesteinen konnte der stabile Kohlenstoffisotopenwert ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) bestimmt werden. Dies war ausschließlich in Proben aus dem Untergrund möglich. Insgesamt wurden 18 verschiedene Proben untersucht, sechs davon dreifach aufgearbeitet. Das schwerste Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) hatte die Probe HeNe07nA mit $21,3 \pm 0,4 \text{ ‰}$ (VPDB), das leichteste Verhältnis zeigte die Probe ThHa76/2 mit $-7,1 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (VPDB). Der Mittelwert aller Proben beläuft sich auf $0,83 \pm 7,35 \text{ ‰}$ (VPDB). Damit kann das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) aus den magmatischen Gesteinen als stark inhomogen beschrieben werden.

Insgesamt wurde die stabile CH₄-Isotopie von 97 verschiedenen Magmatitproben untersucht, 24 Proben wurden dreifach aufgearbeitet. Der Mittelwert des stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisses in CH₄ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) wurde mit $-31,0 \pm 4,4 \text{ ‰}$ (VPDB) bestimmt, das stabile Wasserstoffisotopenverhältnis ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) mit $-164 \pm 27 \text{ ‰}$ (VSMOW). Den leichtesten $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Wert hatte die Probe ThHa98 mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -40,6 \text{ ‰}$ (VPDB), den schwersten die Probe ThUb150 mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} -19,8 \text{ ‰}$ (VPDB). Das leichtesten $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -Wert hatte die Probe ThUb99 mit $-236,8 \pm 3,2 \text{ ‰}$ (VSMOW), das schwerste Verhältnis lag in der Oberflächenprobe Th09 mit $-89,0 \text{ ‰}$ (VSMOW) vor.

Das Bernard-Verhältnis ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_2$; molar) wurde 162-mal bestimmt, 30 Proben wurden dreifach aufgearbeitet. Das mittlere Bernard-Verhältnis beträgt 10,4.

Die ermittelten Daten wurden in die Bildungsschemata von Whiticar (Bernard et al., 1976; Whiticar 1999; Whiticar 2020) eingearbeitet (Abb.46). Die schwarze Markierung entspricht dem Mittelwert der Analysen aus den magmatischen Gesteinen, die Standardabweichung ist als Fehlerbalken dargestellt. Die Gaszusammensetzung weist auf eine thermogene Bildung der Kohlenwasserstoffe hin.

4 Ergebnisse

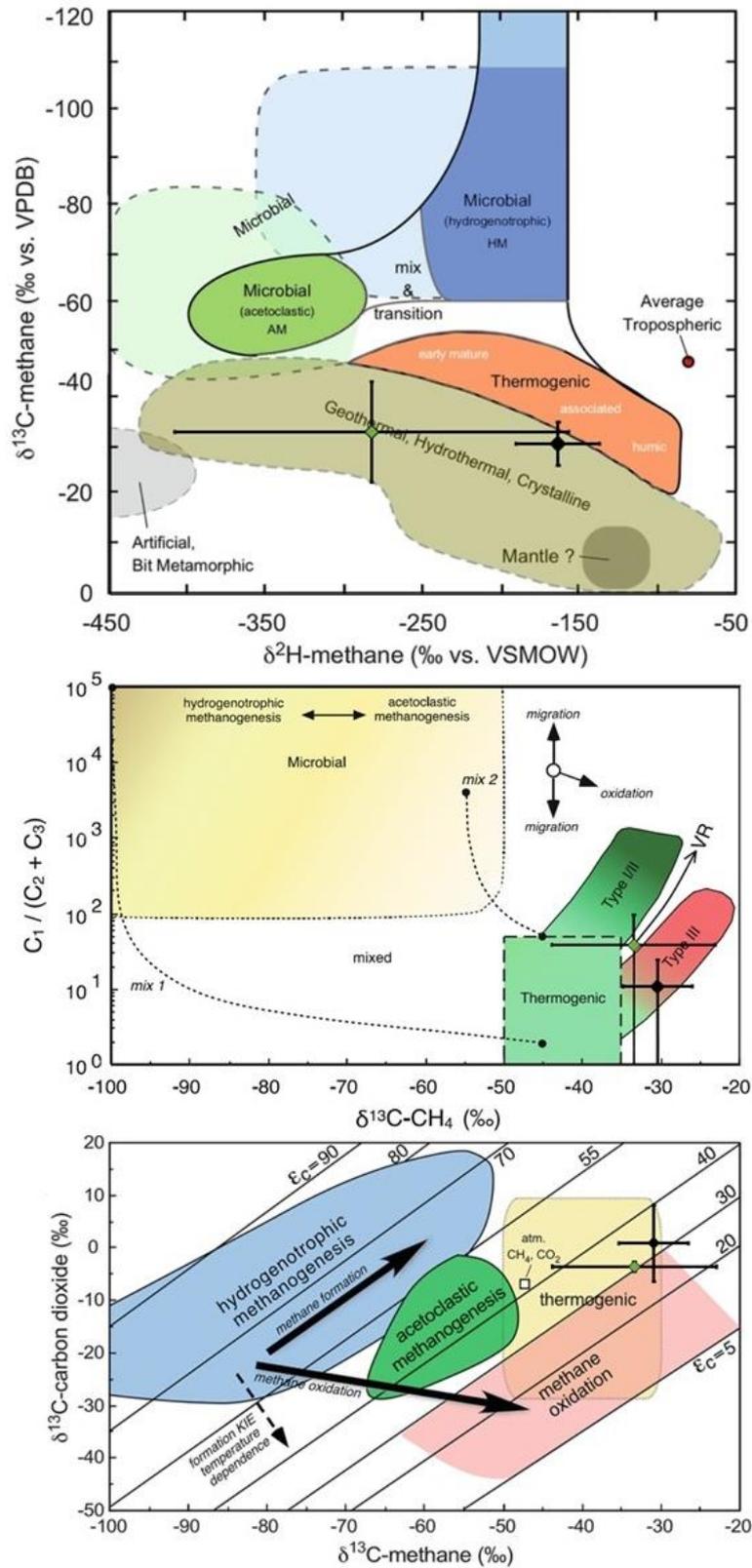


Abbildung 46: Einordnung der stabilen Isotopenwerte von CO_2 und CH_4 sowie dem Bernard-Verhältnis der Gase aus magmatischen Gesteinen (schwarz) und Knistersalzen (grün) in die Bildungsschemata aus Whiticar 2022. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung innerhalb der Probenmatrix

4 Ergebnisse

Insgesamt wurden 18 N₂O-Isotopenanalysen von neun verschiedenen Proben angefertigt. Das stabile Gesamtstickstoffisotopenverhältnis ($\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}}$) der 18 Analysen wurde mit $10,6 \pm 5,3$ ‰ (Air) ermittelt. Neben dem $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}}$ wurde durch das Verhältnis zwischen $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}\alpha}$ und $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_2\text{O}\beta}$ die Seitenpräferenz (SP) ermittelt. Die SP wurde im Mittel mit $4,98 \pm 8,13$ ‰ (Air) errechnet. Das mittlere stabile Sauerstoffisotopenverhältnis ($\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$) wurde mit $47,6 \pm 5,9$ ‰ (VSMOW) bestimmt. Die Daten werden in Abbildung 47 in einem Bildungsschema aus Martin-Pozas et al. (2020) dargestellt. Die schwarzen Markierungen zeigen die Einzelmessungen, die roten Markierungen den Mittelwert. Als Fehlerbalken ist die Standardabweichungen aufgetragen.

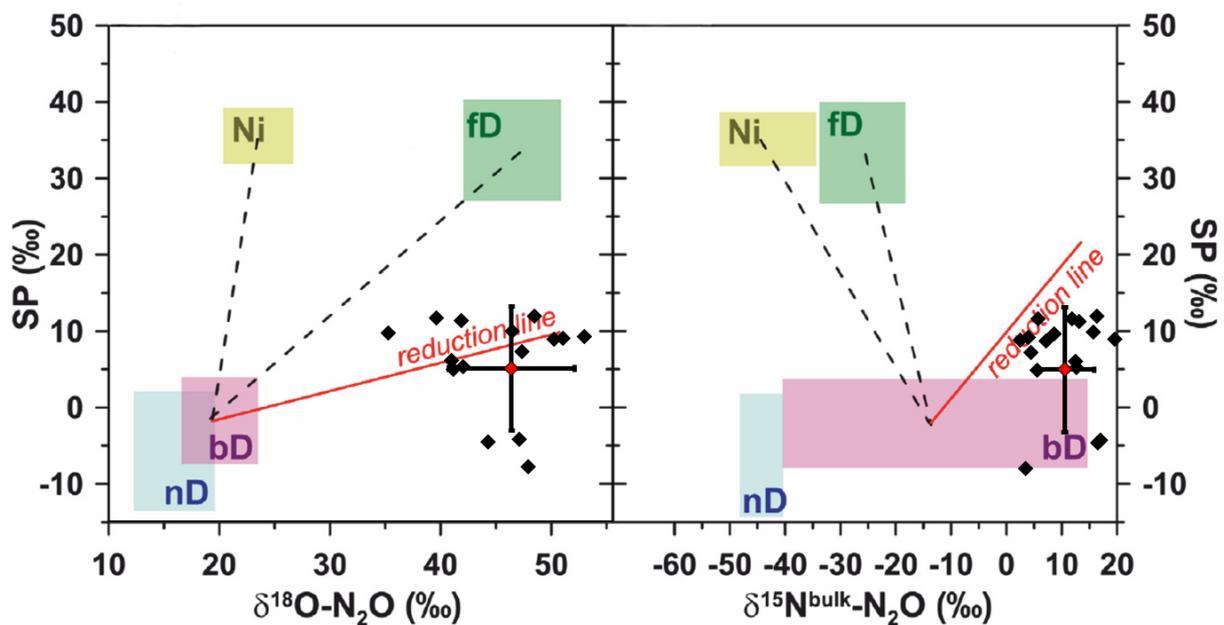


Abbildung 47: Einordnung der stabilen Isotopenwerte von N₂O aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere in ein Bildungsschemata (Ni: Nitrifikation, fD: Denitrifikation durch Pilze; bD: bakterielle Denitrifikation; nD: Denitrifikation aus Denitrifizierer), aus Martin-Pozas et al., 2020

4.4.3 Weitere Stickstoffverbindungen

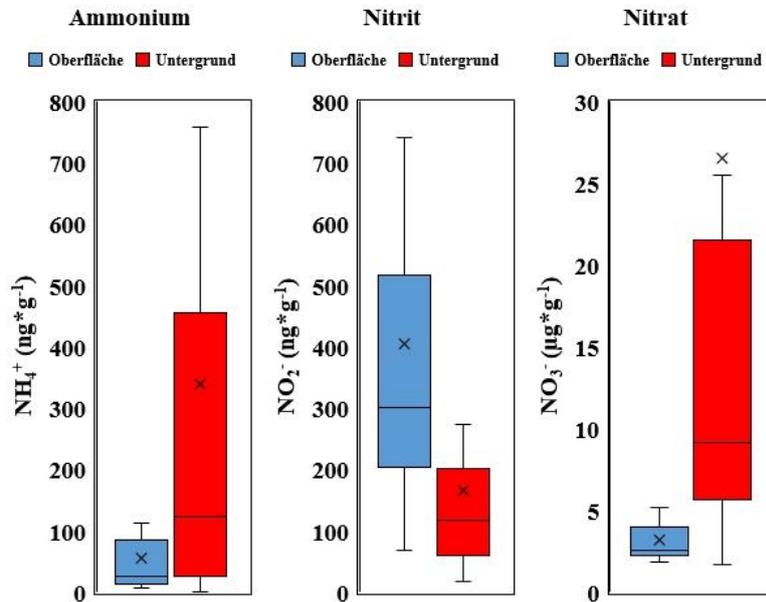


Abbildung 48: Boxplots löslicher Stickstoffverbindungen aus dem Gesteinspulver magmatischer Gesteine

Ammonium

In 43 der 45 Proben konnte im Eluat NH_4^+ nachgewiesen werden. Der mittlere NH_4^+ -Gehalt der Magmatitproben konnte mit $239 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $68,6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Die Oberflächenproben separat betrachtet, zeigen einen geringeren mittleren Gehalt von $55,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $25,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Proben von Untertage wiesen höhere NH_4^+ -Gehalte mit einem Mittelwert von $340 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ und einem Mediangehalt von $125 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Die Mittelwerte liegen innerhalb des 50 %-Quartils der jeweiligen Probenpezies. Da der Mediangehalt der Untergrundproben oberhalb des oberen Whiskers der Oberflächenproben liegt, kann von einer signifikant stärkeren Anreicherung in den Untertageproben gesprochen werden.

Nitrit

In allen Proben konnte NO_2^- im Eluat nachgewiesen werden. Der NO_2^- -Gehalt der Magmatitproben konnte im Mittel mit $251 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $191 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Der Mittelwert und der Mediangehalt der Oberflächenproben lag höher als in den Proben aus dem Untergrund. Der mittlere Gehalt der Oberflächenproben betrug $406 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, die Untertageproben enthielten im Mittel $166 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Die Mediangehalt betrug $301 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ in den Oberflächenproben und $118 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ Untertage. Die Mittelwerte der Analysen liegen im 50 %-Quartil der jeweiligen Probenspezies. Die mittlere Anreicherung in der Gesamtprobenmatrix liegt mit $251 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ leicht über dem Gehalt an NH_4^+ mit $239 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. Während NH_4^+ im Untergrund stärker angereichert vorlag, liegt NO_2^- signifikant stärker angereichert in den Oberflächenproben vor.

Nitrat

Auch NO_3^- konnte im Eluat aller Magmatitproben nachgewiesen werden. Im Mittel wurde der NO_3^- -Gehalt mit $18,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalt von $5,68 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ nachgewiesen. Damit lag die mittlere Anreicherung von NO_3^- über der Anreicherung von NH_4^+ und NO_2^- . Die Oberflächenproben wiesen durchschnittlich geringere Gehalte mit einem Mittelwert von $3,22 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ und einem Median von $2,60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ auf. Die Untertageproben enthielten im Mittel $26,5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ bei einem Mediangehalten von $9,17 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. Da der obere Whisker der Oberflächenproben unterhalb des 50 %-Quartils der Untergrundproben liegt, kann von einer signifikanten Anreicherung in den Untergrundproben gesprochen werden. Der NO_3^- -Gehalt der Oberflächenproben ist deutlich homogener verteilt als in den Proben aus dem Untergrund.

4.5 Gasbläser

4.5.1 Zusammensetzung

Es wurden insgesamt neun Grubengasproben in Gasmäusen zur Verfügung gestellt. Zwei Proben wurden als Doppelproben genommen, weshalb es sich um sieben verschiedene Proben handelt. Nach der Korrektur von atmosphärischer Kontamination und Normierung auf 100 % (vgl. Kapitel 3.1.6) enthielten acht Gasmäuse einen CO₂-Gehalt von über 97,5 Vol.-%. Lediglich eine Probe hatte mit 55,7 Vol.-% einen deutlich geringeren CO₂-Gehalt. In dieser Probe wurden die höchsten Gehalte von N₂ (39,6 Vol.-%), CH₄ (4,5 Vol.-%) und H₂ (0,16 Vol.-%) nachgewiesen. In einer Doppelprobe lag der Gehalt von H₂ und CO unterhalb der Nachweisgrenze. Die Tabelle der Gesamtgasanalyse ist im Anhang dargestellt.

4.5.2 Isotopische Analysen

Das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) wurde bei den sechs CO₂-reichen Proben mit $-4,14 \pm 0,47$ ‰ (VPDB) ermittelt. Die Probe mit der geringsten CO₂-Anreicherung zeigte als Einzige deutlich leichtere $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werte mit $-8,00$ ‰ (VPDB). Das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CH₄ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) zeigte unter allen Proben eine homogene Verteilung mit $-33,2 \pm 2,8$ ‰ (VPDB) bei einem Wasserstoffisotopenverhältnis ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) von $-184,5 \pm 22,4$ ‰ (VSMOW).

4.5.3 Zusammenfassung

Unter den sieben verschiedenen Proben zeigte eine Probe eine besonders starke Abweichung in der Gaszusammensetzung und im stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO₂. Die Zusammensetzung der anderen sechs Proben kann als homogen beschrieben werden. Aufgrund der geringen Probenzahl mit einem Ausreißer kann keine statistisch belastbare Aussage durch Gasbläser getroffen werden.

4.6 Knistersalze

4.6.1 Gasgehalte

Es wurde der Gasinhalt von 20 extremgasimprägnierten Salzgesteinsproben (Knistersalze) aus drei Gruben untersucht. Davon stammen neun Proben aus Unterbreizbach, sieben Proben aus Hattorf-Wintershall und vier Proben aus Neuhoof-Ellers. Die gravimetrischen Gasgehalte werden in Boxplots dargestellt (Abb.49).

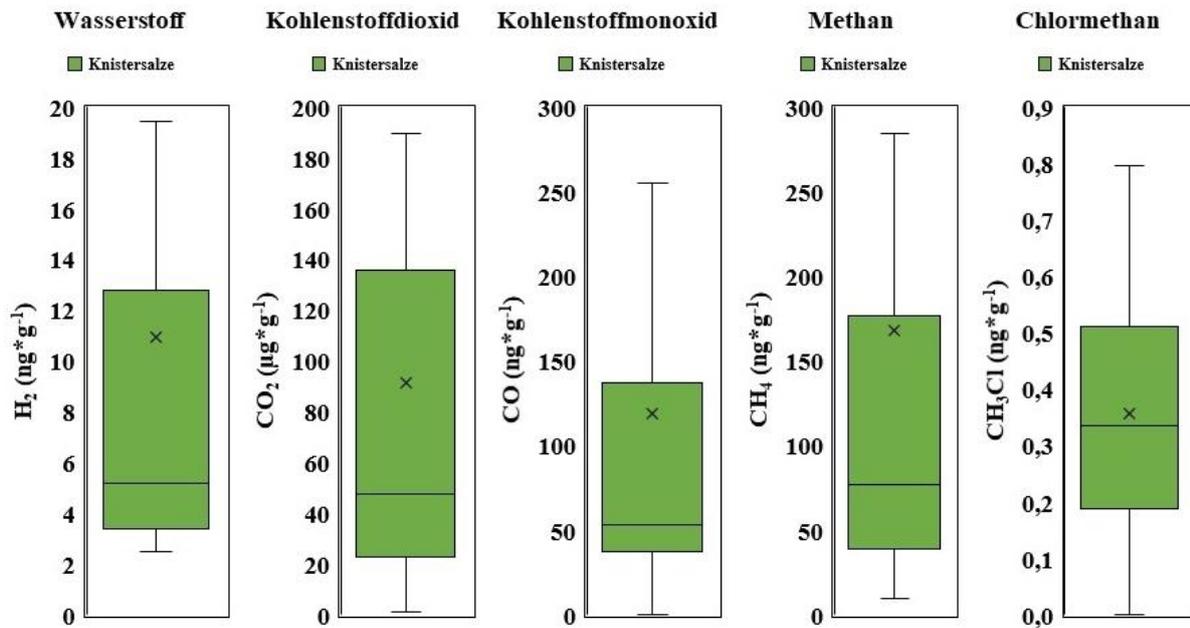


Abbildung 49: Boxplots der Gasgehalte von Knistersalzen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier

Wasserstoff

In allen Proben konnte H₂ nachgewiesen werden. Der Mittelwert wurde mit 10,9 ng*g⁻¹ bestimmt, der Mediangehalt mit 5,19 ng*g⁻¹. Damit enthalten Knistersalze etwa den Faktor 40 weniger H₂ als magmatische Gesteine. Die höchste Anreicherung wies die Probe ThHa416 mit 50,9 ± 10,7 ng*g⁻¹ auf, den geringsten Gehalt hatte die Probe ThHa415 mit 2,50 ± 0,39 ng*g⁻¹. Der Mittelwert der Proben liegt innerhalb des 50 %-Quartils.

Kohlenstoffdioxid

CO₂ zeigt die höchste Anreicherung innerhalb der untersuchten Gase mit einem mittleren Gehalt von 91,3 µg*g⁻¹ und einem Median-Gehalt von 47,8 µg*g⁻¹. Die höchste mittlere Anreicherung hatte die Probe ThUb448 mit 349 ± 36,1 µg*g⁻¹, die geringste Anreicherung hatte eine Probe aus Neuhof-Ellers (HeNe34) mit 4,06 ± 0,47 µg*g⁻¹. Der mittlere Gehalt liegt innerhalb des 50 %-Quartils der Proben. Damit kann im Vergleich zu den magmatischen Proben von einer deutlich homogeneren CO₂-Verteilung innerhalb der Probenmatrix gesprochen werden. Obwohl der mittlere CO₂-Gehalt in den Magmatiten mit 115 µg*g⁻¹ leicht über der Anreicherung der Knistersalze liegt, wiesen diese einen deutlich höheren Mediangehalt auf.

Kohlenstoffmonoxid

In 19 von 20 Proben konnte CO nachgewiesen werden. Die einzige Probe mit Anreicherungen unterhalb der Nachweisgrenze war die Probe ThHa411. Die höchsten Anreicherungen hatten die Proben ThUb449 und ThUb454 mit 532 ± 173 und 501 ± 44,6 ng*g⁻¹. Der mittlere CO-Gehalt aller Knistersalze beträgt 119 ng*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 53,2 ng*g⁻¹. Der mittlere Gehalt liegt innerhalb des 50 %-Quartils. Die durchschnittliche CO-Anreicherung in Knistersalzen lag deutlich unter der Anreicherung in magmatischen Gesteinen mit 422 ng*g⁻¹.

Methan

In allen Knistersalzen konnte CH₄ nachgewiesen werden. Der mittlere CH₄-Gehalt der Proben wurde mit 168 ng*g⁻¹ bei einem Mediangehalt von 76,9 ng*g⁻¹ bestimmt. Drei Proben wiesen Anreicherungen über 500 ng*g⁻¹ auf. Die Probe ThUb455 hatte mit einem mittleren Gehalt von 931 ± 411 ng*g⁻¹ die höchste Anreicherung aller Proben. Die Proben HeNe34 und ThUb449 wiesen mittlere Anreicherungen von 557 ± 91,3 ng*g⁻¹ und 533 ± 20,9 ng*g⁻¹ auf. Die geringste Anreicherung hatte die Probe ThUb445 mit 10,1 ± 2,96 3 ng*g⁻¹. Auch bei CH₄ weisen Knistersalze deutlich geringere Anreicherungen auf als die magmatischen Gesteine. Der mittlere CH₄-Gehalt liegt innerhalb des 50 %-Quartils der untersuchten Probenspezies, die Verteilung zeigt jedoch eine deutliche Schiefe hin zu höheren Konzentrationen. CH₄ lag deutlich höher angereichert vor als H₂ und CO.

Chlormethan

In 19 von 20 Proben konnte CH_3Cl nachgewiesen werden. Der mittlere Gehalt war mit $0,36 \pm 0,21 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ der geringste der untersuchten Gasspezies. Durch den Mediangehalt von $0,33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ kann die Anreicherung in der Probenmatrix als homogen beschrieben werden, da er weniger als eine 10 %-Relativabweichung vom Mittelwert aufwies. Die höchste Anreicherung zeigte die Probe ThUb465 mit $0,80 \pm 0,31 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

Vergleich

Die höchsten Anreicherungen in Knistersalzen hatte CO_2 mit durchschnittlich $91,3 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. CH_4 war mit durchschnittlich $168 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ etwas stärker angereichert als CO mit $119 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. H_2 und CH_3Cl zeigten mit durchschnittlich $10,9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ und $0,36 \pm 0,21 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ nur geringe Anreicherungen in der Probenmatrix der Knistersalze.

4.6.2 Isotopenanalysen und Bernard-Verhältnis

Insgesamt konnte das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) in 13 verschiedenen Knistersalzproben bestimmt werden. Von vier Proben wurde diese einfach bestimmt, von zwei Proben doppelt und von sieben Proben dreifach oder häufiger. Das leichteste Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) lag in der Probe ThUb466 mit $-5,25 \pm 0,66$ ‰ (VPDB) vor, das schwerste in der Probe ThUb455 mit $-1,48 \pm 0,44$ ‰ (VPDB). Der Mittelwert aller Proben beträgt $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} -3,42 \pm 1,09$ ‰ (VPDB). Damit ist das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO_2 in Knistersalzen deutlich homogener als in magmatischen Gesteinen.

Von allen Knistersalzproben konnte das stabile Isotopenverhältnis von Kohlenstoff und Wasserstoff in CH_4 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ & $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) dreifach bestimmt werden. Das leichteste Kohlenstoffisotopenverhältnis in CH_4 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) hatte die Probe ThUb455 mit $-58,5 \pm 2,5$ ‰ (VPDB), das schwerste Verhältnis enthielt die Probe ThUb454 mit $-9,2 \pm 1,2$ ‰ (VPDB). Der Mittelwert aller Proben beträgt $-32,5 \pm 9,7$ ‰ (VPDB). Neben dem leichtesten Kohlenstoffisotopenverhältnis weist die Probe ThUb455 auch den leichtesten Wasserstoffisotopenwert ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) mit $-517,0 \pm 1,5$ ‰ (VSMOW) auf. Das schwerste Verhältnis hatte die Probe ThHa425 mit $-112,5 \pm 1,6$ ‰ (VSMOW). Im Mittel beträgt der stabile Wasserstoffisotopenwert aller Proben $-278,3 \pm 127,7$ ‰ (VSMOW). Das CH_4 der Knistersalze zeigt damit eine deutlich größere Inhomogenität im Verhältnis der stabilen Isotope als das CH_4 aus magmatischen Proben.

Das Bernard-Verhältnis ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_2$; molar) wurde bei allen 20 Proben dreifach bestimmt. Das mittlere Bernard-Verhältnis beträgt 38,0. In der Abbildung 46 ist die isotopische Zusammensetzung der Gase CH_4 und CO_2 und das Bernard-Verhältnis aus Knistersalzen (grün) und aus magmatischen Gesteinen (schwarz) dargestellt. Deutlich wird, dass die Knistersalze eine geringere Standardabweichung im $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Wert im Gegensatz zu den magmatischen Gesteinen aufweisen, diese jedoch innerhalb der Kohlenwasserstoffe und der CH_4 -Isotopenverhältnisse deutlich kleinere Standardabweichungen zeigen.

4.7 Bohrungen aus dem Liegenden

Aufnahmen mit dem Pulverdiffraktometer (Anhang) zeigen eindeutige siliziklastische Komponenten in den Ablagerungen des Kupferschiefers und des Zechsteinkarbonats. Es konnten die Phasen Quarz, Calcit, Dolomit, Kaolinit, Muskovit und Sphalerit identifiziert werden. Bei drei Proben wurde der Gasgehalt von CO₂ und CH₄ bestimmt. Zusätzlich wurde an fünf Proben Analysen von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen am Feststoff durchgeführt.

4.7.1 Gasgehalt & CH₄-Isotopie

Die Probe aus dem Zechsteinkarbonat (Hz230/18ZK) enthielt im Mittel $431 \pm 53 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ CO₂ und $1,44 \pm 0,08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ CH₄. Das CH₄-Isotopenverhältnis wurde im Kohlenstoff- und im Wasserstoffsystem dreifach bestimmt. Der Mittelwert in $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ lag bei $-53,5 \pm 0,1 \text{‰}$ (VPDB), bei $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ bei $-228,9 \pm 4,5 \text{‰}$ (VSMOW).

Die Kupferschieferproben (Hz230/18KS & Hz210/02) wiesen mittlere CO₂-Gehalte von $213 \pm 49 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $163 \pm 25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ auf. Die CH₄-Anreicherung konnte mit $5,44 \pm 1,60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und $3,99 \pm 0,34 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ detektiert werden. Die Kupferschieferproben hatten damit die höchsten CH₄-Anreicherungen aller untersuchten Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier. Der stabile Kohlenstoffisotopenwert in CH₄ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) konnte mit $-53,0 \pm 0,7 \text{‰}$ (VPDB) und $-48,2 \pm 5,7 \text{‰}$ (VPDB) bestimmt werden. Der stabile Wasserstoffisotopenwert ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) lag bei $-228,9 \pm 4,5 \text{‰}$ (VSMOW) und bei $-291,6 \pm 4,5 \text{‰}$ (VSMOW).

Das Bernard-Verhältnis (C₁/C₂+C₂; molar) wurde bei allen Proben dreifach bestimmt. Das mittlere Bernard-Verhältnis der Kohlenwasserstoffe aus dem Zechsteinkarbonat konnte mit 9,3 ermittelt werden, im Kupferschiefer lag dieses bei 4,6.

4.7.2 Analysen am Feststoff

Es wurden drei Kupferschieferproben (Hz210/02, Hz201/2000-01, Hz230/18KS) und zwei Proben des Zechsteinkarbonats (Hz202E/00-01, Hz230/18ZK) auf den Karbonatgehalt (CaCO_3), die Karbonatisotopie ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$), den Gehalt an nicht volatiler organischer Substanz (TOC), den stabilen Kohlenstoffisotopenwert des organischen Materials ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$), den Stickstoffgehalt (TN) und das stabile Stickstoffisotopenverhältnis ($\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$) untersucht.

Der mittlere CaCO_3 -Gehalt der Kupferschieferproben lag bei 46 ± 8 wt. % bei einem stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) von $2,6 \pm 1,1$ ‰ (VPDB). Der Kohlenstoffgehalt an nicht volatiler organischer Substanz am Gesamtgestein betrug $5,1 \pm 2,7$ wt. %. Der stabile Kohlenstoffisotopenwert darin wurde mit $-26,2 \pm 0,1$ ‰ (VPDB) bestimmt. Der Gesamtstickstoffgehalt lag im Mittel bei $0,16 \pm 0,07$ wt. %. Das stabile Stickstoffisotopenverhältnis am Gesamtmaterial ($\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$) wurde mit $5,3 \pm 0,5$ ‰ (Air) bestimmt. Da das Probenpulver von nur zwei Proben aus dem Zechsteinkarbonat analysiert wurde, kann keine Standardabweichung angegeben werden. Die Einzelanalysen des Gehaltes an CaCO_3 wurde mit 25 und 58 wt. %, bei einem stabilen Kohlenstoffisotopenwert ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) von 2,1 und 2,6 ‰ (VPDB) bestimmt. Wie auch im CaCO_3 -Gehalt zeigen die beiden Proben im Gehalt des organischen Kohlenstoffs mit 0,4 und 1,9 wt. % deutliche Unterschiede. Das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Org}}$) wurde mit -24,5 und -26,4 ‰ (VPDB) bestimmt. Der Gesamtstickstoffgehalt der Proben lag unterhalb der Quantifizierungsgrenze.

4.8 Wasserproben

Ionenanalyse

Die Proben LS4SA-C und HW1-4 wurden auf den Kationen- und Anionen-Gehalt untersucht. Den Hauptionenanteil der Proben LS4S hatte Na^+ mit durchschnittlich $115,0 \pm 1,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ und Cl^- mit $184,2 \pm 3,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Probe HW1-4 zeigte mit $98,4 \pm 9,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Mg^{2+} und $303,3 \pm 23,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Cl^- eine deutliche andere Zusammensetzung. Der Ionenbilanzfehler (IBF) aller Analysen beträgt zwischen 0,17 und 3,85 %. In Abbildung 50 sind die Proben LS4S und HW exemplarisch in einem Stiff-Diagramm in Milliäquivalent pro Liter (meq/l) dargestellt (Stiff 1951). Die Gesamtanalyse ist dem Anhang zu entnehmen.

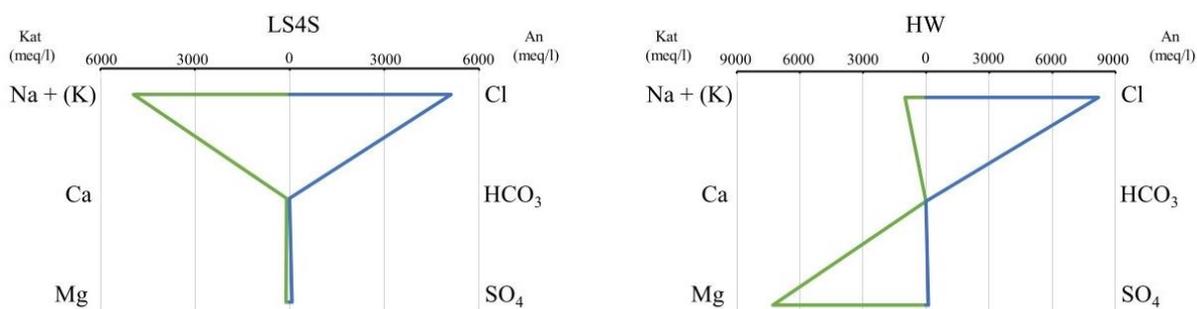


Abbildung 50: Stiff-Diagramme der Ionengehalte der Wasserproben LS4S & HW in meq/l, nach Stiff 1951

Isotopenanalyse

Alle Destillate der beiden Probenspezies wurden auf die Verteilung der stabilen Sauerstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse in H_2O ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ & $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$) untersucht. Der mittlere Sauerstoffisotopenwert ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) der Proben LS4S betrug $-10,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (VSMOW), der Wasserstoffisotopenwert ($\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$) $-66,7 \pm 1,1 \text{ ‰}$ (VSMOW). Die Probe HW zeigt mit einem $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von $-4,2 \pm 1,0 \text{ ‰}$ (VSMOW) und einem $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von $-43,8 \pm 5,5 \text{ ‰}$ (VSMOW) deutlich positivere Werte. Insgesamt zeigen die Proben, auch unter Betrachtung des Destillationsfehlers (siehe Kapitel 3.4.6), unterschiedliche Isotopenverhältnisse.

5 Diskussion

Die Diskussion ist in vier Unterkapitel untergliedert. In 5.1 wird zunächst auf die Lagerstättensicherheit eingegangen. Es wird besprochen, wie CO₂ in die Lagerstätte eingedrungen sein kann und welche Mechanismen der Anreicherung bestanden. Nachfolgend wird gezeigt, wie die gewonnenen Daten für die Entwicklung einer neuen Methode zur Gefahrenprävention genutzt werden können. In Kapitel 5.2 werden mögliche Bildungsmechanismen der vier umweltrelevanten Gase CO₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere besprochen. In Kapitel 5.3 wird darauf eingegangen, wie diese Verbindungen bei vulkanischer Aktivität in die Umwelt gelangen. Zuletzt wird in Kapitel 5.4 darauf eingegangen, wie eine bisher im magmatischen System unbeschriebene Verbindung (N₂O) die Einschätzung der Umweltrelevanz von Intraplattenvulkanismus verändern könnte.

5.1 Lagerstättensicherheit

Die Lagerstättensicherheit wird durch die massive Ansammlung komprimierter Gase beeinflusst, welche im Abbauvorgang stark expandieren und dabei große Schäden verursachen können (Müller 1958; Hedlund 2013). Während die meisten Salzlagerstätten hohe Anreicherungen von CH₄, N₂ und H₂S aufweisen, liegt die größte Gefahr im Werra-Fulda-Kalirevier in CO₂-Inklusionen (Siemann & Ellendorf 2001; Mengel 2005; Andreyko et al., 2013; Warren 2016). Diese bestehen zu über 95 % aus CO₂ und werden als Entmischungsprodukt des miozänen Vulkanismus in dieser Region betrachtet (Knipping 1989; Herrmann & Knipping 1993; Hedlund 2013; Zimmer et al., 2020). Das Gas stieg entweder mit den magmatischen Schmelzen in die Lagerstätte auf, oder die Anreicherung erfolgte über Störungen und Klüfte (Herrmann & Knipping 1993; Hedlund 2013; Zimmer et al., 2020).

Deshalb wird zunächst darauf eingegangen, wie die Löslichkeit von CO₂ in magmatischen Schmelzen beeinflusst wird und welche Mechanismen der Freisetzung bestehen. Die Löslichkeit von CO₂ in magmatischen Schmelzen ist abhängig vom vorliegenden Druck und der Zusammensetzung der Schmelze. Die allgemeine Löslichkeit bei niedrigem Druck (< 5000 bar) wird durch die Gleichung 14 beschrieben (Silver & Stolper 1985; Newman & Lowenstern 2002).

$$X_{CO_2mol}^m(P, T) = f_{CO_2}^0(P, T) \frac{X_{CO_2mol}^{0,m}(P_0T_0)}{f_{CO_2}^0(P_0T_0)} \exp \left\{ \left(\frac{-\bar{v}_{CO_2}^{0,m}}{RT} (P - P_0) \right) + \left(\frac{\Delta\bar{H}_{CO_2}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \right\} \quad (Gl.14)$$

Die Gleichung kann isotherm als maximale Löslichkeit von CO₂ über dem Druck, als Funktionen des SiO₂-Gehalts aufgetragen werden (Abb.51).

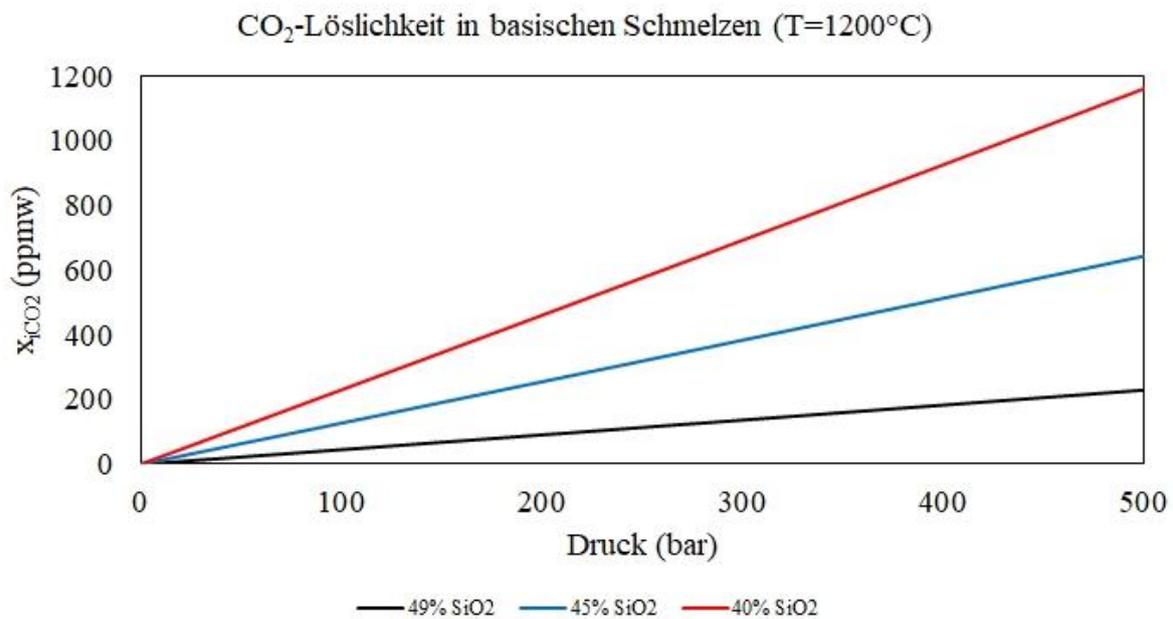


Abbildung 51: CO₂-Löslichkeit als Funktion des Drucks und der Zusammensetzung in basischen Schmelzen (isotherm), nach Newman & Lowenstern 2002

Daraus wird ersichtlich, dass die Löslichkeit von CO₂ mit geringerem SiO₂-Gehalt und steigendem Druck zunimmt. Die Löslichkeitsabhängigkeit mit dem SiO₂-Gehalt kann durch den Anteil von bindenden und nicht bindenden Sauerstoffatomen und der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem CO₂-Molekül beschrieben werden. Mit steigendem Olivinanteil in der Schmelze steigt der Anteil der nichtbindenden Sauerstoffatome, welches sich positiv auf die Löslichkeit von CO₂ auswirkt (Brooker et al., 2001). Damit kann mafischen und ultramafischen Schmelzen ein erhöhtes Gefahrenpotential durch die höhere CO₂-Löslichkeit zugewiesen werden. Zusätzlich wird daraus ersichtlich, dass CO₂ aus Schmelzen entmischt, wenn der Umgebungsdruck fällt. Dies geschieht beim Aufstieg durch die Lithosphäre im Allgemeinen, bei Mineralreaktionen mit Volumenreduktion oder durch geologische Strukturen wie Störungen oder Klüften.

5.1.1 CO₂-Anreicherung in den untersuchten Profilen

Im Profil der 2. Sohle aus Hattorf-Wintershall, welches keine intensive Magmatit-Salz-Wechselwirkung zeigt, konnte in den Salzgesteinen keine Anreicherung an CO₂ detektiert werden, obwohl der angrenzende magmatische Gang mit 598 µg*g⁻¹ hoch angereichert vorlag (Abb.26). Das genaue Gegenteil zeigte das Profil der 1. Sohle bei welchem die höchste Anreicherung mit durchschnittlich 708 µg*g⁻¹ in einer Sekundärmineralisation vorlag (ThHa15), im assoziierten magmatischen Gang jedoch nur wenig CO₂ (0,08 µg*g⁻¹) nachweisbar war (Abb.27). Dies zeigt, dass die Entmischung von CO₂ bei der Bildung einer Sekundärmineralisation stattfinden kann (1. Sohle). Ohne die Wechselwirkung mit den Salzhorizonten wird kein Raum für eine CO₂-Imprägnierung geschaffen (2. Sohle). Deshalb entstehen für gewöhnlich nur kleinere Gasanreicherung im Kontakt zu H₂O-freien Salzmineralhorizonten. Diese reagieren aufgrund höherer thermischer Stabilität nur geringfügig mit der Schmelze und schaffen damit, ohne tektonische Beanspruchung oder Fluidwechselwirkungen, keinen Raum für massive CO₂-Inklusionen (Knipping 1989; Warren 2016; Warren 2019).

Im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach scheinen zwei Generationen an magmatischen Gesteinen anzustehen. Während die Rachelstruktur im linken Teil des Langbeinitkeils hohe CO₂-Anreicherungen andeutet, konnte im linken Magmatit keine auffällig hohe CO₂-Anreicherung detektiert werden (Abb.30). Im unteren Magmatitkörper der rechten Seite (ThUb63/2) konnte eine mittlere Anreicherung von 353 µg*g⁻¹ detektiert werden. Es ist zu vermuten, dass die Intrusion des linken magmatischen Ganges zur Langbeinitbildung mit Gasimprägnierung geführt hat, der rechte Gang zu keiner weiteren intensiven Wechselwirkung führte. Damit liegt auch im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach eine Gasimprägnierung in einer Sekundärmineralisation vor.

Den höchsten Anteil an Rachelstrukturen wies das Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach auf, weshalb von einer intensiven Gasfreisetzung bei der Auffahrung des Profils ausgegangen werden muss. Die Bildung des zum Hauptteil aus sekundärem Sylvinit (Weiß & Rot) bestehenden Profils wird durch die Wechselwirkung zwischen der magmatischen Gangzone (Abb.19) und Carnallit (nur vereinzelt erhalten; ThUb287; -289 & -291) vermutet. Die höchste CO₂-Anreicherung konnte im nördlichen Bereich des Profils in Probe ThUb277 nachgewiesen werden (Abb.41), welcher den geringsten Abstand zur magmatischen Gangzone aufweist (Anhang). Die Rachelstrukturen befinden sich im oberen Bereich des Profils, weshalb davon

ausgegangen werden kann, dass das Gas nach der Entmischung aufgrund der geringeren Dichte innerhalb der Umwandlung nach oben gestiegen ist.

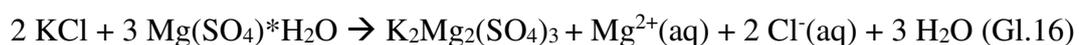
In allen untersuchten Profilen lag die höchste CO₂-Anreicherung in magmatisch induzierten Sekundärmineralisationen mit Volumenänderung vor.

Die Bildung von Polyhalit (ThHa15, Profil 1. Sohle, Hattorf-Wintershall) wird beschrieben unter der Reaktion (Gl.15; Bessert 1933; Kühn 1957; Gutsche & Herrmann 1988; Knipping 1989):



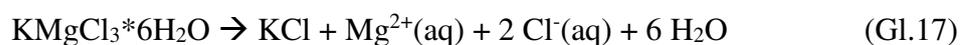
Dabei entsteht unter der Zufuhr von H₂O und der Abfuhr von MgCl₂-haltiger Sole eine Volumenreduktion von etwa 20,7 %.

Die Bildung von Langbeinit (Profil 1. Sohle, Unterbreizbach) wird beschrieben unter der Reaktion (Gl.16; Kühn 1957):



Bei der Abfuhr freiwerdender MgCl₂-haltiger Sole entsteht eine Volumenreduktion von etwa 37,4 %. Die Umwandlung von 1 Tonne Kieserit setzt etwa 130 l H₂O frei.

Die Bildung von sekundärem Sylvin (Profil 2. Sohle, Unterbreizbach) wird beschrieben unter der Reaktion (Gl.17; Knipping & Herrmann 1985):



Dabei entsteht eine Volumenreduktion von etwa 78,4 % bei Abfuhr von MgCl₂-haltiger Sole. Die Umwandlung von einer Tonne Carnallit setzt etwa 388 l H₂O frei.

Bei der Volumenreduktion durch Mineralumwandlungen fällt der Druck in der Umgebung ab und es wird Raum für CO₂-Inklusionen geschaffen. Durch den Druckabfall entmischt das CO₂ aus der Schmelze und kann im Salinar gespeichert werden. Ein weiterer Hinweis auf die Gasentmischung bei Entwässerungsreaktionen ist das Auftreten fluider Begleitphasen bei Gasereignissen (Dietz 1928).

Damit können Magmatit-assoziierte Umwandlungszonen als potenziell gasführend betrachtet werden. Zusätzlich können solche Entmischungsreaktionen in allen geologischen Strukturen auftreten, in welchen Wegsamkeiten für Fluide oder Hohlräume liegen, weshalb Störungssysteme und Klüfte in der Nähe magmatischer Gangzonen ebenfalls als potenziell gasführend betrachtet werden müssen.

5.1.2 Tracereigenschaften von Spurengasen

Im Folgenden werden die Tracereigenschaften der Gase H₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O für die Detektion von CO₂-Anreicherungen oder zur Identifikation von Sekundärmineralisationen besprochen.

In allen vier untersuchten Profilen (Abb.24, 25, 30, 31 & 40) wiesen die magmatischen Gesteine die höchsten Gehalte an H₂ auf. In Salzgesteinen mit erhöhtem CO₂-Gehalt konnte keine Anreicherung an H₂ detektiert werden. Damit transportieren magmatische Gesteine zwar H₂ in das System, dieser kann jedoch nicht zur Detektion eines Frühwarnsignals für Gasanreicherungen in Salzgesteinen oder zur Identifikation einer Sekundärmineralisation verwendet werden. Im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach wiesen Primärminerale (Carnallit) die höchsten H₂-Gehalte unter den Salzgesteinshorizonten auf. H₂ könnte aufgrund des Kristallwassers im Mineral und der thermischen Überprägung durch die magmatische Gangzone angereichert vorliegen.

Im Profil der 1. Sohle aus Hattorf-Wintershall zeigt das magmatische Gestein und das Salzgestein mit der höchsten CO₂-Anreicherung die höchsten Anreicherungen an CH₄ (Abb.29). Im Profil der 2. Sohle aus Unterbreizbach (Abb.42) hatte der nördliche Bereich, welcher die geringste Distanz zur magmatischen Gangzone und die höchsten Konzentrationen an CO₂ aufweist, ebenfalls die höchste CH₄-Anreicherung. Die höchste CH₄-Anreicherung im

Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach (Abb.33) wies die Magmatitprobe ThUb63/3 auf. Die höchsten Anreicherungen in den Salzgesteinen konnten in und unter der Sekundärmineralisation detektiert werden (Abb.34). Diese muss vor der Freisetzung der Gase, welche zur Bildung der Rachelstruktur führte, die höchste Gasanreicherung im Profil aufgewiesen haben.

Die isotopischen Analysen von CH₄ (Abb.35 & 36), aus den Gesteinen der 1. Sohle aus Unterbreizbach, weisen auf mehrere CH₄-Quellen hin (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013). Während die Proben aus dem Magmatitkörper eine schwere isotopische Zusammensetzung des enthaltenen CH₄ aufwiesen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -24 bis -30 ‰ (VPDB); ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -120 bis -200 ‰ (VSMOW)), hatte das CH₄ aus den Langbeiniten eine sehr leichtes isotopisches Verhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -42 bis -54 ‰ (VPDB); ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -280 bis -440 ‰ (VSMOW)). Dies deutet auf eine sekundäre, thermogene Umwandlung von organischer Substanz hin (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013). Die Bildung von Langbeinit wird als Thermometamorphose beschrieben und bedarf eine Mindesttemperatur von 72°C (Kühn 1957). Stabil bleibt Langbeinit bis über 900°C (Moray et al., 1964). Damit könnte in den Salzgesteinen enthaltene organische Materie durch die Hitze der Intrusionen thermogen zu CH₄ umgesetzt worden sein. CH₄ zeigt in allen untersuchten Profilen die höchste Anreicherung in Bereichen mit erhöhten CO₂-Konzentrationen und in Sekundärmineralisierungen. CH₄ kann durch die kontaktmetamorphe Wechselwirkung mit magmatischen Schmelzen, durch die thermogene Umsetzung von organischem Material, in Salzgesteinen angereichert werden (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013). Damit könnte eine erhöhte CH₄-Konzentration einen Hinweis auf ein erhöhtes Gefahrenpotential geben.

Die zwei Profile in Unterbreizbach wurden zusätzlich auf CH₃Cl untersucht. Im Profil der 1. Sohle lagen die höchsten Anreicherungen in den magmatischen Gesteinen vor (Abb.37). Die Probe (ThUb63/2) mit dem höchsten Gehalt an CO₂ zeigte gleichzeitig die höchste Anreicherung an CH₃Cl. In der Sekundärmineralisierung (Langbeinit) konnte zudem eine Anreicherung gegenüber dem Flöz erkannt werden. Im Profil der 2. Sohle konnten die höchsten CH₃Cl Konzentrationen im nördlichen Teil des Profils bei geringerer Nähe zur magmatischen Gangzone detektiert werden (Abb.43). CH₃Cl scheint in Sekundärmineralisierungen und in CO₂-reichen Salzgesteinen angereichert zu sein. Damit könnte es im Kontext des Umgebungsgesteins, durch die Identifikation von magmatisch induzierten

Sekundärmineralisierungen, einen Hinweis auf ein erhöhtes Gefahrenpotential liefern. Mögliche Bildungsmechanismen von CH_3Cl werden in Kapitel 5.2.3 weiter beschrieben.

Die Gesteinsproben des Profils der 1. Sohle aus Unterbreizbach wurden auf den Gehalt von N_2O untersucht. Die magmatischen Gesteine wiesen im unteren Bereich lediglich geringe Anreicherungen an N_2O auf (Abb.38). Im oberen Bereich stieg der Gehalt auf bis über $200 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ an. Zusätzliche Anreicherungen konnten bei kleinskaliger Betrachtung (Abb.39) in den Magmatit-assoziierten Schnitten detektiert werden. Über mögliche Entstehungsmechanismen von N_2O wird in Abschnitt 5.2.4 weiter diskutiert. Ob über den Gehalt von N_2O Aussagen über das Gefahrenpotential von Gaseinschlüssen getroffen werden kann, bedarf weiterer Untersuchungen.

5.1.3 Gasgehalt magmatischer Gesteine

In diesem Kapitel wird zunächst der Gasgehalt von CO_2 und von Spurengasen mit möglichen Tracereigenschaften in den magmatischen Gesteinen aus den untertägigen Lagerstätten besprochen. Der Vergleich zwischen den Proben aus dem Untergrund und von der Oberfläche erfolgt in Kapitel 5.3.

Die inhomogene Verteilung von CO_2 in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere beschreibt das allgemeine Problem in den Lagerstätten. Die detektierte Maximalanreicherung lag in den magmatischen Gesteinen bei ungefähr $1,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, während etwa 75 % aller Proben Anreicherungen von unter $20 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ aufwiesen (Abb.40). Unter Betrachtung der Profile kann davon ausgegangen werden, dass viele der magmatischen Proben CO_2 -führend waren, dieses beim Aufstieg oder durch Mineralumwandlungen entmischte und im Salinar verblieb. Damit können magmatische Gesteine mit geringem CO_2 -Gehalt nicht als Indiz für eine gasfreie Umgebung gesehen werden.

Neben der inhomogenen Verteilung von CO_2 war dessen $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wert mit $0,83 \pm 7,35 \text{ ‰}$ (VPDB) stark inhomogen (Abb.52; Rot). Typische MORB/Mantel-Signaturen von CO_2 zeigen eine Verteilung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -3 \text{ bis } -8 \text{ ‰}$ (VPDB) (Sano & Marty 1995; Mason et al., 2017; Rizzo et al., 2018). In diesem Bereich lagen elf der 30 untersuchten Gasproben. Die Bildung von CO_2 aus der vollständigen Oxidation von sedimentärem, organischem Kohlenstoff erzeugt ein stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) von $-20 \text{ bis } -40 \text{ ‰}$ (VPDB) (Whiticar 1999). Keine der untersuchten Gasproben konnte diesem Bereich zugeordnet werden. Die

thermogene Zersetzung von Karbonaten liefert bei vollständiger Umwandlung einen Kohlenstoffisotopenwert in CO_2 von etwa 0 bis 2 ‰ (VPDB) (Mason et al., 2017). Die untersuchten Proben aus den Bohrungen des Zechsteinkarbonats ergaben stabile Kohlenstoffisotopenwerte im Karbonat ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) von 2,1 und 2,6 ‰ (VPDB). Im Bereich zwischen -2 ‰ und +3 ‰ (VPDB) lagen neun untersuchte CO_2 -Gasproben aus magmatischen Gesteinen. Zehn Proben zeigten einen schwereren Kohlenstoffisotopenwert in CO_2 als 3 ‰ (VPDB). Dies kann ohne Isotopenfraktionierung keiner bekannten Quelle zugeordnet werden. In Abbildung 52 sind die mittleren stabilen Kohlenstoffisotopenwerte von CO_2 aus magmatischen Gesteinen, Knistersalzen und Gasbläsern (nachfolgend beschrieben) mit möglichen Quellen aufgetragen. Der Fehler entspricht der Standardabweichung der Gesamtprobenmatrix. Hinterlegt in Grau ist eine mögliche CO_2 -Quelle aus der thermischen Zersetzung aus Kalkstein, in Orange typisch magmatische CO_2 -Isotopenwerte (Sano & Marty 1995; Mason et al., 2017; Rizzo et al., 2018). Blau stellt den ungefähren Bereich von atmosphärischem CO_2 dar (Graven et al., 2020).

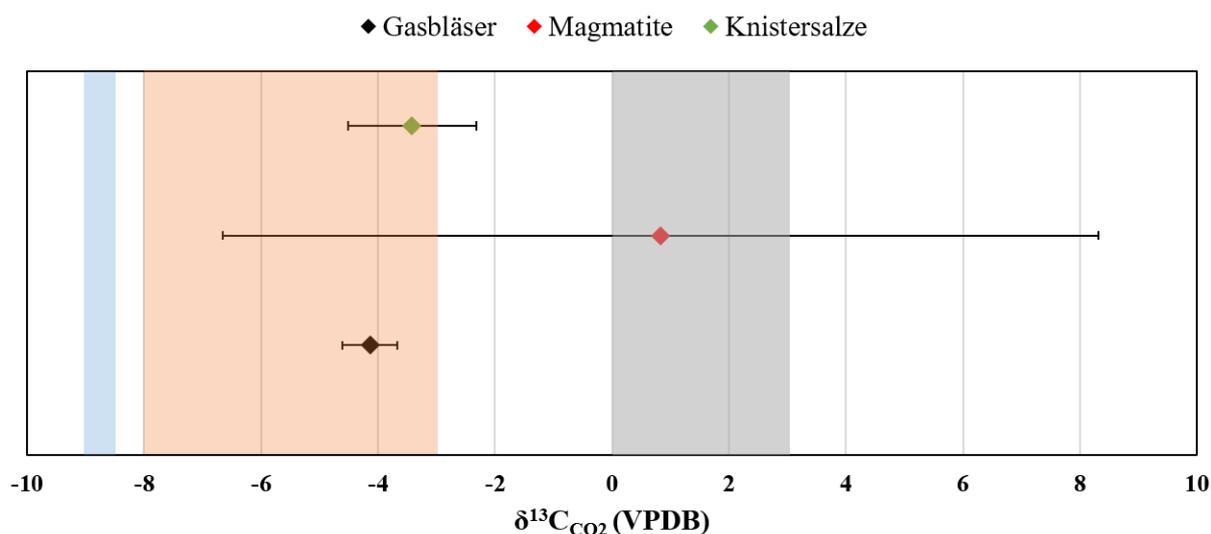


Abbildung 52: Darstellung der Kohlenstoffisotopenwerte von CO_2 aus Gasbläsern (Schwarz), Magmatiten (Rot) und Knistersalzen (Grün). Schematisch hinterlegt dargestellt sind die $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werte der Atmosphäre (Blau), von MORB/Mantel-Gesteinen (Orange) und von Karbonaten (Grau)

Als Möglichkeit schwere Isotopenverhältnisse in CO_2 in magmatischen Gesteinen zu generieren wäre eine Teilentgasung der Schmelze, bei welcher aufgrund kinetischer Isotopeneffekte vorwiegend das leichte Isotop ^{12}C die Schmelze verlässt. Dies ist in Abbildung 53 vereinfacht dargestellt. Damit gäben schwere Kohlenstoffisotopenverhältnisse in CO_2 aus magmatischen Gesteinen einen Hinweis auf eine Teilentgasung der Schmelze. Die These bedarf ausgiebiger Prüfung durch Laborversuche oder der Analyse magmatischer Gesteine und

zugehöriger Gasbläser. Das größte Problem dabei ist, dass die Restanreicherung in den magmatischen Gesteinen für eine isotopische CO₂-Charakterisierung ausreichen muss.

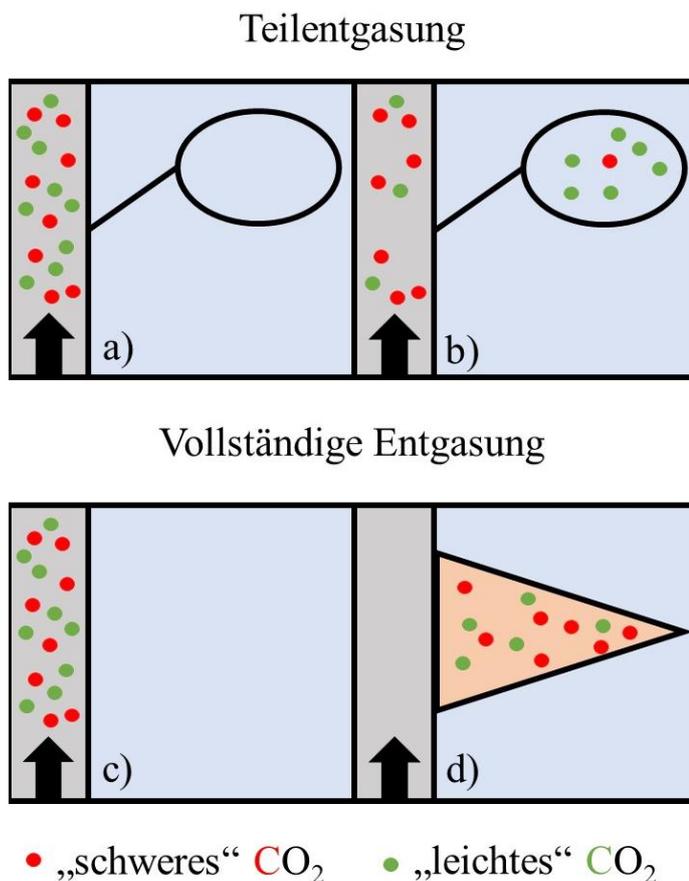


Abbildung 53: Schematische Darstellung eines möglichen Isotopeneffekts bei der Entgasung von Schmelzen. a-b: Teilentgasung mit Isotopeneffekt, c-d: vollständige Entgasung ohne Isotopeneffekt

Durch die starke isotopische Inhomogenität kann das stabile Isotopenverhältnis in CO₂ aus magmatischen Gesteinen nicht für die Entwicklung eines analytischen Frühwarnsystems vor Gasanreicherungen genutzt werden.

Aufgrund möglicher Tracereigenschaften von Spurengasen in Magmatit-Salz-Profilen wird nun der Gehalt dieser Verbindungen im Magmatismus des Gesamtgebiets besprochen.

CH₄ konnte in allen magmatischen Gesteinen nachgewiesen werden. Der Gehalt (Abb.44) kann im Vergleich mit CO₂ als deutlich homogener beschrieben werden, jedoch zeigt dieser eine Verteilungsschiefe hin zu höheren Gehalten. Der mittlere CH₄-Gehalt (579 ng*g⁻¹) der Gesteine ist vergleichbar mit dem CH₄-Gehalt der Profile. Die Ergebnisse der stabilen Isotopenanalysen in CH₄ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -31,0 \pm 4,4 \text{ ‰ (VPDB)}$ & $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4} = -164 \pm 27 \text{ ‰ (VSMOW)}$) und des Bernard-Verhältnisses (10,4) sind äußerst homogen und weisen eindeutig auf eine thermogene

Bildung hin (Abb. 46; Bernard et al., 1976; Whiticar 1999). Mögliche Bildungsmechanismen von CH₄ aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere werden in Kapitel 5.2.2 weiter beschrieben. Durch die ähnlichen stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse in CH₄ aus magmatischen Gesteinen und dem Flözbereich des Profils der 1. Sohle aus Unterbreizbach, kann daraus ebenfalls kein direkter Hinweis auf Gasansammlungen abgeleitet werden.

Die CH₃Cl-Anreicherung der Proben von Untertage lag mit durchschnittlich 3,48 ng*g⁻¹ deutlich unter der Anreicherung von CH₄, konnte jedoch in allen Gesteinen nachgewiesen werden (Abb.44). Durch die gute Nachweisbarkeit bei geringer atmosphärischer Kontaminationsgefahr, könnte sich CH₃Cl hervorragend zur Identifikation von Magmatit-assoziierten Sekundärmineralisationen eignen.

Die mittlere N₂O-Anreicherung in den magmatischen Gesteinen von Untertage lag mit 286 ng*g⁻¹ deutlich über der Anreicherung von CH₃Cl (Abb.44). Die Entstehung von N₂O im magmatischen System ist unbeschrieben und wird in Kapitel 5.2.4 weiter diskutiert. Da N₂O in 89 von 90 magmatischen Proben nachgewiesen werden konnte und das Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach auf eine Bildung durch Magmatit-Salz-Wechselwirkungen hindeutet, könnte die Detektion von N₂O Auskunft über Magmatit-Salz-Wechselwirkungen geben und zur Gefahrenprävention genutzt werden. Dies bedarf weiterer Untersuchungen.

5.1.4 Gasbläser

Gasbläser stellen aufgrund der direkten Beprobung von potenziell gefährlichen Gaseinschlüssen das perfekte Probenmaterial für die Charakterisierung der Gaszusammensetzung dar. Trotz des hohen Potentials konnten innerhalb des Forschungsprojektes lediglich sieben verschiedene Proben zu Untersuchung bereitgestellt werden. Sechs der sieben untersuchten Proben wiesen eine homogene Zusammensetzung mit über 97,5% CO₂ auf. N₂, CH₄ und H₂ konnten nur in geringen Mischungsverhältnissen detektiert werden (Anhang). CH₃Cl konnte in vier von sieben Proben mit dem maximalen Anteil von 162 ppbv nachgewiesen werden. Das CO₂ aus den sechs Proben mit hohem CO₂-Gehalt wies mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -3,5$ bis $-5,15$ ‰ (VPDB) eine typisch magmatische Quellensignatur auf (Abb.52; Schwarz; Sano & Marty 1995; Mason et al., 2017; Rizzo et al., 2018). Die isotopische Zusammensetzung des CH₄ kann in allen sieben Proben der thermogenen Bildung zugeordnet werden (Whiticar 1999). Die Probe eines Gasbläfers wies hohe Gehalte von N₂ (39,6 %) und CH₄ (4,48 %) auf. Mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} -8,00$ ‰ (VPDB) wies CO₂ ein deutlich leichteres, stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis auf im Vergleich zu anderen Gasbläsern. Dies weist eindeutig auf eine zweite Gasquelle hin, deren Herkunft und Gefahrenpotential unbekannt ist. In welchem Umfang diese für die Gesamtlagerstätte repräsentativ ist, bleibt aufgrund der mangelnden Probenzahl ungeklärt. Trotz des hohen Potentials dieser Probenmatrix können die Analysen aufgrund der fehlenden Statistik nicht zur Entwicklung einer Methode zur Gefahrenprävention verwendet werden.

5.1.5 Knistersalze

Nachdem das CO₂ aus magmatischen Gesteinen kein homogenes Isotopenverhältnis aufwies und die zur Verfügungstellung von ausreichend Gasbläsern nicht erfolgte, wurden extremgasimprägnierte Salzgesteine (Knistersalze) als sekundäre Probenmatrix untersucht (Abb.49). Geht man von einer intensiven Gasimprägnierung durch die vollständige Entgasung von Schmelzen bei der Bildung von Knistersalzen aus, sollte die Gaszusammensetzung aus Knistersalzen die Zusammensetzung von großen Gasinklusiven repräsentieren.

Verglichen mit der CO₂-Verteilung in magmatischen Gesteinen kann der CO₂-Gehalt von Knistersalzen als deutlich homogener beschrieben werden (Abb. 44 & 49). Der Maximalgehalt von etwa 1,8 mg*g⁻¹ in magmatischen Gesteinen liegt wahrscheinlich aufgrund der besseren Speicherkapazität deutlich höher als in Knistersalzen mit 349 µg*g⁻¹. Magmatische Schmelzen können freies sowie gelöstes CO₂ führen, welches bei der Kristallisation inter- und intrakristallin und in der Matrix gespeichert werden kann (Jambon & Zimmermann 1987; Bodnar 2003). Durch die vorwiegend interkristalline Speicherung der Gase in Knistersalzen kann dieses bei der mechanischen Aufbereitung entweichen (Herrmann & Knipping 1993). Trotz der vermeintlich schlechteren Speicherkapazität liegt der Mediangehalt der Knistersalze mit 47,8 µg*g⁻¹ deutlich über dem Mediangehalt untertägig genommener Magmatite (1,12 µg*g⁻¹), da diese wahrscheinlich bereits durch Entgasungsereignisse eine Abreicherung erfahren haben. Neben der homogenen, quantitativen Verteilung von CO₂ zeigt auch die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) mit $-3,4 \pm 1,1$ ‰ (VPDB) ein deutlich homogeneres Signal (Abb.52; Grün), welche im Bereich klassisch magmatischer Gase liegt (Sano & Marty 1995; Mason et al., 2017; Rizzo et al., 2018). Obwohl Knistersalze lediglich der sekundären Gasanreicherung unterliegen, können die Daten aufgrund ihrer homogenen Verteilung für einen ersten theoretischen Ansatz zur Entwicklung eines analytisch-mathematischen Frühwarnsystems vor Gasanreicherungen im Werra-Fulda-Kalirevier verwendet werden (Kapitel 5.1.6).

Neben CO₂ konnte H₂, CH₄ und CH₃Cl in Knistersalzen nachgewiesen werden. Die H₂-Anreicherung in Knistersalzen lag um den Faktor 40 unterhalb der Anreicherung in magmatischen Gesteinen. Dies unterstützt die Vermutung aus den Profilansprachen, dass H₂ aufgrund seiner volatilen Eigenschaften keine geeigneten Tracereigenschaften aufweist.

Die mittlere CH₄-Anreicherung innerhalb der Knistersalze lag mit durchschnittlich 168 ng*g⁻¹ deutlich unterhalb der Anreicherung in den magmatischen Gesteinen von Untertage (579

ng*g⁻¹) (Abb.44 & 49). Auch hier kann von einer Verteilungsschiefe zu höheren Gehalten gesprochen werden. Neben der etwas größeren Inhomogenität der Verteilung gegenüber den CH₄-Anreicherungen in magmatischen Gesteinen, konnte eine deutlich größere Inhomogenität des stabilen Isotopenverhältnisses in CH₄ und der Kohlenwasserstoffzusammensetzung (Bernard-Verhältnis) detektiert werden. Weiterhin kann im Vergleich mit der klassischen Literatur von einer thermogenen Genese ausgegangen werden (Abb.46; Bernard et al., 1976; Whiticar 1999). Die mittleren Isotopenwerte von CH₄ aus Knistersalzen ($-32,5 \pm 9,7 \text{ ‰}$ (VPDB) & $-278,3 \pm 127,7 \text{ ‰}$ (VSMOW)) ist gegenüber den magmatischen Proben hin zu leichteren Isotopenwerte verschoben. Geht man von einer Gasimprägnierung durch die Entgasung von magmatischen Schmelzen aus, kann dies entweder an einem isotopischen Effekt bei der Entgasung liegen, oder die thermische Wechselwirkung hat thermogen zusätzliche Kohlenwasserstoffe gebildet (Whiticar 1999). Eine ähnliche Verschiebung hin zu leichteren Isotopenverhältnissen konnte schon im Sekundärmineral Langbeinit im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach festgestellt werden. Das Bernard-Verhältnis weist mit 38,0 einen höheren Anteil an CH₄ im Vergleich zu der Kohlenwasserstoffzusammensetzung aus magmatischen Gesteinen mit 10,4 auf. CH₄ gibt deshalb lediglich durch Konzentrationsunterschiede im Kontext eines Profils sicherheitsrelevante Informationen.

Im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach konnte eine Anreicherung von CH₃Cl in der Sekundärmineralisation (Langbeinit) gegenüber dem Umgebungsgestein aufgezeigt werden (Abb.37). In 19 der 20 Knistersalzproben konnte zwar CH₃Cl nachgewiesen werden, jedoch um etwa den Faktor zehn geringer als der Maximalgehalt der Langbeinitproben. Damit kann durch eine CH₃Cl-Analyse des Gasgehalts von Gesteinen keine direkte Aussage über eine mögliche Gasanreicherung getroffen werden. Die CH₃Cl-Anreicherung kann lediglich unter der Betrachtung der Umgebungsgesteine Hinweise auf mögliche petrologische Umwandlungszusammenhänge liefern.

5.1.6 Wasserproben

Da die Freisetzung von Gasanreicherung meist mit einer fluiden Begleitphase auftritt, wurden zwei Grubenwässer untersucht, welche mit einem Gasereignis in Verbindung standen (Dietz 1928). Die Ionen- und die Isotopenanalyse weisen auf zwei Wässer unterschiedlicher Genese hin (Abb.50). LS4S zeigt die typische Zusammensetzung einer Eindampfungs-NaCl-Lösung, HW könnte ein Umwandlungsprodukt aus der Abbaureaktion Carnallit zu Sylvinit darstellen (Knipping & Herrmann 1985).

Die Analysen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der beiden Lösungen zeigten mit $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = -10,5 \pm 0,2 \text{ ‰}$ & $-4,2 \pm 1,0 \text{ ‰}$ (VSMOW) eine ungewöhnlich leichte isotopische Zusammensetzung im stabilen Sauerstoffisotopsystem. Bei Eindampfungsvorgängen verlässt vorwiegend das leichte Isotop das System, wodurch Eindampfungslösungen eine starke Anreicherung an schwerem Isotop erfahren (Horita & Wesolowski 1994; Horita 2005). Damit kann bei den Proben nicht von einer gewöhnlichen Eindampfungslösung ausgegangen werden. Beide Lösungsvorkommen standen mit einem Gasereignis in Verbindung. Bei hohen Temperaturen equilibriert das stabile Sauerstoffisotopsystem in den Verbindungen H_2O und CO_2 . Bei der Abkühlung nimmt CO_2 vorwiegend schweren Sauerstoff auf (^{18}O), H_2O vorwiegend leichten Sauerstoff (^{16}O) (Richtel et al., 1977). Bei hohen CO_2 -Anreicherungen und hohen Umgebungstemperaturen könnten so im Sauerstoffisotopenverhältnis leichte Restlösungen entstehen. Diese könnten damit rückwirkend bei Untersuchungen Informationen über die CO_2 -Freisetzung liefern. In Kapitel 5.2.4 werden die $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte der Grubenwässer auf einen möglichen Zusammenhang mit der Lachgasbildung besprochen. Insgesamt könnte die isotopische Analyse von Gasbläsern und Grubenwässern wichtige Hinweise auf die freigesetzte Gasmenge und die Gasspeicherung geben.

5.1.7 Mathematisch-analytischer Ansatz zur Frühdetektion von Gaseinschlüssen

Den höchsten Anteil an der Gesamtgaszusammensetzung in den magmatischen Gesteinen, Knistersalzen und Gasbläsern hatte CO₂. Da der Ausbruch von CO₂ auch hauptverantwortlich für die Unfälle im Grubengebäude in der Vergangenheit war, wird darauf in diesem Kapitel der Hauptfokus zur Gefahrenprävention gelegt (Müller 1958; Duchrow 2001; Herrmann 1988; Knipping 1989; Hedlund 2013). Vereinfacht können drei CO₂-Quellen im Grubengebäude angenommen werden. Atmosphärisches CO₂ durch die Bewetterung, CO₂ aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen (Diesel) und magmatisches CO₂. Steigt das Mischungsverhältnis von CO₂ bei Grubenarbeiten an, muss dies kein Hinweis auf ein erhöhtes Gefahrenpotential sein. Die Echtzeitanalyse der Gase CO₂, CO, CH₄, O₂, H₂S, SO₂ und von Stickoxiden wird bereits aufgrund gesundheitlicher Faktoren in anderen Grubengebäuden getestet und angewandt (Aziz et al., 2011; Anas et al., 2017; Chen et al., 2022; Fibbi et al., 2023). Diese lassen jedoch aufgrund der ausschließlich quantitativen Gasanalyse keine Quellenbestimmung zu.

Durch ein CRDS ist eine Echtzeitanalyse der Konzentration von CO₂ und dessen Kohlenstoffisotopenwerts ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) im Grubengebäude möglich. Da lediglich magmatisches CO₂ ein hohes Gefahrenpotential aufweist, ist die Bestimmung der Anteile aller drei Quellen für eine Einschätzung der Gefahrenlage nötig. Wenn etwa ein Bohrfahrzeug seine Arbeit aufnimmt, stößt dieses aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe CO₂ aus. Geht man von einer guten Bewetterung aus, startet der Arbeitsvorgang bei einem atmosphärischem Mischungsverhältnis von etwa 400 ppmv oder etwas darüber. Das stabile Isotopenverhältnis zu Beginn der Abbautätigkeit entspricht etwa der atmosphärischen Zusammensetzung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -8,5 ‰ (VPDB) (Graven et al., 2020). Bei steigender Dauer der Arbeiten reichert sich CO₂ durch die Dieselverbrennung an und das stabile Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO₂ nähert sich mit steigender Konzentration asymptotisch der zweiten Quellensignatur an. Als Quellensignatur durch Dieselverbrennung wird bei der folgenden Modellrechnung vereinfacht $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -27,5$ ‰ (VPDB) angenommen (Graven et al., 2020). Während des Bohrvorgangs müsste somit die isotopische Zusammensetzung leichter werden. In Abbildung 54 (oben links) ist schematisch eine rechnerische Veränderung des Mischungsverhältnisses und der Änderung des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wertes über der Zeit dargestellt.

Ein gegensätzlicher Isotopentrend entsteht bei der Mischung von atmosphärischem und magmatischem CO₂. Da magmatische Gesteine keine homogene isotopische Quellensignatur von CO₂ aufwiesen und die Probenzahl der Gasbläser als zu gering betrachtet wird, wird in der

Modellrechnung auf das Ergebnis aus Knistersalzen zurückgegriffen. Der mittlere Kohlenstoffisotopenwert in CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$) aus Knistersalzen wurde mit $-3,4 \pm 1,1 \text{ ‰}$ (VPDB) bestimmt. Im Graph (Abb. 54; oben rechts) ist die Mischung der CO₂-Quellen Atmosphäre und Magmatismus dargestellt. Beginnend bei atmosphärischen Mischungs- und Isotopenverhältnissen von CO₂ führt die Freisetzung an magmatischen Gasen, welche zum Hauptanteil aus CO₂ bestehen, zu einem steigenden Mischungsverhältnis von CO₂ bei schwerer werdendem Kohlenstoffisotopenverhältnis. Dieses nähert sich asymptotisch dem Grenzwert $-3,4 \text{ ‰}$ an.

Beim Anstieg des Mischungsverhältnisses bei gleichzeitig negativer werdendem $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wert von CO₂ kann von einer Anreicherung an Dieselabgasen ausgegangen werden. Erst bei einer starken Anreicherung von CO₂ bei schwerer werdenden Isotopenwerten steigt der Anteil magmatischer Gase, wodurch ein erhöhtes Gefahrenpotential besteht. Steigt die Freisetzung von Dieselabgasen und magmatischer Gase gemeinsam an, kann dies je nach Verhältnis zu positiveren oder negativeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werten führen. Deshalb gibt lediglich das Verhältnis aller drei CO₂-Quellen einen Hinweis auf das vorherrschende Gefahrenpotential.

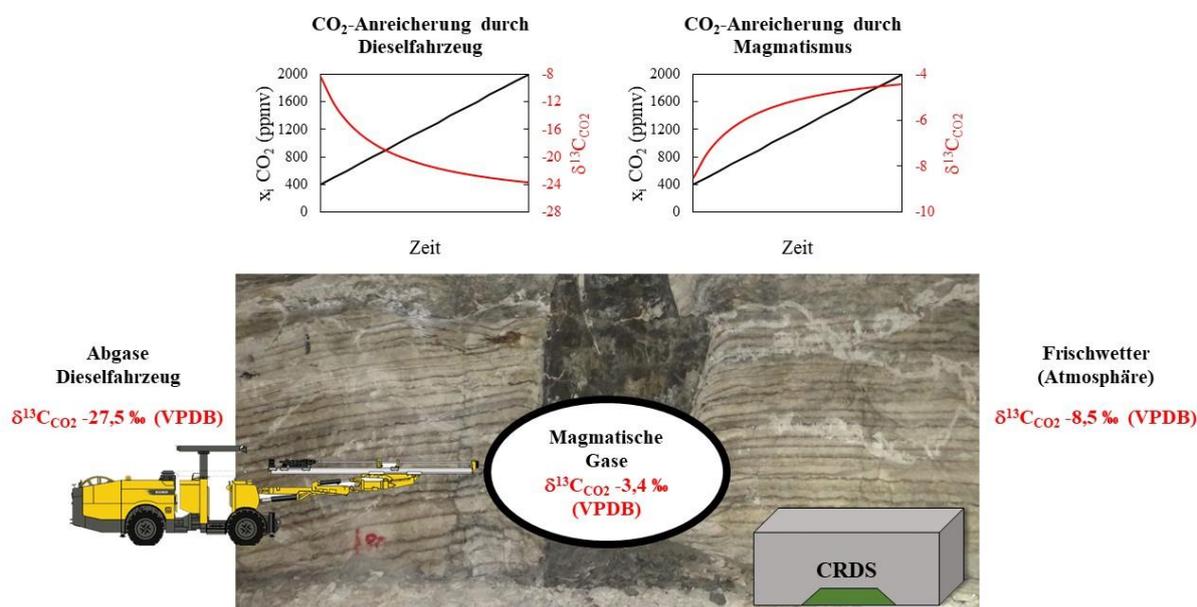


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Veränderung des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wertes der Grubenluft im aktiven Abbau durch die Mischung zweier Quellen. Oben links: Mischung von Atmosphäre und Dieselabgasen; oben rechts: Mischung von Atmosphäre und magmatischen Gasen

Mathematisch-analytischer Ansatz zur Quellenbestimmung

Im aktiven Abbau liegt stets eine Mischung aus zwei bis drei Quellen vor. Für eine mathematisch-analytische Bestimmung der Anteile aus drei Quellen werden folgende Annahmen getroffen:

1. Das Gasgemisch zu Beginn der Grubenarbeit besteht zum Hauptteil aus Frischwetter (etwa 78 % Stickstoff, etwa 21 % Sauerstoff und 400 ppmv CO₂)
2. Dieselabgase und magmatische Gase bestehen zu 100 % aus CO₂
3. Das Gesamt-mischungsverhältnis von CO₂ beträgt unter 1 % (10.000 ppmv)

Das stabile CO₂-Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}C_{CO_2}^{Gesamt}$ errechnet sich durch die Anteile der drei Quellen am Gesamtgehalt und deren Isotopie (Gl.18).

$$\delta^{13}C_{CO_2}^{Gesamt} = \frac{x_{iCO_2}^{Atmosphäre}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot \delta^{13}C_{CO_2}^{Atmosphäre} + \frac{x_{iCO_2}^{Magma}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot \delta^{13}C_{CO_2}^{Magma} + \frac{x_{iCO_2}^{Diesel}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot \delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel} \quad (Gl.18)$$

Das Gesamt-mischungsverhältnis errechnet sich durch Addition der drei verschiedenen Quellen (Gl.19).

$$x_{iCO_2}^{Gesamt} = x_{iCO_2}^{Atmosphäre} + x_{iCO_2}^{Magma} + x_{iCO_2}^{Diesel} \quad (Gl.19)$$

$x_{iCO_2}^{Gesamt}$ und $\delta^{13}C_{CO_2}^{Gesamt}$ können analytisch über CRDS bestimmt werden, $x_{iCO_2}^{Atmosphäre}$, $\delta^{13}C_{CO_2}^{Atmosphäre}$, $\delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel}$ und $\delta^{13}C_{CO_2}^{Magma}$ werden als bekannt angenommen.

Löst man Gleichung 19 nach $x_{iCO_2}^{Magma}$ auf, erhält man Gleichung 20.

$$x_{iCO_2}^{Magma} = x_{iCO_2}^{Gesamt} - x_{iCO_2}^{Atmosphäre} - x_{iCO_2}^{Diesel} \quad (Gl.20)$$

5 Diskussion

Setzt man nun Gleichung 20 in Gleichung 18 ein und löst nach $x_{iCO_2}^{Diesel}$ auf, erhält man Gleichung 21.

$$x_{iCO_2}^{Diesel} = \frac{(\delta^{13}C_{CO_2}^{Gesamt} - \delta^{13}C_{CO_2}^{Magma}) \cdot x_{iCO_2}^{Gesamt} + (\delta^{13}C_{CO_2}^{Magma} - \delta^{13}C_{CO_2}^{Atmosphäre}) \cdot x_{iCO_2}^{Atmosphäre}}{\delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel} - \delta^{13}C_{CO_2}^{Magma}} \quad (Gl.21)$$

Gleiches kann für $x_{iCO_2}^{Diesel}$ durchgeführt werden (22).

$$x_{iCO_2}^{Magma} = \frac{(-\delta^{13}C_{CO_2}^{Gesamt} + \delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel}) \cdot x_{iCO_2}^{Gesamt} + (\delta^{13}C_{CO_2}^{Atmosphäre} - \delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel}) \cdot x_{iCO_2}^{Atmosphäre}}{\delta^{13}C_{CO_2}^{Diesel} - \delta^{13}C_{CO_2}^{Magma}} \quad (Gl.22)$$

Der prozentuelle Anteil der jeweiligen Quellen errechnet sich durch die Gleichungen 23-25.

$$\% - \text{Anteil } Magma_{CO_2} = \frac{x_{iCO_2}^{Magma}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot 100 \quad (Gl.23)$$

$$\% - \text{Anteil } Diesel_{CO_2} = \frac{x_{iCO_2}^{Diesel}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot 100 \quad (Gl.24)$$

$$\% - \text{Anteil } Atmosphäre_{CO_2} = \frac{x_{iCO_2}^{Atmo}}{x_{iCO_2}^{Gesamt}} \cdot 100 \quad (Gl.25)$$

Mit dieser Methode könnte in Echtzeit, aus den Analysen eines CRDS, ein Hinweis auf das aktuell vorherrschende Gefahrenpotential bei der jeweiligen Abbautätigkeit gewonnen werden. Zusätzliche Informationen könnte die Detektion von H₂S geben, welche simultan am CRDS erfolgen kann. H₂S im Grubenfeld entstammt allgemein eines geogenen Ursprungs, da keine höheren Anreicherungen bei der Verbrennung von Diesel oder in der Atmosphäre vorliegen (Warren 2016). Aufgrund der Gesundheitsrisiken von H₂S wäre die Überwachung bei Bohrarbeiten zusätzlich zu empfehlen (Di Masi & Ascenzi 2012).

Der vorgestellte analytisch-mathematische Ansatz zur Quellenbestimmung müsste zunächst ausgiebig im Abbau auf Funktionalität getestet werden. Unklar ist noch, ab welchem Anteil magmatischer Gase ein erhöhtes Gefahrenpotential besteht. Getestet werden müsste, ob magmatisches CO₂ vor dem Ausbruch eines Gasbläfers detektiert wird und ob daraus ein allgemein gültiger Grenzwert abgeleitet werden kann.

5.2 Klimagasbildung bei Intraplattenvulkanismus

Im folgenden Abschnitt werden die möglichen Bildungswege der vier Klimagase CO₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere besprochen.

5.2.1 Kohlenstoffdioxid

CO₂ kann bei Intraplattenvulkanismus durch mehrere Bildungswege entstehen (Marziano et al., 2008; Ganino & Arndt 2009). Die Quellenbestimmung kann durch die Analyse der stabilen Isotopenverhältnisse in einer Verbindung erfolgen. Klassisch magmatisches CO₂ entstammt aus dem Erdmantel und den Vorläuferverbindungen Grafit oder Diamant. Diamant hat ein natürliches stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis ($\delta^{13}\text{C}$) von etwa -5 ‰ (VPDB), Grafit von -2 bis -14 ‰ (VPDB) (Deines et al., 1989; Schulze et al., 1997). Typisch magmatische Isotopensignaturen in CO₂ aus dem Erdmantel weisen Kohlenstoffisotopenwerte von etwa -3 bis -8 ‰ (VPDB) auf (Sano & Marty 1995; Rizzo et al., 2018). Gleichzeitig kann subduziertes Material Karbonat als Vorläuferverbindung zur Verfügung stellen. Bei der Kontaktmetamorphose beim Magmenaufstieg durch die Lithosphäre können Karbonatgesteine zusätzlich thermisch zersetzt werden und CO₂ bilden. Karbonate haben typische Kohlenstoffisotopenwerte ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$) von 0 bis 2 ‰ (VPDB) (Marziano et al., 2008; Mason et al., 2017). Zuletzt kann der Kontakt von Schmelzen zu organikreichen Schichten Kohlenwasserstoffe zu CO₂ oxidieren. Typisch kerogene Isotopensignaturen liegen zwischen -20 und -50 ‰ (VPDB) (Whiticar 1996).

Keine hochangereicherte untersuchte Gasprobe aus dem Werra-Fulda-Kalirevier wies leichtere $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werte als -8 ‰ (VPDB) auf. Damit kann CO₂ aus oxidierter Organik keinen großen Anteil am Gesamt-CO₂ aufweisen. Das CO₂ aus sechs der sieben Gasbläser und aus Knistersalzen wies mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -4,4 ‰ und -3,4 ‰ (VPDB) typische magmatische Isotopenverhältnisse auf. Aufgrund dessen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Ausreißern zu sehr schweren $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werten in magmatischen Gesteinen um eine Isotopenfraktionierung handelt (Abb.52 & 53). Einen Anteil durch eine CO₂-Bildung aus der thermischen Zersetzung von Karbonatgesteinen kann aufgrund der detektierten, schweren $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werten in magmatischen Gesteinen, nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da die Daten aus den hohen Anreicherungen in Knistersalzen und Gasbläsern jedoch eine typisch magmatische Quellensignatur aufweisen, kann nicht von einem großen Anteil an thermogen gebildetem CO₂ bei den Intrusionen durch die Lithosphäre ausgegangen werden.

5.2.2 Methan

Das CH₄ aus den untersuchten Proben kann durch mehrere Prozesse gebildet worden sein. Die Gaseinschlüsse von primären Salzgesteinen zeigten geringe CH₄-Gehalte, welche wahrscheinlich aus dem Einschluss von Organismen in der Eindampfungsphase und während der Diagenese gebildet wurden (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013). Alle Proben mit hohen Anreicherungen an CH₄ standen im direkten Kontakt mit magmatischen Gesteinen, weshalb der biogene Bildungsweg während der Salzmineralbildung als anteilig nicht relevant erachtet werden kann. Abiotisches CH₄ entsteht in Assoziation mit Magmatismus typischerweise durch die Fischer-Tropsch-Reaktion oder der Sabatier-Reaktion aus den Vorläuferverbindungen CO oder CO₂. Dabei wird CO oder CO₂ durch H₂, in Anwesenheit eines Katalysators, reduziert. Typische Katalysatoren sind Eisen und Chrom (Etiope & Sherwood Lollar 2013). Zusätzlich kann CH₄ abiotisch über die Reduktion von Karbonat durch die Oxidation von Eisen bei hohen Temperaturen (500-1500°C) gebildet werden (Etiope & Sherwood Lollar 2013).

Abiotisches CH₄ hat typische Kohlenstoffisotopenwerte ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$) von -0 bis -34 ‰ (VPDB) bei stabilen Wasserstoffisotopenwerten ($\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$) zwischen -100 und -250 ‰ (VSMOW) (Whiticar 1999; Etiope & Sherwood Lollar 2013; Whiticar 2020). Zusätzlich kann CH₄ thermogen bei der Wechselwirkung magmatischer Schmelzen mit organikreichen Sedimentgesteinen entstehen (Svensen et al., 2004; Ganino & Arndt 2009; Aarnes et al., 2010). Thermogenes CH₄ weist $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werte zwischen -20 und -50 ‰ (VPDB) bei $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -Werten von -100 bis -300 ‰ (VSMOW) auf.

Damit kann aufgrund der Überlappung der stabilen Isotopenverhältnisse nicht eindeutig zwischen der thermogenen und der abiotischen Genese unterschieden werden. Durch den Unterschied der Vorläuferverbindungen in ihrer Struktur kann durch das Bernard-Verhältnis ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$; molar) ein zusätzliches Bildungsindiz gewonnen werden (Bernard et al., 1976; Whiticar 1999). Während die abiotische Bildung aus C₁-Vorläuferverbindungen stattfindet, entsteht thermogenes CH₄ aus längerkettigen organischen Vorläuferverbindungen. Damit weisen niedrige Bernard-Verhältnisse auf eine thermogene Bildung hin (Bernard et al., 1976; Whiticar 1999).

Bei der Analyse der Kohlenwasserstoffe aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere wurde ein mittlerer $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Wert von $-31,0 \pm 4,4$ ‰ (VPDB), bei einem $\delta^2\text{H}_{\text{CH}_4}$ -

Wert von -164 ± 27 ‰ (VSMOW) detektiert. Das mittlere Bernard-Verhältnis lag bei 10,4. Dies weist eindeutig auf eine thermogene Kohlenwasserstoffgenese hin (Abb.46).

Ein möglicher lithostratigraphischer Bildungsort der Kohlenwasserstoffe der magmatischen Gesteine des Werra-Fulda-Kalireviers liegt in den Horizonten des Kupferschiefers und des Zechsteinkarbonats (Knipping 1989; Herrmann & Knipping 1993). Die Kupferschieferproben aus den Bohrungen hatten die höchsten CH_4 -Anreicherung aller untersuchten Proben (bis $5,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Das Zechsteinkarbonat enthielt mit durchschnittlich $1,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ etwas weniger CH_4 . Der stabilen Kohlenstoffisotopenwert der Proben wies mit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ $-48,2$ ‰ bis $-53,5$ ‰ (VPDB) eine deutlich leichtere isotopische Zusammensetzung auf als das CH_4 aus magmatischen Gesteinen ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -31 \pm 4,4$ ‰). Das Bernard-Verhältnis im Kupferschiefer wurde mit 4,6 bestimmt, im Zechsteinkarbonat mit 9,3.

Die Analysen der Feststoffrückstände der Gesteine des Kupferschiefers und des Zechsteinkarbonats zeigten neben dem hohen Gehalt an volatilen Kohlenwasserstoffen hohe Anreicherungen an nicht volatiler Organik. In der Literatur wird der mittlere C_{org} -Gehalt des Kupferschiefers in Zentral-Europa mit 5 wt. % beschrieben (Speczik 1994). Der mittlere Gehalt der untersuchten Proben aus dem Werra-Fulda-Kalirevier lag bei 5,1 wt. %. In den Proben aus dem Zechsteinkarbonat lag der C_{org} -Anteil bei 0,4 und 1,9 wt. %. Die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotopenwerte in der Organik ergaben $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ -Werte von $-26,2 \pm 0,1$ ‰ (VPDB) im Kupferschiefer und $-24,5$ ‰ und $-26,4$ ‰ (VPDB) im Zechsteinkarbonat.

Entsteht thermogen CH_4 durch den Kontakt zwischen Intrusionen und organikreichen Sedimentgesteinen erfolgt eine Mischung aus verschiedenen Vorläuferverbindungen (Aarnes et al., 2010). Im Fall des Kupferschiefers gäbe dies eine Mischung aus schon vorhandenem kurzkettigen Verbindungen (C_1 - C_4) und der Bildung von CH_4 aus längerkettigen Vorläuferverbindungen. Da der Gehalt nicht volatiler Verbindungen deutlich höher liegt (5,1 wt. % C_{org} zu $5,44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ CH_4), müsste auch der Anteil an thermogen gebildeten CH_4 aus nicht volatilen Verbindungen höher liegen. In Abbildung 55 wird schematisch die Mischung der thermogenen CH_4 -Bildung aus verschiedenen Vorläuferverbindungen des Kupferschiefers dargestellt.

Aufgrund der hohen Kohlenwasserstoffanreicherung in den Schichten des Liegenden kann von einer intensiven Kohlenwasserstoffakkumulation in den Schmelzen des Werra-Fulda-Kalireviers, durch die Kontaktmetamorphose mit dem Kupferschiefer, ausgegangen werden.

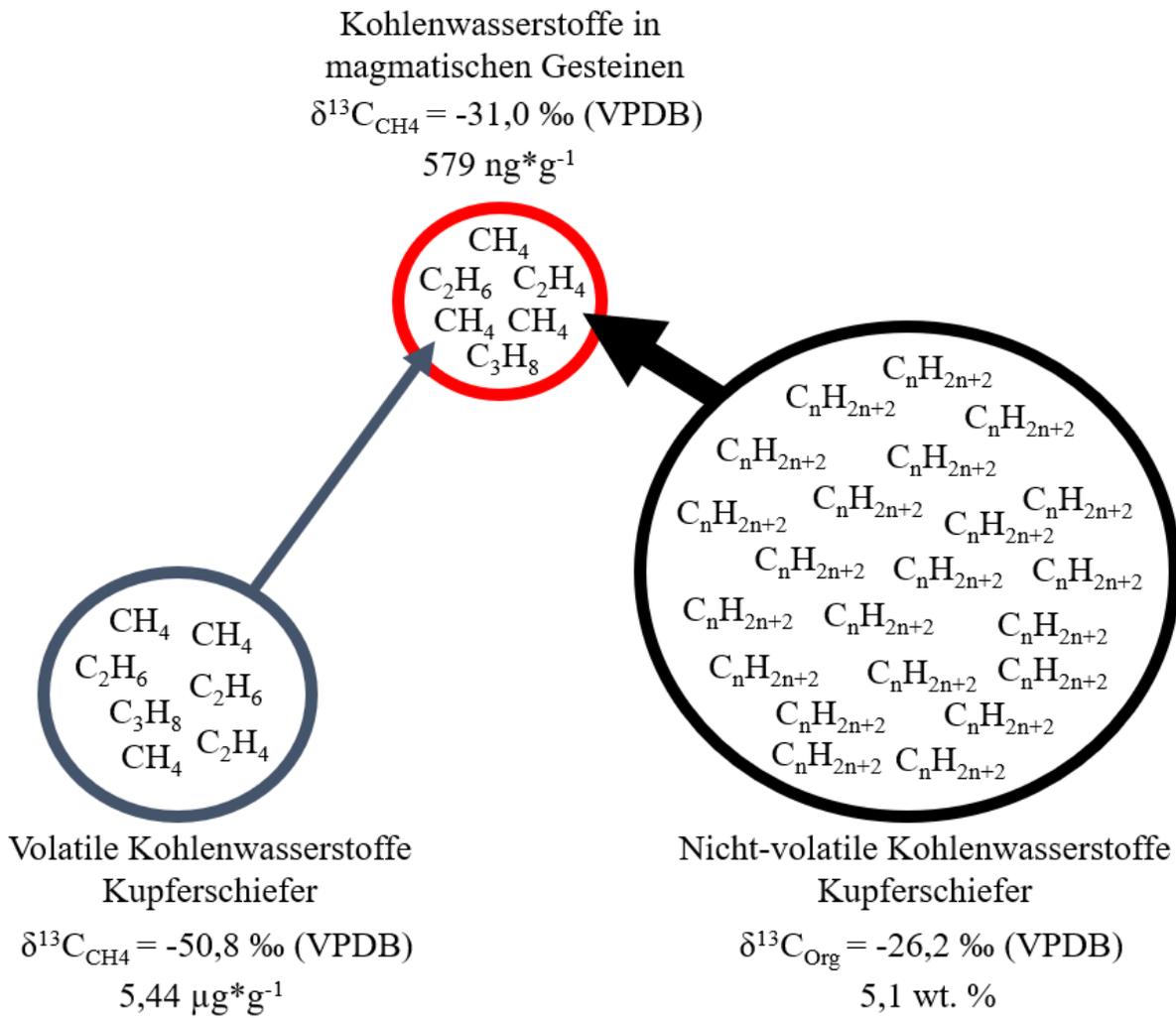


Abbildung 55: Schematische Darstellung der thermogenen CH_4 -Bildung aus volatilen und langkettigen Kohlenwasserstoffen

5.2.3 Chlormethan

Die höchsten CH₃Cl-Anreicherungen konnten in den magmatischen Gesteinen (bis 27 ng*g⁻¹) und in Magmatit-assoziierten Sekundärmineralisationen (bis 5 ng*g⁻¹; Profil 1. Sohle Unterbreizbach) nachgewiesen werden. Deshalb kann von einer Bildung von CH₃Cl im Kontakt zwischen Schmelzen und Salzmineralen ausgegangen werden. Die abiotische Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen wird sowohl in früh diagenetischen Prozessen, als auch im magmatischen System beschrieben (Jordan et al., 2000; Schöler & Keppler 2003; Svensen et al., 2009). Der Bildungsmechanismus im magmatischen System ist bisher nicht vollständig aufgeklärt.

Eine Möglichkeit der Bildung könnte der Hoehchst-Prozess sein. Dabei reagiert CH₄ mit Chlorgas (Cl₂) unter der Bildung von CH₃Cl und Salzsäure (HCl) (Pridhvi Yandrapu & Rao Kanidarapu 2022). Die Reaktion wird ausgelöst über die homolytisch/thermische Spaltung von Cl₂ zu Cl* bei Temperaturen von über 300°C (Gl.26). Nachfolgend reagiert ein Cl* mit CH₄ zu einem Methylradikal (CH₃*) und HCl (Gl.27). Das CH₃* reagiert mit Cl₂ weiter zu CH₃Cl (Gl.28) (Pridhvi Yandrapu & Rao Kanidarapu 2022). Eine mögliche Abbruchreaktion wäre die Reaktion zwischen CH₃* und Cl* (Gl.29).



Chlor ist im magmatischen System als volatile Komponente beschrieben, welche als Cl⁻, Cl₂ und HCl vorliegen kann (Johnston 1980; Aiuppa 2009). Die Chlorverfügbarkeit kann in der Magmatit-Salz-Umgebung als im Überschuss angenommen werden. Bei einer Intrusionstemperatur von > 1000°C ist ausreichend Energie für eine homolytische Cl₂-Spaltung vorhanden (Jung et al., 2011).

In einer Studie zu magmatischen Gasen wird eine mögliche Halogenierung von organischen Vorläuferverbindungen über Halogenide in Anwesenheit von aktivierten Oberflächen in abkühlenden Schmelzen vorgeschlagen (Jordan et al., 2000). Bei niedrigeren Temperaturen

wurde die Entstehung von CH_3Cl aus organischen Vorläufersubstanzen in Anwesenheit von redoxsensitiven Mineralen wie etwa Biotit, Olivin und Magnetit aufgezeigt (Schöler & Keppler 2003).

Für eine bessere Eingrenzung des Entstehungsmechanismus müssten zusätzlich Dichlormethan, Trichlormethan (Chloroform) und Tetrachlormethan untersucht werden. Bei der Hoechst-Reaktion kann CH_4 schrittweise vollständig chloriert werden. Damit würde ein hoher Anteil mehrfach-chlorierter Verbindungen für die Hoechst-Reaktion sprechen. Zusätzlich würde eine isotopische Charakterisierung von CH_3Cl weitere Informationen liefern. Die Ausbeute in der verwendeten Aufbereitungsmethode ist für eine direkte isotopische Charakterisierung zu gering. Eine Mehrfachaufbereitung einer Probe und der isotopischen Analyse über ein Anreicherungsverfahren könnte dieses zukünftig ermöglichen.

 5.2.4 Lachgas

Die N₂O-Bildung im magmatischen System ist bisher unbeschrieben. Für einen möglichen Bildungsweg muss zunächst die Stickstoffquelle identifiziert werden. Das größte Stickstoffreservoir der Erde liegt mit 56,7 % im Erdmantel, gefolgt von 27 % in der Atmosphäre, 14,2 % in der kontinentalen Kruste und 2,2 % in der ozeanischen Kruste (Mysen 2019). Die N-Anreicherung im lithosphärischen Mantel beträgt lediglich etwa $0,24 \pm 0,33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Mysen 2019). Im Erdmantel und in magmatischen Schmelzen liegt Stickstoff bei hoher H₂-Fugazität als NH₃ vor, bei niedriger H₂-Fugazität als NH₂⁺ oder N₂ (Mysen and Fogel 2010; Johnson & Goldblatt 2015). Der stabile Stickstoffisotopenwert ($\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$) in MORB wird mit -4 bis 0 ‰ (Air) und in Mantelplumes mit 0 bis 8 ‰ (Air) beschrieben (Marty & Dauphas 2003).

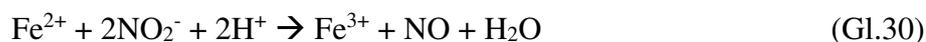
Deutlich höhere Stickstoff-Anreicherungen enthalten Ton- und Siltsteine mit etwa $860 \pm 64 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, biogene Sedimentgesteine mit $1930 \pm 1540 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ und klastische Sedimentgesteine mit $570 \pm 56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Johnson & Goldblatt 2015; Mysen 2019). In Sedimentgesteinen liegt Stickstoff meist in NH₄⁺ oder in enthaltenem organischem Material vor (Holloway & Dahlgren 2002; Busigny et al. 2003; Mysen 2019). Mineralogisch enthalten vor allem Tonminerale, Glimmer und Kali-Feldspäte NH₄⁺, aufgrund der gleichen Wertigkeit und ähnlichem Ionenradius, substituiert auf der Kalium-Position (Johnson & Goldblatt 2015). Typische $\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$ -Werte für sedimentäre, organikreiche Gesteine liegen zwischen 2 bis 10 ‰ (Air) (Holloway & Dahlgren 2002).

In den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers konnte NH₄⁺, N₂, N₂O, NO₂⁻ und NO₃⁻ nachgewiesen werden (Abb.56; schwarz). In der Oxidationsreihe zwischen NH₄⁺ und NO₃⁻ wurden lediglich die kurzlebigen Verbindungen Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) nicht nachgewiesen (Abb.56; rot).



Abbildung 56: Darstellung der Oxidationsreihe von NH₄⁺ bis NO₃⁻ (schwarz: nachgewiesen; rot: nicht nachgewiesen)

Aufgrund der höchsten Anreicherungen in den Sedimentgesteinen des Liegenden (bis 0,22 wt. % TN) kann von einer Aufnahme von NH_4^+ und organischem Stickstoff in die Schmelze, bei der Kontaktmetamorphose mit dem Kupferschiefer ausgegangen werden. Der stabile Stickstoffisotopenwert ($\delta^{15}\text{N}_{\text{BULK}}$) des Kupferschiefers wurde mit $5,3 \pm 0,5 \text{ ‰}$ (Air) bestimmt. Bei steigender Sauerstoff fugazität werden reduzierte Stickstoffverbindungen in Schmelzen zu N_2 oxidiert (Mysen and Fogel 2010; Johnson & Goldblatt 2015). N_2 gilt aufgrund der Dreifachbindung und der freien Elektronenpaare für eine nukleophile Substitution durch Sauerstoff als inert und kann daher als Vorläuferverbindung für die N_2O -Bildung ausgeschlossen werden. Im Profil der 1. Sohle aus Unterbreizbach (Abb.38) kann im oberen Teil des Magmatitkörpers eine sprunghafte N_2O -Anreicherung detektiert werden. Bei der Langbeinitbildung entsteht freies H_2O , welches zur Oxidation von NH_4^+ oder NH_3 zu NO führen könnte (Kühn 1957). In der Literatur wird die Bildung von NO zusätzlich durch die Reduktion von NO_2^- bei der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beschrieben (nach Kampfschreur et al., 2011; Gl.30).



NO und NO_2^- gelten als mögliche abiotische Vorläuferverbindungen der N_2O -Bildung. Aufgrund der Detektion von Stickstoffverbindungen der Oxidationsstufen zwischen -III (NH_4^+) und +V (NO_3^-) in den magmatischen Gesteinen müssen alle abiotischen Reaktionen dieser Vorläuferverbindungen zur Bildung von N_2O in Betracht gezogen werden. Zusätzlich liegen im Magmatit-Salz-Stoffsystem die Verbindungen CH_4 , CO & CO_2 , H_2S & SO_4^{2-} , Fe^{2+} & Fe^{3+} , Cu & CuCl_2 und H_2O zur Reaktion vor.

Nachfolgend aufgeführt wird eine Auswahl möglicher, in der Literatur beschriebener, abiotischer Bildungswege für N_2O aus den Vorläuferverbindungen NO und NO_2^- .

Die Reduktion von NO_2^- bei der Oxidation von Fe^{2+} unter der Bildung von Lepidocrocite oder Magnetit in Lösung (nach Sørensen & Thorling 1991; Gl.31 & 32). Magnetit konnte in den Gesteinen der Rhön nachgewiesen werden (Abratis et al., 2007; Anhang).



Die Bildung von N_2O durch die Reduktion von NO mit Kupfer(II)-Chlorid und HCl in Lösung (nach MacNeil 1997; Gl.32).



Die Bildung von N_2O aus NO bei der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (nach Brons et al., 1991; Gl.33)



Die Disproportionierungsreaktion von NO zu N_2O und NO_2 im Hochtemperaturexperiment ($T \geq 300^\circ\text{C}$, nach Wang et al., 2020, Gl.34)



Neben der Stickstoffvorläuferverbindung muss zusätzlich die Sauerstoffquelle zur Bildung von oxidierten Stickstoffverbindungen identifiziert werden. Die Sauerstoffverfügbarkeit in magmatischen Schmelzen und in Salzmineralhorizonten ist gering. Hauptquelle könnte freies Wasser, oder wasserhaltige Salzminerale in der Lagerstätte sein. Die isotopischen Analysen der salinaren Grubenwässer zeigten stabile Sauerstoffisotopenwerte zwischen $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} -4,2 \pm 1,0$ ‰ und $-10,5 \pm 0,2$ ‰ (VSMOW). In N_2O aus den magmatischen Gesteinen wurden dagegen

deutlich schwerere $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ -Werte mit durchschnittlich $47,6 \pm 5,9 \text{ ‰}$ (VSMOW) detektiert. Damit kann eine direkte Oxidation durch Grubenwässer ausgeschlossen werden. Das Kristallwasser von Carnallit weist gegenüber den Salzlösungen schwerere $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte mit 6 ‰ (VSMOW) auf (Koch & Vogel 1980). Der $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Wert von Paläo-Eindampfungslösungen oder wasserhaltigen Salzmineralen wurde in dieser Arbeit nicht bestimmt. Zusätzlich können alle oxidierten Verbindungen mit Redoxpotential (SO_4^{2-} , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) bei einer Reduktion Sauerstoff für die N_2O -Bildung liefern. Aktuell kann keine Sauerstoffquelle zur Bildung von oxidierten Stickstoffverbindungen ausgeschlossen werden, da der Bildungsweg nicht eingegrenzt werden kann.

Die Einordnung der isotopischen N_2O -Analysen in ein gängiges Bildungsmuster (aus Martin-Pozas et al., 2020; Abb.47) lässt keine weitere Eingrenzung der Bildungsmechanismen zu. Das Bildungsmuster beruht auf enzymatischen Stoffwechselprozessen von biogenen Vorgängen, welche nicht mit der magmatisch-metamorphen Bildung im vorliegenden System zu vergleichen sind. Abschließend kann also kein gesicherter Bildungsweg genannt werden, da die Anzahl der Bildungsmöglichkeiten hoch ist. Eindeutig wurde jedoch eine neue N_2O -Quelle assoziiert mit Intraplattenvulkanismus entdeckt, welche eine Quellensignatur von $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}}$ $10,6 \pm 5,3 \text{ ‰}$ (Air) und $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}}$ $47,6 \pm 5,9 \text{ ‰}$ (VSMOW) aufweist.

5.3 Gasemission des miozänen Vulkanismus in die Umwelt

Studien zu den Löslichkeiten der Verbindungen CO₂, CO, H₂ und CH₄ in silikatischen Schmelzen zeigen eine deutliche Druckabhängigkeit, wobei die Löslichkeiten der Verbindungen in Schmelzen mit dem Druck steigen (Silver & Stolper 1985; Newman & Lowenstern 2002; Botcharnikov et al., 2005; Hirschmann et al., 2012; Ni und Keppler 2013; Ardia et al., 2013; Yoshioka et al., 2019; Solomatova et al., 2020). Bisher gibt es keine Studien zu den Löslichkeiten von CH₃Cl und N₂O in magmatischen Schmelzen.

Betrachtet man die Gasverteilung in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers, so kann bei den Gasen CO₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O eine druckabhängige Löslichkeit durch den Vergleich der Daten aus dem Untergrund und der Oberfläche erkannt werden (Abb.44). Alle vier Gase liegen in den Proben aus dem Untergrund signifikant stärker angereichert vor als in den Proben der Oberfläche. Die Signifikanz liegt in der statistischen Betrachtung der Boxplots von CO₂, CH₄ und N₂O, in welchen der obere Whisker der Oberflächenproben unterhalb des Medians der Gasgehalte der Proben aus dem Untergrund liegen. Die CH₃Cl-Verteilung im Vergleich der Oberflächenproben und der Proben aus dem Untergrund deutet ebenfalls auf eine Anreicherung der Proben an der Oberfläche hin, da der obere Whisker der Oberflächenproben unterhalb des Mittelwertes der Untertageproben liegt. Die Ergebnisse zeigen, dass magmatische Schmelzen beim Erreichen der Oberfläche fast vollständig entgasen und damit die volatilen Verbindungen in die Atmosphäre freigesetzt werden.

Die Verbindungen H₂ und CO zeigten keinen eindeutigen oder sogar einen gegenteiligen Trend (Abb.44). CO scheint in Oberflächenproben stärker angereichert vorzuliegen, bei H₂ kann keine statistisch signifikante Aussage getroffen werden. Da bei beiden Verbindungen Datensätze in der Literatur vorliegen, welche eine eindeutig druckabhängige Löslichkeit der Gase beschreiben, muss hier ein anderer Effekt vorliegen (Hirschmann et al., 2012; Yoshioka et al., 2019; Solomatova et al., 2020). Die Stabilität der beiden Gase ist stark Abhängig von der Sauerstoff fugazität (Moretti & Stefánsson 2020; Cicconi et al., 2020; Sossi et al., 2020). Dies müsste zusätzlich zu einer Abreicherung von H₂ und CO in den Oberflächenproben führen, da diese beim Aufstieg der Schmelze oxidieren sollten. Beide Gase können jedoch in Xenolithen erhalten bleiben. Olivin hat eine Schließtemperatur gegenüber der H-Diffusion von über 1000°C ($8.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; Demouchy 2010; Novella et al., 2017). Wird xenolithischer Olivin beim Magmenaufstieg an die Erdoberfläche gefördert, entgast in ihm enthaltener H₂ und CO

nicht. Die Anreicherungsmuster der beiden Gase weisen deshalb darauf hin, dass diese nicht gelöst in der Schmelze vorliegen, sondern in xenolithischem Olivin. Diese These könnte getestet werden, indem der H₂- und der CO-Gehalt in ausschließlich Olivin analysiert wird. Hierbei müsste demnach eine signifikante Anreicherung der beiden Gase detektiert werden können.

Durch die Beprobung magmatischer Gesteine aus dem Untergrund und der Oberfläche wurde deutlich, dass die Erforschung der Freisetzung umweltrelevanter Verbindungen vergangener magmatischer Ereignisse zwingend an Probenmaterial erfolgen muss, bei welchem die Schmelze nicht bis zur Erdoberfläche vorgedrungen ist. Die Analyse des Gasgehaltes von oberflächennahen Proben führt zur massiven Unterschätzung der Gasfreisetzung magmatischer Ereignisse. Weitere Studien zur Umweltrelevanz magmatischer Ereignisse sollten deshalb an Proben aus Bohrungen oder aus Bergwerken durchgeführt werden.

5.4 Möglicher Einfluss in der Vergangenheit

Wie im vorhergegangenen Kapitel beschrieben, führt das Erreichen der Oberfläche in magmatischen Schmelzen zu einer fast vollständigen Entgasung. Deshalb wird in der Abschätzung der Umweltwirkung der in den magmatischen Gesteinen enthaltenen Klimagase der mittlere Gasgehalt der Proben aus dem Untergrund verwendet. Aufgrund der hohen CO₂-Anreicherungen in der Salzlagerstätte wird der CO₂-Gehalt der magmatischen Schmelzen deutlich unterschätzt. Deshalb wird der Ausreißer behaftete Mittelwert, trotz der großen Verteilungsschiefe, als das statistisch beste Mittel angesehen.

Im Mittel enthielten die magmatischen Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier 137 µg*g⁻¹ CO₂, 579 ng*g⁻¹ CH₄, 286 ng*g⁻¹ N₂O und 3,48 ng*g⁻¹ CH₃Cl (Abb.44). Da es aktuell keine Daten über das Gesamtvolumen des Vulkanismus aus dem Untersuchungsgebiet gibt, kann keine Gesamtgasfreisetzung errechnet werden. Zusätzlich kann aufgrund der Gasanreicherungen magmatischer Gase in den Salzgesteinen im Abbaubereich von einer Unterschätzung der Gasführung durch den Gasgehalt aus magmatischen Gesteinen ausgegangen werden. Deshalb wird das Verhältnis der vier Verbindungen im Folgenden zur Abschätzung der Klimawirkung des Intraplattenvulkanismus im Miozän und bei weiteren magmatischen Events in der Erdgeschichte verwendet. Zusätzlich zu der Anreicherung wird das GWP₁₀₀ und das ODP in den Abschätzungen berücksichtigt.

Das GWP₁₀₀ von CO₂ ist per Definition 1. CH₄ und CH₃Cl besitzen ein GWP₁₀₀ von 28 und 12. N₂O hat unter den untersuchten Verbindungen das mit Abstand höchste GWP₁₀₀ von 265 (IPCC 2014). Unter der Berücksichtigung ihrer Anreicherung in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere fällt somit 59,8 % der Klimawirkung im untersuchten Magmatismus auf CO₂, 7,08 % auf CH₄, 0,018 % auf CH₃Cl und 33,1% auf N₂O. Damit erhält N₂O, eine bisher im vulkanischen System unbeschriebene Verbindung, den zweithöchsten Klimaimpakt unter den untersuchten Gasen.

Analysen an Ablagerungen und der Biodiversität im Miozän lassen eine Warmzeit zwischen 17,5 und 14,5 Ma vermuten (Abb.57; Böhme 2003; Kürschner et al., 2008; Methner et al., 2020). In diese Zeit fallen aus der CEVP der Rhön-Vulkanismus (20-14 Ma), der Vogelsberg (24-9 Ma), der Westerwald (28-5 Ma), der Kaiserstuhl (18-13 Ma) und das Siebengebirge (28-6 Ma) (Wedepol 1985; Knipping 1989; Abratis et al., 2007; Mayer & Jung 2014).

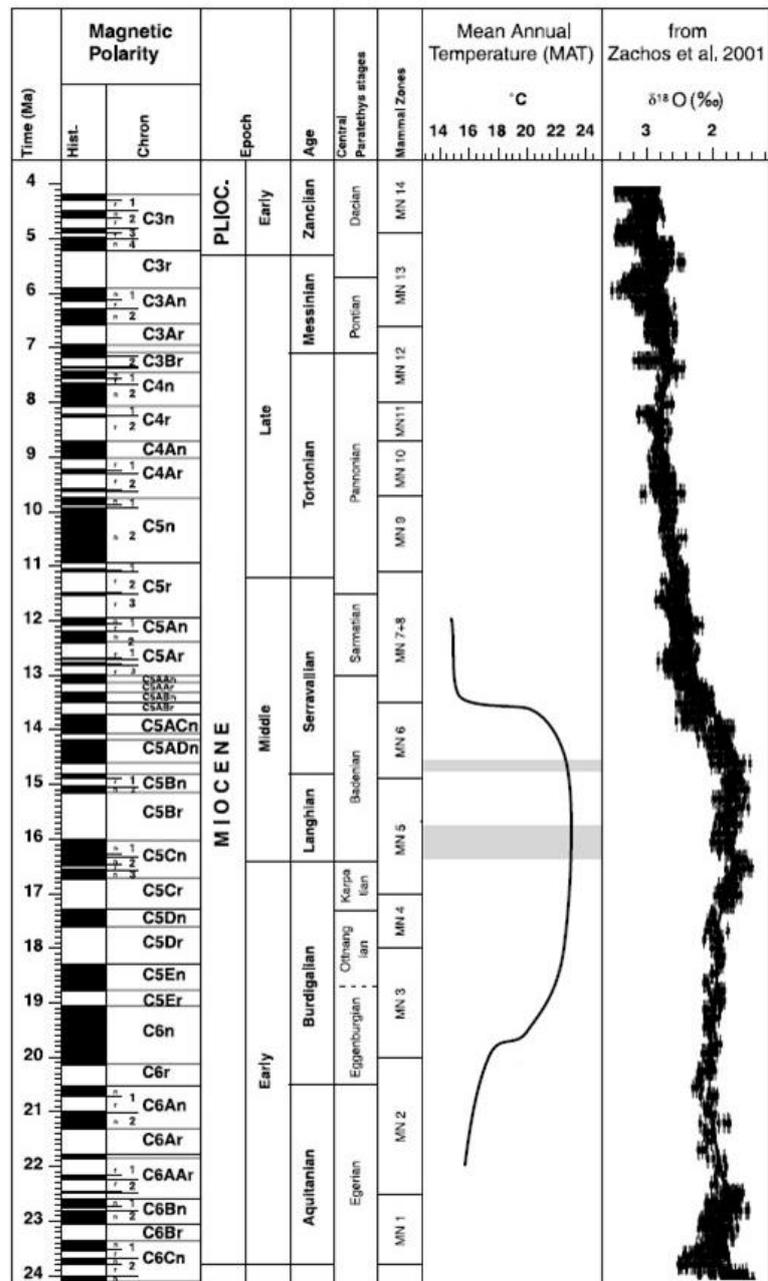


Abbildung 57: Möglicher Temperaturverlauf im Miozän, verändert nach Böhme 2003

Im Vergleich zu den klimaverändernden LIP weisen diese zwar ein geringeres Volumen auf, der Vulkanismus der CEVP könnte jedoch durch die gleichzeitige Freisetzung von CO_2 , CH_4 und N_2O einen Beitrag zur Klimaerwärmung im Miozän geleistet haben.

Im Eozän und an der Jura-Trias-Grenze soll die magmatisch induzierte Freisetzung von Kohlenwasserstoffen zu einem Temperaturmaximum geführt haben (Svensen et al., 2004; Svensen et al., 2007; Heimdal et al., 2018). Auch hier reagierten magmatische Schmelzen mit organikreichen Sedimentgesteinen. Durch eine zusätzlich mögliche Bildung von N_2O könnte die Theorie der magmatisch ausgelösten Warmzeiten bekräftigt werden.

Das größte Massenaussterben der Erdgeschichte, an der Perm-Trias-Grenze, wird ebenfalls in Verbindung mit Intraplattenvulkanismus gebracht (Erwin 1994; Svensen et al., 2009; Black et al., 2012). Die Intrusionen im heutigen Sibirien sind geochemisch vergleichbar mit den Intrusionen des Werra-Fulda-Kalireviers. Die Schmelzen wechselwirkten bei der Intrusion mit organikreichen Sedimentgesteinen und mächtigen Salzablagerungen. Dabei sollen sich neben CO_2 und CH_4 zusätzlich halogenierte Kohlenwasserstoffe gebildet haben (Svensen et al., 2009; Black et al., 2012). Heizexperimente an Bohrkernen aus Sibirien zeigten eine CH_3Cl -Produktion von $161 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Durch die Abschätzung des Gesamtvolumens wurde durch den Trappvulkanismus eine Freisetzung von 4.500 bis 13.000 Gt CH_3Cl errechnet, welche zu einem massiven Abbau der stratosphärischen O_3 -Schicht geführt haben soll (Svensen et al., 2009). Modellierungen zeigen, dass eine Freisetzung von $> 1000 \text{ Gt } \text{CH}_3\text{Cl}$ über einen Zeitraum von 100.000 a ($10 \text{ Mt}\cdot\text{a}^{-1}$) zu signifikanter Ozonzerstörung führt (Beerling et al., 2007; Svensen et al., 2009). Die Dauer der permischen Intrusionen werden mit unter 1 Ma beschrieben, wodurch eine durchschnittliche Freisetzungsrates von 4,5 bis $13,5 \text{ Mt}\cdot\text{a}^{-1}$ CH_3Cl bestimmt werden kann (Kamo et al., 2003; Saunders & Reichow 2009; Svensen 2009). Analysen an fossilem Pflanzenmaterial zeigten weltweit Anreicherungen an UV-absorbierenden Stoffen und Mutationen zu dieser Zeit. Dies bekräftigt die These der O_3 -Zerstörung im Zuge des sibirischen Trapps (Visscher et al., 2004; Beerling et al., 2007; Liu et al., 2023).

Während die Heizexperimente an Salzbohrkernen eine CH_3Cl -Produktion von $161 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ergaben, konnte in den magmatischen Gesteinen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier lediglich eine durchschnittliche Anreicherung von $3,48 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Dies könnte entweder daran liegen, dass die Heizexperimente zu einer deutlichen Überschätzung der CH_3Cl -Produktion in der Kontaktmetamorphose führt oder aber, dass die Wechselwirkung der Schmelzen im Werra-Fulda-Kalirevier weniger intensiv waren als bei den Intrusionen des Sibirischen Trapps. Geht man von einer ähnlichen Anreicherung und Förderung durch die Schmelzen an der Perm-Trias-Grenze wie im Miozän aus, so ergäbe dies lediglich eine CH_3Cl -Freisetzung von 97 bis 292 Gt. Dies ergäbe über den Zeitraum von 1 Ma eine Freisetzungsrates von 0,10 bis $0,29 \text{ Mt}\cdot\text{a}^{-1}$, welche nicht zum massiven Abbau von stratosphärischem O_3 geführt hätte.

Mit N₂O wurde nun eine zusätzliche ozonzerstörende Verbindung entdeckt, welche bei der Kontaktmetamorphose durch Intraplattenvulkanismus entstehen kann. Berechnet über die Anreicherung und das ODP (CH₃Cl = 0,02; N₂O = 0,017) der beiden Verbindungen in den Vulkaniten des Werra-Fulda-Kalireviere, zeigt N₂O die 70-fache O₃-Zerstörung im Vergleich zu CH₃Cl (Ravishankara et al., 2009; Tsai 2017).

Für eine erste grobe Abschätzung einer möglichen Freisetzung von N₂O im sibirischen Trapp wird zum einen die Bildungsmenge aus den untersuchten Magmatiten verwendet, zum anderen das Bildungsverhältnis zwischen CH₃Cl und N₂O aus den Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere.

Bei gleicher Bildungsmenge im sibirischen Trappvulkanismus würde dies einer Freisetzung zwischen etwa 7994 und 23981 Gt N₂O entsprechen. Über einen Zeitraum von 1 Ma wäre das eine Freisetzungsrate zwischen 7,99 und 24,0 Mt*a⁻¹. Betrachtet man die mögliche Freisetzung durch das Bildungsverhältnis (CH₃Cl/N₂O) aus den durchgeführten Analysen, so läge eine mögliche Freisetzung zwischen 369.828 und 1.109.483 Gt N₂O, welche einer Freisetzungsrate von 370 und 1109 Mt*a⁻¹ entsprechen würde. Beide Ansätze hätten eine massive O₃-Zerstörung, bei zeitgleicher Klimaerwärmung zufolge. In der Abbildung 58 ist der Vergleich der möglichen Freisetzungsszenarien von CH₃Cl & N₂O im Sibirischen Trapp dargestellt. Darin ist die Freisetzungsrate von CH₃Cl durch die Heizexperimente (Rot) aus Svensen et al. (2009) einer möglichen Freisetzungsrate aus den Anreicherungen der magmatischen Gesteine des Werra-Fulda-Kalireviere (Lila) gegenübergestellt. Zusätzlich wurde eine mögliche Freisetzungsrate von N₂O aus den Anreicherungen der magmatischen Gesteine aus dem Werra-Fulda-Kalirevier (Schwarz) dargestellt sowie aus dem Bildungsverhältnis zwischen CH₃Cl und N₂O (Grau). Es wurde zur besseren Einschätzung die benötigte Freisetzungsmenge für eine massive O₃-Zerstörung (roter Querbalken, aus Beerling et. al., 2007) eingefügt.

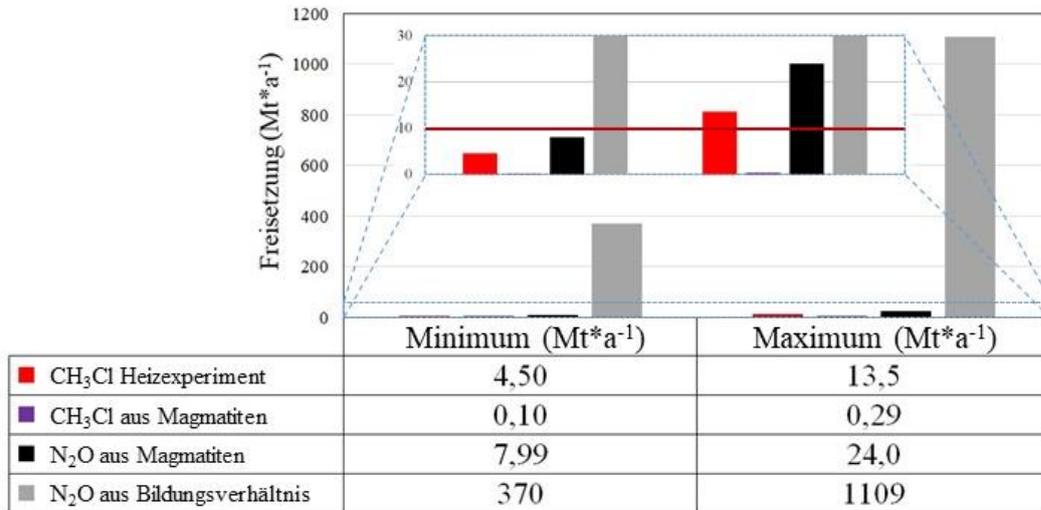


Abbildung 58: Vergleich möglicher Freisetzungsszenarien von CH₃Cl und N₂O im Sibirischem Trapp

Bevor magmatische Gesteine des sibirischen Trappvulkanismus nicht auf den Gehalt von N₂O untersucht wurden, kann keine gesicherte Aussage getroffen werden. Die gezeigten Daten lassen jedoch die Vermutung zu, dass bisher unentdecktes, magmatisches N₂O einen Beitrag zum größten Massenaussterben der Erdgeschichte geleistet haben könnte.

6 Fazit und Ausblick

6.1 Lagerstättensicherheit

Die Untersuchungen an den Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers zeigten die höchsten Gasanreicherungen in einzelnen magmatischen Gesteinen und in Magmatit-assoziierten Sekundärmineralisationen. Den Hauptanteil des Gasgehaltes bei hohen Gasanreicherungen hatte CO₂ mit der höchsten Anreicherung von fast 1,8 mg*g⁻¹. In allen untersuchten Magmatit-Salz-Profilen konnte die Gasimprägnierung aufgrund einer Volumenreduktion bei Mineralumwandlungen erkannt werden. Da die Löslichkeit von CO₂ stark druckabhängig ist, können somit Sekundärmineralisierungen mit Volumenreduktionen und tektonischen Schwächezonen mit Kontakt zu Vulkaniten als potentiell gasführend eingestuft werden. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass ein geringer CO₂-Gehalt in einer Magmatitprobe kein Indiz für eine gasfreie Umgebung darstellt.

In drei Profilen konnten Indizien gesammelt werden, dass Anreicherungen von CH₄ und CH₃Cl Hinweise auf die CO₂-Gasimprägnierung und magmatisch induzierte Sekundärmineralisationen im Profilkontext geben können. H₂, welches hohe Anreicherungen in magmatischen Gesteinen zeigte, kann aufgrund seiner volatilen Eigenschaft nicht als Warnsignal für Gaseinschlüsse in Salzgesteinen verwendet werden. Zusätzlich konnte in einem Profil und in magmatischen Gesteinen die Bildung von N₂O nachgewiesen werden. Ob N₂O als möglicher Tracer für Gaseinschlüsse oder Sekundärmineralisationen verwendet werden kann bleibt Stand aktueller Untersuchungen.

Ziel war es, neben dem Verständnis der Gasanreicherung und Verbreitung, eine analytische Methode zu entwickeln, welche die Detektion von großen Gaseinschlüssen im Salinar ermöglicht, bevor diese im Abbaugeschehen zur Gefahr für Mensch und Maschine werden. Aufgrund möglicher Isotopeneffekte konnte in den Rhön-assoziierten magmatischen Gesteinen kein homogenes, stabiles Kohlenstoffisotopenverhältnis in CO₂ nachgewiesen werden. Aktive Gasbläser stellen aufgrund der direkten Beprobung von Gaseinschlüssen das perfekte Probenmaterial für die Bestimmung des isotopischen Fingerabdrucks von Gaseinschlüssen dar. Aufgrund der geringen Datenmenge wurden stellvertretend extremgasimprägnierte Salzgesteine (Knistersalze) untersucht. Diese wiesen mit $-3,4 \pm 1,1$ ‰ (VPDB) sehr homogene $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Werte auf. Aufgrund dieses Signals konnte ein mathematisch-analytischer Ansatz zur Gefahrenprävention entwickelt werden. Dieser ermöglicht die Berechnung der Anteile von drei CO₂-Quellen (Luft, Dieselverbrennung, Magmatismus) im aktiven Abbau über ein CRDS-

System. Der entwickelte Ansatz muss zunächst intensiv auf Funktion getestet werden. Ob Gasinkclusionen vor dem Ausbruch detektiert werden können, und ab welchem Anteil an magmatischem CO₂ ein erhöhtes Gefahrenpotential herrscht, bedarf ausgiebiger Prüfung in der praktischen Anwendung. Im Vergleich zu Methoden der einfachen quantitativen Bestimmung von Gasanreicherungen in Grubengebäuden (Aziz et al., 2011; Anas et al., 2017; Chen et al., 2022; Fibbi et al., 2023), stellt die entwickelte Methode einen vielversprechenden Ansatz zur zielgerichteten Gefahrenprävention dar.

6.2 Klimagasbildung und Freisetzung

Mit CO₂, CH₄, CH₃Cl und N₂O wurden vier Gase von hoher Umweltrelevanz in den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviers nachgewiesen. Durch Untersuchungen an Gesteinen der Oberfläche und im Untergrund konnte abgeleitet werden, dass Schmelzen bei dem Erreichen der Oberfläche fast vollständig entgasen. Deshalb wird im Folgenden auf den Gasgehalt untertägiger Magmatit-Proben eingegangen, deren Schmelzen nie an die Oberfläche vorgedrungen sind.

Die höchste Anreicherung hatte CO₂ mit einem Maximalgehalt von fast 1,8 mg*g⁻¹, bei einem Durchschnittsgehalt von 137 µg*g⁻¹ (n > 100). Die isotopischen Analysen von CO₂ aus magmatischen Gesteinen zeigte mit δ¹³C_{CO2} 0,83 ± 7,35 ‰ (VPDB) eine stark inhomogene Verteilung, welche ohne die Mischung verschiedener Quellen oder Isotopenfraktionierungen keiner einzelnen Quelle zugeordnet werden kann. Die intensiven Gasanreicherungen in den Salzhorizonten im Untergrund lassen auf eine Isotopenfraktionierung bei der Entgasung von Schmelzen schließen. Die Analysen von Magmatit-assoziierten extremgasimprägnierten Salzgesteinen (Knistersalze) zeigten dagegen typisch magmatische CO₂-Isotopenverhältnisse mit einem δ¹³C_{CO2}-Wert von -3,4 ± 1,1 ‰ (VPDB). Dies gilt als Hinweis, dass es sich um typisch magmatisches CO₂ handelt, jedoch kann eine zusätzliche thermische CO₂-Bildung aus der Zersetzung von Kalksteinen im Liegenden nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Es kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass die Gasführung magmatischer Schmelzen durch die Analyse des Gasgehaltes der magmatischen Gesteine, aufgrund der Gasanreicherungen im Untergrund des Werra-Fulda-Kalirevier, massiv unterschätzt wird.

Die zweithöchste Anreicherung zeigte CH₄ mit durchschnittlich 579 ng*g⁻¹ (n > 100). Das CH₄ aus 97 Proben wurde vollständig isotopisch charakterisiert ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} = -31,0 \pm 4,4 \text{ ‰}$ (VPDB); $\delta^{13}\text{H}_{\text{CH}_4} = -164 \pm 27 \text{ ‰}$ (VSMOW)) und konnte durch das Bernard-Verhältnis ($\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3 = 10,4$) eindeutig der thermogenen Bildung zugeordnet werden (Bernard et al., 1976; Whiticar 1999). Quantitative und isotopische Untersuchungen des Kohlenwasserstoffgehalts am Material aus dem Liegenden lassen auf eine thermogene CH₄-Bildung bei der Kontaktmetamorphose der Schmelzen mit einem bituminösen Schiefer (Kupferschiefer) schließen.

Die geringste Anreicherung der vier Gase wies CH₃Cl mit durchschnittlich 3,48 ng*g⁻¹ (n > 100) auf. Obwohl die Bildung von halogenierten Kohlenwasserstoffen bei Intraplattenvulkanismus beschrieben ist, bleibt der Bildungsmechanismus bisher ungeklärt. Neben der Halogenierung von CH₄ über den Hoechst-Prozess, wird eine mögliche Reaktion von organischen Vorläuferverbindungen in Anwesenheit von Halogeniden an aktivierten Oberflächen oder mit redoxsensitiven Mineralen beschrieben (Jordan et al., 2000; Schöler & Keppler 2003; Pridhvi Yandrapu & Rao Kanidarapu 2022). Isotopische Analysen könnten zukünftig weitere Einblicke in die CH₃Cl-Bildung bei Intraplattenvulkanismus liefern.

Mit N₂O wurde eine bisher im magmatischen System völlig unbeschriebene Verbindung detektiert. Die mittlere Anreicherung der Proben aus dem Untergrund betrug 286 ng*g⁻¹ (n = 90). Die Quellensignatur wurde mit $\delta^{15}\text{N}_{\text{BulkN}_2\text{O}} 10,6 \pm 5,3 \text{ ‰}$ (Air) und $\delta^{18}\text{O}_{\text{N}_2\text{O}} 47,6 \pm 5,9 \text{ ‰}$ (VSMOW) (n = 18) bestimmt. Der Bildungsmechanismus konnte nicht vollständig geklärt werden. Aus der geochemischen Verteilung wird die Stickstoffquelle in reduzierter Form im Liegenden vermutet, welche bei den Intrusionen in die Schmelzen aufgenommen wurde. In den magmatischen Gesteinen konnten Stickstoffverbindungen der Oxidationsstufen zwischen -III und +V nachgewiesen werden. Dadurch kann die magmatische Bildung von N₂O sowohl durch reduzierte als auch durch oxidierte Vorläuferverbindungen erfolgen.

6.3 Umweltrelevanz von Intraplattenvulkanismus

Durch die erstmalige Beschreibung von N₂O im magmatischen System erhält der Vulkanismus aus dem Werra-Fulda-Kalireviere eine stark erhöhte Umweltrelevanz. Aufgrund der fehlenden Datenlage des Gesamtvolumens der Vulkanite kann keine Hochrechnung zur Freisetzung des miozänen Vulkanismus erstellt werden. Deshalb werden im Folgenden die Anteile der vier Klimagase (CO₂, CH₄, CH₃Cl, N₂O), über die Anreicherungen in den Gesteinen und dem GWP₁₀₀, an der Klimawirkung abgeschätzt.

CO₂ erhält aufgrund der hohen Anreicherung etwa 59,8 % der Klimawirkung der vier Gase. Obwohl CH₄ für die magmatisch ausgelösten Warmzeiten im Eozän und an der Jura-Trias-Grenze verantwortlich gemacht wird, hat dieses im Werra-Fulda-Kalirevier lediglich etwa 7,08 % an der Gesamtklimawirkung. Durch die geringe Anreicherung von CH₃Cl spielt dieses für die Gesamtklimawirkung im untersuchten System mit 0,018 % nur eine untergeordnete Rolle. Als bisher im magmatischem System unbeschriebene Verbindung zeigt N₂O die zweitgrößte Klimawirkung in den untersuchten Vulkaniten mit etwa 33,1 %. Falls die Bildung von N₂O in der gesamten CEVP stattgefunden hat, könnte diese, trotz des vergleichbar kleinen Volumens zu großen LIP, einen Beitrag zur Warmzeit im Miozän geleistet haben. Dringend sollten deshalb die Gesteine des Vogelsberg, des Westerwaldes, des Kaiserstuhls und des Siebengebirges auf ihren Gasgehalt untersucht werden.

Neben dem zusätzlichen Klimaimpakt zeigt N₂O, aufgrund seiner O₃-zerstörenden Eigenschaften, einen weiteren Umwelteinfluss. Im direkten Vergleich zwischen N₂O und CH₃Cl, unter Berücksichtigung der Anreicherung und dem ODP, besaß N₂O eine etwa 70-fach höhere Ozonzerstörung im miozänen Vulkanismus des Werra-Fulda-Kalireviere.

Das größte Massenaussterbeereignis der Erdgeschichte wird mit Intraplattenvulkanismus und der daraus resultierender Erderwärmung und O₃-Zerstörung in Verbindung gebracht. Es gibt Hinweise, dass die Kontaktmetamorphose des Sibirischen Trapps zur Bildung halogener Verbindungen und zur stratosphärischen O₃-Zerstörung geführt hat (Svensen et al., 2009; Black et al., 2012; Liu et al., 2023). Aufgrund der geochemischen Vergleichbarkeit mit dem miozänen Vulkanismus des Werra-Fulda-Kalireviere könnte sich im Sibirischen Trapp ebenfalls N₂O gebildet haben.

Bei gleichen Anreicherungen wie in den magmatischen Gesteinen aus dem Werra-Fulda-Kalirevier kann eine mögliche, jährliche Freisetzung im Sibirischen Trapp von 7,99 bis 24,0 Mt N₂O errechnet werden. Bei gleichen Bildungsverhältnissen (N₂O/CH₃Cl) wie in den

untersuchten Magmatiten ergäbe dies eine Freisetzung von 370 bis 1109 Mt*a⁻¹ N₂O. Eine solche Bildungsmenge hätte eine massive O₃-Zerstörung an der Perm-Trias-Grenze zur Folge gehabt.

Die erhobenen Daten aus den magmatischen Gesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere zeigen, dass die Erforschung der Umweltrelevanz von Intraplattenvulkanismus zwingend an Magmatit-Proben erfolgen muss, deren Schmelzen nie die Oberfläche erreicht haben. Weiterhin könnte eine im magmatischen System bisher übersehene Bildung von N₂O die Diskussionen über vergangene Umweltkrisen neu entfachen. Es wird deshalb eine weltweite, untertägige Beprobung von Intraplattenvulkaniten vorgeschlagen.

7 Literaturverzeichnis

- Aarnes I., Sensen H., Connolly J. A. D., Podladchikov Y.Y.: How contact metamorphism can trigger global climate changes: Modeling gas generation around igneous sills in sedimentary basins; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 74 (2010), p. 7179-7195
- Abratis M., Mädler J., Hautmann S., Leyk H-J., Meyer R., Lippolt H. J., Viereck-Götte L.: Two distinct Miocene age ranges of basaltic rocks from the Rhön and Heldburg areas (Germany) based on $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ step heating data; *Chemie der Erde* Vol. 67 (2007), p. 133-150
- Adedeji O., Reuben O., Olatoye O.: Global Climate Change; *Journal of Geoscience and Environment Protection*, Vol. 2 (2014), p. 114-122
- Aiuppa A.: Degassing of halogens from basaltic volcanism: Insights from volcanic gas observations; *Chemical Geology*, Vol. 263 (2009), p. 99–109
- Alberti F.: Beitrag zu einer Monographie des bunten Sandsteins, Muschelkalks und Keupers – Und die Verbindung dieser Gebilde zu einer Formation; Verlag der J. G. Cotta'schen Buchhandlung (1834), p. 1-366
- Anas M., Haider S. M., Sharma P.: Gas Monitoring and Testing in Underground Mines using Wireless Technology; *International Journal of Engineering Research & Technology* Vol. 6 (2017), p. 412-416
- Andreae O. M., Jones C. D., Cox P. M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future; *Nature* Vol. 435 (2005), p. 1187-1190
- Andreyko S., Ivanov O. V., Nesterov E. A., Golovaty I. I., Beresenev S. P.: Research of Salt Rocks Gas Content of III Potash Layer in the Krasnoslobodsky Mine Field: *Eurazian Mining; Gornyi Zhurnal* Vol. 2 (2013), p.38-41
- Ardia P., Hirschmann M.M., Withers A.C., Stanley B.D.: Solubility of CH_4 in a synthetic basaltic melt, with applications to atmosphere–magma ocean–core partitioning of volatiles and to the evolution of the Martian atmosphere; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 114 (2013), p. 52–71
- Aziz N., Black D., Ren T.: Mine gas drainage and outburst control in Australian underground coal mines; *Procedia Engineering* Vol. 26 (2011), p. 84-92
- Bard E., Frank M.: Climate change and solar variability: What's new under the sun?; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 248 (2006), p. 1–14
- Bates D. R., Hays P.B.: Atmospheric nitrous oxide; *Planetary and Space Science* Vol. 15 (1967), p. 189-197
- Becker F., Bechstädt T.: Sequence stratigraphy of a carbonate-evaporite succession (Zechstein 1, Hessian Basin, Germany); *Sedimentology* Vol. 53 (2006), p. 1083-1120
- Beerling D. J., Harfoot M., Lomax B. pyle J. A.: The stability of the stratospheric ozone layer during the end-Permian eruption of the Siberian Traps; *Philosophical Transactions of the Royal Society A* Vol. 365 (2007), p. 1843-1866

-
- Berger A., Tricot C.: The greenhouse effect; *Surveys in Geophysics* Vol.13 (1992), p. 523-549
- Bernard B. B., Brooks J. M., Sacket W. M.: Natural gas seepage in the Gulf of Mexico; *Earth and Planetary Science letters* Vol. 31 (1976), p. 48-54
- Bessert F.: Geologisch-petrographische Untersuchungen der Kalilager des Werragebiets; *Archiv der Lagerstättenforschung* Vol. 57 (1933), p. 1-45
- Biskaborn B. J. et al.: Permafrost is warming at a global scale; *Nature Communications* Vol. 10 (2019), p. 1-11
- Black B. A., Elkins-Tanton L. T., Rowe M. C., Ukstins Peate I.: Magnitude and consequences of volatile release from the Siberian Traps; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 317-318 (2012), p. 363-373
- Black B. A., Lamarque J-F., Shields C. A., Elkins-Tanton L. T., Kiehl J. T.: Acid rain and ozone depletion from pulsed Siberian Traps magmatism; *Geology* (2013), p. 1-4
- Blythe L. S., Deegan F. M., Freda C., Jolls E. M., Masotta M., Misiti V., Taddeucci J., Troll V. R.: CO₂ bubble generation and migration during magma–carbonate interaction; *Contributions to Mineralogy and Petrology* Vol. 169 (2015), p. 1-16
- Bodnar R. J.: Introduction to fluid inclusions. In Samson I., Anderson A., & Marshall D., eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*; Mineral. Assoc. Canada, Short Course Vol.32 (2003), p. 1-8.
- Böhme M.: The Miocene Climatic Optimum: evidence from ectothermic vertebrates of Central Europe; *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* Vol. 195 (2003), p. 389-401
- Borchert H.: Der Wasserhaushalt bei der Metamorphose der Kalisalze; Vortrag vom 8. Treffen des Fachverbandes Mineralogie der Geologischen Gesellschaft in der DDR (1962), p. 145-200
- Botcharnikov R., Freise M., Holtz F., Behrens H.: Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models; *Annals of Geophysics* Vol. 48 (2005), p. 633-646
- Brindley H. E., Bantges R. J.: The Spectral Signature of Recent Climate Change; *Current Climate Change Reports* Vol.2 (2016), p. 112-126
- Brons H.J., Hagen W.R., Zehnder A.J.B.: Ferrous iron dependent nitric oxide production in nitrate reducing cultures of *Escherichia coli*; *Archives of Microbiology* Vol. 155 (1991), p. 341-347
- Brooker R. A., Kohn S. C., Holloway J. R., McMillan P. F.: Structural controls on the solubility of CO in silicate melts Part I: bulk solubility; *Chemical Geology* Vol.174 (2001), p. 225–239
- Brooker R. A., Kohn S. C., Holloway J. R., McMillan P. F.: Structural controls on the solubility of CO in silicate melts Part II: IR characteristics of carbonate groups in silicate glasses; *Chemical Geology* Vol.174 (2001), p. 225–239
-

-
- Büchner J., Tietz O., Viereck L., Suhr P., Abratis M.: Volcanology, Geochemistry, and age of the Lausitz Volcanic Field; *International Journal of Earth Sciences* Vol. 104 (2015), p.2057-2083
- Burgin A.J., Hamilton S.K.: Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems? A review of nitrate removal pathways; *Frontiers in Ecology and the Environment* Vol. 5 (2007), p. 89–96
- Burton M. R., Sawyer G. M., Granieri D.: Deep Carbon Emissions from Volcanoes; *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol. 75 (2013), p. 323-354
- Busigny V., Cartigny P., Philippot P., Ader M., Javoy M.: from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustres nappe (western Alps, Europe); *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 215 (2003), p. 27-42
- Camman 2010: *Instrumentelle Analytische Chemie – Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*; Spektrum Akademischer Verlag, Springer; 1. Auflage (2010), p. 1-635
- Chen Y., Silvestri L., Lei X., Ladouceur F.: Optically powered gas monitoring system using single-mode fibre for underground coal mines; *International Journal of Coal Science & Technology* Vol. 9 (2022), p. 1-12
- Cicconi, M. R., Le Losq C., Moretti R., Neuville D. R.: Magmas are the largest Repositories and Carriers of Earth’s Redox Processes; *Elements* Vol. 16 (2020), p. 173-178
- Cicconi M. R., Moretti R., Neuville D. R.: Earth’s Electrodes; *Elements* Vol. 16 (2020), p. 157-160
- Conrad, R.: Microbial Ecology of Methanogens and Methanotrophs; *Advances in Agronomy* Vol. 96 (2007), p. 1–63
- Crutzen P. J.: The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content; *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* Vol. 96 (1970), p. 320-325
- Crutzen P.J.: The Role of NO and NO₂ in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere; *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* Vol. 7 (1979), p. 443-472
- Crutzen P. J., Ehhalt D.H.: Effects of Nitrogen Fertilizers and Combustion on the Stratospheric Ozone Layer; *Ambio* Vol. 6 (1977), p. 112–117
- Crutzen P. J.: The “Anthropocene”. In: Ehlers, E., Krafft, T. *Earth System Science in the Anthropocene* (2006), Springer, Berlin, Heidelberg. p. 13-19
- Crutzen P.J., Oppenheimer M.: Learning about ozone depletion; *Climatic Change* Vol. 89 (2008), p. 143-154
- Dean J.V., Harper J.E.: Nitric Oxide and Nitrous Oxide Production by Soybean and Winged Bean during the in Vivo Nitrate Reductase Assay; *Plant Physiol.* Vol. 82 (1986), p. 718-723
-

-
- Deines P., Harris J.W., Spear P.M., Gurney J.J.: Nitrogen and ¹³C content of Finsch and Premier diamonds and their implications; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 53 (1989), p. 1367-1378
- Demouchy S.: Diffusion of hydrogen in olivine grain boundaries and implications for the survival of water-rich zones in the Earth's mantle; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 295 (2010), p. 305–313
- Derendorp L., Holzinger R., Wishkerman A., Keppler F., Röckmann T.: Methyl chloride and C₂-C₅ hydrocarbon emissions from dry leaf litter band their dependence on temperature; *Atmospheric Environment* Vol. 45 (2011), p. 3112-3119
- Dietz C.: Die Salzlagerstätte des Werra-Kaligebiets – Archiv für Lagerstättenforschung Berlin Vol. 40 (1928), p. 1-129
- Diffenbaugh N. S., Singh D., Manklin J. S., Horton D. E., Swain D. L., Touma D., Charland A., Liu Y., Haugen M., Tsiang M., Rajaratnam B.: Quantifying the influence of global warming on unprecedented extreme climate events; *PNAS* Vol. 114 (2017), p. 4881-4886
- Di Masi A., Ascenzi P.: H₂S: A “Double face” molecule in health and disease; *BioFactors* Vol. 39 (2012), p. 186-196
- Duchrow G.: Zur Geschichte der deutschen Kali-Industrie; *Sonderhäuser Hefte* Vol. 1 (2001); p. 1-62
- Duchrow G., Thoma K., Marggraf P., Salzer K.: Forschung zum Phänomen der Salz-Gas-Ausbrüche im Werra-Kaligebiet der DDR; 11. Int Kolloquium über Gesteins- und Gasausbrüche, Pecs/Ugarn (1986), p. 1-20
- Edmonds M., Tutolo B., Iaconvino K., Moussallam Y.: Magmatic carbon outgassing and uptake of CO₂ by alkaline waters; *American Mineralogist*, Vol. 105 (2020), p. 28–34
- Engler A.: Geologie und Tektonik im Werra-Kaligebiet - Ein Beitrag zur nachhaltigen Lagerstättennutzung; Dissertation an der der Technischen Universität Bergakademie Freiberg (2019), p. 1-164
- Ernst L., Steinfeld B., Barayeu U., Klintzsch T., Kurth M., Grumm D., Dick T. P., Rebele J. G., Bischofs I. B., Keppler F.: Methane formation driven by reactive oxygen species across all living organisms; *Nature* Vol. 603 (2022), p. 482-487
- Erwin D. H.: The Permo-Triassic extinction; *Nature* Vol. 367 (1994), p. 231-236
- Etiopie G., Caracausi A., Favara R., Italiano F., Baciù C.: Methane emission from the mud volcanoes of Sicily (Italy); *Geophysical Research Letters* Vol. 29 (2002) p. 561-564
- Etiopie G., Feyzullayev A., Baciù C., Milkov A.: Methane emission from mud volcanoes in eastern Azerbaijan; *Geology* Vol. 32 (2004), p. 465-468
- Etiopie G., Sherwood Lollar B.: Abiotic Methane on Earth; *Reviews of Geophysics* Vol. 51 (2013), p. 276-299
-

-
- Etminan M., Myhre G., Highwood E. J., Shine K. P.: Radiative forcing of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide: A significant revision of the methane radiative forcing; *Geophysical Research Letters* Vol. 43 (2016); p. 12614-12623
- Fibbi G., Del Soldato M., Fanti R.: Review of the Monitoring Applications Involved in the Underground Storage of Natural Gas and CO₂; *Energies* Vol. 16 (2023), p. 1-26
- Ganino C., Arndt N. T.: Climate changes caused by degassing of sediments during the emplacement of large igneous provinces; *Geology* Vol.37 (2009), p. 323-326
- Gey M, H.: *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik - Biosubstanzen, Trennmethode, Strukturanalytik, Applikationen*; Springer Spektrum 3. Auflage (2015), p. 1-526
- Graven H., Keeling R. F., Rogelj J.: Changes to Carbon Isotopes in Atmospheric CO₂ Over the Industrial Era and Into the Future; *Global Biogeochemical Cycles* Vol.34 (2020), p. 1-21
- Gutsche A., Herrmann A. G.: Wechselwirkungen zwischen fluiden Phasen und Evaporiten im Nahbereich von Basaltgängen; *Clausthal-Zellerfeld* (1988), p. 49
- Haase K. M., Goldschmidt B., Garbe-Schönberg C.: Petrogenesis of tertiary Continental Intra-plate Lavas from the Westerwald Region, Germany; *Journal of Petrology* Vol. 45 (2004), p. 883-905
- Haigh J. D.: The Sun and the Earth's Climate; *Living Reviews in Solar Physics* Vol. 4 (2007), p. 1-58
- Hamilton J. T. G., McRoberts W. C., Keppler F., Kalin R. M., Harper D. B.: Chloride Methylation by Plant Pectin: An Efficient Environmentally Significant Process; *Science* Vol.301 (2003), p. 206-209
- Hansteen T. H., Klügel A.: Fluid Inclusion thermobarometry as a tracer for Magmatic Processes; *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* Vol. 69 (2008), p. 143-177
- Harris D. C.: *Lehrbuch der quantitativen Analyse*; Springer Spektrum 8. Auflage (2014), p. 1-955
- Harris E., Diaz-Pines E., Stoll E., Schloter M., Schulz S., Duffner C., Li K., Moore K. L., Ingrisch J., Reinthaler D., Zechmeister-Boltenstern S., Glatzel S., Brüggemann N., Bahn M.: Denitrifying pathways dominate nitrous oxide emissions from managed grassland during drought and rewetting; *Science Advances* Vol. 7 (2021), p. 1-14
- Hartmann S. C., Keppler F., Greule M., Lauer R., Horst A.: Triple-element stable isotope analysis of chloromethane emitted and degraded by royal fern and club moss; *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* (2023), p. 1-18
- Hatzianastassiou N., Matsoukas C., Drakakis E., Stackhouse P. W., Koepke P., Fotiadi A., Pavlakis K. G., Vardavas I.: The direct effect of aerosols on solar radiation based on satellite observations, reanalysis datasets, and spectral aerosol optical properties from Global Aerosol Data Set (GADS); *Atmospheric Chemistry and Physics* Vol. 7 (2007), p. 2585-2599
-

-
- Hedlund F. H.: The extreme carbon dioxide outburst at the Menzengraben potash mine 7 July 1953; *Safety Science* Vol. 50 (2012), p. 537-553
- Hedlund, F. H. (2013). Past explosive outbursts of entrapped carbon dioxide in salt mines provide a new perspective on the hazards of carbon dioxide; *Intelligent Systems and Decision Making for Risk Analysis and Crisis Response; Proceedings of the 4th International Conference on Risk Analysis and Crisis Response, Istanbul, Turkey, 27-29 (2013)* p. 763-769
- Heil J., Vereecken H., Brüggemann N.: A review of chemical reactions of nitrification intermediates and their role in nitrogen cycling and nitrogen trace gas formation in soil; *European Journal of Soil Science* Vol. 67 (2016), p. 23-39
- Heimdal T. H., Svensen H. H., Ramezani J., Iyer K., Pereira E., Rodrigues R., Jones M. T., Callegaro S.: Large-scale sill emplacement in Brazil as a trigger for the end-Triassic crisis; *Sci Rep* Vol. 8, 141 (2018), p. 1-12
- Herrmann A. G., Knipping B.: Waste disposal and evaporites: *Lecture Notes in Earth Sciences (Springer-Verlag)* Vol. 24 (1993), p. 1-193
- Hirschmann M. M., Withers A. C., Adria P., Foley N. T.: Solubility of molecular hydrogen in silicate melts and consequences for volatile evolution of terrestrial planets; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 345-348 (2012), p. 38-48
- Hoefs J.: *Stable Isotope Geochemistry; Springer International Publishing AG Switzerland, 7. Auflage* (2015), p. 1-389
- Hoernle K. Zhang Y., Graham D.: Seismic and geochemical evidence for large-scale mantle upwelling beneath the eastern Atlantic and western and central Europe; *Nature* Vol. 374 (1995), p. 34-38
- Holloway J., Dahlgren R. A.: Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications; *Global Biogeochemical Cycles* Vol. 16 (2002), p. 1-17
- Horita J.: *Saline Waters – Isotopes in the water cycle: Past, Present and Future of a developing science* (2005), p. 271-287
- Horita J., Wesolowski D. J.: Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 58 (1994), p. 3425-3437
- Hu L., Yvon-Lewis S. A., Butler J. H., Lobert J. M., King D. B.: An improved oceanic budget for methyl chloride; *Journal of Geophysical Research: Oceans* Vol. 118 (2013), p. 715-725
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* Geneva, Switzerland (2014), p. 1-151
- IPCC 2022: *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability; Contribution of Working Group II to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge University Press. UK and New York* (2022), p. 1-3056
-

-
- Jacob D. J.: Introduction to atmospheric Chemistry; Princeton University Press (1999); p.1-260
- Jahne H., Pader D.: Untertageaufschluß eines Basaltschlotes durch den Bergbau im Werra-Kaligebiet; Kali und Steinsalz, Band 11, Heft 7 (1994), p. 218-223
- Jahne H., Zeibig S.: Zur Entwicklung, Ausbildung und Verbreitung der Kaliflöze im Werra-Becken; Zeitschrift für Geologische Wissenschaften Vol. 30 (2002), p. 327-336
- Jambon A., Zimmermann J. L.: Major Volatiles from a north Atlantic MORB Glass and calibration to He: A size fraction analysis; Chemical Geology Vol. 62 (1987), p. 177-189
- Johnson B., Goldblatt C.: The Nitrogen Budget of Earth; Earth-Science Reviews Vol.148 (2015), p. 150-173
- Johnston D. A.: Volcanic Contribution of Chlorine to the Stratosphere: More Significant to Ozone Than Previously Estimated?; Science Vol. 209 (1980), p. 491-493
- Jordan A., Harnisch J., Borchers R., Le Guern F., Shinohara H.: Volcanogenic Halocarbons; Environmental Science & Technology Vol. 34 (2000), p. 1122-1124
- Jung S., Pfänder J. A., Brauns M., Maas R.: Crustal contamination and mantle source characteristics in continental intra-plate volcanic rocks: Pb, Hf and Os isotopes from central European volcanic province basalts; Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 75 (2011), p. 2664–2683
- Jurikova H., Gutjahr M., Wallmann K., Flögel S., Liebetrau V., Posenato R., Angiolini L., Garbelli C., Brand U., Wiedenbeck M.: Permian–Triassic mass extinction pulses driven by major marine carbon cycle perturbations; Nature Geoscience Vol. 13 (2020), p. 745-750
- Käding K.: Der Zechstein in der Stratigraphischen Tabelle von Deutschland; Newsletters on Stratigraphy Vol. 41 (2005), p. 123-127
- Kamo S. L., Czamanske G. K., Amelin Y., Fedorenko V. A., Davis D. W., Trofimov V. R.: Rapid eruption of Siberian flood-volcanic rocks and evidence for coincidence with the Permian-Triassic boundary and mass extinction at 251 Ma; Earth and Planetary Science Letters Vol. 214 (2003), p. 75-91
- Kampfschreur M. J., Kleerebezem R., de Vet W. W. J. M., van Loosdrecht M. C. M.: Reduced iron induced nitric oxide and nitrous oxide emission; Water Research Vol. 45 (2011), p. 5945-5952
- Kappas M.: Klimatologie; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 1. Auflage (2009), p. 1-356
- Keeling C. D.: The Suess Effect: ¹³Carbon-¹⁴Carbon Interrelations; Environment International Vol. 2 (1979), p. 229-300
- Keppler F., Harper D. B., Röckmann T., Moore R. M., Hamilton J. T. G.: New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios; Atmospheric Chemistry and Physics Vol. 5 (2005), p. 2403-2411
-

-
- Kepler F., Schiller A., Eehalt R., Greule M., Hartmann J., Polag D.: Stable isotope and high precision concentration measurements confirm that all human produce and exhale methane; *Journal of Breath Research* Vol. 10 (2016), p. 1-11
- Kepler F., Röhling A. N., Jaeger N., Schroll M., Hartmann S. C., Greule M.: Sources and sinks of chloromethane in a salt marsh ecosystem: constraints from concentration and stable isotope measurements of laboratory incubation experiments; *Environmental Science Processes & Impacts* Vol. 22 (2020), p. 1-15
- Kirschke et al.: Three decades of global methane sources and sinks; *Nature Geoscience* Vol. 6 (2013), p. 813-823
- Kits K. D., Jung M., Vierheilig J., Pjevac P., Sedlacek C. J., Liu S., Herbold C., Stein L. Y., Richter A., Wissl H., Brüggemann N., Wagner M., Daims H.: Low yield and abiotic origin of N₂O formed by the complete nitrifier *Nitrospira inopinata*; *Nature Communications* Vol. 10 (2019), p. 1-12
- Kleiner J. L.: Gesamtgasanalyse und isotopische Charakterisierung von CO₂ und Methan aus gasimprägnierten Salzgesteinen des Werra-Fulda-Kalireviere; unveröffentlichte Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften (2022), p. 1-73
- Kleint J. F., Wellach Y., Schroll M., Kepler F., Isenbeck-Schröter M.: The Impact of seasonal sulfate-methane transition zones on methane cycling in a sulfate-enriched freshwater environment; *Limnology and Oceanography* Vol. 66 (2021), p. 2290-2308
- Klitzsch T., Langer G., Nehrke G., Wieland A., Lenhart K., Kepler F.: Methane production by three widespread marine phytoplankton species: release rates, precursor compounds, and relevance for the environment; *Biogeosciences* Vol. 16 (2019), p. 4129-4144
- Knabe H.: Zur analytischen Bestimmung und geochemischen Verteilungen der gesteinsgebundenen Gase im Salinar; *Zeitschrift für Geologische Wissenschaften* Vol. 4 (1989), p. 353-368
- Knipping B. J.: Basalt Intrusions in Evaporites; *Lecture Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag (1989); ISBN 3-540-51308-6
- Knipping B.; Herrmann A. G.: Mineralreaktionen und Stofftransporte an einem Kontakt Basalt–Carnallit im Kalisalzhorizont Thüringen der Werra-Serie des Zechsteins; *Kali und Steinsalz* Band 9 Heft 4 (1985), p. 111-124
- Knoll A. H., Bambach R. K., Payne J. L., Pruss S., Fischer W. W.: Paleophysiology and end-Permian mass extinction; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 256 (2007), p. 295-313
- Koch K., Vogel J.: Zu den Beziehungen von Tektonik, Sylvinitbildung und Basaltintrusion im Werra-Kaligebiet (DDR); *Freiberger Forschungshefte*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1980), p. 1-104
-

-
- Kröber E., Wnde S., Kanukollu S., Buchen-Tschiskale C., Besaury L., Keppler F., Vuilleumier S., Kolb S., Bringel F.: ¹³C-chloromethane incubations provide evidence for novel bacterial chloromethane degraders in a living tree fern; *Environmental Microbiology* Vol.23 (2021), p.4450-4465
- Kürschner W. M., Kvacek Z., Dilcher D. L.: The impact of Miocene atmospheric carbon dioxide fluctuations on climate and the evolution of terrestrial ecosystems; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* Vol. 105 (2008), p. 449-453
- Kühn R.: Exkursionsberichte: Führung durch das Kalibergwerk Neuhoof-Ellers, obere Sohle, nebst einigen Beiträgen zur Petrographie des Werra-Fulda-Kalireviers; *Fortschritte der Mineralogie* Vol. 35 (1957), p. 60-120
- Kumar S., Gaikwad S. A., Shekdar A. V., Kshirsagar P. S., Singh R. N.: Estimation method for national methane emission from solid waste landfills; *Atmospheric Environment* Vol. 38 (2004), p. 3481-3487
- K+S Gruppe: Unternehmens- und Nachhaltigkeitsbericht (2013), p. 1-94
- K+S: Kali & Steinsalz 02.2018; www.vks-kalisalz.de, ISSN 1614-1210, p. 1-43
- Lan X., Tan P., Thoning K. W.: Trends in globally-averaged CO₂ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements, Version 2023-04
- Lan X., Thoning K. W., Dlugokencky E. J.: Trends in globally-averaged CH₄, N₂O, and SF₆ determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements, Version 2023-03
- Larsen A. W., Astrup T.: CO₂ emission factors for waste incineration: Influence from source separation of recyclable materials; *Waste Management* Vol.31 (2011), p. 1597–1605
- Lenhart K., Weber B., Elbert W., Steinkamp J., Clough T., Crutzen P., Pöschl U., Keppler F.: Nitrous oxide and methane emissions from cryptogamic covers; *Global Change Biology* Vol. 21 (2015), p. 3889-3900
- Lenhart K., Behrendt T., Greiner S., Steinkamp J., Well R., Gieseemann A., Keppler F.: Nitrous oxide effluxes from plants as a potentially important source to the atmosphere; *New Phytologist* Vol. 221 (2019), p. 1398-1408
- Le Quéré C. et al.: Trends in the sources and sinks of carbon dioxide; *Nature Geoscience* Vol.2 (2009), p. 831-836
- Lindsey R.: Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide; [Climate.gov, Science & Information for a Climate-Smartnation; NOAA Climate.gov](https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide) (2022); <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>; zuletzt abgerufen am 08.03.23, 12:23 Uhr
- Liu J., Hartmann S. C., Keppler F., Lai D. Y. F.: Simultaneous Abiotic Production of Greenhouse Gases (CO₂, CH₄, and N₂O) in Subtropical Soils; *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* Vol.124 (2019), p. 1977-1987
-

-
- Liu F., Peng H., Mashall J. E. A., Lomax B. H., Bomfleur B., Kent M. S., Fraser W. T., Jardine P. E.: Dying in the Sun: Direct evidence for elevated UV-B radiation at the end-Permian mass extinction; *Sci. Adv.* Vol. 9 (2023), p. 1-11
- Lüders V., Plessen B.: Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralen — Geoarchive für die Migration von Fluiden und Gasen in der Erdkruste; *System Erde GFZ-Journal* Vol. 7 (2017), p. 50-55
- Luttinen A., Kurhila M., Puttonen R., Whitehouse M., Andersen T.: Periodicity of Karoo rift zone magmatism inferred from zircon ages of silicic rocks: Implications for the origin and environmental impact of the large igneous province; *Gondwana Research* Vol. 107 (2022), p. 107–122
- MacFarling Meure C., Etheridge D., Trudinger C., Steele P., Langenfelds R., van Ommen T., Smith A., Elkins J.: Law Dome CO₂, CH₄ and N₂O ice core records extended to 2000 years BP; *Geophysical Research Letters* Vol. 33 (2006), p. 1-4
- MacNeil J. H., Berseth A., Brunner E. L., Perkins T. L., Wadia Y., Westwood G., Troglor W. C.: Mechanism of Nitrous Oxide Formation by Metal-Catalyzed Reduction of Nitric Oxide in Aqueous Solution; *Journal of the American Chemical Society* Vol. 119 (1997), p. 1668-1675
- Machida T., Nakazawa T., Fujii Y., Aoki S., Watanebe O.: Increase in the atmospheric nitrous oxide concentration during the last 250 years; *Geophysical Research Letters* Vol. 22 (1995), p. 2921-2924
- Maeck A., DelSontro T., McGinnis D. F., Fischer H., Flury S., Schmidt M., Fietzek P., Lorke A.: Sediment Trapping by Dams Creates Methane Emission Hot Spots; *Environmental Science & Technology* Vol. 47 (2013), p. 8130-8137
- Martin W., Baross J., Kelley D., Russel M. J.: Hydrothermal vents and the origin of life; *Nature Reviews Microbiology* Vol. 6 (2008), p. 805-814
- Martin-Pozas T., Sanchez-Moral S., Cuezva S., Jurado V., Saiz-Jimenez C., Perez-Lopez R., Carrey R., Otero N., Giesemann A., Well R., Calaforra J. M., Fernandez-Cortes A.: Biologically mediated release of endogenous N₂O and NO₂ gases in a hydrothermal, hypoxic subterranean environment; *Science of the Total Environment* Vol. 747 (2020), p. 1-24
- Marty B., Dauphas N.: The nitrogen record of crust[^]mantle interaction and mantle convection from Archean to Present; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 206 (2003), p. 397-410
- Marty B., Tolstikhin I. N.: CO₂ fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes; *Chemical Geology* Vol. 145 (1998), p. 233–248
- Marziano I. G., Gaillard F., Pichavant M.: Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes; *Contributions to Mineralogy and Petrology* Vol. 155 (2008), p. 719-738
- Mason E., Edmon M., Turchyn A. V.: Remobilization of crustal carbon may dominate volcanic arc emissions; *Science* Vol. 357 (2017), p. 290-294
-

-
- Mayer B., Jung S., Romer L., Stracke A., Haase K. M., Garbe-Schönberg C.: Petrogenesis of Tertiary Hornblende-bearing Lavas in the Rhön, Germany; *Journal of Petrology* Vol. 54 (2013), p. 2095-2123
- Mayer B., Jung S., Romer L., Pfänder J. A., Klügel A., Pack A., Gröner E.: Amphibole in alkaline basalts from intraplate settings: implications for the petrogenesis of alkaline lavas from the metasomatized lithospheric mantle; *Contributions to Mineralogy and Petrology* Vol. 169 (2014), p. 1-22
- McCann T.: *The Geology of Central Europe: Mesozoic and Cenozoic*; Geological Society (2008), p. 1-1500
- McCulloch A., Aucott M. L., Benkovitz C. M., Graedel T. E., Kleiman G., Midgley P. M., Li Y.: Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities; *Reactive Chlorine Emissions Inventory*; *Journal of Geophysical Research* Vol. 104 (1999), p.8391-8403
- Meier T., Soomro R., Viereck L., Lebedev S., Behrmann J., Weidle C., Cristiano L., Hanemann R.: Mesozoic and Cenozoic evolution of the Central European lithosphere; *Tectonophysics* Vol. 692 (2016), p.58–73
- Mengel K.: *Herkunft und Migration mineralgebundener Gase in marinen Evaporiten; Abschlussbericht des Forschungszentrum Karlsruhe GmbH bProjektträger Wassertechnologie und Entsorgung* (2005), p. 1-81
- Meschede M.: *Geologie Deutschlands*; Springer Spektrum 2. Auflage (2018), p. 1-251
- Methner K., Campani M., Fiebig J., Löffler N., Kempf O., Mulch A.: Middle Miocene long-term continental temperature change in and out of pace with marine climate records; *Scientific Reports* Vol. 10 (2020), p. 1-10
- Milankovitch M.: *Kanon der Erdbestrahlung und seine Anwendung auf das Eiszeitenproblem*; Königlich Serbische Akademie (1941); p. 1-633
- Mitsui T., Kondo T.: Vegetables, high nitrate foods, increased breath nitrous oxide; *Digestive Diseases and Sciences* Vol. 44 (1999), p. 1216-1219
- Mittag H.: *Statistik*; Springer Spektrum 4. Auflage (2016), p. 1-368
- Mörner N., Etiope G.: Carbon degassing from the lithosphere; *Global and Planetary Change* Vol. 33 (2002), p. 185–203
- Molina M. J., Rowland F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone; *nature* Vol. 249 (1974), p. 810-812
- Montzka, S. A. and Fraser, P. J.: *Controlled Substances and Other Source Gases*, in: *WMO Scientific Assessment of Ozone Depletion, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No.47*, World Meteorological Organization, Geneva (2003)
- Moray G. W., Rowe J. J., Fournier R. O.: The System $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (Langbeinite)- $K_2Ca_2(SO_4)_3$ (Calcium-Langbeinite); *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Vol. 26 (1964), p.53-58
-

-
- Moretti R., Stefánsson A.: Volcanic and Geothermal Redox Engines; Elements Vol.16 (2020), p.179-184
- Müller R.: The impact of the rise in atmospheric nitrous oxide on stratospheric ozone; Ambio Vol.50 (2021), p.35-39
- Müller W.: Über das Auftreten von Kohlensäure im Werra-Kaligebiet; Freiburger Forschungshefte Vol. 101 (1958), p. 1-99
- Mysen B.: Nitrogen in the Earth: abundance and transport; Progress in Earth and Planetary Science Vo. 6 (2019), p.1-15
- Mysen B. O., Fogel M. L.: Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure; American Mineralogist Vol.95 (2010), p.987-999
- Nánási L.: Gesamtgas- und Mineralphasenanalyse basischer Ganggesteine des Werra-Fulda-Kalireviers; unveröffentlichte Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften (2020), p.1-106
- Neue H.: Methane Emission from Rice Fields; BioScience Vol. 43 (1993), p.466-474
- Newman S. & Lowenstern J. B.: VolatileCalc: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel 2002; Computers & Geosciences Vol.28 (2002), p. 597–604
- Ni H., Keppler H.: Carbon in Silicate Melts; Reviews in Mineralogy & Geochemistry Vol. 75 (2013), p. 251-287
- Novella D., Jacobsen B., Weber P. K., Tyburczy J. A., Ryerson F. J., Du Frane W. L.: Hydrogen self-diffusion in single crystal olivine and electrical conductivity of the Earth's mantle; Scientific Reports Vol. 7 (2017), p. 1-10
- Pal M., Maithani S., Maity A., Chaudhuri S., Pradhan M.: Exploring the physiological link of breath N₂O through nitrification and denitrification processes in human gastric juice; Journal of Breath Research Vol. 13 (2018), p. 1-20
- Panosso A. R., Marques Jr. J., Milori D. M. B. P., Ferraudo A. S., Barbieri D. M.: Soil CO₂ emission and its relation to soil properties in sugarcane areas under Slash-and-burn and Green harvest; Soil & Tillage Research Vol. 111 (2011), p. 190–196
- Paul J.: Der Kupferschiefer: Lithologie, Stratigraphie, Fazies und Metallogenese eines Schwarzschiefers; Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften Vol. 157 (2006), p. 57-76
- Paul D., Skrzypek G., Fórizs I.: Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review; Rapid Communications in Mass Spectrometry Vol. 21 (2007), p. 3006-3014
- Peters H.: Vorkommen und Verteilung der Elemente Blei, Kupfer und Zink in einem Kontaktbereich Basalt–Carnallit im Kaliflöz Thüringen; Kali und Steinsalz (1985), p. 199-209
-

-
- Pierotti D., Rasmussen R. A.: Combustion as a source of nitrous oxide in the atmosphere; Geophysical Research Letters Meteorology Vol. 3 (2022), p. 265-267
- Polag D., Keppler F.: Global methane emissions from the human body: Past, present and future; Atmospheric Environment Vol. 214 (2019), p. 1-9
- Prakash S., Srivastava S.: Impact of Climate Change on Biodiversity: An Overview; International Journal of Biological Innovations Vol. 2 (2019), p. 90-65
- Pridhvi Yandrapu V., Rao Kanidarapu N.: Conceptual Design of Methyl Chloride Production Processes: A Review; Periodica Polytechnica Chemical Engineering Vol. 66 (2022), p. 341-353
- Raleneikova I.: Gesamtgaszusammensetzung ausgewählter Gesteine aus der Grube Unterbreizbach; unveröffentlichte Masterarbeit, Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften (2021), p.1-144
- Ravishankara A. R., Daniel J. S., Portmann R. W.: Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century; Science Vol. 326 (2009), p. 123-125
- Reay D. S., Dentener F., Smith P., Grace J., Feely R. A.: Global nitrogen deposition and carbon sinks; Nature Geosciences Vol. 1 (2008), p. 430-437
- Reichow M K., Pringle M. S., Al'Mukhamedov A. I., Allen M. B., Andreichev V. L., Buslov M. M., Davies C. E., Fedoseev G. S., Fitton J. G., Inger S., Medvedev A. Y., Mitchel C., Puchkov V. N., Safonova I. Y., Scott R. A., Saunders A. D.: The timing and extent of the eruption of the Siberian Traps large igneous province: Implications for the end-Permian environmental crisis; Earth and Planetary Science Letters Vol. 277 (2009), p. 9-20
- Reuther J. L.: Gesamtgasanalyse der Gesteine eines Profils aus der Grube Unterbreizbach im Werra-Fulda-Kalirevier; unveröffentlichte Masterarbeit, Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften (2022), p.1-99
- Revell L. E., Tummon F., Salawitch R. J., Stenke A., Peter T.: The changing ozone depletion potential of N₂O in a future climate; Geophysical Research Letters Vol. 42 (2015), p. 10047-10055
- Rhew R. C., Abel T.: Measuring Simultaneous Production and Consumption Fluxes of Methyl Chloride and Methyl Bromide in Annual Temperate Grasslands; Environmental Science & Technology Vol. 41 (2007), p. 7837-7843
- Rhew R. C., Miller B. R., Weiss R. F.: Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal saltmarshes; Nature Vol. 403 (2000), p. 292-295
- Ribeiro-Kumara C., Köster E., Aaltonen H., Köster K.: How do forest fires affect soil greenhouse gas emissions in upland boreal forests? A review; Environmental Research Vol. 184 (2020), p. 1-10
- Richet R., Bottinga Y., Javoy M.: A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphure, and chlorine stable Isotope fractionation among gaseous molecules; Annual Review of Earth and Planetary Sciences Vol. 5 (1977), p. 65-110
-

-
- Rizzo A. L., Pelorosso B., Coltorti M., Ntaflou T., Bonadiman C., Matusiak-Matek M., Italiano F., Bergonzoni G.: Geochemistry of Noble Gases and CO₂ in Fluid Inclusions from Lithospheric Mantle beneath Wilcza Góra (Lower Silesia, Southwest Poland); *Frontiers in Earth Science* Vol. 6 (2018), p. 1-26
- Roedel W., Wagner T.: *Physik unserer Umwelt – Die Atmosphäre*, Springer 4. Auflage (2011), p. 1-589
- Rouland C., Brauman A., Labat M., Lepage M.: Nutritional factors affecting methane emissions from termites; *Chemosphere* Vol. 26 (1993), p. 617-622
- Rubasinghe G., Spak S. N., Stanier C. O., Carmichael G. R., Grassian V. H.: Abiotic Mechanism for the Formation of Atmospheric Nitrous Oxide from Ammonium Nitrate; *Environmental Science & Technology* Vol. 45 (2011), p. 2691-2697
- Rubino M., Etheridge D. M., Thornton D. P., Howden R., Allison C. E., Francey R. J., Langenfelds R. L., Steele L. P., Trudinger C. M., Spencer D. A., Curran M. A. J., van Ommen T. D., Smith A. M.: Revised records of atmospheric trace gases CO₂, CH₄, N₂O, and $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ over the last 2000 years from Law Dome, Antarctica; *Earth System Science Data* Vol. 11 (2019), p. 473-492
- Ruddiman W. F.: *Earth's Climate: Past and Future*; W. H. Freeman 3. Auflage (2014), p. 1-464
- Ruppel C. D., Kessler J. D.: The interaction of climate change and methane hydrates; *Reviews of Geophysics* Vol. 55 (2016); p. 126-168
- Sano Y., Marty B.: Origin of carbon in Fumarolic gas from island arcs; *Chemical Geology* Vol. 119 (1995), p. 265-274
- Santee M. L., Livesey N. J., Manney G. L., Lambert A., Read W. G.: Methyl chloride from the Aura Microwave Limb Sounder: First global climatology and assessment of variability in the upper troposphere and stratosphere; *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* Vol. 118 (2013), p. 13532-13560
- Sapart C. J., Monteil G., Prokopiou M., van de Wal R. S. W., Kaplan J. O., Sperlich P., Krumhardt K. M., van der Veen C., Houweling S., Krol M. C., Blunier T., Sowers T., Martinerie P., Witrant E., Dahl-Jensen D., Röckmann T.: Natural and anthropogenic variations in methane sources during the past two millennia; *Nature* Vol. 290 (2012), p. 85-88
- Saunders A., Reichow M.: The Siberian Traps and the End-Permian mass extinction: a critical review; *Chinese Science Bulletin* Vol. 54 (2009), p. 20-37
- Schöler H. F., Keppler F.: Abiotic Formation of Organohalogens in the Terrestrial Environment; *Chimia* Vol. 57 (2003), p. 33-34
- Schofield N., Alsop I., Warren J., Underhill J. R., Lehné R., Beer W., Lukas V.: Mobilizing salt: Magma-salt interactions; *Geological Society of America* (2014), p. 1-4
- Schroll M., Keppler F., Greule M., Eckhardt C., Zorn H., Lenhart K.: The stable carbon isotope signature of methane produced by saprotrophic fungi; *Biogeosciences* Vol. 17 (2020), p. 3891-3901
-

-
- Schroll M., Lenhart K., Greiner S., Keppler F.: Making plant methane formation visible— Insights from application of ^{13}C -labeled dimethyl sulfoxide; *Plant-Environment Interactions* Vol. 3 (2022), p. 1-14
- Schulze D. J., Valley J. W., Viljoen K. S., Stiefenhofer J., Spicuzza M.: Carbon Isotope Composition of Graphite in Mantle Eclogites; *The Journal of Geology* Vol. 105 (1997), p. 379-386
- Seidel, G.: *Geologie von Thüringen*; Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlungen 2. Auflage (2003), p. 1-601
- Self S., Widdowsen M., Thordarson T., Jay A. E.: Volatile fluxes during flood basalt eruptions and potential effects on the global environment: A Deccan perspective; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 248 (2006), p. 518–532
- Shen J., Yin R., Algeo T. J., Svensen H. H., Schoepfer S. D.: Mercury evidence for combustion of organic-rich sediments during the end-Triassic crisis; *Nature Communications* (2022), p. 1-8
- Siemann M. G., Ellendorf B.: The composition of gases in fluid inclusions of late Permian (Zechstein) marine evaporites in Northern Germany; *Chemical Geology* Vol. 173 (2001), p. 31–44
- Silver L., Stolper E.: A thermodynamic model for hydrous silicate melts; *Journal of Geology* Vol. 93 (1985), p. 161-178
- Sørensen J., Thorling L.: by lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) of Fe(II)-dependent nitrite reduction; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 55 (1991), p. 1289-1294
- Solomatova N., Caracas R., Cohen R.: Carbon Speciation and Solubility in Silicate Melts; *Carbon in Earth's Interior, Geophysical Monograph* (2020), p. 179-194
- Sossi P. A., Burnham A. D., Badro J., Lanzirotti A., Newville M., O'Neill H. St.C.: Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere; *Science Advances* Vol. 6 (2020), p. 1-8
- SPARC: (Stratosphere-troposphere Processes and their Role in Climate), Ko M. K. W., Newman P. A., Reimann S., Strahan S. E.: Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances, their Replacements, and related Species, SPARC Report Vol. 6 (2013), p. 1-255
- Speczik S.: Kupferschiefer mineralization in the light organic geochemistry and coal petrology studies*; *Geological Quarterly* Vol. 38 (1994), p. 639-650
- Stiff H. A.: The interpretation of chemical water analysis by means of patterns; *Petroleum Transactions A.I.M.E* Vol. 192 (1951), p. 376-379
- Sues H., Munk T., Munk W.: A remarkable assemblage of terrestrial tetrapods from the Zechstein (Upper Permian: Tatarian) near Korbach (northwestern Hesse); *Paläontologische Zeitschrift* Vol.70 (1996), p. 213-223
-

-
- Sugimoto A., Inoue T., Tayasu I., Miller L., Takeichi S., Abe T.: Methane and hydrogen production in a termite-symbiont system; *Ecological Research* Vol. 13 (1998), p. 241-257
- Svensen H., Planke S., Malthes-Sørenssen A., Jamtveit B., Myklebust R., Eidem T. R., Rey S. S.: Release of methane from a volcanic basin as a mechanism for initial Eocene global warming; *Nature* Vol. 429 (2004), p. 542-545
- Svensen H., Planke S., Chevallerier L., Malthes-Sørenssen A., Corfu F., Jamtveit B.: Hydrothermal venting of greenhouse gases triggering Early Jurassic global warming; *Earth and Planetary Science Letters* Vol. 256 (2007), p. 554–566
- Svensen H., Schmidbauer N., Roscher M., Stordal F., Planke S.: Contact metamorphism, halocarbons, and environmental crises of the past; *Environ. Chem.* Vol. 6 (2009), p. 466-471
- Sweetlove L. J., Williams T. C. R., Cheung C. Y. M., Ratcliffe G.: Modelling metabolic CO₂ evolution – a fresh perspective on respiration; *Plant, Cell and Environment* Vol.36 (2013), p. 1631–1640
- Tans P. P., De Jong A. F. M., Mook W. G.: Natural 14C variation and the Suess effect; *Nature* Vol. 280 (1979), p. 826-828
- Tian et al.: A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks; *Nature* Vol. 586 (2020), p. 248-256
- Tollefson J.: Top climate scientists are sceptical that nations can rein in global warming; *Nature* Vol. 599 (2021), p. 22-24
- Tsai W.: Fate of Chloromethanes in the Atmospheric Environment: Implications for Human Health, Ozone Formation and Depletion, and Global Warming Impacts; *Toxics* Vol. 5 (2017), p. 1-13
- UNEP: Emissions Gap Report; United Nations Environment Programme (2020); ISBN: 978-92-807-3812-4
- Vackiner A. A.: Sedimentary Facies Reconstruction and Kinematic Restoration of Tight Gas Fields – Studies from the Upper Permian in Northwestern Germany; Springer Berlin, Heidelberg 1. Auflage (2013), p. 1-123
- Varner R. K., Crill P. M., Talbot R. W.: Wetlands: a potentially significant source of atmospheric methyl bromide and methyl chloride; *Geophysical Research Letters* Vol. 26 (1999), p. 2433-2436
- Visscher H., Looy C. V., Collinson M. E., Brinkhuis H., van Konijnenburg-van Cittert J. H. A., Kürschner W. M., Sephton M. A.: Environmental mutagenesis during the end-Permian ecological crisis; *PNAS* Vol. 101 (2004), p. 12952-12956
- Wagler R.: The Anthropocene Mass Extinction: An Emerging Curriculum Theme for Science Educators; *The American Biology Teacher* Vol. 73 (2011), p. 78-83
- Wagner D.: CO₂ blowouts in the German history of salt mining; British Geological Survey Internal Report (2004), p. 1-7
-

-
- Waitemata and Kaipara Gazette: Coals consumption affecting climate; The Rodney and Otamatea Times (14.08.1912)
- Walker J. C. G., Hays P. B., Kasting J. F.: A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature; *Journal of Geophysical Research* Vol. 86 (1981), p. 9776-9782
- Walsh J. J., Roew G. T., Iverson R. L., McRoy C. P.: Biological export of shelf carbon is a sink of the global CO₂ cycle; *Nature* Vol. 291 (1981), p. 196-201
- Wang X., Du X., Xue J., Yang G., Chen Y., Zhang L.: New insights into the N₂O formation mechanism during selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over V-based catalyst; *Catalysis Today* Vol. 355 (2020), p. 555-562
- Wang, Z., Lock N., Whitney R., Taylor C. M.: New Application Using GC BID Detector; Shimadzu Scientific Instruments, Pittcon (2014), p. 1-6
- Ward P. L.: Sulfur dioxide initiates global climate change in four ways; *Thin Solid Films* Vol. 517 (2009), p. 3188-3203
- Warren J.: Gases in Evaporites: Part 1 – Rockbursts and gassy outbursts; *Salty Matters* (2016), p. 1-11
- Warren J.: Gases in Evaporites: Part 2 of 3: Nature, distribution and sources; *Salty Matters* (2016), p. 1-14
- Warren J.: Gases in Evaporites: Part 3 of 3: Where do gases generate and reside at the scale of a salt mass or salt bed; *Salty Matters* (2016), p. 1-16
- Warren J.: Volatile evaporite interactions with magma, Part 1 of 3: Indications of hydrated salts?; *Salty Matters* (2019), p. 1-9
- Warren J.: Evaporite interactions with magma Part 2 of 3: Nature of volatile exhalations from saline giants?; *Salty Matters* (2019), p. 1-11
- Warren J.: Evaporite interactions with magma Part 3 of 3: On-sire evaporite and major extinction events?; *Salty Matters* (2019), p. 1-28
- Watling R., Harper D.: Chloromethane production by wood-rotting fungi and an estimate of the global flux to the atmosphere; *Mycological Research* Vol.102 (1989), p. 769-787
- Wedepohl K. H.: Origin of the tertiary basaltic volcanism in the northern Hessian Depression; *Contributions to Mineralogy and Petrology* Vo. 89 (1985), p. 122-134
- Weissflog L., Elansky N. F., Kotte K., Keppler F., Pfenningdorff A., Lange C. A., Putz E., Lisitsyna L. V.: Late permian changes in conditions of the atmosphere and environments caused by halogenated gases; *Doklady Earth Sciences* Vol. 425 (2009), p. 291-295
- Western et al.: Global increase of ozone-depleting chlorofluorocarbons from 2010 to 2020; *Nature Geosciences* Vol. 16 (2023), p. 309-313
- Whiticar M. J.: Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogens and related natural gases; *International Journal of Coal Geology* Vol. 32 (1996), p. 191-215
-

-
- Whiticar M. J.: Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane; *Chemical Geology* Vol. 161 (1999), p.291-314
- Whiticar M. J.: The Biogeochemical Methane Cycle; Springer Nature, Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate, *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology* (2020), p. 669-746
- Williams M. B., Aydin M., Tatum C. Saltzman E. S.: A 2000-year atmospheric history of methyl chloride from a South Pole ice core: Evidence for climate-controlled variability; *Geophysical Research Letters* Vol. 34 (2007), p. 1-5
- Wrage-Mönnig N., Horn M. A., Well R., Müller C., Velthof G., Oenema O.: The role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide revisited; *Soil Biology and Biochemistry* Vol. 123 (2018), p. A3-A16
- Yoshioka T., Nakashima D., Nakamura T., Shcheka S., Keppler H.: Carbon solubility in silicate melts in equilibrium with a CO-CO₂ gas phase and graphite; *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol.259 (2019), p. 129–143
- Zech M. M. C.: Gesamtgaszusammensetzung permischer Salzgesteine aus der Grube Hattorf/Wintershall; unveröffentlichte Masterarbeit, Universität Heidelberg, Fakultät für Chemie und Geowissenschaften (2020), p.1-133
- Zeh A., Cosca M. A., Brätz H., Okrusch M., Tichomirowa M.: Simultaneous horst-basin formation and magmatism during Late Variscan transtension: evidence from ⁴⁰Ar/³⁹Ar and ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb geochronology in the Ruhla Crystalline Complex; *International Journal of Earth Sciences* Vol.89 (2000), p. 52-71
- Zhu-Barker X., Cavazos A. R., Ostrom N. E., Horwath W. R., Glass J. B.: The importance of abiotic reactions for nitrous oxide production; *Biogeochemistry* Vol. 126 (2015), p. 251-267
- Ziegler P.: European Cenozoic rift system; *Tectonophysics* Vol. 208 (1992), p. 91–111
- Zimmer M., Strauch B., Zirkler A., Niedermann S., Vieth-Hillebrend A.: Origin and Evolution of Gas in Salt Beds of a Potash Mine; *Advances in Geosciences* Vol. 54 (2020), p. 15-21

Anhang

Der Datenanhang (A1-A15) ist unter <https://doi.org/10.11588/data/G6P9MK> (Schneider 2023) online frei zugänglich auf heiDATA, dem Repository der Universität Heidelberg.

- A1: Probenkoordinaten
 - A2: Analyse Gasbläser
 - A3: Gasgehalt Magmatite
 - A4: Feststoffanalyse Magmatite
 - A5: N₂O-Isotopie Braunschweig
 - A6: Gasanalyse Knistersalze
 - A7: Gasanalyse Profile HW
 - A8: Gasanalyse 1. Sohle UB
 - A9: Gasanalyse 2. Sohle UB
 - A10: Gasanalyse Bohrungen
 - A11: Feststoffanalyse Bohrkerne
 - A12: Analyse Grubenwässer
 - A13: Referenzmaterialien Heidelberg
 - A14: Referenzgase Gießen (N₂O)
 - A15: XRD
-

Danksagung

Zunächst gilt mein größter Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Frank Keppler für die langjährige Förderung meiner Person und meiner Forschungsarbeiten. Ich bedanke mich für die Begleitung meiner Projekte bei zeitgleicher Förderung der eigenständigen Projektarbeit. Trotz aller Abhängigkeit wurde mir stets eine Zusammenarbeit auf Augenhöhe vermittelt. Das durchweg positive Arbeitsklima in der ORCAS-Gruppe wird mir sehr fehlen.

Zu großem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Silvio Zeibig und Herrn Prof. Dr. Ulrich A. Glasmacher verpflichtet. Vielen Dank euch beiden für die langjährige Projektarbeit, die Förderung, die vielen anregenden Diskussionen und für die beeindruckenden Grubenfahrten. Vielen Dank an Prof. Dr. Silvio Zeibig für die Bereitschaft der Übernahme des Zweitgutachtens. Weiterhin vielen Dank an Axel Zirkler, meinem direkten Projektpartner auf Unternehmensseite und Doktorandenkollegen. Ohne dein geologisches Verständnis und die zur Verfügungstellung von Informationen aus der Lagerstätte wäre diese Arbeit in dem Ausmaß nicht möglich gewesen.

Vielen Dank an das gesamte Geologie-Team (Dr. Jens Barnasch, Thomas Nürnberger, Markus Röhner, Christian Münz, Karsten Sonntag, Arne Busse und Jan Reuther) für die Hilfe im Projekt, den Diskussionen und den unvergesslichen Probenahmen in einer absolut beeindruckenden Umgebung.

Glückauf!

Die Anwendung unterschiedlichster Analytik wäre ohne technische Hilfe nicht möglich gewesen. Vielen Dank an all meine Kollegen der ORCA-Gruppe (Bernd Knappe, Dr. Moritz Schroll, Dr. Markus Greule, Christian Scholz, Silvia und Stefan Rheinberger) für die Unterstützung und die Geduld mit mir und meinen komischen Gesteinen.

Zusätzlich zu meinen wunderbaren Kollegen im Labor hatte ich auch eine außergewöhnliche Unterstützung an anderen Instituten. Vielen Dank an Dr. Reinhard Well, Dr. Birgit Plessen, Christian Eckhardt und Michael Sabasch für eure selbstlose Hilfe.

Die tagelange Analysearbeit wäre ohne das wichtigste Team an unserem Institut jedoch nie möglich gewesen. Herzlichen Dank an unser Kaffee-Team (Christian Scholz, Silvia und Stefan

Rheinberger) für die Versorgung und Wartung eines der wichtigsten Geräte im Hause, der Jura-Kaffeemaschine (Impressa C60, Jura Elektroapparate AG, Schweiz).

Weiterhin gilt besonderer Dank all meinen Studierenden, welche mir in meinem Projekt geholfen haben. Danke an Michael Zech, Ivanina Ralnekova, Luna Nánási, Jan Reuther und Johannes Kleiner für eure Unterstützung, die verlässliche und präzise Laborarbeit, die vielen Diskussionen und das durchweg positive Arbeitsklima.

Neben der Zusammenarbeit mit Studenten waren es vor allem meine Doktoranden-Kollegen, durch welche ich jeden Tag gerne auf die Arbeit gekommen bin. Vielen Dank an Rebekka Lauer, Jonas Hädeler, Anna Wieland, Simon Härtner und Moritz Schroll. Ich kann mir keine besseren Kollegen vorstellen. Ich hoffe ihr haltet mich, trotz der vielen vernichtenden Niederlagen am Kicker-Tisch, in guter Erinnerung.

Vielen Dank an Prof. Heinz-Friedrich Schöler und Dr. Tobias Sattler für die frühzeitige Förderung an der Universität Heidelberg. Ohne eure Unterstützung hätte ich mir diesen Bildungsweg nicht zugetraut. Vielen Dank auch an Johannes Diefenbach für deine Hilfe und die guten Ratschläge innerhalb unserer Doktorandenzeit.

Besonderer Dank gilt meiner gesamten Familie (Friederike Schneider †, Franz Schneider †, Sonja Noe, Werner Schneider, Ilona Schneider †, Martin Schneider und Sabrina Hammer) für die Unterstützung während des Studiums und dem offenen Ohr für die Geschichten über Grubenfahrten und Klimagase.

Zuletzt gilt mein größter Dank meiner Lebensgefährtin Jule Schultz für die bedingungslose Unterstützung in den letzten zehn Jahren. Nach zahlreichen Probenahmen von Gasproben, Baumkernen und Vulkaniten sollte für dich der Ehren-Bachelor eingeführt werden.



Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Universität Heidelberg / Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined Faculty of Mathematics, Engineering and Natural Sciences at Heidelberg University

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / **The thesis I have submitted entitled**

Gesteinsgebundene Gase in den Salzlagerstätten des Werra-Fulda-Kalireviers: Relevanz für die Lagerstättensicherheit

und Einblick in die Bildung von Klimagasen und ozonzerstörenden Verbindungen bei Intraplattenvulkanismus

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / **is my own work.**

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht. / **I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.**

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / **I have not yet/have already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.**

Titel der Arbeit / **Title of the thesis:**

Hochschule und Jahr / **University and year:**

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / **Type of examination or degree:**

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / **I confirm that the declarations made above are correct.**

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / **I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.**

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe. / **I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.**

.....
Ort und Datum / **Place and date**

.....
Unterschrift / **Signature**

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung. / **Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.**