



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
ICG-V: Sedimentäre Systeme

***Organisch-geochemische und mikroskopische
Charakterisierung diskreter, organisch reicher
Lagen des Messeler Ölschiefers***

Stephan Gerisch

***Organisch-geochemische und mikroskopische
Charakterisierung diskreter, organisch reicher
Lagen des Messeler Ölschiefers***

Stephan Gerisch

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4172
ISSN 0944-2952
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
ICG-V: Sedimentäre Systeme Jül-4172

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Organisch-geochemische und mikroskopische Charakterisierung diskreter, organisch reicher Lagen des Messeler Ölschiefers

Die Grube Messel in der Nähe von Darmstadt ist durch ihre Fossilienvielfalt und die außerordentlich gute Erhaltung weltbekannt und im Jahr 1995 zum UNESCO-Welterbe ernannt worden (www.unesco-welterbe.de).

Das entsprechende Muttergestein, der Messeler Ölschiefer, ist auch gegenwärtig noch Objekt intensiver Untersuchungen. Dieser dunkle, feinlamierte organisch reiche Tonstein wurde in einem Maarsee im unteren mittleren Eozän vor etwa 47 Ma in etwa 1 bis 1,5 Ma abgelagert. Eine Untergruppe, die sogenannte ‚Mittlere Messel Formation‘, kann durch einige spezifische Leithorizonte (M, α , β und γ), aber auch durch weitere Lagen mit ausgeprägten makroskopischen Eigenschaften unterteilt werden.

Zwei dieser Lagen, die hier untersucht wurden, repräsentieren grün-braune Ablagerungen mit einer maximalen Mächtigkeit von bis zu einem Millimeter. Sie befinden sich in einer Tiefe von 35 cm (nachfolgend als ‚Horizont 0,35m u α ‘ bezeichnet) und 100 cm (nachfolgend als ‚Horizont 1,00m u α ‘ bezeichnet) unter dem Leithorizont α . Typisch für beide Horizonte ist ihre Duktilität. Sie können so sehr einfach, wie Papierseiten, von dem sie umgebenden Gestein (Ölschiefer) getrennt werden. Durch ihre Beschaffenheit, eine papier- bzw. lederartige Konsistenz, kann ein hoher Anteil an organischem Material angenommen werden. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Art des organischen Materials, aus dem die auffälligen Horizonte bestehen, zu bestimmen.

Diese Arbeit untersucht die Variationen des organischen Materials der Horizonte 0,35m u α und 1,00m u α durch einen Vergleich der molekularen Zusammensetzung der Proben. Dazu kamen unter anderem temperaturgesteuerte Pyrolyse-Gaschromatographie und Thermovaporisation-Gaschromatographie zum Einsatz, die nur sehr geringe Probenmengen benötigen. Zusätzlich wurde

die Zusammensetzung der Fraktion der C₁₅₊ gesättigten Kohlenwasserstoffe (Aliphaten), z.B. *n*-Alkane, Isoprenoide und andere Biomarker der Horizonte mit dem sie umgebenden Ölschiefer verglichen.

Die Basisdaten, wie der Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), dem Gehalt an Schwefel (TS) und der Wasserstoff-Index (HI) zeigen höhere Gehalte des organischen Materials für beide Horizonte, mit einer stärkeren Anreicherung für den unteren Horizont 1,00m uα. Dieser zeigt außerdem einen überraschend hohen Gehalt an Schwefel (7%), der bisher nicht eindeutig erklärt werden kann, wohl aber Ausdruck einer höheren mikrobiellen Tätigkeit im unteren Horizont 1,00m uα ist. Die molekulare Zusammensetzung und der Reifegrad der Proben von unter 0,5% R_m (T_{max} unter 430 °C und eine starke Dominanz der ungeradzahligen gegenüber den geradzahligen *n*-Alkanen) lassen darauf schließen, dass migriertes organisches Material keinen Einfluß auf das organische Material der Proben hat.

Die Lipidzusammensetzung mit einer Dominanz der ungeradzahligen *n*-C₂₃ bis *n*-C₃₁ Alkane deutet auf einen hohen Eintrag terrestrischen Materials höherer Pflanzen hin und steht somit im Gegensatz zu den HI-Werten mit Werten über 620 mg KW/g TOC. Deshalb muß ein hoher Beitrag bakteriellen/mikrobiellen Materials angenommen werden, der durch Biomarkerdaten nachgewiesen werden kann. Beide Horizonte und das umgebende Gestein verfügen über ähnliche Mengen von bakteriellen/mikrobiellen organischen Material. Dagegen zeigen beide Horizonte 0,35m uα und 1,00m uα eine Anreicherung von Algen und terrestrischem organischen Material höherer Pflanzen im Vergleich zu dem sie umgebenden Ölschiefer. Sie enthalten aber kein anderes organisches Material als die sie umgebenden Ölschiefer.

Die Anreicherung sowohl von algen- als auch von terrestrischem Material kann durch eine höhere Bioproduktivität verursacht werden. Wahrscheinlicher aber erscheint eine fast auf null reduzierte Sedimentationsrate zu sein. So kann für die Dauer der Ablagerung der Horizonte 0,35m uα und 1,00m uα (einige wenige Jahre) ein relativ arides Klima angenommen werden, einhergehend mit sehr geringen Niederschlagsmengen und stark reduzierter Erosion.

Abstract

Organic Matter Composition of Two Discrete Thin Layers from the Eocene Messel Oil Shale (Germany)

The Messel Pit fossil site near Darmstadt, Germany, is famous because of its numerous well-preserved mammal and other fossils, and therefore, in 1995 became a UNESCO-World Heritage (www.unesco-welterbe.de/en/).

The respective host rock, the Messel oil shale is still a matter of intensive studies. This dark, finely laminated organic rich mudstone, was deposited in a Maar lake in the Lower Middle Eocene about 47 Ma ago during a time span of 1 to 1.5 Ma. One subunit, the so-called ‚Middle Messel Formation‘ can be subdivided by several specifically named marker beds (M, α , β and γ), but also by some further layers with distinct macroscopic characteristics.

The two layers investigated here represent green-brown deposits with a maximum thickness of up to one millimetre only. They are encountered at a level of 35 cm (herein after referred to as ‚layer 0,35m u α ‘) and 100 cm (herein after referred to as ‚layer 1,00m u α ‘) below Marker Bed α . Typically, both layers are extremely ductile, and thus can easily be manually separated like individual paper-like book-sheets from their adjacent host rock. Because of their leather-like plasticity, they must be considered to be rich in organic material. Accordingly, it was the objective of this study to reveal the type of organic matter they consist of.

This approach tested the lateral variation of organic matter of layer 0,35m u α and layer 1,00m u α by comparison of the molecular compositions exhibited by the analytical results of temperature programmed pyrolysis-gas chromatography and thermovaporisation-gas chromatography which need small sample amounts only. In addition, the molecular compositions of the C₁₅₊-soluble organic matter of the layers were compared to their adjacent host rocks.

The bulk parameters like total organic carbon (TOC), total sulphur (TS),

and the hydrogen index (HI) confirm higher contents of organic matter for both layers, with stronger enrichments for layer 1,00m uα. Layer 1,00m uα exhibits a surprising high sulphur content of 7 %, which can not be explained so far but may represent a high microbial degradation of the organic matter. In respect to the molecular compositions, influences by migrated organic matter can be excluded due to a maturity stage below 0.5 % Rr (mean T_{max} below 430 °C and a strong predominance of the odd- to-even-numbered n-alkanes).

Lipid compositions with predominance of the odd-numbered *n*-C₂₃ to *n*-C₃₁ alkanes pointing to high proportions of terrestrial plant material are in contrast to HI values above 620 mg HC / g TOC. Thus, high bacterial/microbial contributions have to be assumed which is confirmed by individual biomarker data. Both layers and the host rock have incorporated similar amounts of bacterial/microbial organic material. In contrast, layers 0,35m uα and 1,00m uα exhibit similar enrichments of algal and terrestrial plant organic matter compared to their host rock. In respect to the deposition of layers 0,35m uα and 1,00m uα, it is certain that both do not include any other kind of specific organic matter in comparison to their host rocks.

However, identical enrichments of both algal and terrestrial organic matter may be explained by increased bioproductivity, but much more probable seems a nearly to zero diminished sedimentary input. Accordingly, for the time of deposition of layers 0,35m uα and 1,00m uα, a short period of a relative arid climate, with extremely small amounts of rain fall and therefore, more or less no erosion can be assumed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract	I
Inhaltsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XII
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit	1
1.2 Ölschiefer als nicht-konventionelle Erdölressource	2
1.2.1 Zusammensetzung der Ölschiefer	2
1.2.2 Ölschiefervorkommen	3
1.3 Geologische Entwicklung des Untersuchungsgebietes	4
1.4 Geologie des Untersuchungsgebietes	8
1.4.1 Geologie des Oberrheingrabens, des Odenwaldes und des Sprendlinger Horstes	8
1.4.1.1 Geologische Entwicklung und Stratigraphie des Untersuchungsgebietes	13
1.4.1.2 Odenwald und Sprendlinger Horst	14
1.4.2 Geologie der Lagerstätte Messel	18
1.4.3 Der Messeler Ölschiefer – Kenntnisstand	23
2 Proben und Methodik	29
2.1 Probenahme	29
2.1.1 Probenaufbereitung	30
2.1.2 Testmessungen zur Vorauswahl des Probenmaterials für die detaillierte Analytik	31

2.2	Methodik	33
2.2.1	Texturelle Untersuchungsmethoden	33
2.2.1.1	Mikroskopie im konventionellen Auflicht-Hellfeld und unter fluoreszenzanregendem Licht	33
2.2.1.2	Raster-Kraft-Mikroskopie (ULTRAObjective)	33
2.2.2	Untersuchungen des unlöslichen organischen Materials	35
2.2.2.1	Bestimmung von Gesamtkohlenstoff (TC), organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) und Gesamtschwefelgehalt (TS)	35
2.2.2.2	Rock-Eval Pyrolyse	36
2.2.2.3	Pyrolyse-Gaschromatographie	37
2.2.3	Untersuchung der thermisch mobilisierbaren Komponenten	38
2.2.3.1	Thermovaporisation-Gaschromatographie	38
2.2.3.2	Thermovaporisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	39
2.2.4	Untersuchungen des löslichen organischen Materials	40
2.2.4.1	Flow-Blending Extraktion	40
2.2.4.2	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)	41
2.2.4.3	Gaschromatographie (GC) der Aliphaten- und der Aromatenfraktion	41
2.2.4.4	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)	43
3	Ergebnisse	45
3.1	Texturelle Untersuchungen	46
3.1.1	Konventionelle Auflicht-Hellfeld-Mikroskopie	46
3.1.2	Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie	47
3.1.3	Raster-Kraft-Mikroskopie	47
3.2	Unlösliches organisches Material	48
3.2.1	Menge und Zusammensetzung des organischen Materials	48
3.2.1.1	Probenserie 0,35 m unter dem Leithorizont α	48
3.2.1.2	Probenserie 1,00 m unter dem Leithorizont α	49
3.2.1.3	Probe 0,43 m unter dem Leithorizont M	50
3.2.1.4	Ölschieferproben	51
3.2.1.5	Mischproben	52
3.2.2	Pyrolyse-Gaschromatographie	52
3.3	Thermisch mobilisierbare Komponenten	54
3.4	Menge und Zusammensetzung des löslichen organischen Materials	56
3.4.1	Extraktmengen	56
3.4.2	Stoffgruppenverteilung	58
3.5	Molekulare Zusammensetzung der Aliphatenfraktion	59
3.5.1	Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse ‚ISO‘	59

3.5.2	Carbon Preference Index ,CPI‘	60
3.5.3	Biomarker	61
4	Diskussion	65
4.1	Organische Petrographie-Mikroskopie	65
4.2	Die Menge des organischen Materials	66
4.2.1	Organischer Kohlenstoff	67
4.2.2	Schwefelgehalt	68
4.3	Reife des organischen Materials	70
4.4	Zusammensetzung des organischen Materials	72
4.4.1	Pyrolyseausbeute	72
4.4.2	Kerogenklassifizierung	74
4.5	Pyrolyseprodukte	79
4.6	Thermovaporisation-Gaschromatographie- und Gaschromatographie-Massenspektrometrie	83
4.7	Molekulare Zusammensetzung des löslichen organischen Materials	86
4.7.1	Extraktmenge	86
4.7.2	Stoffgruppenverteilung	87
4.7.3	<i>n</i> -Alkan-Verteilung	88
4.7.4	Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse ,ISO‘	90
4.7.5	Carbon Preference Index ,CPI‘	93
4.8	Biomarker	96
4.8.1	Hopane	97
4.8.2	Sterene und Diasterene	100
4.8.3	Fettsäuren als Lipid-Biomarker	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Literaturverzeichnis	110
	Anhang	127
A	Probenübersicht	131
B	Basisdaten	133
B.1	Kohlenstoffgehalt	134
B.2	Rock-Eval Pyrolyse	136
C	Gaschromatographie	137
C.1	Stoffgruppentrennung, CPI- und ISO-Werte	138
C.2	Chromatogramme, Aliphaten	140
C.3	<i>n</i> -Alkanverteilung, Aliphaten, TOC-normiert	144

D	Gaschromatographie-Massenspektrometrie	149
D.1	Ergebnisse GC-MS	150
D.2	Chromatogramme, Aliphaten-Biomarker	154
E	Thermovaporisation-GC	159
E.1	Chromatogramme, Testanalysen	160
E.2	Chromatogramme, Einzelproben	162
E.3	Chromatogramme, Mischproben	171
E.4	Chromatogramme, Ölschiefer	173
E.5	Peak-Daten	176
F	Pyrolyse-GC	183
F.1	Chromatogramme	184
F.2	Peak-Daten	190
G	Thermovaporisation-GC-MS	195
G.1	Übersicht Benennung der Komponenten	196
G.2	Chromatogramme, Testanalysen	197
G.3	Chromatogramme, Einzelproben	199
G.4	Chromatogramme, Mischproben	201
G.5	Chromatogramme, Ölschiefer	203
H	Photodokumentation	207
	Danksagung	232

Abbildungsverzeichnis

1.1	Paläogeographie des Alttertiär	7
1.2	Der Oberrheingraben	10
1.3	Der Odenwald	15
1.4	Der Sprendlinger Horst	17
1.5	Schnitt durch den Sprendlinger Horst	18
1.6	Profil der Forschungsbohrung Messel 2001	20
1.7	Paläogeographische Karte des Mittel-Eozäns	21
1.8	Profil der Mittleren Messel-Formation	22
2.1	Thermovap-GC E50628/300 °C	31
2.2	Thermovap-GC E50628/250 °C	32
2.3	Schematische Darstellung der Wirkungsweise der Raster-Kraft-Mikroskopie	34
3.1	Probenmatrix unter konventionellem Auflicht-Hellfeld	47
3.2	Proben unter fluoreszenzanregendem Licht	48
3.3	TOC-Werte der Proben	50
3.4	Gaschromatogramm der Probe E50855	57
3.5	Gaschromatogramm der Probe E50856	58
4.1	Spektrale Fluoreszenz-Messung	66
4.2	TS-Werte der Proben	69
4.3	Klassifikation des organischen Materials	72
4.4	TOC-HI Diagramm	73
4.5	Kerogentypen	74
4.6	Reifebestimmung mittels HI-T _{max} -Diagramm	76
4.7	Pyrolysat-Zusammensetzung	81
4.8	Kettenlängenverteilung	83

Tabellenverzeichnis

2.1	Probenübersicht	30
3.1	Methodenübersicht	45
3.2	TOC- und TS-Werte	51
3.3	Rock-Eval Pyrolyse	52
3.4	Pyrolyse-Gaschromatographie	53
3.5	Übersicht Extrakte	56
3.6	ISO-Werte	59
3.7	CPI-Werte	61
3.8	Probe 1,00m u α , Diacholestene	62
3.9	Probe 0,35m u α , Diacholestene	63
3.10	Probe 1,00m u α , Diasterane	63
3.11	Probe 0,35m u α , Diasterane	64
4.1	TOC-Werte	67
4.2	Pyrolyse-GC und IpR 2	81
4.3	TOC-Werte und Extraktmengen	86
4.4	Biomarker	98
A.1	Probenübersicht	132
B.1	Meßwerte der Kohlenstoffbestimmung	134
B.2	Meßwerte der Schwefelbestimmung	135
B.3	Meßwerte der Rock-Eval Pyrolyse	136
C.1	Extraktmengen	138
C.2	Extraktmengen nach Fraktionen	138
C.3	CPI- und ISO-Werte	139
D.1	Übersicht der gefundenen Biomarker	150
D.2	GC-MS, Hopane, Ölschiefer	151

D.3	GC-MS, Hopane, Mischproben	151
D.4	GC-MS, Diacholestene, Ölschiefer	152
D.5	GC-MS, Diacholestene, Mischproben	152
D.6	GC-MS, Diasterane, Ölschiefer	153
D.7	GC-MS, Diasterane, Mischproben	153
E.1	Peak-Daten Thermovaporisation-GC	176
E.2	Peak-Daten Thermovaporisation-GC	178
E.3	Kettenlängen-Verteilung	182
F.1	Peak-Daten Pyrolyse-GC	190
F.2	Peak-Daten Pyrolyse-GC	192
G.1	Übersicht der gefundenen und benannten Verbindungen der Thermovaporisation-GC	196

Abkürzungsverzeichnis

In der Arbeit wurden folgende Abkürzungen verwendet:

FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HC	Kohlenwasserstoff
HCl	Chlorwasserstoffsäure
HI	Wasserstoff-Index
HMPLC	Heterokomponenten-Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie
ISO	Isoprenoid-Konzentrationsverhältnis
KW	Kohlenwasserstoff
LHCPI	Light Hydrocarbon Preference Index; Verhältnis der kurzkettigen zu den langkettigen <i>n</i> -Alkanen
Ma	Millionen Jahre
MPLC	Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
n.b.	nicht bestimmt

NSO	Heterokomponenten
OI	Sauerstoff-Index
OM	Organisches Material
Ph	Phytan
PI	Production-Index
Pr	Pristan
R _m	mittlere Vitrinitreflexion
S1	volatile, thermisch mobilisierbare Kohlenwasserstoffe
S2	durch Pyrolyse entstandene Kohlenwasserstoffe
S3	Menge CO ₂
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
TC	Gesamtkohlenstoff
T _{max}	Temperatur maximaler Pyrolyseausbeute
TOC	totaler organischer Kohlenstoff
TS	Gesamtschwefel
U/min	Umdrehungen pro Minute
v/v	Volumen-Verhältnis
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Das UNESCO-Welterbe der Menschheit ‚Fossilfundstätte Messel‘ ist bekannt für seinen Fossilreichtum und dessen außerordentlich gute Erhaltung. Der Ölschiefer, ein dunkler, bituminöser, stark wasserhaltiger, feinlaminiertes Tonstein war und ist Gegenstand intensiver Untersuchungen zur Klärung des in ihm eingeschlossenen organischen Materials, sowie seiner speziellen Ablagerungsbedingungen. So werden in jedem Jahr Grabungskampagnen durch die Betreiber der Grube (Forschungsinstitut Senckenberg und Hessisches Landesmuseum Darmstadt) durchgeführt.

Im Zuge einer solchen Grabung und bei dem Auswerten der Ergebnisse eines Forschungsschachtes traten inmitten des Ölschiefers dünne, leder- bzw. papierartige Lagen im Ölschiefer auf. Diese Lagen unterschieden sich offensichtlich deutlich von dem sie umgebenden Ölschiefer. Die Horizonte befinden sich in der sogenannten Mittleren Messel-Formation, in dem in einem Maar-See während des untersten Mitteleozän in einem Zeitraum von etwa 1-1,5 Ma gebildeten Ölschiefer. Die mittlere Messel-Formation wird durch die fünf sogenannte Leithorizonte M , α , den doppelten Glimmerhorizont β sowie γ untergliedert, die sehr dünne, charakteristische Lagen darstellen. Zwei der auffälligen Horizonte, die Gegenstand dieser Arbeit sind, fanden sich unter dem Leithorizont α , ein weiterer unter dem Leithorizont M . Diese Horizonte, vor allem aber der deutlich veränderte Habitus dieser Horizonte gegenüber dem Ölschiefer führten zu dieser Arbeit.

Ziel der Arbeit ist es, diese organisch reichen Lagen hinsichtlich ihrer organisch-geochemischen und mikroskopischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dabei sollen die Horizonte hinsichtlich der Art, Menge und der Zusammensetzung des organischen Materials charakterisiert und schließlich mit eigenen Ölschiefer- und Literaturdaten verglichen werden. In einem weiteren Schritt ist dann die organisch-geochemische Zusammensetzung der Horizonte mit der des sie umgebenden Ölschiefers zu vergleichen. Dabei sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede

de herausgearbeitet und versucht werden, die Genese, vor allem aber Gründe für die sehr verschiedene Konsistenz von Ölschiefer und den dünnen Lagen zu klären. Die Fragen, die dabei im Vordergrund stehen, sind solche nach der organischen und geochemischen Zusammensetzung der Horizonte, nach ihrem Ursprung und ihrer Entstehung.

Es sollen sowohl ‚konventionelle, klassische‘ als auch relativ ‚neue‘ organisch-geochemische und optische Meß- und Analyseverfahren zum Einsatz kommen.

Durch konventionelle Auflicht-Hellfeld-Mikroskopie, Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie und Raster-Kraft-Mikroskopie soll der organische Inhalt der Proben näher charakterisiert werden. Die Raster-Kraft-Mikroskopie hat dabei den Vorteil, sehr kleine Komponenten bzw. Oberflächenstrukturen der Proben sichtbar zu machen. Die Auflicht-Fluoreszenzmikroskopie dagegen soll Hinweise auf den organischen Inhalt der Proben liefern.

Die Proben sollen einmal mittels Extraktion, anschließender Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie, Gaschromatographie und gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert werden. Hauptaugenmerk ist bei dieser Arbeit allerdings auf die Thermovaporisation-Gaschromatographie, Pyrolyse-Gaschromatographie und die gekoppelte Thermovaporisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie gelegt.

1.2 Ölschiefer als nicht-konventionelle Erdölressource

1.2.1 Zusammensetzung der Ölschiefer

Hauptaufgabe der Erdölgeologen ist die Suche nach natürlichen Erdöl- und Erdgasvorkommen. Große Mengen an Energie sind aber auch in sogenannten ‚nicht-konventionellen‘ Ressourcen gebunden, zum Beispiel in Ölschiefern, Teersanden, Gashydraten und anderen. In Ölschiefern ist das Erdöl aber nicht wie in den Teersanden frei vorhanden, sondern ist im Kerogen gebunden und muß durch aufwendige Verfahren herausdestilliert werden (SELLEY, 1998). Ölschiefervorkommen sind auf der Welt sehr weit verbreitet und liefern unter Umständen mehr Energie als alle bisher entdeckten konventionellen Ölreserven (SELLEY, 1998). Sie enthalten etwa 30 Billionen Barrel Öl, aber nur etwa 2% davon sind mit heutiger Technologie gewinnbar (YEN UND CHILINGARIAN, 1976). Die meisten Ölschiefer sind Ton- und Siltsteine, es kommen aber auch bituminöse Mergel und kalkige Tonsteine vor.

Die chemische Zusammensetzung der Ölschiefer besteht aus bis zu 90 % anorganischen Komponenten wie Quarz, Feldspat, Glimmern und Karbonaten, Tonmineralen und Pyrit. Die organischen Anteile des Ölschiefers, das Bitumen (in organischen Lösungsmitteln löslicher Anteil) und das Kerogen (nicht in organischen Lösungsmitteln löslicher Anteil), machen etwa 10-27 % aus (SELLEY, 1998). Etwa 27 % organischer Anteil gelten als kritischer Wert bei der Unterscheidung von Ölschiefen und den Cannel-Kohlen (SHANKS *et al.*, 1976). Die organischen Vorläufer des Kerogens der Ölschiefer sind schwer zu definieren. Zwei Typen von Ölschiefen, deren biologische Herkunft gut bekannt ist, sind Torbanite und Tasmanite. Zu den *Torbaniten* zählen die *Boghead-Kohlen* (Überreste der limnischen Grünalge *Botryococcus sp.*) und die *Cannel-Kohlen*, die aus Sporen und Pollen bestehen. Als weiteres Synonym erscheint unter anderem Kukersit in der Literatur, ein ordovizischer Algen (*Gloecapsomorpha prisca*)-Ölschiefer, der in Estland vorkommt. *Tasmanite*, die in Tasmanien (Australien) und in der Books Range im nördlichen Alaska (USA) zu finden sind, bestehen aus den vorwiegend marinen *Tasmanaceen*, zum Beispiel *Leiosporites sp.*. Als Quelle des organischen Materials der meisten Ölschiefer ist im allgemeinen von einer Mischung aus Algen und terrestrischem humosen Material auszugehen (SELLEY, 1998).

1.2.2 Ölschiefervorkommen

Die folgenden Aussagen basieren auf Untersuchungen von SCHLATTER (1969), DUNCAN UND SWANSON (1965), CANE (1976) und DUNCAN (1976). Erste Ölschiefer sind bereits aus dem Präkambrium bekannt. Im frühen Paläozoikum wurden kieselige Ölschiefer auf dem marinen Schelf der nördlichen Hemisphäre abgelagert, zum Beispiel die Alaunschiefer und Kukersite des Baltischen Schildes. Im späten Paläozoikum sedimentierten dann auch Ölschiefer auf dem marinen Schelf zentraler Teile der östlichen USA und Kanada und der europäischen Teile Russlands, zum Beispiel der Chattanooga-Schiefer. Die Entstehungsbedingungen der Ölschiefer veränderten sich an der Grenze Devon/Karbon drastisch. Es entstanden auch paralisch deltaisch-lakustrine Ölschiefer, die für karbonale Lagerstätten typisch sind. Beispiele hierfür sind der Midland Valley of Scotland-Ölschiefer und Vorkommen in Frankreich, Spanien, Südafrika, Australien und Russland. Der karbonale Albert-Schiefer von Nova Scotia ist ein Beispiel für eine völlig lakustrine Ablagerung. Während des Perms entstanden sowohl marine als auch paralische Schiefer-Lagerstätten, wie zum Beispiel die paralischen Kohleflöze des Sidney Beckens in New South Wales (Australien), die etwa 8000km², 200 m mächtige reiche Torbanitvorkommen enthalten, die in die Kohleflöze eingelagert sind (CANE, 1976). Das gleiche Alter hat der Irati-Ölschiefer, der sich über mehrere 100.000km² in Brasilien, Argentinien und Uruguay erstreckt und sein Äquivalent, der White Band of

the Karroo-Serie in Südafrika (ANDERSON UND McLACHLAN, 1979). Im späten Mesozoikum wurden viele Ölschiefer unter marinen, deltaischen und lakustrinen Bedingungen gebildet.

Im NW' Europa, speziell in Norddeutschland, begann eine Phase der Sedimentation organisch reicher Schiefer im Lias. Diese Bildungsphase setzte sich über die Nordsee in das E' Grönlandbecken fort, wo bis zum Cenoman organisch reiche Schiefer abgelagert wurden. Dazu gehört der Kimmeridge Ölschiefer, dessen Kimmeridge Ton organisches Material vom Kerogen Typ II enthält. Der Ölschiefer selber ist ein Typ-I-Algenkerogen. Diese organischen Kimmeridge-Schiefer sind die hauptsächlichen Muttergesteine des Nordseeöls, ihr Gehalt an organischem Material steigt von den Schelfgebieten in Richtung des Grabens der Triplejunction kontinuierlich an (BARNARD UND COOPER, 1981). Vergleichbare Vorkommen treten auf marinen Plattformen in Alaska, Saskatchewan und Manitoba (Kanada) sowie Nigeria auf. Im Känozoikum wurden neben lakustrinen Ölschiefern auch marine sedimentiert. Das beste Beispiel hierfür ist die Green River Formation (Eozän) in Colorado, Utah und Wyoming. Die Ölschiefer führenden Gesteine dieses Gebietes umfassen etwa 43.000km² und sind bis zu 700 m mächtig (DUNCAN UND SWANSON, 1965; KNUTSON, 1981). Die errechneten Vorräte betragen etwa 1,8 Billionen Tonnen (YEN UND CHILINGARIAN, 1976).

Drei bevorzugte Ablagerungsmilieu für die Bildung von Ölschiefern lassen sich unterscheiden: Seen, fluviatil dominierte Deltas und bestimmte marine Schelfgebiete. Torbanite und Ölschiefer mit einer Mischung von humosen Komponenten und nichtmarinen Algen sind charakteristisch für lakustrine und deltaische Schiefer. Flachmarine Ölschiefer bestehen dagegen aus einer Mischung von humosen Komponenten und marinen Algen. Ölschiefer beider Typen sind teilweise mit autochthonen chemischen Ablagerungen assoziiert. Die Karbonate und Evaporite der Green River Formation zeigen den lakustrinen Typ, wogegen die Phosphate und Hornsteine der Phosphoria Formation (Idaho, USA) den marinen Typ anzeigen (SELLEY, 1998).

Die Ölschiefer der Grube Messel wurden ab etwa 1875 bis 1962 (in beschränktem Umfang bis 1971) als stark wasserhaltige Tonsteine abgebaut. Diese enthielten bis zu 25 Gew.-% organische Substanz. Etwa ein Drittel dieser organischen Substanz konnte durch Verschwelung als Rohöl gewonnen werden. Insgesamt wurden in der Grube Messel etwa 20 Mio. t Ölschiefer abgebaut, woraus ca. 1 Mio. t Rohöl gewonnen wurden (HARMS, 1999b).

1.3 Geologische Entwicklung des Untersuchungsgebietes

Das Tertiär ist in ein Alttertiär (Paläogen) mit Paläozän, Eozän und Oligozän und in ein Jungtertiär (Neogen) mit dem Miozän und dem Pliozän gegliedert. Nach der neuen stratigraphischen Tabelle der „International Commission on Stratigraphy“ werden die Begriffe Tertiär und Quartär nicht mehr verwandt. Das Känozoikum wird in ein Paläogen (Paläozän, Eozän, Oligozän) und ein Neogen (Miozän, Pliozän, Pleistozän und Holozän) gegliedert. Im weiteren sollen jedoch die bisher verwandten Begrifflichkeiten weiter verwendet werden.

Gegen die Oberkreide mit ihren andersartigen Fossilien und Gesteinen ist das Tertiär durch unvermittelten Fazieswechsel, Schichtlücken oder Transgressionen abgegrenzt, das Hangende wird in den meisten Fällen durch glaziale Ablagerungen des Quartär gebildet (BRINKMANN, 1991).

Die geologische Entwicklung Mitteleuropas ist durch zwei Senkungszone, eine Baltische (E-W gerichtete) und eine Rheinische (N-S gerichtete) Furche gekennzeichnet. Sie ist im Zechstein mit dem Germanischen Becken in Erscheinung getreten und gewandelt, blieb in ihren Grundzügen aber bis in das Tertiär bestehen (BRINKMANN, 1991). Die NS' gerichtete Rheinische Furche, die seit dem Jura durch die Mitteldeutsche Landbrücke unterbrochen war, entstand im Tertiär wieder. Allerdings war sie erheblich schmaler als im Jura. Statt der gesamten Fläche zwischen der Rheinischen und der Böhmisches Masse kam nur ein etwa 50 km breiter Streifen ins Absinken. Dafür wuchsen die Senkungsraten erheblich, das Oberrheintal ist zum Beispiel mit über 2000 m jungen Ablagerungen gefüllt (BRINKMANN, 1991). Zu Beginn des Tertiär zog sich das Meer in seine heute noch von ihm gekennzeichneten Senkungsgebiete zurück. Der mitteleuropäische Raum wurde in der Folge durch die wechselnde Ausdehnung der Nordsee geprägt. Die für die übrige Erde bedeutsame Eozän-Transgression wirkte sich im Nordseebecken kaum aus (BRINKMANN, 1991). In Mitteleuropa gab es während des Tertiär nur unbedeutende orogene Ereignisse zu verzeichnen, in Mittel- und Norddeutschland ging die Bruchfaltung im wesentlichen auf den bisherigen Bahnen weiter. Anders gestaltete sich die Entwicklung von West- und Südwestdeutschland. Hier formten sich während des Tertiär die epirogenen Anlagen in orogene Gebilde um. Aus den Senken, die das Oligozänmeer eingenommen hatte, wurden große Gräben (BRINKMANN, 1991). Das Kernstück bildet der Oberrheingraben zwischen den randlich aufgekippten kristallinen Halbhorsten von Schwarzwald-Odenwald und Vogesen. Im S bei Basel verliert sich der Graben, im N bei Frankfurt gabelt er sich in zwei seichtere Bruchzonen: die Hessisch-Südhamoversche und die Mittel-Niederrheinische. Beide verklingen beim Eindringen in die mächtige, junge

Sedimentfüllung des Norddeutschen Beckens (BRINKMANN, 1991).

Auch der *Vulkanismus*, der zum ersten Mal seit dem Rotliegenden im Tertiär wieder auf mitteldeutschem Boden in Erscheinung trat, stand in engem Zusammenhang mit der rheinischen Tektonik. Das Rheinische Bruchfeld West- und Südwestdeutschlands wurde zum Hauptschauplatz der Ausbrüche. Schlote und Gänge sitzen vorzugsweise NNE-streichenden Spalten auf. Der Höhepunkt der vulkanischen Aktivität lag im Miozän, Nachläufer reichen bis an die Schwelle der Gegenwart (BRINKMANN, 1991).

Die *Tertiärsedimente* sind in Mitteleuropa im Unterschied zu den mesozoischen vorwiegend klastisch und meist locker. Organogene und chemische Ablagerungen stellen sich erst in Süddeutschland wieder ein. Als Einlagerungen in den Fluß- und Seesedimenten treten Braunkohlen auf (BRINKMANN, 1991). Die Untersuchung dieser Kohlen ergab eine Vielzahl von Pflanzengemeinschaften, die an der Entstehung der Kohlen beteiligt waren. Sumpfmoores mit offenen Wasserflächen, Schilfmoores, Bruchwaldmoore und weitgehend trockene Wälder, die sich durch wiederkehrende Hebungen und Senkungen ablösten, entstanden (BRINKMANN, 1991). Der Bestand der Braunkohlewälder änderte sich im Tertiär beträchtlich. Im Paläogen überwogen tropisch-subtropische, immergrüne Wälder. Im Neogen waren Nadelhölzer vorherrschend, doch traten im weiteren Verlauf auch Laubhölzer mitteleuropäischer Herkunft auf (BRINKMANN, 1991). Dieser Florenwandel und eine Änderung der Verwitterung veranschaulichen den Wechsel des Klimas im Verlauf des Tertiär. Nach dem eher kühlen Paläozän erreichte das Eozän tropische Temperaturen. Darauf folgte dann ein allmählicher Wärmeabfall, der bis in das Quartär anhielt. Allerdings zeigen die miozänen Braunkohlevorkommen noch Pflanzengesellschaften, die subtropisches Klima erfordern (BRINKMANN, 1991).

Der *Obererrheintalgraben* baute sich im Paläogen als Geosynklinale, im Neogen als Graben, jeweils von S nach N fort. Im gleichen Sinne verlagerte sich die Zone der mächtigsten Sedimentation. Sie lag im Paläogen im S', im Neogen im N' Oberrheingebiet. Im Obereozän und Unteroligozän wurde daraus eine tiefe, nach N etwa bis Darmstadt reichende Furche, in die das Meer wahrscheinlich von der Rhônesenke her durch die Burgundische Pforte eindrang (BRINKMANN, 1991). Den Meereseinbrüchen war in örtlich begrenzten Senken die Ablagerung von nichtmarinen Bildungen vorausgegangen, wie den eozänen Basistonen und den Sapropelschiefern von Messel. Nach der oberoligozänen Regression kehrte das Meer im Aquitan, vermutlich auf dem gleichen Wege wie im Paläogen, nochmals für kurze Zeit zurück. Darauf folgte eine allmähliche Verlandung (BRINKMANN, 1991). Im Miozän begannen die ersten kräftigen Verschiebungen an den Randverwerfungen des Grabens, an die sich der Kaiserstuhl-Vulkan knüpfte. Im Pliozän und Quartär gingen die Schollenbewegungen weiter. Meist wurden klastische

Gesteine abgelagert, in die sich im Pliozän die jüngsten Braunkohlen einschalteten (BRINKMANN, 1991).

Die am Ende der Unterkreide erscheinende kanophytische *Flora* kam im Tertiär zur vollen Entfaltung. Die Angiospermen besetzten alle Lebensräume und drängten die aus der mesophytischen Ära überlebenden Gymnospermen stetig zurück (BRINKMANN, 1991). Die Coccolithophyceen erreichten um die Wende Eozän/Oligozän ihre größte Formenvielfalt und Verbreitung. Diatomeen treten in marinen und limnischen Polierschiefern, zum Teil mit anderen Kieselorganismen, gesteinsbildend auf (BRINKMANN, 1991).

Die *Paläogeographie* des Tertiär läßt sich wie folgt zusammenfassen: Im Laufe des Tertiär näherten sich die Pol- und Kontinentlagen ihren heutigen Positionen. Im älteren Tertiär waren sowohl der Südatlantik als auch der Nordatlantik bereits breite Meeresräume, Afrika war durch die noch ziemlich breite Tethys von Europa-Asien getrennt (Abb. 1.1). Mit dem ausgehenden Tertiär erfolgte durch die jüngeren alpinen Faltungsbewegungen ein Anschweien des E' Teils von Gondwana an den asiatischen Kontinent (BRINKMANN, 1991).

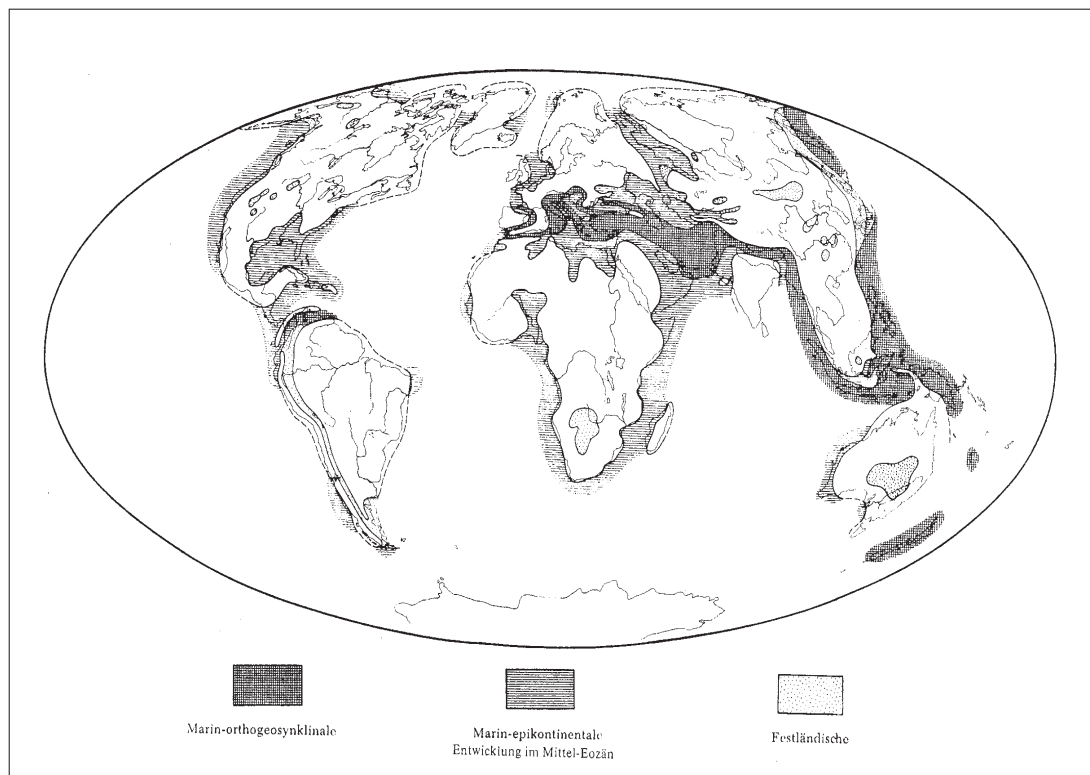


Abbildung 1.1: Paläogeographische Karte des Paläogen nach BRINKMANN (1991)

Die sich verschiebende Lage der Vegetationsgürtel erklärt die Klimaentwicklung bestimmter Kontinente und Meeresräume nur zum Teil. Als weitere Ursache sind globale klimatische Veränderungen anzusehen (Abb. 1.1). Die mesozoische Warmzeit der Erde dauerte bis zum Paläogen an, im Mitteleozän erreichten die Temperaturen nochmals einen Höhepunkt. Nach dem Eozän setzte eine nahezu stete Abkühlung ein, der Gürtel der kalkreichen pelagischen Ablagerungen verschmälerte sich (BRINKMANN, 1991). Am Boden der Tiefsee sank die Wasserwärme, nach Rekonstruktionen von Paläotemperaturen aus Sedimentzusammensetzungen, von 10 °C im Oligozän und 7 °C im Miozän bis auf 1,5 °C gegenwärtig. Im Pliozän hörte die lateritische Verwitterung auf, etwa gleichzeitig erschienen auf Island und Sachalin Moränenabsätze als erste Anzeichen des beginnenden quartären Eiszeitalters (BRINKMANN, 1991). Im Gegensatz zu dem nahezu einsinnigen Temperaturfall schwankten die Niederschlagsmengen. Zeiten von Salzausscheidungen wechselten mit Höhepunkten der Kohlebildung. Die Jahreszeiten waren deutlich ausgeprägt. Sie lassen sich an der Feinschichtung limnischer Sedimente sowie den Zuwachsringen der Holzgewächse nachweisen (BRINKMANN, 1991).

In der *Pflanzenbiogeographie* des Tertiär spielt die Holarktis eine entscheidende Rolle. Hier lag vermutlich der Ursprung der tertiären bis rezenten Angiospermen, die im Laufe des Känozoikum vom weiteren Umkreis des Nordpols aus äquatorwärts wanderten. Bei der weiteren Südwärtsverlagerung der Florengürtel starb, im Gegensatz zu Amerika, in der alten Welt mit ihren queren (W-E) Gebirgsschranken ein Großteil der tertiären Pflanzen aus und kehrte nach der pleistozänen Eiszeit auch nicht zurück (BRINKMANN, 1991).

Bei den *Krustenbewegungen* während der höheren Kreide waren die Kernzonen der jungen Gebirge Europas und Asiens aufgefaltet worden. Das Tertiär umfaßte nach BRINKMANN (1991) die letzten Akte des Zusammenschubs und die ersten Stufen des Zerfalls der alpidischen Orogene. Auf die weitgehende Regression an der Wende Kreide/Tertiär folgten im Mitteleozän und Mitteloligozän zwei Überflutungshöhepunkte. Im Neogen begannen die von den jungen Gebirgen ausgehenden Wölbungsbewegungen stärker auf das Vorland überzugreifen, das Meer wich schrittweise zurück. Das Maximum der Regression wurde im Quartär erreicht. Im Zusammenhang mit den Krustenbewegungen nahm die eruptive Tätigkeit auf der ganzen Erde sprunghaft zu, Eozän und Miozän waren die Zeiten der stärksten Magmenförderung (BRINKMANN, 1991).

1.4 Geologie des Untersuchungsgebietes

1.4.1 Geologie des Oberrheingrabens, des Odenwaldes und des Sprendlinger Horstes

Der Oberrheingraben erstreckt sich als NNE-SSW (rheinisch) streichender junger tektonischer Graben von Basel bis nach Frankfurt. Er besitzt eine Länge von 300 km und eine Breite von 30 bis 50 km. Das Lineament ist Teil einer von der Nordsee bis zum Mittelmeer reichenden, mehrfach abgesetzten und sich gabelnden überregionalen Bruchzone (WALTER, 1995). Die Absenkung zwischen Vogesen-Pfälzer Wald auf der einen und Schwarzwald-Odenwald auf der anderen Seite beträgt maximal 5 km (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Die Hauptrandverwerfungen, die den Trogbereich im W und im E begrenzen, stellen grabenwärtig mit 55° bis 85° einfallende Abschiebungen dar. Ihre Sprunghöhen betragen bis zu 1.000 m (WALTER, 1995), am Rand des Odenwaldes auch mehr. Sowohl der Trogbereich als auch die Grabenrandbereiche sind durch Störungen in eine Vielzahl von Gräben, Horsten und Staffelschollen zerlegt. Die Störungen fallen in der Regel steil, sowohl synthetisch als auch antithetisch zu den Hauptrandverwerfungen ein (WALTER, 1995). In den meisten Fällen handelt es sich um Abschiebungen, vielfach werden Anzeichen für horizontale und subhorizontale sinistrale Seitenverschiebungen beobachtet. Die Summe ihrer Teilbeträge wird auf 15 bis 18 km geschätzt. Nach WALTER (1995) liegt der Dehnungsbetrag senkrecht zur Grabenachse zwischen 4 bis 5 km.

Der Oberrheingraben (Abb. 1.2) stellt die längste Riftzone einer sich im Paläozän bildenden typischen ‚Triple Junction‘ dar (STANLEY, 1994). Dreiviertel der Absenkung sind durch tertiäre und quartäre Abtragungen der Flanken des Grabens wieder ausgeglichen, sodass der Höhenunterschied zwischen dem heutigen südlichen Oberrheintal und dem höchsten Schwarzwaldgipfel gerade noch 1300 m beträgt (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Nach Norden setzt sich der Oberrheingraben im Zuge der Mittelmeer-Mjösen-Zone in die Hessischen Gräben fort, nach Süden gibt es Fortsetzungen in den Schweizer Faltenjura, vor allem aber nach SW durch die Burgundische Pforte in den Bresse- und Rhônegraben (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Das variszisch-prävariszische Grundgebirge besteht ebenso wie der kristalline Odenwald, der Schwarzwald und die Vogesen überwiegend aus paläozoischen Metamorphiten und Intrusiva (WALTER, 1995). Im späten Oberkarbon wurde es tief abgetragen, eingeebnet und diskordant von einer Schichtenfolge des Perm bis Oberjura überdeckt. Im nördlichen Grabengebiet legte eine oberkretazische bis alttertiäre Erosion die jungpaläozoischen Deckschichten wieder frei (WALTER, 1995). Im mittleren und südlichen Teil sind

dagegen Trias und Jura infolge der prätertiären Neigung der herausgehobenen Südwestdeutschen Scholle erhalten geblieben.

Die Oberfläche SW-Deutschlands bestand nach der Regression des Weißjurameeres aus einer weiten flachen Kalktafel, die den Meeresspiegel nur wenig überragte. Diese Kalktafel überzog auch fast das ganze heutige Oberrheingebiet. Dagegen fehlen die Ablagerungen der Kreide und des ältesten Tertiär fast vollständig. Die oberrheinischen Massive bildeten danach am Ausgang der Kreide eine praktisch einheitliche Wölbung, in die während des Tertiär und des Quartär der Oberrheingraben einsank (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997).

Die ersten Anzeichen lokaler Einsenkung im Bereich des späteren Grabens stammen, in Form von Süßwasserablagerungen, aus dem Mitteleozän. Die allgemeine Absenkung des Oberrheingrabens begann aber erst im Obereozän. Im Alttertiär wurde der südliche, im Jungtertiär bevorzugt der nördliche Grabenteil erfasst. So konnte im Unterligozän das Meer von S ingredieren und bis in die Darmstädter Gegend vordringen. Es hinterließ in einigen Becken des südlichen Grabens die Salz- und Kalilager von Mühlhausen und Müllheim (Buggingen in Baden). Im Mittelligozän erfolgte nochmals eine marine Ingression, die nun aber den gesamten Graben betraf und so für kurze Zeit das Nordmeer mit der Tethys verband (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Nach N bestand diese Verbindung wie schon im Mesozoikum über die Hessische Senke, nach S durch den Faltenjura. Im südlichen Graben sind obereozäne bis mitteleozäne Ablagerungen ca. 2000 m mächtig, obereozäne und jungtertiäre dagegen nur einige 100 m oder fehlen ganz. Im Oberligozän verlagerte sich die Absenkung in den nördlichen Grabenteil (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Im tieferen Miozän treten nochmals Steinsalz und Anhydrit auf (bei Worms), im weiteren Verlauf des Miozän gehen die marinen Einflüsse jedoch endgültig zurück. Es werden fortan nur noch limnische und fluviatile Sedimente als Abtragungsprodukte der aufsteigenden Grabenflanken abgelagert.

Der Oberrheingraben ist mitten in die Aufwölbung der oberrheinischen Massive eingebrochen. Nach ILLIES (1965) muss davon ausgegangen werden, dass das Grundgebirge in hohem Maße von rheinisch gerichteten Störungszonen durchsetzt war. Die granitischen Ganggesteine und die Rotliegend-Vulkanite sind diesen früh angelegten Störungszonen gefolgt.

Von gewissen Anzeichen schwacher Senkungsbewegungen abgesehen, war das Gebiet im Mesozoikum tektonisch inaktiv. Die im Mitteleozän einsetzende Grabentektonik folgte im wesentlichen den bereits im Grundgebirge vorgegebenen Richtungen. Die eigentlichen Grabenverwerfungen streichen rheinisch, das Schollenmosaik des Grabeninneren allerdings eggisch (NNW-SSE) bis herzynisch (NW-SE) (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Die häufigen horizontalen

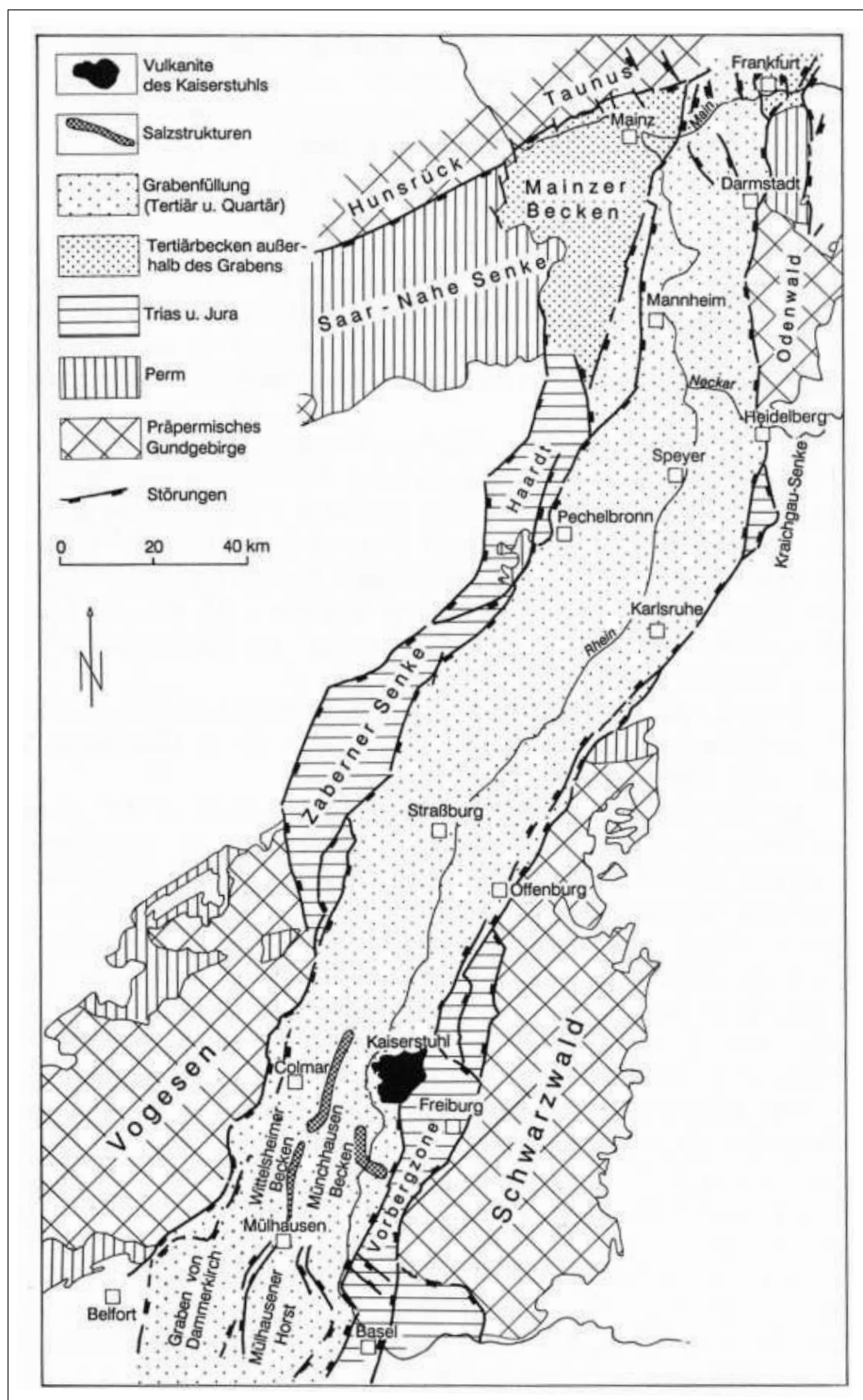


Abbildung 1.2: Geologische Karte des Oberrheingrabens, nach WALTER (1995)

Strömungen und Fiederstellungen der eggischen Brüche zu den rheinischen Randverwerfungen sprechen neben den großen Abschiebungen für eine Beteiligung von Linksseitenverschiebungen an der tertiären Grabentektonik. Somit ergibt sich für die oberrheinische Tektonik folgendes Gesamtbild: Absenkung der Grabenscholle relativ zu den aufgebogenen Flanken um 4 bis 5 km, damit verbundenes Auseinanderdriften der Flanken in E-W Richtung von etwa 4 bis 5 km und eine Linksseitenverschiebung von maximal einem Kilometer (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Die Grabenbildung spielte sich weitestgehend kontinuierlich und synsedimentär ab. Es wechselten aber Zeiten mit gesteigerter und verlangsamter Bewegung ab. Wie sich aus den Mächtigkeiten und der Fazies ablesen läßt, kam es im Obereozän schon zu Abbrüchen größerer Sprunghöhe. Dagegen handelte es sich im Mitteleozän nur um mäßige flexurartige Abbiegungen. Nach SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER (1997) erreichte an der Wende Oligozän/Miozän die Bruchtektonik einen weiteren Höhepunkt, die internen Graben- und Horstschollen wurden synsedimentär gebildet. Diese Bewegungen dauern auch heute noch an. Die gemessene rezente Senkungsgeschwindigkeit erreicht 1 mm/a. Bei diesem Wert muß auch ein anthropogener Einfluß durch Grundwasserabsenkung und Erdölförderung mit in Betracht gezogen werden.

Verglichen mit den tertiären Bewegungsvorgängen anderer Gräben in der Mittelmeer-Mjösen-Zone, zeigen sich prinzipielle Ähnlichkeiten zu denen des Oberrheingrabens. Im Leinetalgraben betrugen die Bewegungen 3 bis 4 km, bei den Cevennen (Rhönegraben) werden Linksseitenverschiebungen angenommen. Die rheinischen Störungen des südlichen Oberrheingrabens lassen sich in den Faltenjura hinein verfolgen und äußern sich dort ebenfalls als Linksseitenverschiebungen (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997).

Der Oberrheingraben folgt der Scheitelung einer weitgespannten Aufwölbung des Erdmantels. Das subkrustale Relief des Manteldiapirs hat sich bis zur Oberfläche in der känozoischen Anhebung der Grabenflanken durchgepaust. Der Schwarzwald, die Vogesen, der Odenwald und der Pfälzer Wald bilden eine von dem Graben unterbrochene domartige Aufwölbung. Die Kulmination dieses subkrustal und physiographisch 200 km Spannweite erreichenden Gewölbes befindet sich im Bereich des miozänen Kaiserstuhlvulkans, wo die Kruste/Mantel-Grenze bis auf 24 km aufsteigt (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). An den Flanken der Aufwölbung liegt die Kruste/Mantel-Grenze dagegen in 30 km Tiefe. Der Grabenvulkanismus war relativ schwach, die ältesten Produkte sind im Bereich der Mantelkulmination im Südgraben in der tiefen Oberkreide zu finden. Der oberkretazische Magmenaufstieg entspricht der kretazischen Aufwölbung im Bereich der heutigen oberrheinischen Massive und geht der Grabenbildung voraus (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997). Für die Gesamtdynamik lassen sich so folgende Faktoren erkennen: Die Existenz gewisser Vorprägungen im

Grundgebirge, die Auswirkung der Mantel-Aufwölbung und das mitteleuropäische Spannungsfeld, in dessen Rahmen der Graben einer Scherflächenrichtung mit Linksseitenverschiebungen entspricht (ILLIES, 1978). Zu beachten ist dabei die oberrheinische Taphrogenese, die im Zusammenhang mit der nordatlantischen Krustenzerreißung gesehen werden muß (SCHÖNENBERG UND NEUGEBAUER, 1997).

Der Einbruch des Grabens begann im Eozän. Zu den Ablagerungen des Alttertiärs gehören die vorwiegend marin-brackischen Lymnäen-Mergel, die Pechelbronner Schichten und die mit der völligen Überflutung im Mittelligozän einsetzende Graue Schichtenfolge (WALTER, 1995). Die eingebrochene Grabenzone bildet keine einheitliche Scholle, die Hauptsenkung lag anfangs im Süden. Vom Mittelligozän verlagerte sie sich in den Nordteil des Grabens. Regionale Mächtigkeits- und Faziesänderungen deuten aber auf eine mehrfache Verlagerung der Achse des Haupttrogos hin (WALTER, 1995).

1.4.1.1 Geologische Entwicklung und Stratigraphie des Untersuchungsgebietes

Die nachvariszische Sedimentation war im **Perm** noch eng an einzelne Senkungs-zonen gebunden, die dem Streichen der variszischen Großstrukturen folgen. Das von der Hessischen Senke her vorgreifende Zechsteinmeer erreichte das heutige Oberrheintal nur im Norden. Noch nördlich des Schwarzwaldes gehen seine randlichen Tone in terrestrische Fazies über, die dem Rotliegenden oder Buntsandstein ähnelt (WALTER, 1995). Aus der **Trias** liegt der Buntsandstein in ausschließlich kontinentaler, vorwiegend grobklastischer Entwicklung vor. Seine Mächtigkeiten zeichnen den variszischen Unterbau mit seinen Schwellen und Trögen nach. Der Muschelkalk entspricht, mit Kalkstein-Tonstein-Wechselagerungen, in Ausbildung und Gliederung weitgehend dem regionalen Faziesbild des süddeutschen Raumes, nur im südlichsten Teil des Grabens ist der mittlere Muschelkalk salinar entwickelt (WALTER, 1995). Die Keuper-Ablagerungen sind marin und lagunär-salinar, aber auch brackisch und limnisch. Im unteren Keuper wurden im marinen Milieu Tonsteine und Dolomite abgesetzt. Als Einschaltungen treten bereits sandige Rin-nenbildungen auf. Im mittleren Keuper führte die Ausbreitung eines großen Deltas von Norden her zur Bildung des Schilfsandsteins. Vom obersten Keuper an war das Gebiet wieder Teil des süddeutschen Flachmeeres (WALTER, 1995). Der untere **Jura** besteht aus dunklen Tonsteinen, Mergelsteinen und Kalksteinbänken. Posi-donischiefer ist in typischer Ausbildung vorhanden und bis zu 30 m mächtig. Auch die Ablagerungen des mittleren Jura sind zunächst tonig, dann schalten sich Sandsteinlinsen und Sandsteine sowie eisenoolithische Kalk- und Mergelstei-

ne ein (WALTER, 1995). Im Oberjura blieb nur in der südlichen Rheinregion eine Bucht des schweizerischen Jura-Meeres bestehen. Die Ursache für dessen nahezu vollständigen Rückzug war die Aufwölbung des Rheinischen Schildes (WALTER, 1995). Von dem am Nordende des heutigen Oberrheins gelegenen Hebungszenrum wurden im Verlauf der **Kreidezeit** mehr als 1.000 m Deckgebirge abgetragen.

Die ältesten **Tertiär**-Ablagerungen bilden kontinentale bohrerzführende Verwitterungstone und -sande des unteren Eozäns (WALTER, 1995). Sie liegen auf verkarsteten Jura-Kalken und Muschelkalk. Ebenfalls noch im Untereozän werden die weißen oder bunten sandigen Folgen des eozänen Basistones gebildet. Diese terrestrisch-limnischen Ablagerungen sind auch im Mainzer Becken vorhanden (WALTER, 1995). Dem Mitteleozän gehören ferner verschiedene Süßwasserkalke an, die unter der Bezeichnung Planorbis-Kalke zusammengefaßt werden.

In einem Süßwassersee wurden auch die *mitteleozänen Ölschiefer von Messel* abgelagert. Das Vorkommen liegt nördlich von Darmstadt auf kristallinem Grundgebirge und sedimentärem Rotliegenden des Sprendlinger Horstes. Die 190 m mächtigen Ölschiefer sind aus sapropelitischen Vollfaulschlammern hervorgegangen. Wegen ihres hohen Bitumengehaltes wurden sie zur Vershwelung und Ölgewinnung abgebaut (WALTER, 1995). Heute liegt ihre Bedeutung im Fossilreichtum.

Erst im jüngeren Eozän drang das Meer von Süden her in die sich stärker einsenkende SSW-NNE (rheinisch) verlaufende Grabenzone ein. Der zeitweilige Abschluß des Beckens führte im Süden zur Ausscheidung einer bis zu 280 m mächtigen Steinsalzfolge (untere Salzfolge) und zur Bildung der limnischen Melanien-Kalke (WALTER, 1995). Im Norden, wo keine flächenhaften obereozänen Sedimente nachgewiesen sind, sind zahlreiche Vulkanschlote eozänen Alters mit basaltischer Füllung bekannt. Nach WALTER (1995) wechselten die Sedimentationsverhältnisse im Miozän stark. So trat die brackische Fazies allmählich wieder zugunsten der limnischen Fazies zurück. Größere Unterschiede in der Mächtigkeit sind auf synsedimentäre Bewegungen im Grabengebiet zurückzuführen. Das heutige Verbreitungsgebiet der als Jungtertiär I zusammengefaßten mergelig-sandigen Süßwasserbildungen des höheren Untermiozäns bis Obermiozäns umfaßt nur noch den nördlichen Teil des Rheingrabens (WALTER, 1995). In südlicher Richtung werden Äquivalente zunehmend von fluviatilen und limnisch-lakustrinen Sedimenten des Oberpliozäns (Jungtertiär II) gekappt.

Der jüngste Abschnitt der Sedimentationsgeschichte des Oberrheingrabens wird von fluviatilen Bildungen beherrscht. Im Verlauf des **Pliozäns und Quartärs** entwickelte sich das heutige Flußnetz (WALTER, 1995). Die holozänen Kaltzeiten sind durch Aufschüttungen mächtiger Kiesabsätze gekennzeichnet, die vor allem aus dem Alpenvorland stammen. Während der Warmzeiten schalten sich feinklas-

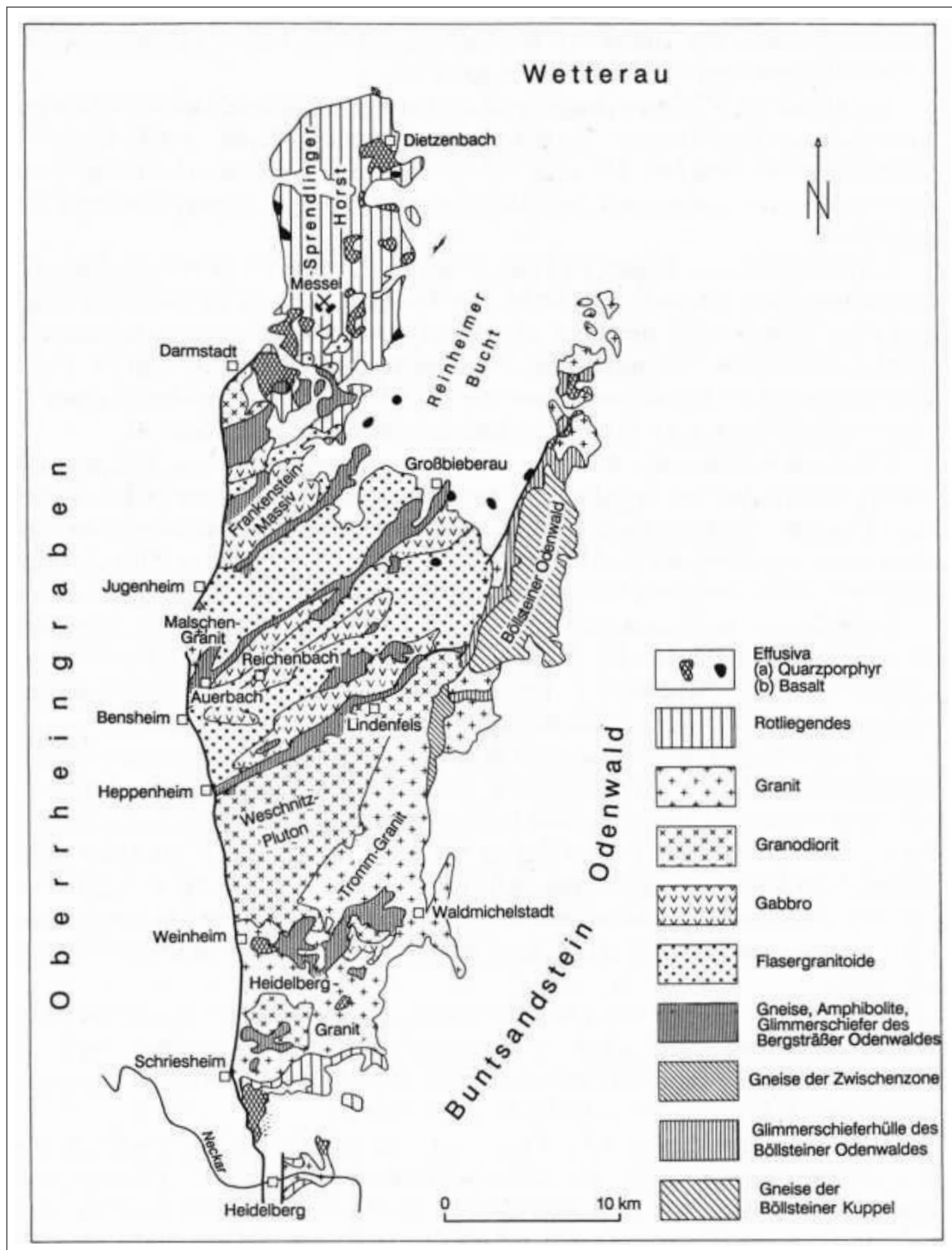


Abbildung 1.3: Geologische Karte des Odenwaldes, nach WALTER (1995)

tische Sedimente ein (WALTER, 1995).

Rezente Vertikalbewegungen sind aus Feinnivellements abzulesen. Im südlichen Oberrheingraben belegen sie eine vorherrschende Senkungstendenz von durchschnittlich 0,5 mm/a. Im nördlichen Grabenbereich wird sowohl Senkung als auch Hebung festgestellt. Auch seismische Aktivitäten sind registrierbar. Beben mit der Magnitude von bis zu 4,9 auf der Richterskala treten im Mittel jedoch nur 2-3 mal pro Jahrhundert auf (WALTER, 1995).

1.4.1.2 Odenwald und Sprendlinger Horst

In der östlichen Grabenschulter des Oberrheingrabens tritt im *Odenwald* variszisches kristallines Grundgebirge zutage (WALTER, 1995). Es läßt sich in zwei unterschiedliche Bereiche, im W den Bergsträsser und im NE den Böllsteiner Odenwald unterteilen (vgl. Abb.1.3).

Die Kristallingesteine des Bergsträsser Odenwaldes tauchen im N unter das Rotliegende des Sprendlinger Horstes ab (vgl. Abb. 1.4). Im S und E wird der variszische Sockel von Buntsandstein überlagert. Nach W begrenzen die Randbrüche des Oberrheingrabens den Bergsträsser Odenwald und Sprendlinger Horst (WALTER, 1995). Der kristalline Odenwald repräsentiert so einen wichtigen Abschnitt der Mitteldeutschen Kristallinschwelle in der nördlichen Saxothuringischen Zone.

In den Metamorphiten des Bergsträsser Odenwaldes hat sich bisher keinerlei prävariszische Strukturprägung oder Metamorphose nachweisen lassen. Die flachen NE-SW verlaufenden Kuppen sind durch die variszische Hauptdurchbewegung entstanden. Die Faltenachsen der Kuppen fallen leicht nach SW ein. Der variszischen Hauptbewegung ging eine Isoklinalfaltung voraus (WALTER, 1995). Die mit tektonischer Durchbewegung verknüpfte Hauptmetamorphose ist durch Datierungen der Abkühlung auf ein frühvariszisches Alter zwischen 370 und 320 Ma festgelegt. Das Kristallin des Böllsteiner Odenwaldes ist durch einen in N-S-Richtung gestreckten Kuppelbau charakterisiert (WALTER, 1995), wobei die Faltenachsen bevorzugt W-E ausgerichtet sind.

Auch im Odenwald war der variszische Sockel zu Beginn des Rotliegenden bis auf das kristalline Fundament abgetragen. Nach WALTER (1995) herrschte zugleich starker Vulkanismus. Im Sprendlinger Horst finden sich auch basische Eruptiva. Reliefbestimmend für den östlichen und südöstlichen Odenwald ist heute das Buntsandstein-Deckgebirge (WALTER, 1995). Weiteren Aufschluß über die Sedimentationgeschichte des Odenwaldes gibt nach WALTER (1995) der Katzenbuckel. Hierbei handelt es sich um eine Vulkanschlottfüllung von etwa 1 km

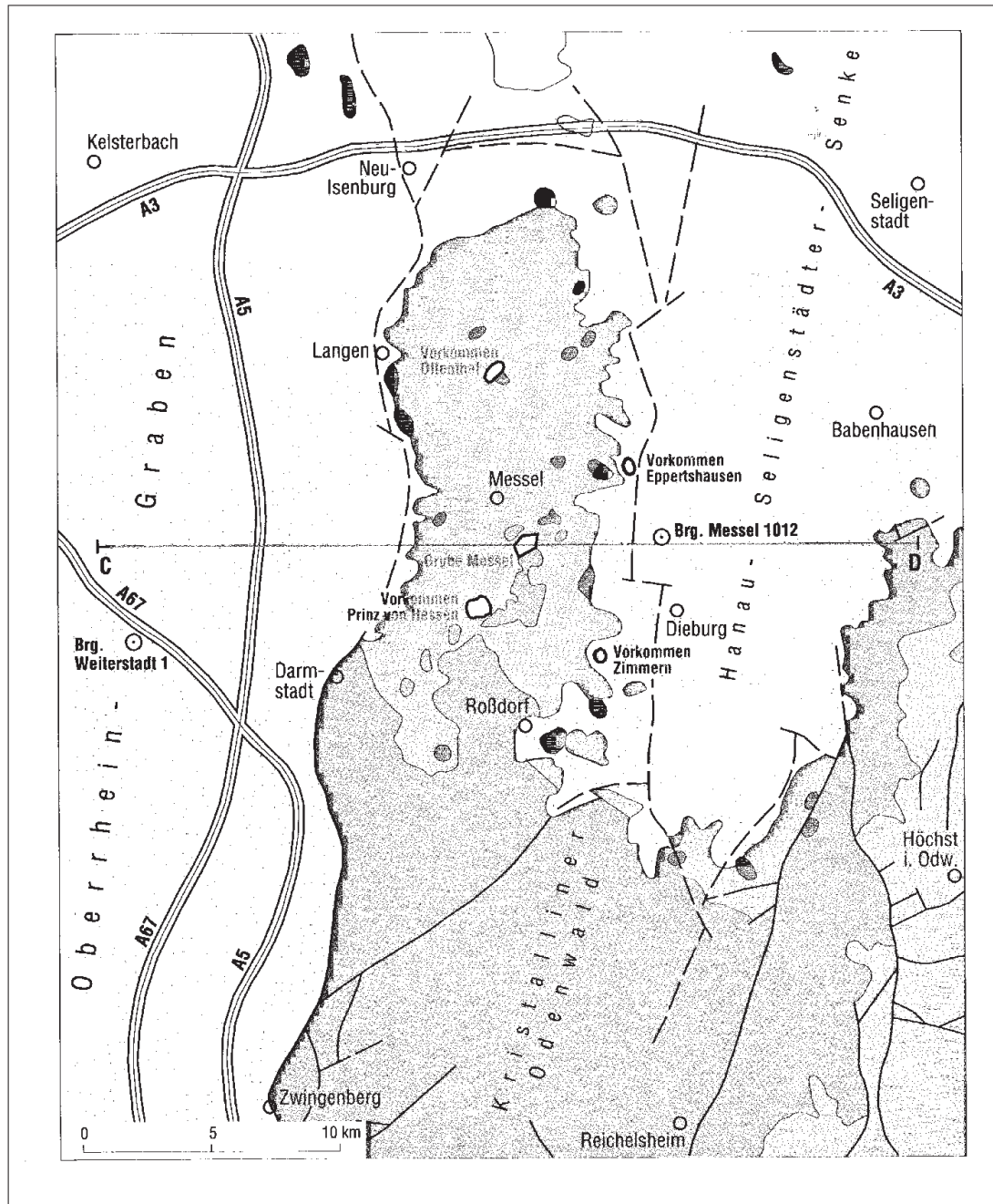


Abbildung 1.4: Geologische Karte des Sprendlinger Horstes mit der Lagerstätte Messel, nach HARMS *et al.* (1999a), verändert nach GÜK 300 Hessen, 4. Aufl., Wiesbaden 1989 und GÜK 200 CC 6318 Frankfurt a.M., Hannover 1985

Durchmesser, die heute als Härtling die Hochebene der Plattensandsteine des Oberen Buntsandsteins überragt. Das Alter wurde auf 53 bis 55 Ma (Paläozän) bestimmt (WALTER, 1995).

Mit der Entstehung des Oberrheingrabens kam es auch in anderen Gebieten des Odenwaldes zu vulkanischen Aktivitäten. Sie begannen im Eozän und hielten für fast 45 Ma bis in das Miozän an (WALTER, 1995). Ihre Durchbrüche häufen sich abseits der eigentlichen Grabenzone unter anderem im Sprendlinger Horst. Hier entstanden im Eozän die bituminösen *Messeler Schiefer*. Es bildeten sich Süßwasserseen, deren Faulschlammabsetzung neben Pflanzen, Schnecken und Insekten eine reiche Wirbeltierfauna mit Fröschen, Fischen, Schildkröten, Schlangen, Vögeln und Säugern des mittleren Eozän (Lutet) enthält (WALTER, 1995). Im ehemaligen Tagebau Messel sind diese bituminösen Tonsteine etwa 180 m mächtig. Die schildartige Heraushebung des Odenwaldes gegenüber dem Oberrheingraben erfolgte im wesentlichen im Pliozän (WALTER, 1995). Während des Pleistozäns blieb der Odenwald im Gegensatz zum Schwarzwald und den Vogesen eisfrei.

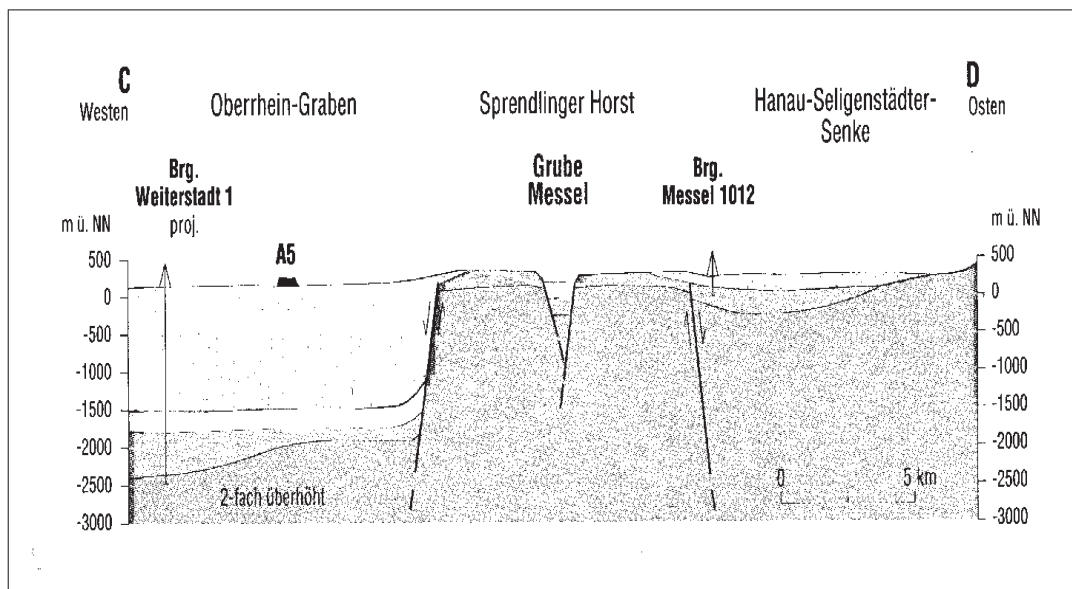


Abbildung 1.5: Schnitt durch den Sprendlinger Horst und die Lagerstätte Messel nach HARMS *et al.* (1999a), verändert nach GÜK 300 Hessen, 4. Aufl., Wiesbaden 1989 und GÜK 200 CC 6318 Frankfurt a.M., Hannover 1985

Der *Sprendlinger Horst* (Abb. 1.4 und 1.5) bildet die nördliche Verlängerung des Odenwaldes. Er wird in seinem Kern vorwiegend aus magmatischen Gesteinen wie Graniten, Dioriten und Granodioriten aufgebaut. Diese Gesteine weisen ein variszisches Alter auf. An seinem Westrand wird der Sprendlinger Horst durch tiefgreifende Störungen begrenzt. An ihnen wurde er gegenüber den Grabenstruk-

turen des Oberrheintales angehoben (HARMS *et al.*, 1999a). Im Norden und Osten schließen sich die Neu-Isenburger Quersenke und die Hanau-Seligenstädter Senke an. In diesen beiden Senken sind vor allem jungtertiäre und quartäre Sedimente mit zum Teil beträchtlichen Mächtigkeiten erhalten geblieben. Auf dem Sprendlinger Horst sind diese Sedimente entweder nur geringmächtig oder fehlen völlig.

1.4.2 Geologie der Lagerstätte Messel

Messel liegt zwischen den Städten Darmstadt, Dieburg und Langen, etwa 20 km südöstlich von Frankfurt/Main. Die Lagerstätte befindet sich auf einer tektonischen Hochscholle, dem Sprendlinger Horst (vgl. Abb. 1.4, 1.5).

Dank einer im Jahre 2001 durch das Forschungsinstitut Senckenberg abgeteufte Bohrung, ist die lange umstrittene Genese des Messeler Sees wohl endgültig geklärt. Bis dahin wurden verschiedene Genesevarianten des Sees diskutiert. Das bis dahin gängige Modell war das eines tektonischen Grabens bzw. ‚Pull-Apart‘ Beckens, das im Zuge der Entstehung des Oberrheingrabens durch Wiederaufleben alter variszischer Störungen entstanden war. In der daraus hervorgegangenen Hohlform von knapp 1000 m Länge und 700 m Breite wurden während des Eozäns Süßwassersedimente abgelagert. Sie blieben dort vor der Erosion geschützt. Hierfür sprechen unter anderem die Lage auf der Messeler Störungszone und die tektonische Begrenzung der Struktur. Allerdings wurde schon lange Zeit, zum Beispiel von RIETSCHEL (1988), die Möglichkeit einer vulkanischen Entstehung des Messeler Sees diskutiert. Für diese Genese sprechen die nahezu runde Form und vor allem die Lage auf der Messeler Störungszone in einer Reihe mit anderen Eozänvorkommen und Vulkaniten.

Die Ergebnisse oben erwähnter Forschungsbohrung (Abb. 1.6) lassen nur den Schluß einer phreatomagmatischen Eruption und damit die Bildung eines Maar-Sees zu. Es treten Lapillituffe auf, die mit ihren blasenarmen Kugellapilli und Nebengesteins-Xenolithen typisch für diese Art von Eruptionen sind (Abb. 1.6). Eine Herkunft der Tuffe aus Maaren der Umgebung kann ausgeschlossen werden (HARMS *et al.*, 2003).

Süßwasserablagerungen, die in dem so entstandenen übertiefen Messeler See sedimentiert wurden, werden als *Messel-Formation* bezeichnet. Der wichtigste Gesteinstyp dieser Ablagerungen ist der Ölschiefer: Ein dunkler, bituminöser, stark wasserhaltiger, feinelaminierter Tonstein. Die *Basis* der Messel-Formation bilden auch innerhalb des Vorkommens Gesteine des Rotliegenden und Magmatite. Außerhalb der Grube Messel kommt die Messel-Formation ebenfalls in Offenthal, Eppertshausen, Groß-Zimmern und in der Grube ‚Prinz von Hessen‘ vor. Die Vorkom-

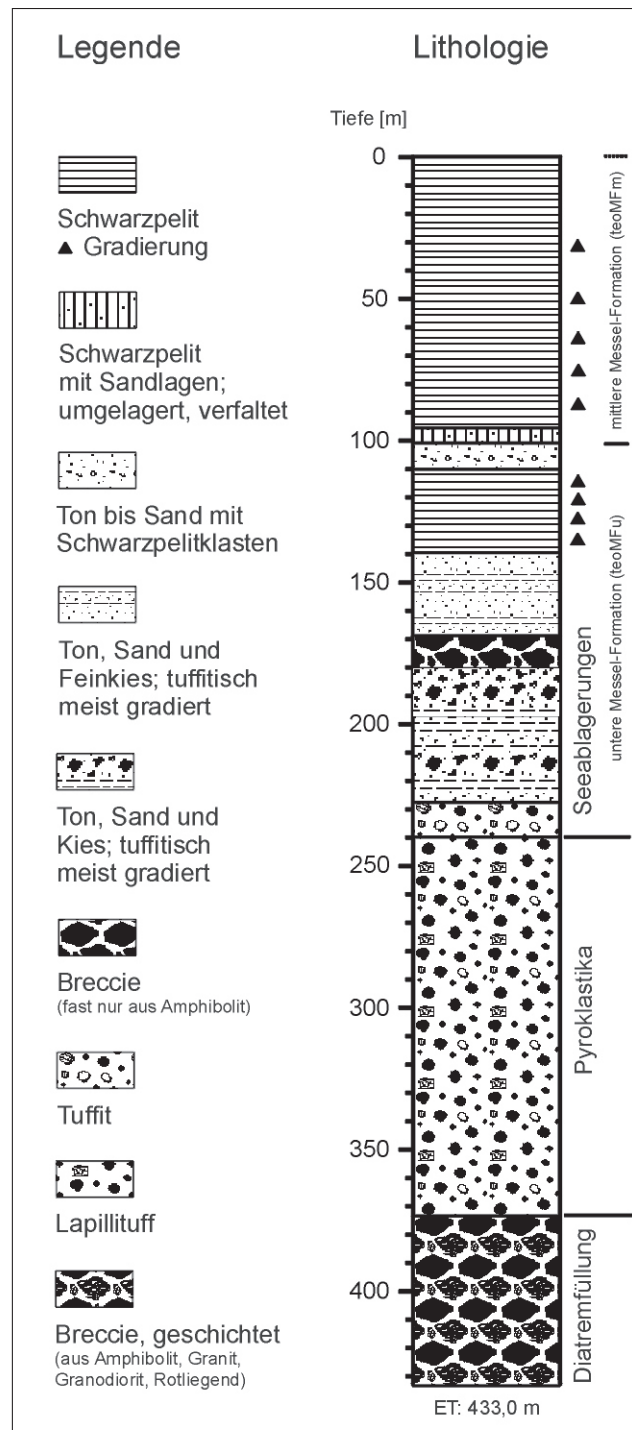


Abbildung 1.6: Profil der Forschungsbohrung Messel, Entwurf M. Felder und F.-J. Felder, Dezember 2001, (FELDER UND HARMS, 2002)

men Prinz von Hessen, Grube Messel und Eppertshausen liegen, ähnlich einiger eozäner Basaltvorkommen, in auffälliger Weise entlang einer mit 45° NE streichenden Linie (HARMS *et al.*, 1999b; JACOBY, 1997). Die Messeler Störungszone folgt damit einer für die variszische Gebirgsbildung typischen Richtung und zeichnet eine alte, schon gegen Ende des Paläozoikums angelegte Grundgebirgsstörung nach. Offensichtlich ist sie im Zusammenhang mit der Bildung des Oberrheingrabens im Alttertiär reaktiviert worden (HARMS *et al.*, 1999b; JACOBY, 1997). Entlang dieser Störungszone haben sich möglicherweise Pull-Apart-Becken grabenartig geöffnet. Sie kann aber auch als Aufstiegsweg für Magmen gedient haben. Wie bereits dargestellt, sprechen neueste Untersuchungsergebnisse (HARMS *et al.*, 2003) für die zweite Variante.

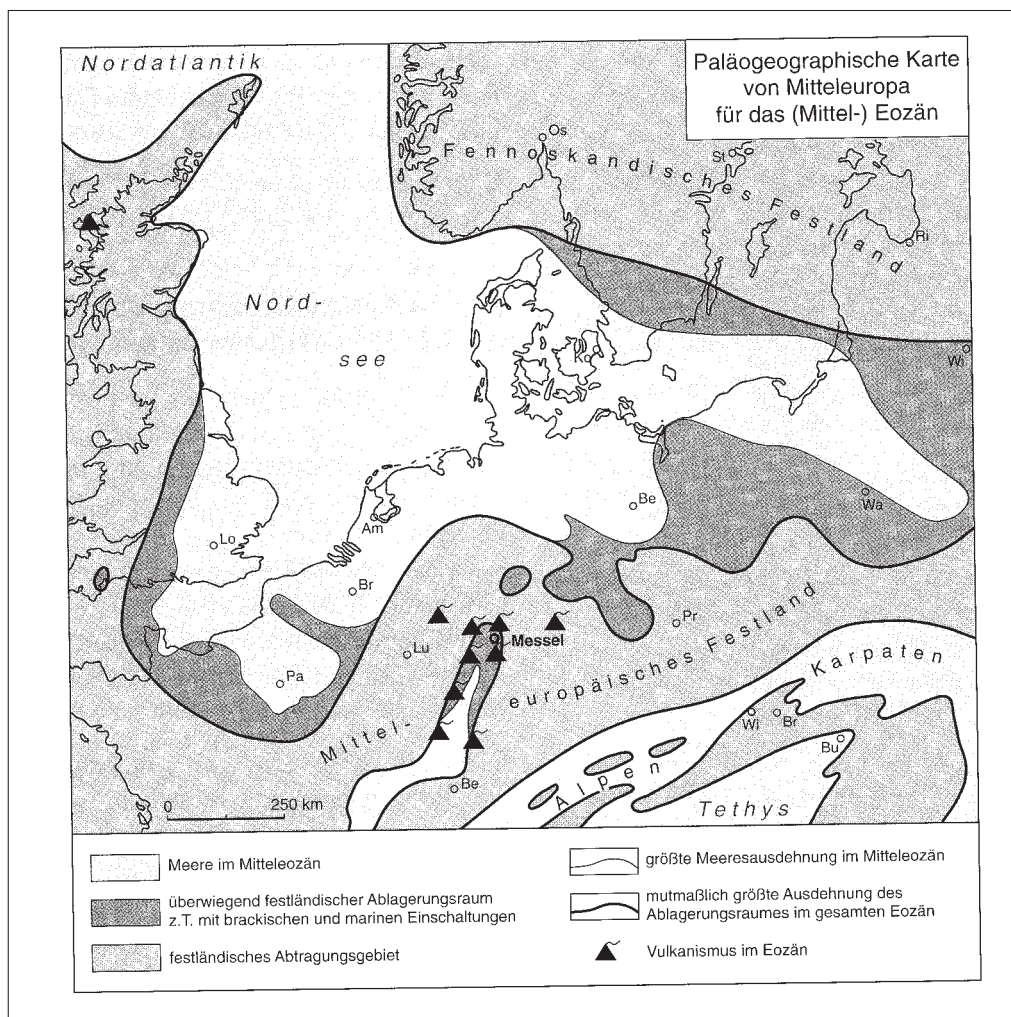


Abbildung 1.7: Paläogeographische Karte von Mitteleuropa für das Mittel-Eozän nach HARMS *et al.* (1999a)

Die *Ablagerungen* der Messel-Formation stammen aus dem untersten Mitteleozän (Abb. 1.7). Sie wurden somit vor etwa 49 Mio. Jahren in einem Zeitraum von etwa 1-1,5 Mio. Jahren gebildet. Dies entspricht einer Sedimentationsrate von etwa 0,1 bis 0,2 mm/a (GOTH, 1990).

Die *Messel-Formation* wird in 3 Einheiten untergliedert, wobei die Begriffe als lithostratigraphische Einheiten zu verstehen sind:

- die untere Messel-Formation (früher: „Liegende klastische Sedimente“)
- die mittlere Messel-Formation (früher: „Ölschiefer“)
- die obere Messel-Formation (früher: „Hangende klastische Sedimente“)

Die *untere Messel-Formation* besteht aus einer Wechselfolge von Konglomeraten, Brekzien, Sand-, Schluff- und Tonsteinen mit ölschieferartigen Sedimenten. Die Mächtigkeit schwankt stark und kann bis 25 m erreichen. Die Konglomerate und Brekzien enthalten umgelagerte Verwitterungsprodukte des Kristallins und des Rotliegenden. Außerdem treten tertiärzeitliche vulkanitische Komponenten auf (MATHESS, 1966).

Die *mittlere Messel-Formation* (petrographisch nicht ganz korrekt als Ölschiefer bezeichnet), bildet die eigentliche Lagerstätte. Ein Profil durch die mittlere Messel-Formation ist in Abb. 1.8 dargestellt.

Die Sedimentation des Ölschiefers bzw. der mittleren Messel-Formation setzte nach WEBER (1988) sehr abrupt ein. Allerdings wird sie anfangs immer wieder von klastischen Einschaltungen unterbrochen. Die Mächtigkeit des Ölschiefers erreicht ca. 190 m. Ausgebildet sind zwei Flöze, die durch ein grobklastisches Zwischenmittel getrennt sind (WEBER, 1988). Bisher wurden im Ölschiefer fünf sehr geringmächtige, aber charakteristische Lagen mit Phosphatmineralen, Sanden und Glimmern gefunden. Diese dienen als Leithorizonte zur Gliederung der aufgeschlossenen mittleren Messel-Formation (vgl. Abb. 1.8).

Die *obere Messel-Formation* ist in der Lagerstätte kaum noch vorhanden. Sie bestand aus dunklem Ton mit Einschaltungen von Braunkohlen. Die dunklen Tone gehen zum Hangenden in bunte Tone und Sande über. Das Alter der oberen Formation wird mittels Pollendatierungen ebenfalls in das Mitteleozän gestellt (MATHESS, 1966). Nach ROBINSON *et al.* (1989) weisen die palynologischen Ergebnisse von SITTLER (1968) auf die Existenz von *Pteridophyten*, *Myricaceen*, *Fagaceen* und *Cupressaceen* hin. Zusammen mit der Interpretation fossiler Pflanzenreste durch MATTHES (1968) stehen sie für ein heißes, tropisches Klima zur Zeit der Sedimentation. Dagegen ist nach WILDE (1988) mit einem warmen und humiden, wahrscheinlich saisonalen, aber ausgeglichenem, ozeanischen Klima zu

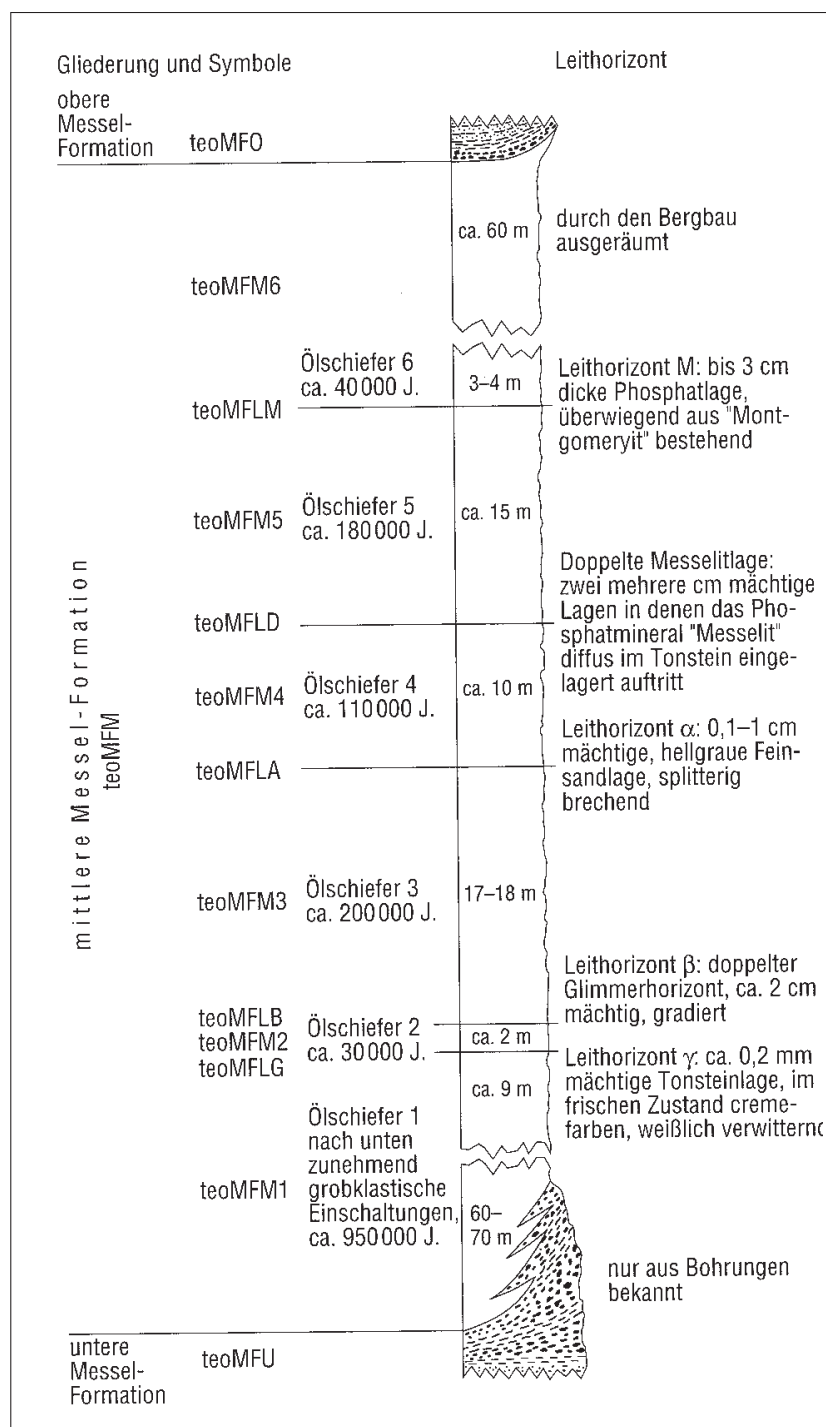


Abbildung 1.8: Profil der Mittleren Messel-Formation nach HARMS *et al.* (1999a)

rechnen. Es ist von Temperaturen um die 20 °C mit nur geringen Schwankungen und relativ hohen Niederschlägen bestimmt. Bedingt durch die Breitenlage von etwa 40° N war die Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten relativ hoch (WILDE, 1988).

1.4.3 Der Messeler Ölschiefer – Kenntnisstand

Jedes feinkörnige Sedimentgestein, das feste organische Substanz enthält und über Destillation kommerziell nutzbare Mengen von Öl liefert, wird als Ölschiefer bezeichnet (HUTTON *et al.*, 1980; TISSOT UND WELTE, 1984). Als untere Grenze wird ein organischer Anteil von 5 Gew.-% genannt (TISSOT UND WELTE, 1984). Die Klassifikation erfolgt heute zusätzlich nach Typ und Herkunft des organischen Materials, das in ein sehr komplexes System von Mazeralen eingeteilt wird (HUTTON *et al.*, 1980). Obwohl petrographisch nicht korrekt, soll der Begriff Ölschiefer aus Zweckmäßigkeit und historischen Gründen hier weiter verwendet werden.

Der Messeler Ölschiefer besteht aus allochthonen (Tonminerale, gröbere klastische Sedimente, organischer Detritus) und autochthonen (*Tetraedron sp.*, *Botryococcus*, Diatomeen, Schwammnadeln) Komponenten sowie autigen gebildeten Mineralen (Pyrit, Siderit, Opal-CT, verschiedene Phosphate); (GOTH, 1990). Sie bilden alternierende Lagen bestehend aus der Hintergrundsedimentation oder aus algenreichem Sediment (PÜTTMANN UND GOTH, 1988). Der hohe organische Inhalt geht überwiegend auf die resistenten Zellwände der coccalen Chlorophyceae *Tetraedron minimum* zurück, einer im Schnitt 10 µm großen Süßwasser-Grünalge. Das Kerogen wird überwiegend von Algenresten gebildet und ist durch selektive Anreicherung der Biopolymere entstanden (GOTH, 1990). Die Alge *Tetraedron sp.* erscheint als der wichtigste Lieferant der organischen Primärproduktion im Messeler Ölschiefer. Der Dinoflagellaten-Einfluß ist im Vergleich dazu nur von untergeordneter Bedeutung (PÜTTMANN UND GOTH, 1988). Dagegen treten einzelne *Botryococcus*-Kolonien fast überall im Ölschiefer auf. Sie sind jedoch nie in den reinen *Tetraedron*-Lagen nachweisbar. In anderen Faziesbereichen bilden sie immer wieder lagige oder linsenartige Anreicherungen, spielen aber in der Gesamtbilanz keine Rolle (GOTH, 1990). Dinoflagellaten dagegen waren ein wichtiger Lieferant von Kieselsäure (neben den Schwammnadeln). Außerdem ließen sich Diatomeen, zumeist *Melosira sp.*, eindeutig nachweisen (GOTH, 1990).

Die Alteration bzw. Feinlamination des Ölschiefers ist möglicherweise saisonal bedingt und wird durch das gleichzeitige Absinken der abgestorbenen Algen verursacht (GOTH, 1990; PÜTTMANN UND GOTH, 1988). Die Saisonalität ist hier

aber eher im Sinne einer Nährstoffabhängigkeit und nicht im Sinne einer Jahreszeitenabhängigkeit zu sehen. Dabei ist die Sedimentation abhängig von der Ausbildung des Sees, in dem die Sedimente abgelagert werden. Die permanente Stagnation des Tiefwassers verhindert die Resuspension einmal abgelagerten Materials durch Zirkulation sowie die Bioturbation und bietet somit die Voraussetzungen für die Erhaltung der Lamination (ANDERSON UND DEAN, 1988). In den Partien mit extrem hohem Anteil an organischer Substanz ist die Feinlamination besonders deutlich ausgeprägt (GOTH, 1990). Die Lamination ist durch zyklisches Auftreten von Massenpopulationen und dem daraus resultierenden Nährstoffmangel entstanden. Dieser führt zum Zusammenbruch der Population und der Sedimentation der Organismen. Zeitweise dominiert damit der mineralische Eintrag in den See. Die gleichmäßige Sedimentation weist darauf hin, dass der See nicht durchströmt wurde und auch nicht Teil eines größeren Gewässersystems war (GOTH, 1990).

Es können drei Faziestypen unterschieden werden:

In der *Tetraedron-Fazies* dominieren die Überreste dieser Alge. Sie bilden zum Teil makroskopisch erkennbare Lagen, die mit der Hintergrundsedimentation alternieren. *Tetraedron sp.* tritt hier gesteinsbildend auf (GOTH, 1990). Algenblüten traten während der gesamten Ablagerungsdauer des Ölschiefers immer wieder auf, woraus man auf relativ gleichmäßige ökologische Bedingungen während der Ablagerung des Schiefers schließen kann.

In der *Normal-Fazies* überwiegt der anorganische Sedimentanteil. Die Lamination wird durch die rhythmische Ablagerung der Algenhüllen hervorgerufen. Außerdem ist ein stark schwankender Anteil von organischem Detritus zu verzeichnen (GOTH, 1990).

In der *Siderit-Fazies* wird die Lamination durch den wechselnden Algengehalt hervorgerufen. Es treten größere Mengen Siderit hinzu, der in dem überwiegend anorganischen Hintergrundsediment vorkommt (GOTH, 1990). Es sind algenreiche Lagen von etwa 0,01 mm Mächtigkeit und tonreiche Lagen von etwa 0,1 mm Mächtigkeit zu beobachten, die eine für diese Art von Seen typische, saisonal bedingte Sedimentation anzeigen (WELTE *et al.*, 1997).

Nach JANKOWSKI UND LITTKE (1986a,b) setzt sich der Mazeralgehalt folgendermaßen zusammen: 60 bis 90 % alginitischer Liptinit, 10 bis 40 % Huminite und akzessorisch Inertinite.

Die autochthonen Bestandteile des Ölschiefers werden durch die im See lebenden Organismen gebildet. Die allochthonen Bestandteile stammen aus dem Einzugsgebiet bzw. der Uferregion des Sees, dazu gehören klastisches Material, organischer Detritus und autigen gebildete Minerale. Tone stellen den größten Anteil des allochthonen Materials. Die Tonminerale sind überwiegend Smektit, IRION (1977) gibt 95 % Montmorillonit an. Andere Quellen sprechen von 90 % Smektit und 10 % Kaolinit. Der hohe Smektitanteil wird auf vulkanische Einflüsse

zurückgeführt. Die Tonminerale der grobklastischen turbiditischen Einschaltungen sind mit Smektit, Kaolinit und Illit weniger monoton zusammengesetzt, was für eine unterschiedliche Herkunft des Materials spricht (GOTH, 1990).

Untersuchungen von MICHAELIS *et al.* (1988) liefern einen sehr guten Überblick zur organisch-geochemischen Zusammensetzung des Messeler Ölschiefers. Danach liegt der Anteil an TOC zwischen ca. 15 und 33 %; es ließen sich zwischen 16 und 53 mg / g lösliche organische Komponenten extrahieren. Unterschiede in der Extraktzusammensetzung wiesen auf verschiedene Quellen der organischen Substanz hin. In der Fraktion der Kohlenwasserstoffe dominierten *n*-Alkane mit 23, 25, 27, 29 und 31 Kohlenstoffatomen. Das Maximum wechselt zwischen C₂₃ und C₂₉ bei ausgeprägter Dominanz der ungeradzahligten Kohlenwasserstoffatome. Nach Aussage von MICHAELIS *et al.* (1988) ist dies charakteristisch für den Eintrag terrestrischen Materials. In den Gaschromatogrammen zeigten sich zwei Maxima; dominant sind zunächst die Isoprenoide Pristan/Phytan und Methylalkane, ferner Hauptkomponenten bestehend aus wechselnden Anteilen von Lycopanen, Hopanen und Methylsteranen. Im Bereich der Hopane dominierten Verbindungen mit 27 bis 31 Kohlenstoffatomen, was die geringe Reife des Sediments unterstreicht. Die Existenz dieser Verbindungsklasse weist außerdem deutlich auf hohe Anteile bakterieller Lipide in der extrahierbaren organischen Substanz hin (FÖRSTER *et al.*, 1973; OURISSON *et al.*, 1979). Bezogen auf eine Braunkohle mit R_m = 0,30 % als Referenzstandard errechnet sich für den Ölschiefer ein Anteil von 10 bis 15 % terrestrischen organischen Materials. Diese Braunkohle ist mit dem Ölschiefer vergleichbar und man ging gleichzeitig von der Annahme aus, dass die Hauptmenge der organischen Substanz in dieser Braunkohle aus terrestrischem Pflanzenmaterial gebildet wird. MICHAELIS *et al.* (1988) leiten ferner einen Wechsel im organischen Eintrag her. In das Kerogen wurden Dinoflagellaten, fossile Membranbestandteile von Archaeobakterien, insbesondere methanogene Bakterien, und weitgehend intakte Lignineinheiten eingebaut. Außerdem gibt es Hinweise auf mitteleozäne Flora im Einzugsgebiet des Sees.

RULLKÖTTER *et al.* (1988) haben sich u.a. intensiv mit der Reife des Messeler Ölschiefers beschäftigt. Bei den hier untersuchten Proben schwankt der Anteil an TOC zwischen 20 und 40 %, der Mittelwert liegt bei 29,3 %. Die ermittelten Werte für den Wasserstoff-Index HI schwankten zwischen 450 und 650 mg KW/g TOC (Mittelwert 556 mg KW/g TOC). Das zeigt, dass das organische Material wasserstoffreich ist und demzufolge eine hohe Kohlenwasserstoffausbeute bei der Pyrolyse liefert. Formal handelt es sich bei dem organischen Material um Kerogen des Typs II, das vorwiegend aus lipidreichen Überresten aquatischer Organismen besteht aber auch terrigene Anteile besitzt. Die maximale Pyrolyseausbeute weist auf ein Gemisch aus Kerogen Typ I und Typ III hin. Dementsprechend gering ist der Sauerstoff-Index OI. Die thermische Belastung war gering, etwa 0,26 % mittle-

re Vitrinitreflexion wurden ermittelt. Dieser Wert dürfte aber problematisch sein. Torf hat bereits Werte zwischen $R_m = 0,25$ und $0,3\%$. Weichbraunkohle, und hier könnte sich Messel einordnen, weist aufgrund ihrer stofflichen Heterogenität R_m -Werte von $(0,25)/0,30\%$ bis $0,45/(0,50)\%$ auf. Das Maximum der Rock-Eval Pyrolyseausbeute liegt im Mittel bei $T_{\max} = 432\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das ist ca. $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ höher als es für Typ II Kerogen mit $R_m = 0,26\%$ zu erwarten wäre und steht ebenfalls für geringfügig höhere Inkohlung. In von WOLFF *et al.* (1986) untersuchten Proben waren keine 4-Methyldiasterene nachzuweisen. Der Ölschiefer hat somit nicht die ausreichende Reife, dass das sogenannte ‚backbone rearrangement‘ stattfinden konnte. Auch ARPINO *et al.* (1972) und HAYES *et al.* (1987) kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, dass der Ölschiefer nie mehr als 300 m unter Überlagerung bzw. mehr als $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt war. Der Messeler Ölschiefer ist in Bezug auf die Kohlenwasserstoff-Freisetzung als ein unreifes Sediment anzusehen und stellt somit im organisch-geochemischen Sinne ein interessantes Archiv dar.

Eine Mazeralanalyse von HAGEDORN-GÖTZ (1983) ergab 15 % Huminit, 2 % Inertinit, 56 % nicht figurierten Lipinit, 1 % Zooplankton und große Algen, 15 % Sporen, Cutinit und Phytoplankton und 11 % detritischen Liptinit. RULLKÖTTER *et al.* (1988) kommen zu dem Schluß, dass es sich hier um Kerogen handelt, das mit terrigenem Material, vor allem Huminiten, versetzt ist. Bei diesen Untersuchungen traten Proben auf, die langkettige *n*-Alkane aus höheren Pflanzen enthielten. In anderen Proben waren $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ und $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ -Alkane enthalten, die vermutlich von aquatischen Pflanzen (YOUNGBLOOD *et al.*, 1971) stammen.

Die C_{26} bis C_{32} geradzahlig Alkan- α,ω -Diole sind nach ZENG *et al.* (1988) Wachskomponenten einiger tropischer und subtropischer höherer Pflanzen und sind als Biomarker nutzbar (HABERMEHL UND SPRINGER, 1983). Das Vorhandensein dieser Komponenten im Messel-Kerogen kennzeichnet einen terrestrischen Eintrag in die organische Masse unter tropischen und subtropischen Klimabedingungen (ZENG *et al.*, 1988).

Nach FREEMAN *et al.* (1990) wird das aus der anaeroben Zone stammende Methan von aeroben Methanotrophen als Kohlenstoffquelle genutzt. Dieses durch fermentative Prozesse gebildete Methan ist üblicherweise abgereichert an ^{13}C (WHITICAR *et al.*, 1986). Das Vorhandensein zahlreicher Verbindungen, die stark an ^{13}C abgereichert sind, bestätigt die Hypothese des sogenannten ‚Methan-Recyclings‘. Zusammen mit den Untersuchungen an funktionalisierten Lipiden des Messeler Ölschiefers von ROBINSON *et al.* (1989) ergeben sich danach einige andere Perspektiven für die Messeler Biogeochemie, als bisher durch chemische und morphologische Untersuchungen des Messeler Ölschiefer-Kerogens angezeigt. Sie gingen davon aus, dass das organische Material primär von einer einzelnen Algenart (GOTH *et al.*, 1988) stammt. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Pristan stimmen mit den erwar-

teten für Algenlipide (-25‰) überein (FREEMAN *et al.*, 1990). Der von Phytan ist 5‰ niedriger, unterscheidet sich aber kaum von früher beobachteten etherverbundenen Polyisoprenoiden ($-29,8\text{‰}$) in derartigen Sedimenten (HAYES *et al.*, 1987). Diese Beobachtung weist deutlich auf eine Abstammung des Phytans von Lipiden methanogener Bakterien hin (FREEMAN *et al.*, 1990). Die bakterielle Aufarbeitung des primären biologischen Eintrags muß also in den anaeroben Zonen der Wassersäule und den Sedimenten eine wichtige Rolle gespielt haben. In ihnen hat eine fermentative Vergesellschaftung erhebliche Mengen an Methan produziert (FREEMAN *et al.*, 1990).

2 Proben und Methodik

2.1 Probenahme

Die Proben wurden aus den im Juli 2002 aktuellen Grabungsstellen des Hessischen Landesmuseum Darmstadt entnommen. Die Probenahme erfolgte in zwei Kampagnen. Im ersten Teil bestanden die Proben aus einer bereitliegenden Platte [P1.1-P1.6/0,35m u α , E50614-E50620] und einem Block [P2/0,43m uM, E50621], wie auch aus der Tab. 2.1 hervorgeht. Die Platte wurden von den Mitarbeitern des Hess. Landesmuseums entnommen und bereitgestellt. Der Block stammte aus einem Schacht, der zu Erkundungszwecken einige Zeit vorher abgeteuft wurde und jetzt nicht mehr zugänglich ist. Im zweiten Teil der Beprobung wurden die Proben vom Bearbeiter vorliegender Arbeit aus einer aktuellen und aus einer auflässigen Grabungsstelle entnommen. Dazu wurde der zu beprobende Horizont freigelegt und großflächig beprobt [P3-P5/0,35m u α , E50622-E50624], in dem der Horizont von dem liegenden Ölschiefer abgenommen wurde. Außerdem wurden 3 Blöcke markiert [P6-P8/0,35m u α , E50625-E50627] freigelegt und mit einer Kettensäge herausgetrennt, sodass Blöcke mit dem zu untersuchenden Horizont und dem Hangenden sowie dem Liegenden Ölschiefer entstanden. Das Probenmaterial wurde anschließend in Aluminiumfolie verpackt und beschriftet. Bei den Proben aus der auflässigen Grabungsstelle wurde analog vorgegangen. Der zu beprobende Horizont [P9-P11/1,00m u α , E50628-E50630] wurde freigelegt und vom Ölschiefer getrennt. Auch hier wurden 3 Blöcke [P12-P14/1,00m u α , E50631-E50633] entnommen und herausgesägt. Das Probenmaterial wurde anschließend verpackt und beschriftet.

Im Labor wurden die Blöcke spezieller Horizontproben später zerlegt, sodass die Ölschieferproben E50853 bis E50857 zur Analyse bereitstanden (siehe dazu Tab. 2.1).

Tabelle 2.1: Übersicht der Proben, ihrer Bezeichnungen und des Entnahmeortes. Die Fett gedruckten Proben wurden zur weiteren Analyse in die Thermovaporisation-GC und GC-MS und die Pyrolyse-GC übernommen. 0,35m u α heißt, die Probe wurde 0,35m unter dem Leithorizont α , 1,00m u α , dass die Probe 1,00m unter dem Leithorizont α entnommen wurde. 0,43m uM entspricht einer Entnahme der Probe 0,43m unterhalb des Leithorizontes M.

E.Num.	Pr. Num.	Horizont	Bemerkungen
50616	P1.2	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50617	P1.3	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50618	P1.4	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50619	P1.5	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50620	P1.6	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50621	P2	0,43m uM	Einzelprobe aus Schacht
50622	P3	0,35m u α	freigelegter Horizont
50623	P4	0,35m u α	freigelegter Horizont
50624	P5	0,35m u α	freigelegter Horizont
50625	P6	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50626	P7	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50627	P8	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50628	P9	1,00m u α	freigelegter Horizont
50629	P10	1,00m u α	freigelegter Horizont
50630	P11	1,00m u α	freigelegter Horizont
50631	P12	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50632	P13	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50633	P14	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50853	P15	0,35m u α	Liegende Ölschieferprobe der Platte
50854	P16	0,35m u α	Liegende Ölschieferprobe der Probe P4
50855	P17	0,35m u α	Hangende Ölschieferprobe der Probe P4
50856	P18	1,00m u α	Liegende Ölschieferprobe der Probe P14
50857	P19	1,00m u α	Hangende Ölschieferprobe der Probe P14
50858	P20	0,35m u α	Mischprobe der Proben P1.2 bis P1.6
50859	P21	0,35m u α	Mischprobe der Proben P3 bis P8
50860	P22	1,00m u α	Mischprobe der Proben P9 bis P14

2.1.1 Probenaufbereitung

Die sehr spezielle Konsistenz des Probenmaterials der Horizonte erforderte eine besondere Form der *Aufbereitung*. Die Nutzung der Scheibenschwingmühle versprach nur wenig Erfolg und hatte sich bei vorangegangenen Versuchen mit Testproben aus dem gleichen Untersuchungsgebiet als nicht praktikabel erwiesen, da keinerlei

Zerkleinerungswirkung erreicht wurde. Daher wurde folgende Aufbereitungsform gewählt: Die Proben wurden mit flüssigem Stickstoff tiefgefroren und gemörsert. Es entstand eine verhältnismäßig homogene Probe mit einer für die nachfolgenden Untersuchungen hinreichend feinen Korngröße.

Der Ölschiefer wurde vor der Aufbereitung bei 40 °C getrocknet und anschließend in der Scheibenschwingmühle analysenfein aufbereitet. Die Proben wurden geteilt, ein kleiner Teil wurde entnommen und zur Erstellung von ‚Fingerprint-Analysen‘ der Thermovaporisation-Gaschromatographie zugeführt. Der größere Teil des Probenmaterials wurde getrocknet und stand der weiteren Analytik zur Verfügung.

Für die fluoreszenzmikroskopische Bewertung wurden geeignete Probenteile eingebettet, ihre Oberfläche angeschliffen und poliert.

2.1.2 Testmessungen zur Vorauswahl des Probenmaterials für die detaillierte Analytik

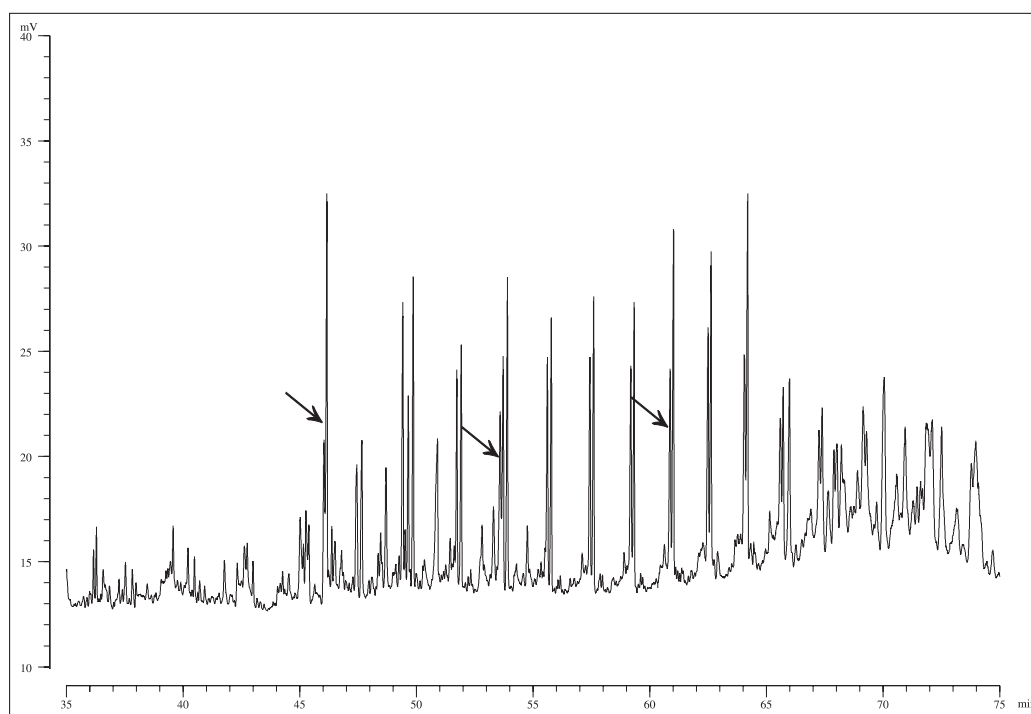


Abbildung 2.1: Chromatogramm der Probe E50628 bei 300 °C Desorptionstemperatur; deutlich sind die Dubletten zu erkennen (siehe Pfeile).

Grundlage der Probenauswahl zur weiteren detaillierten Analytik war die Thermovaporisation-Gaschromatographie, die in mehreren Durchläufen durch-

geführt wurde (siehe auch Kapitel 2.2.3.1).

Da es sich bei den Proben um weitgehend unbekanntes Material handelte, sollte in einem ersten Schritt das Verhalten der Proben bei verschiedenen Desorptionstemperaturen untersucht und Pyrolyse ausgeschlossen werden. Wie sich zeigte, war die normalerweise verwendete Temperatur von 300 °C deutlich zu hoch. Es traten typische Anzeichen von Pyrolyse auf, sogenannte ‚Dubletten‘ (vgl. Abb. 2.1). Deshalb wurde die Meßtemperatur auf 250 °C gesenkt. Aber auch hier traten die Dubletten auf (vgl. Abb. 2.2). So wurde die endgültige Meßtemperatur auf 200 °C festgelegt.

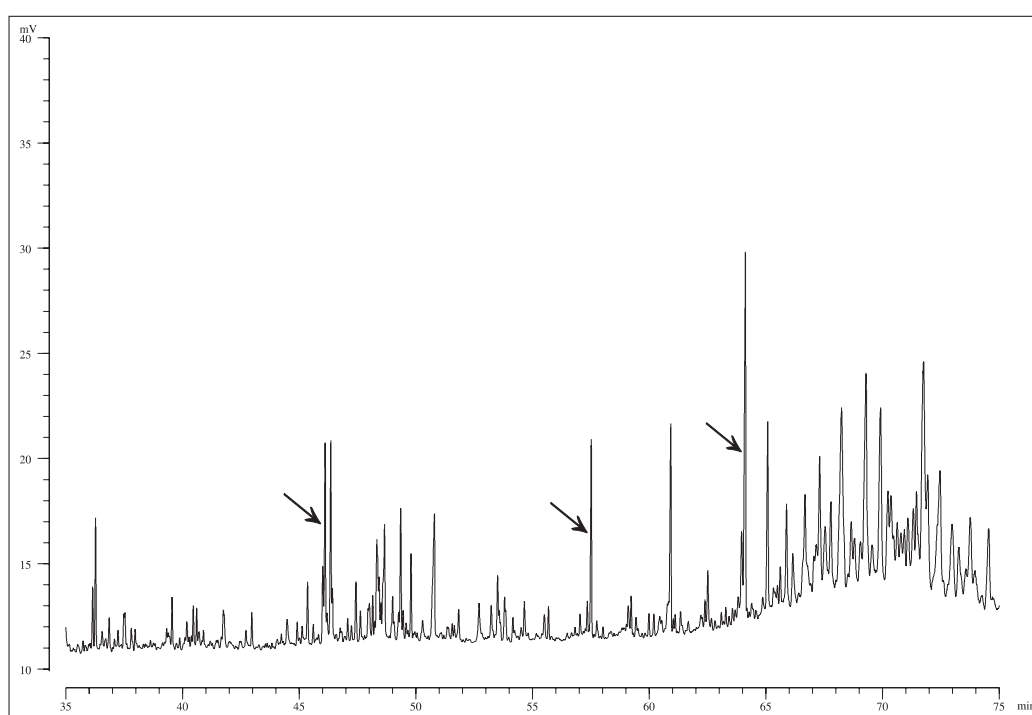


Abbildung 2.2: Chromatogramm der Probe E50628 bei 250 °C Desorptionstemperatur. Analog zur Abb. 2.1 sind die Dubletten deutlich zu erkennen (Pfeile).

Außerdem dienen die Testmessungen einem Überblick über die Menge und Verteilung der zu erwartenden Biomarker, da diese als ein entscheidender Hinweis zur Klärung der Genese der Horizonte galten. Aufgrund der Ergebnisse (Anhang E.2) der Testmessungen wurde folgende weitere Verfahrensweise gewählt:

Die Proben E50616 bis E50633, die die ursprünglichen Horizontproben darstellen, wurden mit der Thermovaporisation-GC gemessen. Die daraus, durch die Menge und die Verteilung der Biomarker bestimmt, hervorgegangenen Einzelproben E50617, E50623 und E50630 wurden mittels Thermovaporisation-GC-MS

sowie Pyrolyse-GC weiter analysiert. Hinzu kommen die Ölschieferproben E50853 bis E50857, die das Hangende bzw. das Liegende des entnommenen Bereichs der drei Einzelproben darstellen. Außerdem wurden aus den zugehörigen Probenserien Mischproben (E50858 bis E50560) hergestellt und diese analysiert (inklusive Thermovaporisation-GC). Zu beachten ist, dass zu der Einzelprobe E50617 nur eine Liegendprobe E50853 existiert. Zusätzlich zu diesen Proben wurde auch noch die Einzelprobe E50621 analysiert.

Ziel dieser Vergleiche war es, zu klären, ob zwischen den Proben signifikante Unterschiede zu beobachten sind und sich daraus gegebenenfalls Rückschlüsse auf die Entstehung der beiden Lagen 0,35m uα und 1,00m uα ziehen lassen.

2.2 Methodik

2.2.1 Texturelle Untersuchungsmethoden

2.2.1.1 Mikroskopie im konventionellen Auflicht-Hellfeld und unter fluoreszenzanregendem Licht

Die Proben wurden wie folgt zur Untersuchung vorbereitet:

Die zu untersuchenden Horizonte 0,35m uα und 1,00m uα wurden in Zweikomponentenharz (Epoxydharz) eingebettet und danach plan und schlierenfrei geschliffen und poliert. Die Analyse der Anschliffe wurde mit einem ZEISS AXIOPHOT Mikroskop, ausgerüstet für konventionelle Auflicht-Hellfeld und -Fluoreszenz-Mikroskopie, durchgeführt. Das Mikroskop ist mit Plan-Neofluar Objektiven der Vergrößerungen 5x, 10x, 20x und 50x bestückt. Die Fluoreszenz des organischen Materials wurde mittels einer Hochdruck-Quecksilberdampf-Lampe (50 Watt) als Lichtquelle, einem 362nm Anregungsfilter und einem 535nm Sperrfilter untersucht.

2.2.1.2 Raster-Kraft-Mikroskopie (ULTRAObjective)

Die Raster-Kraft-Mikroskopie stellt eine wirksame Methode zur Detaildarstellung von Oberflächen bzw. Oberflächenreliefs dar. Dazu wird die Oberfläche des Materials gescannt. Zur Detektion der Auslenkung des sogenannten Cantilever werden hoch sensible Meßsysteme benutzt. Aufgrund seiner Kompaktheit und dem nur sehr geringen störenden Einfluß hat sich die Fiberglas-optische Interferometrie als eine ideale Methode zur Untersuchung mikroskopischer Proben etabliert (PFEIFER *et al.*, 2001).

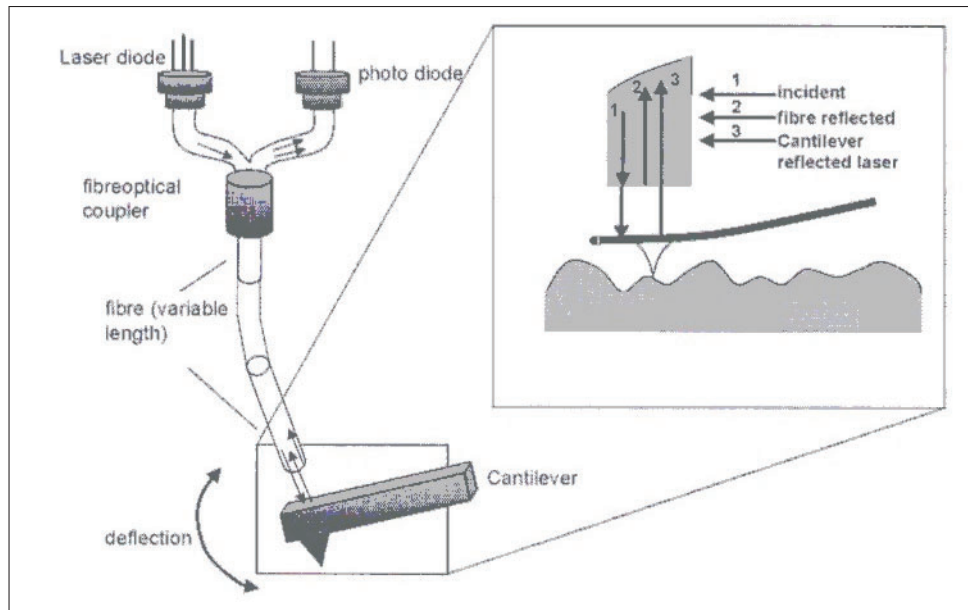


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Wirkungsweise des Raster-Kraft-Mikroskops, nach PFEIFER *et al.* (2001)

Eine komplette Versuchsanordnung besteht aus einem fiberoptischen Interferometer für die Messung der Probenposition und einer Scaneinheit, die den Cantilever nanometergenau positioniert, einem Computer zur Kontrolle des Meßprozesses und für die Datenaufnahme und einer Servo-Elektronik für die Regulierung der Position der Probe. Das Licht der Laserdiode ist an eine Faser gekoppelt, die nur das Licht einer bestimmten Wellenlänge leitet (PFEIFER *et al.*, 2001). Über eine fiberoptische Kupplung wird das Licht in den Cantilever geleitet. Das Faserende, das wie ein halbdurchlässiger Spiegel funktioniert, und der Cantilever bilden ein Fabry-Perot-Interferometer (VAUGHAN, 1989). Das von der Oberfläche der Proben reflektierte Licht wird durch die Faser, die fiberoptische Kupplung, in den Photodetektor zurück geworfen. Hier wird das Interferometer-Signal gemessen. Eine hohe Empfindlichkeit ist erreicht, wenn die Variation des Signals zwischen einem Maximum und Minimum der Intensität liegt. Wird der Cantilever in eine solche, annähernd lineare Position gebracht, kann eine Ablenkung mit einer Präzision von bis zu 1nm realisiert werden (SIS, 1997).

Das ULTRAObjective kann in verschiedenen Modi arbeiten. Der ‚Kontakt-Modus‘ ist im Detail oben beschrieben worden. Der Cantilever ist in direktem Kontakt mit der Oberfläche, und die Ablenkung des Cantilevers führt direkt zu Oberflächenstrukturen.

Der Vorteil des ULTRAObjectives ist die Integration in ein Standard-Lichtmikroskop. Das ULTRAObjective kann an eine freie Stelle des Mikrosko-

prevolvers eingesetzt werden. Die Untersuchung der Oberfläche erfolgt so zuerst mittels optischer Objektive. Um interessante Strukturen zu untersuchen, wird das ULTRAObjective in den Strahlengang positioniert. Die Integration eines solchen ULTRAObjectives in ein konventionelles Lichtmikroskop ermöglicht die quantitative Charakterisierung der Oberfläche, bzw. interessanter Strukturen bis in den Nanometer-Bereich (PFEIFER *et al.*, 2001) hinein.

2.2.2 Untersuchungen des unlöslichen organischen Materials

2.2.2.1 Bestimmung von Gesamtkohlenstoff (TC), organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) und Gesamtschwefelgehalt (TS)

Die Bestimmung von TC, TOC und TS erfolgte mit dem Kohlenstoffanalysator LECO™ C225. Das prozessorgesteuerte Analysegerät LECO™ C225 besteht aus einem regelbaren Hochfrequenzinduktionsofen zur Verbrennung der Proben, verschiedenen Filtern sowie Infrarot-Halbleitermesszellen zur Detektion des entstehenden CO₂. Der Probe werden Acceleratoren (Wolfram und Eisen) zugesetzt, um den Verbrennungsvorgang im Ofen zu erzeugen. Als Trägergas kommt Sauerstoff zum Einsatz. Der Verbrennungsvorgang beginnt mit der Induktion eines hochfrequenten Stromes im Accelerator, dadurch verbrennt das Probenmaterial im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 1500 °C. Die dabei freiwerdenden Gase Kohlendioxid, Schwefeldioxid und Wasser werden dem Detektor zugeführt. Der Anteil an Kohlenstoff und Schwefel im Trägergas wird analysiert und unter Berücksichtigung der Einwaage der Probe und des Kalibrationsfaktors am LCD-Display ausgegeben.

Zur Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung werden etwa 100 mg der Probe in Keramiktiegel eingewogen und Wolfram und Eisen als Verbrennungsbeschleuniger zugegeben. Zur Bestimmung des TOC-Gehaltes der Proben werden diese ebenfalls in Keramiktiegel eingewogen (ca. 100 mg) und im ca. 200 °C warmen Sandbad erwärmt. Zur Homogenisierung werden die Proben mit Ethanol benetzt und anschließend mit 25 %iger Chlorwasserstoffsäure entkarbonatisiert. Nach dem Eindampfen der Proben wird erneut 25 %ige Chlorwasserstoffsäure zugegeben. Nach erneutem Eindampfen werden sie mit entionisiertem Wasser gewaschen und stehen am folgenden Tag und nach der Zugabe des Verbrennungsbeschleunigers zur Analyse bereit. Der Test auf vollständige Entkarbonatisierung erfolgt mittels institutsinternem Standard E38.

Zur Messung wird das Gerät durch Eichringe (1,000g) mit bekanntem Kohlenstoff-(0,818 Gew.-%) und Schwefelgehalt (0,320 Gew.-%) kalibriert. Weicht der ge-

gemessene Wert um mehr als 0,005 Gew.-% ab, muss neu kalibriert werden. Aus Gründen der Reproduzierbarkeit werden Doppelmessungen durchgeführt. Zur Auswertung der Messwerte und Bestimmung der Gehalte der Proben wird das arithmetische Mittel herangezogen.

Auf die ebenfalls mögliche Bestimmung des Karbonatgehaltes aus den Werten für TC und TOC nach der Formel

$$CaCO_3 = 8,33(TC - TOC) \quad (2.1)$$

wurde aus verschiedenen Gründen verzichtet. Ursachen hierfür liegen darin, dass sich bei dem Entkarbonatisierungsprozess keine Anzeichen für bedeutsame Mengen Karbonat beobachten ließen. Zum anderen entstanden, bedingt durch immer noch vorhandene Proben-Inhomogenität und den sich daraus ergebenden Problemen (TOC-Werte zum Teil größer als die entsprechenden TC-Werte), bei der Messung negative Karbonatwerte.

2.2.2.2 Rock-Eval Pyrolyse

Die Rock-Eval Pyrolyse (ESPITALIÉ *et al.*, 1977) ist das Standardverfahren für die Bestimmung der Reife und der Zusammensetzung des organischen Materials. Zur Anwendung kam ein Rock-EvalTM Pyrolysator Typ II der Firma Delsi Instruments.

Die Proben mit ausreichend hohem Anteil an TOC (> 0,2 %, bedingt durch die hohen TOC-Gehalte nur ca. 20 mg Probenmaterial) wurden in kleine Tiegel eingewogen. Über einen Probenwechsler können die so vorbereiteten Proben dem Analysegerät zugeführt werden.

Zur Analyse ist die Probe in inerter Helium-Atmosphäre zunächst für 3 bis 4 Minuten auf 300 °C aufzuheizen. Am Beginn der Aufheizphase, bei 200 bis 250 °C, werden die mobilisierbaren Kohlenwasserstoffe, die bereits dispers im Gestein verteilt vorliegen, freigesetzt, mittels Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert und als S1 ausgegeben. Ein weiteres Aufheizen auf 550 °C mit einer Aufheizrate von 25 °C/min führt zur Pyrolyse der nicht verdampfenden Komponenten wie zum Beispiel dem Kerogen. An dieser Stelle kommt es zur thermischen Zersetzung durch Bindungsspaltung (‘Cracken’) und zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, kohlenwasserstoffähnlichen Bestandteilen, Kohlendioxid und Wasser. Im nächsten Schritt erfolgt die Fraktionierung der Pyrolyseprodukte in zwei Gasströme. Ein Teilstrom wird dem FID zugeführt, welcher die organischen Bestandteile analysiert und als Ergebnis den S2 ausgibt. Der zweite Teilstrom mit der darin enthaltenen Gasfraktion wird in der CO₂-Falle festgehalten und in der Abkühlungsphase dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zugeführt, die

gemessene Menge CO_2 als S3 ausgegeben. Um andere Kohlendioxidquellen auszuschließen, ist die Detektion des CO_2 während der Aufheizphase auf ein bestimmtes Temperaturintervall (bis $390\text{ }^\circ\text{C}$) bezogen. Während der Pyrolyse wird der Temperaturverlauf ständig aufgezeichnet, um die Temperatur zu ermitteln, bei der die maximale Menge an S2-Kohlenwasserstoffen freigesetzt wird, die sogenannte $T_{\max}$.

Die Integration der Peakflächen und die Umrechnung in die Menge Kohlenwasserstoffe pro Gesteinsmasse leistet die Software MultichromTM der Firma VG Laboratory Systems in der Version 2.2. Außerdem wurden der Wasserstoff-Index HI und der Sauerstoff-Index OI ermittelt, die ebenfalls der Charakterisierung des organischen Materials dienen. Der Index HI bezeichnet dabei die Menge der pyrolytischen organischen Bestandteile des S2 in Abhängigkeit vom TOC-Gehalt. Er ist in $\text{mg HC} / \text{g TOC}$ angegeben. Der Index OI bezeichnet den CO_2 -Gehalt des S3 in Relation zum Gehalt an organischem Kohlenstoff. Er ist in $\text{mg CO}_2 / \text{g TOC}$ angegeben. Zusätzlich wird der Reifeindikator $T_{\max}$ bestimmt.

2.2.2.3 Pyrolyse-Gaschromatographie

Bei der Pyrolyse-GC werden die Makromoleküle der nichtmobilisierbaren Substanzen durch thermisches Cracken zerlegt (in inerter Atmosphäre) und anschließend qualitativ und quantitativ analysiert (NIP *et al.*, 1988).

Auf das Prinzip, die Funktionsweise und Spezifikationen des Gerätes und der Säule wird in den nächsten beiden Kapitel ausführlich eingegangen. Es sei somit auf die entsprechenden Abschnitte in den Kapitel 2.2.3.1 und 2.2.3.2 verwiesen. Anzumerken ist, dass es sich bei dieser Analysenmethode um eine Technik in einem offenen System handelt. Das heißt, dass der Probenträger nicht verschlossen wird. Lediglich Quarzwolle befindet sich oberhalb und unterhalb der Probe.

Das so vorbereitete Probenröhrchen wird dann in den Liner platziert. Nach einer Spülung bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem inerten Trägergas, die die flüchtigen Bestandteile beseitigt, wird die Probe pyrolysiert. Dazu wird ein Temperaturprogramm benutzt, das die Probe von 300 auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ mit $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ aufheizt. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden in einer mit flüssigem Stickstoff befüllten Kühlfalle aufgefangen (MUSCIO UND HORSFIELD, 1996). Anschließend werden sie mittels Gaschromatographie, mit der unten beschriebenen Säule, getrennt und mittels FID detektiert (MUSCIO UND HORSFIELD, 1996). Als Trägergas kommt Helium zum Einsatz.

Quantifiziert wurde mit dem externen Standard *n*-Butan.

2.2.3 Untersuchung der thermisch mobilisierbaren Komponenten

2.2.3.1 Thermovaporisation-Gaschromatographie

Die Thermovaporisation-GC dient der qualitativen Analyse der thermisch mobilisierbaren Moleküle ohne deren Zerstörung („Fingerprint-Verfahren“).

Die sogenannte „microscale-sealed-vessel-Technik“, kurz MSSV, ist ein Verfahren, das speziell für die Anwendung in der organischen Geochemie (HORSFIELD *et al.*, 1989) am ICG-V des Forschungszentrums Jülich entwickelt wurde. Ein besonderes Merkmal dieser Technik ist, dass die meßbaren organischen Komponenten in einem geschlossenen System entstehen. Die gebildeten flüchtigen und weniger flüchtigen chemischen Verbindungen können per Gaschromatographie analysiert und untersucht werden. Der Vorteil dieser Methode ist der Wegfall jeglicher Extraktion und es wird kein Lösungsmittel verbraucht. Darüber hinaus werden die volatilen Bestandteile der Proben nicht zersetzt. Das Resultat ist ein sehr gut reproduzierbarer und quantifizierbarer Fingerprint, während die thermische Zersetzung minimiert wird. Ein weiterer, vor allem für diese Proben entscheidender Vorteil ist die geringe benötigte Probenmenge von etwa 30 mg (WATERMAN *et al.*, 2001). Außerdem kann mit Hilfe dieses Verfahrens ein Molekülbereich von C₁ bis über C₃₀ untersucht werden, insbesondere im Bereich C₁₀ bis C₁₄. Diesen Bereich mit herkömmlichen Verfahren zu quantifizieren ist aufgrund von Verdampfungserscheinungen kaum möglich.

Die Proben werden in ein MSSV-Röhrchen eingewogen, sodass sich die Probe zwischen ausgeglühten Glaskügelchen befindet. Danach wird das Glasröhrchen in einer Brennerflamme verschlossen. Das Spül-Ventil des GC wird geöffnet und der Crusher entfernt, sodass das Röhrchen in den GLT-Liner platziert werden kann. Der Liner enthält an der Basis etwas ausgeglühte Quarzwolle. Der Liner besteht aus einem Stahlrohr, das innen mit Glas beschichtet ist. Er befindet sich an der Basis des Desorptionsofens, an den ein Crusher am Eingang angebracht ist, das im Inneren des Liners beweglich ist und dem Zerschlagen des Probenröhrchens dient. Die Pyrolyse-Einheit wird mit dem Crusher verschlossen und die Außenseite des Rohres im Gasfluß des Trägergases 5 Minuten gespült. Auf diese Weise ist jegliche Kontamination ausgeschlossen. Das Spül-Ventil wird umgelegt, sodass der Gasfluß nun über die Kühlfalle geht. Diese Einstellung wird bis zu einem stabilen Gasdruck beibehalten. Das Dewargefäß der Kühlfalle wird nun mit flüssigem Stickstoff gefüllt und so angehoben, dass die Falle eintaucht. Die Datenaufzeichnung wird gleichzeitig mit dem GC-Programm gestartet und das Probenröhrchen zerbrochen. Die Komponenten werden in den Strom des

Trärgases entlassen und gelangen so in die Kühlfalle. Nach 10 Minuten wird das Dewargefäß wieder abgesenkt und die Falle in 40 s auf 300 °C aufgeheizt. Die GC-Säule bleibt dabei für weitere 3 Minuten isotherm bei 40 °C, bevor sie auf 300 °C mit 5 °C/min aufgeheizt wird. Diese Temperatur wird ca. 25 Minuten gehalten. Danach wird in ca. 5 Minuten auf 320 °C aufgeheizt und diese Temperatur etwa 10 Minuten gehalten, um alle Substanzen von der Säule zu entfernen. Die Säule ist somit von allen eventuell noch vorhandenen Substanzen gereinigt. Die Daten der letzten 10 Minuten werden nicht aufgenommen. Während der gesamten Aufheizphase läuft die chromatographische Trennung ab, mit anschließender Detektion im FID.

Zur Analyse der Proben mittels Thermovaporisation-GC wurde eine Anlage, bestehend aus: Hewlett Packard™ HP 5890 GC, Quantum MSSV Pyrolyseeinheit der Firma GC² Aldrincham, England, Säule HP1, 50m lang, Innendurchmesser 0,31mm, Filmdicke 0,5µm, Film Polysiloxan, Trägergas Helium, Detektor FID verwendet.

2.2.3.2 Thermovaporisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Thermovaporisation-GC-MS dient der Identifizierung der bei der Thermovaporisation-Gaschromatographie entstandenen Moleküle und Verbindungen.

Für die MSSV-GC-MS gilt im Prinzip das, was zur MSSV-GC gesagt wurde. Die Vorteile der Methode sind auch hier vor allem in der geringen Probenmenge von etwa 30 mg zu suchen.

Analog zu der im letzten Kapitel beschriebenen Vorgehensweise ist auch die Probenvorbereitung und der Analysengang bei der Thermovaporisation-GC-MS durchgeführt worden. Der Unterschied in der Analysetechnik ist das nachgeschaltete MS, das im EI-Modus¹ arbeitet. Die Messung wird mit 2.5 Scans pro Sekunde und mit $m/z = 10$ bis 420 bei 70 eV durchgeführt. Die Thermovaporisationstemperatur lag bei 300 °C.

Die Arbeitsweise eines MS wird im Kapitel 2.2.4.4 ausführlich beschrieben, daher soll hier auf weitere Erläuterungen verzichtet und auf das entsprechende Kapitel verwiesen werden.

Als Analysegerät kommt ein Produkt der Firma Fisons™ zum Einsatz. Es handelt sich um ein Fisons GC8000, das durch ein Interface mit einem Fisons MD800

¹siehe Kapitel 2.2.4.4

Quadrupol MS verbunden ist. Aus Gründen der Kontinuität und der Vergleichbarkeit der Ergebnisse kam bei dieser Analysemethode die selbe Säule wie bei der MSSV-GC zum Einsatz. Ihre genaue Spezifikation ist im Kapitel 2.2.3.1 Thermovaporisations-Gaschromatographie nachzulesen.

2.2.4 Untersuchungen des löslichen organischen Materials

2.2.4.1 Flow-Blending Extraktion

Bei der Extraktion soll das lösliche organische Material, das sogenannte Bitumen, mit Hilfe des Flow-Blending-Verfahrens (RADKE *et al.*, 1978) aus dem gesamten organischen Inhalt der Probe extrahiert werden. Hierbei handelt es sich um eine Flüssig-Fest-Extraktion, bei der die Probe durch einen hochtourig laufenden Extraktionsstab intensiv mit dem Lösungsmittel vermischt wird. Der Anteil der extrahierbaren Substanzen wird anschließend gravimetrisch bestimmt.

In ein geeignetes Extraktionsbehältnis wurde 5g Probenmaterial eingewogen und anschließend bis zum Halsansatz mit Lösungsmittel befüllt. Als Lösungsmittel kam Dichlormethan (plus Methanol, 99:1 *v/v*) zum Einsatz. Das Behältnis ist mit Alufolie lose bedeckt und anschließend lief ein Extraktionsstab 5 Minuten lang mit 2000 U/min. Die entstandene Lösung wurde dann in geeignete Metallbehältnisse überführt, ausgewogen und anschließend für 10 Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert. Die flüssige Phase wurde dekantiert, der Metallbehälter mit dem Sediment abermals ausgewogen, anschließend getrocknet und wiederum ausgewogen, um so für die späteren Berechnungen die Lösungsmittelmenge zu erhalten, die sich noch in der ursprünglichen Probe befand.

Die dekantierte flüssige Phase wurde in ein Turbovap-Gefäß filtriert, das Lösungsmittel-Proben-Gemisch im Verdampfersystem Turbovap™ bei 38 °C auf 1ml aufkonzentriert und mittels einer Pipette in ein ausgewogenes 10ml Gläschen überführt. Das restliche Lösungsmittel verdampft bei Zimmertemperatur. Durch Zurückwiegen des Gläschens ergab sich dann die Menge an löslichem organischen Material. Nach Zugabe von 500 µl *n*-Hexan und verschließen der Probe konnten die Proben weiteren Analysen unterzogen werden.

Extrahiert wurden die Mischproben E50858 bis E50860 und die Ölschieferproben E50853 bis E50857 (Tab. 2.1). Die Mischproben wurden eingesetzt, da von den Einzelproben nicht ausreichend Probenmaterial zur Verfügung stand.

2.2.4.2 Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Die Stoffgruppentrennung erfolgt mittels MPLC, einem von RADKE *et al.* (1980) eingeführten System. Dabei wird der Extrakt der Probe in die Fraktionen der C₁₅₊ gesättigten (Aliphaten), die C₁₁₊ ungesättigten (Aromaten) und schließlich die NSO-haltigen Heterokomponenten getrennt. Auf die weitere Trennung der Heterokomponentenfraktion mittels HMPLC wurde aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Zur Trennung wird die Probe in das Gerät injiziert, und die Heterokomponenten auf einer mit Kieselgel gefüllten Vorsäule angereichert. Im weiteren Verlauf des Trennungsganges wird die Probe wieder zurückgespült. Zeitlich versetzt kommt es auf der Hauptsäule zur Trennung von Aliphaten- und Aromatenfraktion. Als Lösungsmittel kommt *n*-Hexan zum Einsatz. Die Trennung erfolgt durch Adsorptionschromatographie unter Verwendung von Kieselgel als stationärer und *n*-Hexan als mobiler Phase. Die drei Hauptfraktionen der Probe wurden über das Verdampfersystem TurbovapTM bei 56 °C aufkonzentriert und in ausgewogene Gläschen überführt. Die prozentualen Anteile der einzelnen Fraktionen ergeben sich nach vollständiger Trocknung der Proben und Zurückwiegen der Gläschen. Die Proben werden bis zur weiteren Analyse tiefgefroren.

2.2.4.3 Gaschromatographie (GC) der Aliphaten- und der Aromatenfraktion

In der Gaschromatographie werden Substanzgemische getrennt. Dazu wird eine bekannte Menge der Aliphaten- bzw. der Aromatenfraktion in den GC injiziert. Die Probe wird verdampft und mit dem inerten Trägergas (Helium) gemischt. Die mobile Phase bewegt sich durch die Säule, deren innere Oberfläche mit einem Film einer nicht volatilen Flüssigkeit beschichtet ist, der stationären Phase. Die Verbindungen werden zunächst durch die stationäre Phase zurückgehalten und dann, in Abhängigkeit von Dampfdruck und Affinität zu jener Phase, in die mobile Phase abgegeben.

Die weitere Auftrennung der Aliphaten- und Aromatenfraktion erfolgte durch einen Gaschromatograph der Firma Hewlett PackardTM Typ HP 5890 Serie II in folgender Spezifikation: On-column Injektor, injizierte Probenmenge 1 µl, Trägergas Wasserstoff, Temperaturprogramm 90 bis 310 °C mit einer Aufheizrate von 4 °C/min, FID bei 300 °C. Als Säule kam eine 50m lange Trennsäule mit 0,22 mm Innendurchmesser zum Einsatz, deren stationäre Phase aus einer Polymerbeschichtung auf Polysiloxanbasis mit 0,33 µm Filmdicke bestand. Die Differenzierung der Aromatenfraktion erfolgte auf einem weiteren Gerät des

gleichen Gerätetyps. Als Trägergas wurde Helium verwendet, die Aufheizrate betrug 3 °C/min. Die Heterokomponentenfraction wurde nicht detailliert analysiert.

Vor Beginn der Analyse wird das Gerät mit einer Aufheizrate von 8 °C/min auf 310 °C und 1µl injizierten *n*-Hexan ausgeheizt. Für die Analyse wird 1µl der Probe in den GC injiziert. Die Trennung der Substanzen erfolgt in Abhängigkeit von ihren Retentionszeiten, die charakteristisch für die Substanzen sind. Die Aufzeichnung der Chromatogramme und die anschließende quantitative und qualitative Auswertung erfolgte mittels der Software Multichrom™ V2.2 der Firma VG Laboratory Systems.

Das Eluat wird mit synthetischer Luft im FID verbrannt, die dabei entstehenden Ladungsträger registriert und stellen das Maß für die Substanzkonzentrationen dar.

Nach dem erstmaligen Durchlauf der Aliphatenfraktion ohne Zugabe eines internen Standards wurde anhand der vorliegenden Chromatogramme die Menge und die Art des zuzugebenden Standards festgestellt. Diese, von der üblichen Verfahrensweise (die Zugabe des Standards vor bzw. während der Extraktion) abweichende Herangehensweise wurde genutzt, da die Proben eine weitgehend unbekannte Zusammensetzung aufwiesen. Ziel war es, eine Über- bzw. Unterdosierung des Standards zu vermeiden. Eine analoge Vorgehensweise wurde für die Aromatenfraktion angewandt.

Für die Aliphatenfraktion wurde als Standard 5 α -Androstan (institutsinterne Lösung 57) gewählt. Es wurden 10µl des Standards der Probe zugegeben und 50µl des Gemisches im Verhältnis 1:8 (*v/v*) verdünnt. Für die Aromatenfraktion kam der institutsinterne Standard Lösung 53, ein Gemisch aus Butylpyren, Ethylpyren, 1,8 - Dimethylnaphthalin, 1-Phenylnaphthalin, 1-Phenylheptan, 1-Phenylhexan in *n*-Hexan, zur Anwendung. Der Probe E50853 wurden 3µl, den restlichen Proben 1,5µl des Standards zugegeben.

Der Untersuchung der beiden oben genannten Fraktionen schloss sich die qualitative und quantitative Auswertung an. Für die hier vorliegende Arbeit wurde allerdings nur die Aliphatenfraktion betrachtet, da sie sich im Zusammenhang mit der Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit als die aussagefähigste Komponente erwies. Außerdem zeigte sich nach einer Begutachtung der Chromatogramme der Aromatenfraktion, dass vor allem unbekannte Substanzen vorliegen, deren Auswertung den zeitliche Rahmen dieser Arbeit weit überschritten hätte.

2.2.4.4 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Das Grundprinzip der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie beruht auf der Registrierung der relativen Intensität der Ionen bestimmter Masse bzw. Ladungsverhältnisse (m/z) in Abhängigkeit der Retentionszeiten der Ausgangsmoleküle.

Die GC-MS stellt das Standardverfahren zur Untersuchung von Biomarkern dar. Ein typisches GC-MS-System leistet folgendes (PETERS UND MOLDOWAN, 1993, und dort zitierte Literatur):

- die Verbindungstrennung durch Gaschromatographie,
- den Transport der getrennten Verbindungen zur Ionenquelle des MS,
- die Ionisierung,
- die Massenanalyse,
- die Registrierung der Ionen durch den Sekundärelektronenvervielfacher (SEV),
- die Erfassung, Verarbeitung und die Darstellung der Daten.

Ein besonders beheiztes Kopplungsteil (Interface) zwischen GC und MS dient dem Transfer der separierten Verbindungen zur Ionenquelle. Das *Massenspektrometer* ist für die Ionisation der Komponenten verantwortlich, ‚electron impact ionization‘ (EI) ist hierfür die übliche Methode, da sie sämtliche wesentlichen massenspektrometrischen Informationen zur Identifizierung der organischen Komponenten liefert.

Nachdem die in der GC getrennten Verbindungen die hochauflösende GC-Säule verlassen haben, werden sie im MS analysiert. Bei der EI-Methode gelangen die Komponenten direkt von der Säule in die Ionenquelle des MS, wo sie durch einen Elektronenstrahl ionisiert werden (PETERS UND MOLDOWAN, 1993). Jedes Molekül M , das die GC-Säule verlässt wird mit Elektronen beschossen, was zur Bildung von Fragmentionen und Molekülionen M^+ führt (vgl. Gleichung 2.2):



Die in der Quelle entstehenden Ionen werden entsprechend ihrer Masse nacheinander analysiert, um ihren Anteil zu berechnen. Die Ionen werden in einem

konzentrierten Strahl im MS derart fokussiert, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt immer nur positive Ionen eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses m/z am Detektor auftreffen und mittels Sekundärelektronenvervielfacher registriert werden. Das Resultat ist ein charakteristisches Fragmentationsmuster oder Massenspektrum der Moleküle M.

Für diese Analyse kam eine Kopplung von Hewlett Packard™ Typ HP 5890 B Gaschromatograph mit einem Finnigan MAT955Q Massenspektrometer zum Einsatz. Es wurde ein Massenscan mit folgenden Randbedingungen durchgeführt: $m/z = 50$ bis 700 , Ionisierungsenergie 70 eV , Scancycle eine Sekunde. Als Säule kam eine HP1, 50 m lang, $0,31 \text{ mm}$ Innendurchmesser, Filmdicke $0,5 \mu\text{m}$ zur Anwendung. Das Trägergas war Helium, für die Biomarker der Aliphatenfraktion wurde eine Heizrate von $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ mit einem Temperaturprogramm von 110 bis $340 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Es handelte sich bei dieser Säule um jene Säule, die bei den schon erläuterten Verfahren Thermovaporisation-GC und GC-MS sowie Pyrolyse-GC benutzt wurde.

3 Ergebnisse

Tabelle 3.1: Übersicht der Proben und verwendeten Methoden. Probennomenklatur siehe Tab.2.1

	Alle Proben E50616 -E50633	Einzelproben E50617, E50623,E50630	Ölschiefer E50853 -E50857	Mischproben E50858 -E50860
Basisdaten				
TC,TOC,TS ¹	+			
Rock Eval-Pyrolyse ¹	+			
Thermovap.-GC ²	+	+	+	+
Thermovap.-GC-MS		+	+	+
Pyrolyse-GC		+	+	+
Extraktion			+	+
MPLC			+	+
Gaschromatogr.				
Aliphaten			+	+
Aromaten			+	+
Gaschr.-Massenspekt.				
Aliphaten			+	+
Aromaten			+	+

¹ Gesamtschwefelgehalt (TS) und Rock Eval-Pyrolyse ohne Ölschieferproben

² Die Thermovaporisation-GC diente zur Erstellung von ‚fingerprints‘ der Proben

Wie bereits im Kapitel 2.1.2 ausführlich beschrieben, wurden von allen bis dahin vorhandenen Proben, also den Einzelproben E50616 bis E50633 thermovaporisation-chromatographische Analysen vorgenommen. Dies diente in erster Linie der weiteren Probenauswahl, war aber auch ein Teil des Analysenganges. So entstanden die einen Überblick über die zu erwartenden Biomarkerverteilungen liefernden ‚Fingerprints‘, aber auch quantifizierbare Ergebnisse. Aus den übrigen Proben wurden Mischproben entsprechend ihrer Zusammengehörigkeit hergestellt, um so genügend Probenmaterial für die Extraktion zu gewinnen. So

enstanden Probenmengen, die auch für die Extraktion und die damit verbundenen Analysen einsetzbar waren.

Durch diese Vorgehensweise ergeben sich folgende Datensätze für die Proben (Probenbezeichnung und -art siehe 2.1):

- Für die Einzelproben E50616 bis E50633, die Mischproben E50858 bis E5060 und die Ölschieferproben E50853 bis E50857 existieren TOC-Werte. Die TS- und TC-Werte sind dagegen nur für die Einzelproben E50617 bis E50633 verfügbar.
- Die Rock-Eval Pyrolyse wurde ausschließlich an den Einzelproben E50617 bis E50633 durchgeführt.
- Für die Einzelproben E50616 bis E50633, die Mischproben E50858 bis E5060 und die Ölschieferproben E50853 bis E50857 sind die Peakdaten (siehe Anhang D.5) der Thermovaporisation-GC verfügbar. Daraus resultierend wurden die Proben E50617, E50623 und E50630 sowie die Mischproben und die Ölschieferproben der Pyrolyse-GC und der Thermovaporisation-GC-MS zugeführt. Die Ergebnisse (Peakdaten siehe Anhang E.2) sind vollständig verfügbar.
- Die Mischproben und Ölschieferproben wurden der Extraktion und der MPLC zugeführt. Die daraus resultierenden Aliphaten- und Aromatenfraktionen wurden mittels der Gaschromatographie und der gekoppelten Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert. Im folgenden soll vor allem auf die Daten der Aliphatenfraktion eingegangen werden, da die Aromatenfraktion aus Kapazitätsgründen nicht ausgewertet wurde. Die Chromatogramme der Aliphatenfraktion sind im Anhang C.2 aufgeführt.

3.1 Texturelle Untersuchungen

3.1.1 Konventionelle Auflicht-Hellfeld-Mikroskopie

Die konventionelle Auflicht-Hellfeld-Mikroskopie diente weitestgehend der Charakterisierung des anorganischen Anteils. Die untersuchten Proben zeigen eine tonig-schluffige Matrix mit zahlreichen, aus Pyrit- und Quarzkristallen bestehenden Einsprenglingen (Abb. 3.1). Dies entspricht dem anoxischen Bildungsmilieu der untersuchten Horizonte 0,35m u α und 1,00m u α (siehe Photodokumentation Tafeln 9, 11, Bilder 35, 36 bzw. Bilder 44, 46). Außerdem läßt sich eine kleinräumige

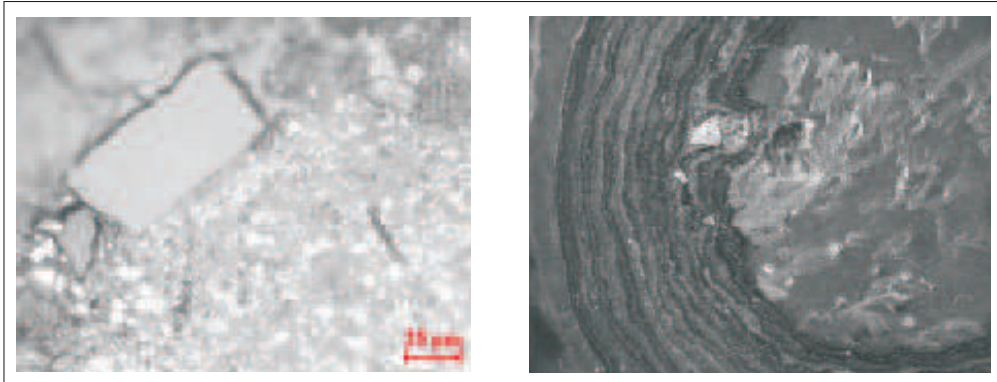


Abbildung 3.1: ‚Laminierung‘ (rechts, konv. Auflicht-Hellfeld) und tonig-schluffige Matrix mit Einsprenglingen (konv. Auflicht-Hellfeld, 5x Vergr.)

‚Laminierung‘ der Proben erkennen (Abb. 3.1), die als schichtige Anlagerungen um einen Kern erscheinen. Makroskopisch ist dies nicht zu erkennen (siehe Photodokumentation Tafel 11, Bild 46).

3.1.2 Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie

Die Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie diene vor allem der Charakterisierung des komplexen stofflichen Anteils. Die tonig-schluffige Matrix tritt auch hier deutlich hervor. Die organischen Komponenten werden vor allem durch Algenkolonien, Pollen und Sporen sowie durch Reste von Blattgeweben (Abb. 3.2) gebildet. Einige der organischen Reste scheinen sich zwischen den Lagen der ‚Laminierung‘ zu befinden (Tafel 8, Bilder 29, 30).

3.1.3 Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Raster-Kraft-Mikroskopie stellt eine sehr wirksame Methode zur Detaildarstellung von Oberflächen dar. Trotz intensiver Versuche erwiesen sich die eingebetteten Proben als nicht verwertbar für diese spezielle Art der Untersuchungen. Auftretende Probleme standen im Zusammenhang mit der Konsistenz des Probenmaterials: Zum einen hinterließ die Abtastnadel der Apparatur Furchen in der sehr weichen Probenoberfläche. Zum anderen wurde von der Abtastnadel Material abgehobelt und dieses dann vor der Nadel hergeschoben. Dies und der maximal zu erreichende Bildausschnitt von ca. 50 μm führten dazu, auf weiteren Einsatz der Methodik zu verzichten.

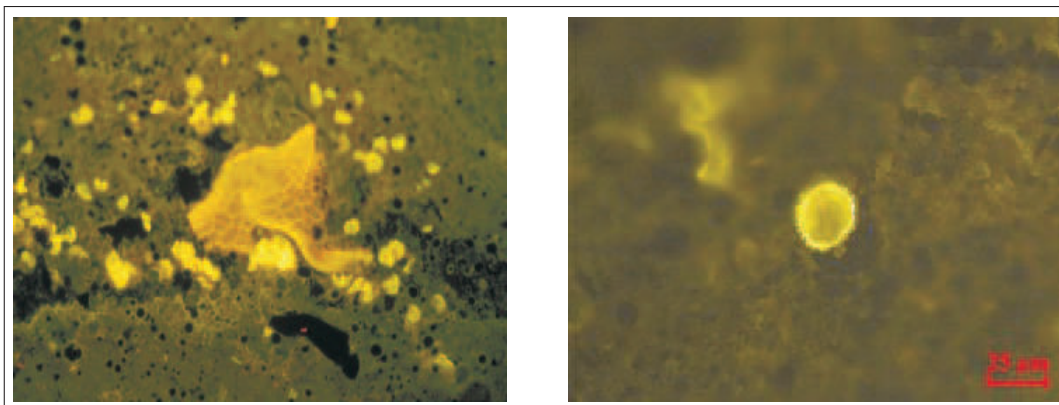


Abbildung 3.2: Kutinit-Fragment, umgeben von zahlreichen Sporiniten (Auflicht-Fluoreszenz, 20x Vergr.); Sporinit *Ilexpollenites* sp. (Auflicht-Fluoreszenz)

3.2 Unlösliches organisches Material

3.2.1 Menge und Zusammensetzung des organischen Materials

3.2.1.1 Probenserie 0,35 m unter dem Leithorizont α

Bei dieser Serie handelt es sich um die lederartigen, braunen Proben, die großflächig aus der Grabungsstelle (E50622-627) bzw. Proben, die von der ‚Platte‘ entnommen wurden (E50616-620). Diese ‚Platte‘ wurde von Herrn Dr. Micklich vom Hessisches Landesmuseum Darmstadt zur Verfügung gestellt (Anhang A.1).

Die Menge des organischen Materials: Für die *Probenserie E50616 bis E50620* variiert der TOC-Wert zwischen 37,45 und 40,15 %, der Mittelwert liegt bei 38,97 % (Tab. 3.2). Die relativ große Schwankungsbreite der TOC-Werte ist bemerkenswert, da die Proben alle von einer ca. 0,75m² großen Platte stammen. Dies ist nur durch starke Inhomogenitäten des Probenmaterials zu erklären. Die Werte des totalen Kohlenstoffs (TC) liegen für diese Proben zwischen 37,50 und 39,70 % bei einem Mittelwert von 38,83 % (Tab. 3.2). Die Werte für den totalen Schwefelanteil (TS) der Proben variieren um einen Mittelwert von 1,12 % (0,99 bis 1,33 %).

Für die *Probenserie E50622 bis E50627* variiert der TOC-Wert zwischen 35,35 und 39,35 %, der Mittelwert liegt bei 37,88 %. Die Schwankungsbreite der TOC-Werte ist bei diesen Proben noch größer als bei der oben genannten Probenserie. Auch hier sind sie durch Inhomogenitäten zu erklären. Allerdings ist der erhebliche Unterschied zwischen den einzelnen Proben auffällig, da das Areal (etwa 30m²) relativ

klein ist, aus dem die Proben entnommen wurden. Außerdem kann angenommen werden, dass die Proben der Platte von der selben Entnahmestelle stammen (Tab. 3.2). Die TC-Werte der *Probenserie E50622 bis E50627* variieren bei einem Mittelwert von 38,08 % zwischen 37,00 und 40,15 %. Die TS-Werte der Proben liegen zwischen 0,86 und 1,21 %. Der Mittelwert beträgt 1,00 % (siehe Tab. 3.2). Die Bindungsform des Schwefels wurde nicht bestimmt.

Die Zusammensetzung des organischen Materials: Die Ausbeute an volatilen Kohlenwasserstoffen (S1) schwankt für die *Probenserie E50616 bis E50620* bei einem Mittelwert von 8,47 mg KW / g Probe zwischen 7,34 und 9,23 mg KW / g Probe (Tab. 3.3). Die Pyrolyseausbeute (S2) ist im Mittel mit 255,51 mg KW / g Probe (230,73 bis 277,91 mg KW / g Probe) sehr hoch. Der Wasserstoff-Index HI liegt im Mittel bei 655,4 mg KW / g TOC (617,25 bis 692,16 mg KW / g TOC), der Sauerstoff-Index OI bei 46,66 mg CO₂ / g TOC (42,90 bis 49,49 mg CO₂ / g TOC).

Für die *Probenserie E50622 bis E50627* liegt der Mittelwert der Meßwerte für die volatilen Kohlenwasserstoffe bei 6,97 mg KW / g Probe (4,24 bis 8,13 mg KW / g Probe). Die Pyrolyseausbeute ist auch hier hoch, der Mittelwert liegt bei 235,52 mg KW / g Probe (221,57 bis 252,91 mg KW / g Probe). Der Wasserstoff-Index beträgt im Mittel 622 mg KW / g TOC, der Sauerstoff-Index 44,45 mg CO₂ / g TOC (Tab. 3.3).

Der Reife-Indikator T_{max}: Als Reife-Indikator dient der Parameter T_{max}. Die *Probenserie E50616 bis E50620* weist T_{max}-Werte zwischen 427 und 430 °C auf, der Mittelwert liegt bei 428 °C.

Die T_{max}-Werte der *Probenserie E50622 bis E50627* liegen zwischen 427 und 430 °C, der Mittelwert liegt bei 427 °C.

3.2.1.2 Probenserie 1,00 m unter dem Leithorizont α

Dies sind die Proben des papierartigen, grünen Horizontes, bestehend aus den großflächig entnommenen Proben (E50628-E50630) und den Proben aus den ausgesägten Blöcken (E50631-E50633; siehe Anhang A.1).

Die Menge des organischen Materials: Die TOC-Werte variieren zwischen 47,45 und 50,35 %, der Mittelwert liegt bei 49,23 %. Auch bei diesen Proben ist die Schwankungsbreite der TOC-Werte beachtlich. Die Homogenität (d.h. die optische Korngröße) der Proben nach der Aufbereitung war deutlich besser als die der vorherigen Probenserien. Die Homogenität bzw. Inhomogenität des Probenmaterials kann daher nicht als vorherrschender oder alleiniger Grund für die erheblichen Schwankungen der TOC-Werte dieser Proben angesehen werden (Tab.

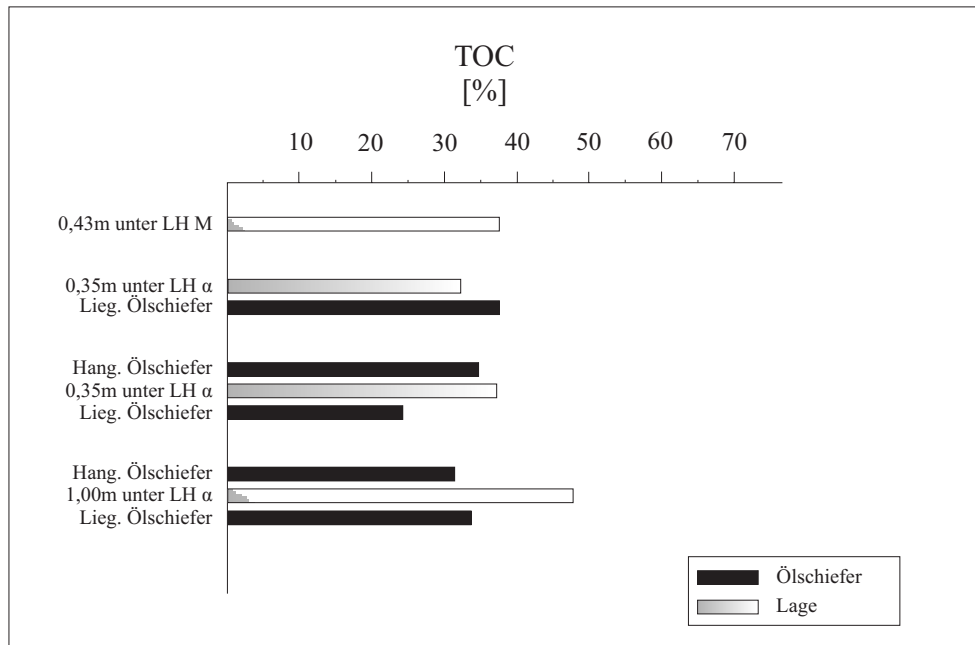


Abbildung 3.3: Plot der TOC-Werte, nach Proben geordnet. Dargestellt sind die TOC-Werte der Horizonte und die entsprechenden Ölschieferproben

3.2). Die Werte des totalen Kohlenstoffs liegen zwischen 47,55 und 51,70 % bei einem Mittelwert von 49,93 %. Die Werte des Schwefelanteils der Proben schwanken bei einem Mittelwert von 7,20 % zwischen 7,08 und 7,61 % (siehe Tab. 3.2).

Die Zusammensetzung des organischen Materials: Die Probenserie zeigt, im Vergleich zu dem unteren Horizont, die höchsten Werte für den S1 (im Mittel 15,25 mg KW / g Probe) und den S2 (im Mittel 388,17 mg KW / g Probe). Auch der Wasserstoff-Index mit im Mittel 788,58 mg KW / g TOC und der Sauerstoff-Index mit 27,95 mg CO₂ / g TOC liegen deutlich über den Werten der beiden Probenserien des Horizontes 0,35m uα (Tab. 3.3).

Der Reife-Indikator $T_{\max}$: Die Probenserie weist $T_{\max}$ -Werte zwischen 430 und 433 °C auf, der Mittelwert liegt bei 432 °C.

3.2.1.3 Probe 0,43 m unter dem Leithorizont M

Das sind die Ergebnisse der Einzelprobe, die aus einem Schacht stammt, der einige Zeit vor der Untersuchung zu Erkundungszwecken abgeteuft wurde.

Tabelle 3.2: Basisdaten der Proben

		TC	TOC	TS
		[%]	[%]	[%]
E50616 - E50620	min.	37,50	37,45	0,99
	max.	39,70	40,15	1,33
	arithm. Mittel	38,83	38,97	1,12
E50622 - E50627	min.	37,00	35,35	0,86
	max.	40,15	39,35	1,21
	arithm. Mittel	38,08	37,88	1,00
E50628 - E50633	min.	47,55	47,45	7,08
	max.	51,70	50,35	7,61
	arithm. Mittel	49,93	49,23	7,20
Ölschiefer	min.	24,50		
	max.	35,10		
	arithm. Mittel	31,64		
Mischproben	min.	37,75		
	max.	48,45		
	arithm. Mittel	41,34		

Die Menge des organischen Materials: Der TOC-Gehalt der Probe E50621 liegt mit 37,85 % auf dem Niveau der Proben E50616 bis E50627 (Tab. 3.2).

Die Zusammensetzung des organischen Materials: Für diese Probe wurden folgende Werte ermittelt: S1 8,45 mg KW / g Probe, S2 268,96 mg KW / g Probe, der Wasserstoff-Index beträgt 710,38 mg KW / g TOC und der Sauerstoff-Index 37,52 mg CO₂ / g TOC (Tab. 3.3).

Der Reife-Indikator T_{max}: Die Probe weist einen T_{max} von 435 °C auf.

Sämtliche Analysewerte der Probenserien sind im Anhang in der Tabelle B.1 aufgeführt.

3.2.1.4 Ölschieferproben

Die Menge des organischen Materials: Die TOC-Werte für die Ölschieferproben variieren zwischen 24,50 und 35,10 %, der Mittelwert liegt bei

Tabelle 3.3: Rock-Eval Analyse

		S1	S2	HI	OI	T _{max}
		$[\frac{mg}{g\ Probe}]$		$[\frac{mg\ KW}{g\ TOC}] \mid [\frac{mg\ CO_2}{g\ TOC}]$		$[^{\circ}C]$
E50616 - E50620	min.	7,34	230,73	617,25	42,9	427
	max.	9,23	277,91	692,16	49,49	430
	arithm. Mittel	8,47	255,51	655,40	46,66	428
E50622 - E50627	min.	4,24	221,57	569,78	40,2	425
	max.	8,13	252,91	656,04	49,16	429
	arithm. Mittel	6,97	235,52	622,00	44,45	427
E50628 - E50633	min.	13,34	370,58	744,08	27,97	430
	max.	16,49	416,84	827,91	29,79	433
	arithm. Mittel	15,25	388,17	788,58	27,95	432

31,64 %. Auffallend ist hier der im Vergleich sehr niedrige Kohlenstoffgehalt der Probe E50854 mit 24,50 %. Diese Probe stellt den Liegenden Ölschiefer der Probenserie E50616 bis E50620 dar. Zur Absicherung des TOC-Wertes wurde hier zusätzlich der TC-Wert bestimmt. Mit 26,05 % bestätigt der Wert die Größenordnung des gemessenen TOC.

3.2.1.5 Mischproben

Die Menge des organischen Materials: Für die Mischproben variieren die TOC-Werte zwischen 37,75 und 48,45 %. Der Mittelwert liegt bei 41,34 %. Der TOC-Gehalt der Probe E50858, einer Mischung der Probenserie E50616 bis E50620 (38,97 % TOC), weicht mit 37,80 % um etwa 1 % vom Mittel der Einzelproben ab. Der TOC-Gehalt der Probe E50859 (Mischung der Probenserie E50622 bis E50627; TOC 37,88 %) ist mit 37,75 % TOC nahezu identisch. Auch die Werte für die Probe E50860 mit 48,45 % und die dazugehörige Mischprobenserie E50628 bis E50633 mit einem TOC-Gehalt von 49,23 % zeigen Übereinstimmung.

3.2.2 Pyrolyse-Gaschromatographie

Bei der Pyrolyse-Gaschromatographie (Pyrolyse-GC) werden die Makromoleküle der nichtmobilisierbaren Substanzen durch thermisches Cracken zerlegt und an-

Tabelle 3.4: Daten der Pyrolyse-GC

Probe	$n\text{-C}_{6-14}$	$n\text{-C}_{15+}$	Aromaten	$\text{C}_{1-5\text{T}}$
		$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$		$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$
50617	13296,92	16631,58	4016,88	21055,00
50621	18382,23	31410,15	2973,23	23368,00
50623	14948,93	20558,37	3792,64	22546,00
50630	22295,71	25033,53	3377,07	25744,00
50853	9617,48	13843,02	2599,97	19711,00
50854	6397,46	8710,00	2080,61	15337,00
50855	10926,68	16040,55	2794,14	21574,00
50856	12722,31	19993,40	2872,70	21578,00
50857	9580,15	13438,25	2620,52	19078,00
50858	11914,71	14839,83	3550,28	18258,00
50859	16056,72	21175,12	4106,19	23597,00
50860	25070,57	28320,15	3630,46	27586,00

schließend quantitativ analysiert.

Die Ergebnisse der Pyrolyse-Gaschromatographie zeigen folgendes Bild: In den Einzelproben der Horizonte 0,35m u α und 1,00m u α (Tab. 2.1) kommen die C_{15+} in größeren Mengen als die C_{6-14} vor. Die Aromaten sind dagegen nur in geringen Mengen vorhanden, die $\text{C}_{1-5\text{T}}$ ¹ treten etwa in den selben Mengen wie die C_{15+} auf. Die Ölschieferproben zeigen eine ähnliche Verteilung. Die C_{15+} haben einen deutlich größeren Anteil am Pyrolysat als die C_{6-14} . Die Aromaten treten nur in geringen Mengen auf. Den größten Teil bilden aber die $\text{C}_{1-5\text{T}}$. Der Anteil der C_{15+} der Ölschieferproben ist deutlich geringer als der Anteil der C_{15+} bei den Einzelproben. Analog gilt dies auch für die C_{6-14} und die Aromaten. Der Anteil der $\text{C}_{1-5\text{T}}$ ist bei den Ölschiefen jedoch größer als bei den Einzelproben. In den Mischproben bilden die C_{15+} den größeren Teil der Gesamtmenge, C_{6-14} und Aromaten sind in deutlich geringeren Mengen vorhanden. Die $\text{C}_{1-5\text{T}}$ bilden auch hier den größten Teil der Gesamtmasse (Tab. 3.4).

Außerdem waren in den Einzelproben noch Benzen, Toluol und m²+p³-Xylene in größeren Mengen festzustellen, insbesondere das Toluol. Ethylbenzen, aber vor

¹T-Totals

²meta

³para

allem Styren, o⁴-Xylen, Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und 1-Methylnaphthalin treten nur in Spuren bis geringen Mengen auf. Auch Prist-1-en und Prist-2-en kommen nur in Spuren vor. Die Mischproben zeigen ein ähnliches Verteilungsmuster. Die absoluten Werte sind nahezu identisch (Anhang, Tab. F.2).

Bei den Ölschiefern zeigt sich ein etwas differenzierteres Bild. Die Styrene treten stark zurück. Sie sind nur noch in Spuren vorhanden. Dafür sind die Werte für Prist-1-en und Prist-2-en etwas höher (Anhang, Tab. F.2). Die Werte für das Toluol sind nicht mehr so hoch wie die der Einzel- und Mischproben. Sie haben aber die höchsten Werte gegenüber den Einzel- und den Mischproben.

3.3 Thermisch mobilisierbare Komponenten (Thermovaporisation-Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie)

Mit Hilfe der Thermovaporisation-Gaschromatographie (Thermovaporisation-GC) wurden die Ölschieferproben, die Proben der Horizonte und deren Mischproben, die drei ausgewählten Einzelproben der Horizonte und die Probe 0,43m uM qualitativ analysiert und ausgewertet (siehe Kapitel 2.1.1 Probenauswahl). Die Thermovaporisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Thermovaporisation-GC-MS) diente der Identifizierung der Moleküle. Dabei wurden die bei der Peak-Identifizierung der Thermovaporisation-GC nicht zuordenbaren Peaks mit Hilfe ihrer Massenspektren identifiziert.

Bei den ausgesuchten Einzelproben zeigt sich, analog zu den Ergebnissen der Gaschromatographie der gesättigten Fraktion, die Dominanz der ungeradzahli- gen *n*-Alkane, hier vor allem der *n*-C₁₉₋₂₉. Bei der Probe E50621 ist der Wert des *n*-C₂₃ mit 103 µg/g Probe deutlich höher als bei den anderen Einzelproben der Horizonte. Auch die Werte des *n*-C₂₇ für die Proben E50623 und E50630 sind gegenüber den beiden anderen Proben deutlich höher. Die Probe E50630 weist außerdem deutlich höhere Werte für Prist-1-en und Prist-2-en im Vergleich zu den anderen Einzelproben auf. Es ist dabei anzumerken, dass sowohl das Prist-1-en als auch das Prist-2-en nicht ganz eindeutig den U1⁵ bis U3 zuzuordnen waren. Ferner sollte berücksichtigt werden, dass das Vorkommen dieser beiden Verbindungen überraschend ist, da sie bei der Thermovaporisation-GC nicht auftreten sollten. Dieses Phänomen wird in der Diskussion ausführlich betrachtet. Höhere Werte für die Probe E50630 zeigen ebenso die C₁₄-Alkansäure, das Alkyl-Keton, die C₁₅-

⁴ortho

⁵Unbekannte, siehe Anhang G.1

und C₁₆-Alkansäuren und der C₁₆-Isoalkohol. Auch die C₁₇-Alkansäure und C₁₈-Alkansäure ist nur in der Probe E50630 in größeren Mengen vorhanden. Die U12 bis U14 kommen in fast allen Einzelproben vor. Allerdings wird es sich hierbei um Weichmacher (Phthalate) handeln, die durch Ausdünstungen von Weichplastikinnendeckeln der Schraubverschlüsse der Probengläser die Proben kontaminiert haben könnten. Das 4-Methyldiacholesten kommt vor allem, und in erheblichen Mengen, in der Probe E50630 vor. Größere Mengen der unbekannten Verbindungen U17 bis U26 treten vor allem in der Probe E50630 auf, in den Proben E50617 und E50621 fehlen sie dagegen oft ganz oder sind nur in Spuren anzutreffen. Dabei ist zu bemerken, dass die unbekannten Verbindungen U17 und U21 bis U26 zwar identifizierbar sind, es aber nicht möglich ist, diese den Thermovaporisation-GC-Peaks zuzuordnen. Die Retentionszeiten haben sich nach dem *n*-C₃₀-Peak zu sehr verschoben, als dass die Peaks noch eindeutig zuzuordnen wären.

Bei den Mischproben zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei den Einzelproben. Die ungeradzahligen *n*-Alkane dominieren deutlich gegenüber den geradzahligen *n*-Alkanen. Prist-1-en und Prist-2-en sind vorhanden, die C₁₄₋₁₈-Alkansäuren ebenso wie das Alkylketon und der C₁₆-Isoalkohol. Die absoluten Gehalte sind aber im Schnitt etwas geringer als die der Einzelproben. In dieser Probenserie erscheint immer die Probe E50860 als die Probe mit den höchsten Absolutwerten. Dies ist nicht verwunderlich, stellt sie doch eine Mischprobe aus dem Horizont dar, aus dem auch die Einzelprobe E50630 stammt, die ihrerseits unter den Einzelproben meist die größten Absolutwerte liefert. Von den Biomarkern U21 bis U26 ist in den Proben E50858 und E50859 nur U23 vorhanden, in der Probe E50860 kommen alle, zum Teil in erheblichen Mengen, vor.

Die Ölschieferproben zeigen ein ähnliches Bild. Die Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane, speziell des *n*-C₂₇, gegenüber den geradzahligen *n*-Alkanen ist deutlich ausgeprägt. Die C₁₄₋₁₇-Alkansäuren, das Alkyl-Keton und der C₁₆-Isoalkohol sind zwar vorhanden, aber in deutlich geringeren Mengen als in den Einzel- und den Mischproben. Prist-1-en und Prist-2-en weisen im Schnitt geringere Werte als bei den Einzel- und Mischproben auf. Die Probe E50856 hat mit 125 µg / g Probe *n*-C₂₃ einen, im Vergleich zu den restlichen Ölschieferproben, bis zu 6 mal höheren Wert. In dieser Probe ist der *n*-C₂₃-Peak der dominierende, nicht wie in den anderen Proben der *n*-C₂₇. In der Probe E50854 fehlen die Biomarker U21, U22 und U24 bis U26, in der Probe E50853 nur U26. In den übrigen Proben sind die Biomarker, zum Teil in erheblichen Mengen, vorhanden.

Tabelle 3.5: Extraktmengen der Ölschiefer und Mischproben

		Extrakt	Extrakt
		$\left[\frac{mg}{g\ Probe}\right]$	$\left[\frac{mg}{g\ TOC}\right]$
Ölschiefer	min.	5,45	13,50
	max.	11,08	31,60
	arithm. Mittel	8,27	22,55
Mischproben	min.	5,89	15,60
	max.	9,53	19,70
	arithm. Mittel	7,71	17,65

3.4 Menge und Zusammensetzung des löslichen organischen Materials

3.4.1 Extraktmengen

Die Menge der extrahierbaren Komponenten läßt sich in zwei Weisen darstellen. Zum einen als die absoluten Mengen organischen Materials pro Gramm Probe und zum anderen normiert auf den TOC-Gehalt der Proben (siehe Anhang, Tabelle C.1).

Aus den Ölschieferproben konnten zwischen 4,61 und 11,08 mg / g Probe organisches Material extrahiert werden (im Mittel 7,4 mg / g Probe). Bei den Mischproben liegen die Werte etwas darunter, sie variieren zwischen 5,89 und 9,53 mg / g Probe. Das entspricht einem Mittelwert von 7,3 mg / g Probe (Tab. 3.5).

Die Ölschieferproben liefern folgende Werte für die TOC-normierten Extraktmengen: Im Mittel liegen die Proben bei 20,56 mg OM / g TOC, allerdings weichen zwei Proben sehr stark von diesem Mittelwert ab. In der Probe E50855 (Hangender Ölschiefer der Probe P4/0,35m uα) wurde 31,6 mg OM / g TOC, in der Probe E50856 dagegen nur 13,5 mg OM / g TOC (Liegender Ölschiefer der Probe P14/1,00m uα ermittelt, siehe auch Tabelle A.1). Die TOC-normierten Extraktmengen der Mischproben sind deutlich geringer. Sie schwanken zwischen 15,6 und 19,7 mg OM / g TOC. Als arithmetisches Mittel ergibt sich ein Wert von 17,5 mg OM / g TOC. Eine Zusammenstellung ist in Tabelle 3.5 ersichtlich.

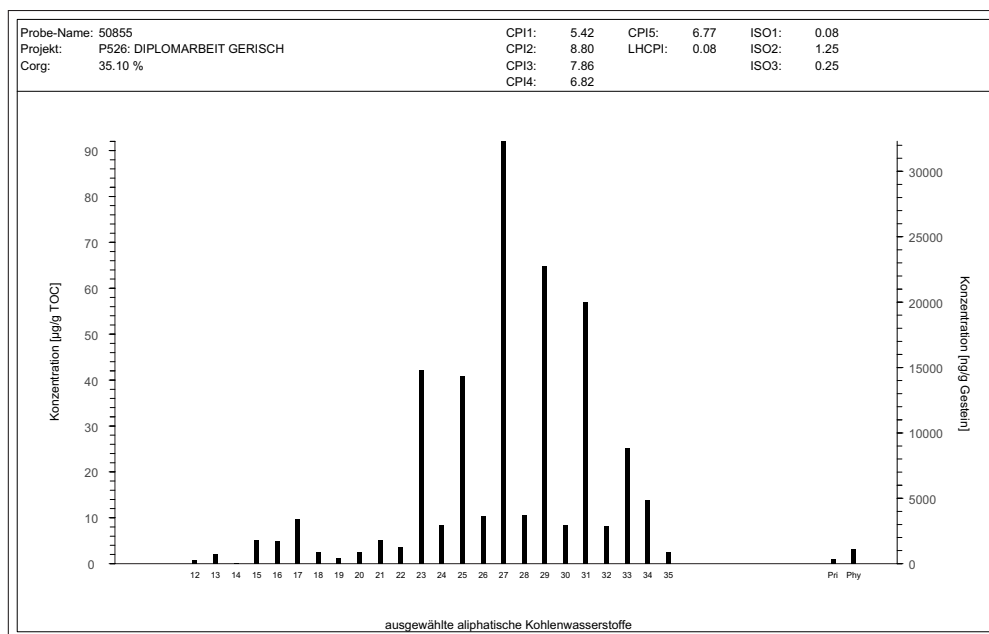


Abbildung 3.4: Typische n -Alkanverteilung der Proben. Es zeigt sich die deutliche Dominanz des n -C₂₇-Alkans.

Extraktmenge der Aliphatenfraktion des löslichen organischen Materials: Um die Proben charakterisieren zu können, erscheint es sinnvoll, eine Einteilung der Proben in verschiedenen Gruppen vorzunehmen. Ein Kriterium für eine solche Einteilung kann das n -Alkan-Verteilungsmuster der Chromatogramme sein. Die Gruppenzugehörigkeit wird dabei durch eine Dominanz bestimmter n -Alkane und ein ähnliches Erscheinungsbild der Proben bestimmt.

Die Chromatogramme der untersuchten Proben zeigen bei fast allen Proben ein sehr ähnliches Verteilungsmuster der n -Alkane (Abb. 3.4, Anhang C.3). Einzig die Probe E50856 weicht in ihrer n -Alkan-Verteilung (siehe Abb. 3.5) deutlich von den anderen Proben ab.

Bei den untersuchten Proben dominieren die ungeradzahligen n -Alkane zwischen n -C₂₃ und n -C₃₁ (Abb. 3.4). Bei einzelnen Proben treten allerdings noch verschiedene n -Alkane in unterschiedlichen Mengen hinzu. Bei den Proben E50854 und E50855 ist dies das n -C₃₃. Bei der Probe E50856 (Abb. 3.5) fällt die sehr starke Dominanz des n -C₂₃-Peakes auf. Dagegen tritt der sonst dominierende n -C₂₇-Peak stark zurück. Bei der Probe E50860 fällt dagegen das Vorhandensein von nennenswerten Mengen geradzahliger n -Alkane (n -C₃₄) auf (siehe Anhang C.16), die allerdings auf Überlappungserscheinungen zurückzuführen sind.

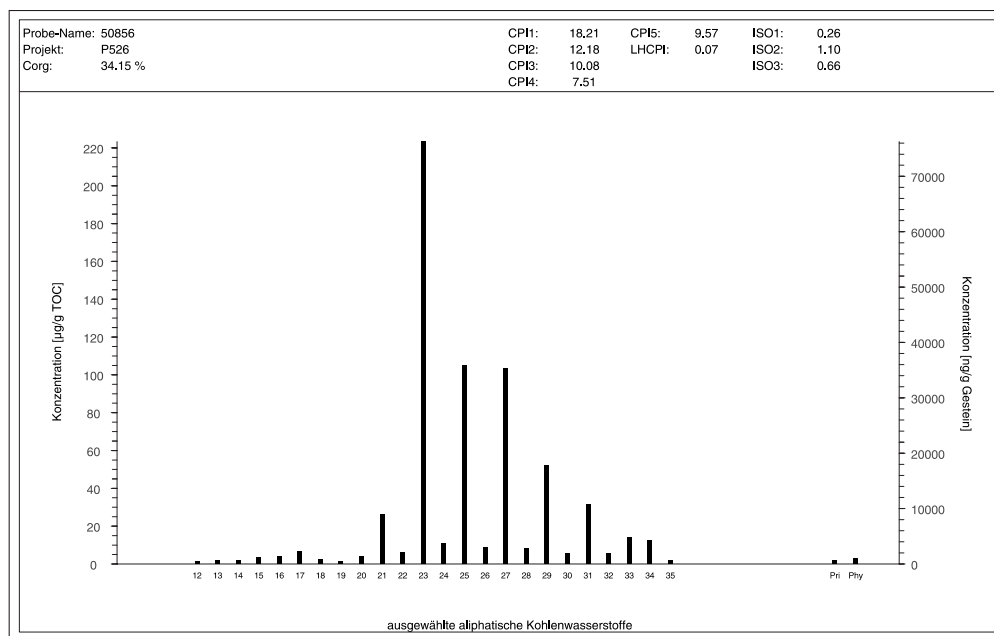


Abbildung 3.5: *n*-Alkanverteilung der Probe E50856 (siehe Tab. 2.1). Hier dominiert das *n*-C₂₃-Alkan

3.4.2 Stoffgruppenverteilung

Bei der Stoffgruppenverteilung ergibt sich folgende Zusammensetzung der Fraktionen: Die *Aliphatenfraktion* der Ölschieferproben liefert Werte zwischen 2,3 und 4,4 mg OM/ g TOC mit einem arithmetischen Mittel von 3,2 mg OM/ g TOC. Die Probe E50856 bildet auch hier die untere Grenze der Meßwerte, wogegen die obere Grenze durch die Probe E50854 und nicht durch die Probe E50855 angezeigt wird. Die Mischproben erreichen Werte zwischen 1,8 und 2,4 mg OM/ g TOC. Der mittlere Wert liegt bei 2,1 mg OM/ g TOC. Die Werte der Mischproben der Horizonte sind deutlich geringer als die Werte für die Ölschiefer.

Die *Aromatenfraktion* ist in deutlich geringeren Mengen vorhanden. Für die Ölschieferproben ergeben sich Werte zwischen 0,3 und 0,9 mg OM/ g TOC, das Mittel liegt bei 0,54 mg OM/ g TOC. Auch hier bilden die Proben E50856 und E50854 die untere bzw. die obere Grenze. Bei den Mischproben sind die Mengen an Aromaten im wesentlichen gleich, die Werte variieren zwischen 0,3 und 0,4 mg OM/ g TOC. Auffällig ist die Tatsache, das sowohl bei der Aromaten- als auch der Aliphatenfraktion der Mischproben jeweils die Proben des Horizontes 1,00m uα höhere Werte als die Proben des Horizontes 0,35m uα liefern.

Die Ergebnisse der Fraktion der *NSO-haltigen Heterokomponenten* für die

Tabelle 3.6: ISO-Werte, Probennomenklatur siehe Tab. 2.1.

E-Num.	ISO1	ISO2	ISO3
50853	0,11	1,27	0,29
50854	0,09	1,19	0,21
50855	0,08	1,25	0,25
50856	0,26	1,10	0,66
50857	0,20	1,52	0,43
arithm. Mittel	0,15	1,27	1,27
50858	0,11	1,01	0,30
50859	0,12	1,03	0,30
50860	0,35	2,20	0,49
arithm. Mittel	0,19	1,41	0,36

Ölschieferproben bewegen sich bei einem Mittelwert von 18,7 mg OM/ g TOC zwischen 10,0 und 27,9 mg OM/ g TOC. Der Mittelwert für die Mischproben beträgt 14,3 mg OM/ g TOC (12,5 bis 16,5 mg OM/ g TOC).

Alle Einzeldaten sind im im Anhang C, Tabellen C.1 und C.2 aufgeführt.

3.5 Molekulare Zusammensetzung der Aliphatenfraktion

3.5.1 Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse ‚ISO‘

Geochemisch interessante Isoprenoid-Verhältnisse werden durch die sogenannten Verhältnisse der Isoprenoid-Konzentrationen ISO ausgedrückt. Zur Auswertung stehen die Parameter ISO 1 bis ISO 3 zur Verfügung.

Die Werte des Parameters **ISO 1**, das Verhältnis Pristan zu n -C₁₇, variieren bei den Ölschieferproben zwischen 0,08 und 0,26 (Mittelwert 0,15). Die Werte der Mischproben bewegen sich zwischen 0,11 und 0,35 mit einem Mittelwert von etwa 0,19. Während die beiden Mischproben E50858 und E50859 in etwa die gleichen Werte aufweisen, ergibt die Probe E50860 einen ca. dreimal so hohen Wert (siehe Tab. 3.6).

Der Parameters **ISO 2**, das Verhältnis Phytan zu n -C₁₈, variiert dagegen zwischen 1,10 und 1,52 (Mittelwert bei 1,27) für die Ölschieferproben. Die Mischproben ergeben Werte zwischen 1,01 und 2,20 mit einem Mittelwert von ca. 1,41. Auch hier sind die Werte der Proben E50858 und E50859 annähernd gleich, während der Wert für die Probe E50860 mehr als doppelt so hoch ist (siehe Tab. 3.6). Außerdem ist folgendes zu beobachten: Für die Parameter ISO 1 und ISO 2 sind die Werte der Lagen 0,35m uα und 1,00m uα höher als die der sie umgebenden Ölschiefer.

Die Werte des Parameters **ISO 3**, das Verhältnis Pristan zu Phytan, variieren bei den Ölschieferproben zwischen 0,21 und 0,66 mit einem Mittelwert von 0,37. Auffallend ist der hohe Wert der Probe E50856 mit 0,66 (siehe Tab. 3.6). Die Mischproben zeigen Werte zwischen 0,30 und 0,49 mit einem Mittelwert von 0,36. Die Probe E50860 (0,49) liegt auch bei diesem Parameter deutlich über den Vergleichsproben.

3.5.2 Carbon Preference Index ,CPI‘

Der CPI 1 (BRAY UND EVANS, 1961) ist das Verhältnis zwischen den ungeradzahli- gen und geradzahli- gen n -Alkanen, insbesondere der n -C₂₄₋₃₃ (nach PHILLIPI (1965) sowie institutsintern geändert, mündl. Mitteilung R.G. Schaefer, Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-V Sedimentäre Systeme) und liefert für die Mischproben Werte zwischen 4,45 und 18,21. Der Mittelwert liegt bei 8,51. Auffallend sind die Proben E50856 und E50857, deren CPI 1-Werte deutlich über denen der übrigen Proben liegen. Die Ölschieferproben weisen Werte zwischen 2,66 und 8,01 auf, der Mittelwert liegt bei 4,58. Ähnlich wie bei dem ISO 1-Wert der Probe E50860 liegt auch der CPI 1-Wert dieser Probe deutlich über den Vergleichsproben (siehe dazu auch Tab. 3.7).

Die Werte des CPI 2, Anzeiger der Vorherrschaft des Moleküls n -C₂₉ im Bereich n -C₂₈₋₃₀ liegen für die Mischproben zwischen 8,09 und 12,18. Der Mittelwert ist 9,84. Wie auch schon bei dem CPI 1 sind die Werte der Proben E50856 und E50857 deutlich gegenüber den restlichen Proben erhöht. Die Werte der Ölschieferproben bewegen sich zwischen 5,44 und 12,55, der Mittelwert beträgt 8,04. Wie auch schon bei dem Parameter CPI 1 ist der Wert der Probe E50560 etwa doppelt so hoch wie bei den beiden anderen Ölschieferproben.

Der LHCPI, die Gegenüberstellung der Anzahl der lang- und kurzkettigen n -Alkane (in Anlehnung an PHILLIPI (1965)), sowohl der Misch- als auch der Ölschieferproben bewegt sich in einem sehr engen Rahmen zwischen 0,06 und

Tabelle 3.7: CPI-Werte, Probennummernkatalog siehe Tab. 2.1.

E-Num.	CPI1	CPI2	LHCPI
50853	4,66	8,35	0,07
50854	4,45	8,09	0,06
50855	5,42	8,80	0,08
50856	18,21	12,18	0,07
50857	9,79	11,78	0,07
arithm. Mittel	8,51	9,84	0,07
50858	2,66	5,44	0,06
50859	3,06	6,13	0,06
50860	8,01	12,55	0,07
arithm. Mittel	4,58	8,04	0,06

0,08. Der Mittelwert der Mischproben liegt bei 0,07, der der Ölschieferproben bei 0,06. Auffällig ist, dass, anders als bei den CPI1 und CPI2, keine der Proben deutlich höhere oder niedrigere Werte als die Vergleichsproben aufweisen (siehe Tab. 3.7).

3.5.3 Biomarker

Die Gaschromatographie-Massenspektrometrie diente der Identifizierung der Biomarker. Hierbei wurde, wie bei den vorangegangenen Analysen bereits beschrieben, nur die Aliphatenfraktion eingehend untersucht. Die Aromatenfraktion wurde gemessen, die Datensätze liegen vor, wurden aber nicht ausgewertet.

Zur Untersuchung wurden typische Fragmentionen $m/z = 191$ (Hopane), $m/z = 257$ (Diacholestene) und $m/z = 271$ (Diasterene) herangezogen, da sie die am besten verwertbaren und interpretierbaren Ergebnisse liefern. Dabei wurden die einzelnen Biomarker als Hauptbestandteil (+++), vorhanden (++), gering vorhanden (+), in Spuren vorhanden ((+)) und nicht vorhanden (-) erfasst (siehe Anhang ab Tab. D.2).

Hopane: Des-A-Lupan [1]⁶ und Des-A-arbor-9(11)-en [2] sind sowohl in den Ölschieferproben als auch in den Mischproben nur in Spuren oder nicht vorhanden. Eine Ausnahme bilden die Ölschieferprobe E50853 und die Mischprobe

⁶Nummerierung siehe Tab. 3.8, 3.9, 3.10 sowie 3.11

Tabelle 3.8: Biomarker (Probe 1,00m u α , Diacholestene) nach Entnahme - Hangender Ölschiefer, Mischprobe des Horizontes, Liegender Ölschiefer. Legende: 20S-Diacholesten [14], 20R-Diacholesten [15], 20S-24-Ethyldiacholesten [16], 20R-24-Methyldiacholesten [17], 20R-24-Ethyldiacholesten [18]; Hauptbestandteil (+++), vorhanden (++) , gering vorhanden (+), in Spuren vorhanden ((+)), nicht vorhanden (-)

	Biomarker				
	14	15	16	17	18
Ölschiefer, hang. (E50857)	-	-	-	-	-
Horizont, Misch. (E50860)	+	+++	+	+	+++
Ölschiefer, lieg. (E50856)	-	-	-	-	-

E50858, in denen Des-A-arbor-9(11)-en [2] in größeren Mengen vorkommt. Die exakte Stereochemie dieser und anderer untergeordneter Des-A-arbor-9(11)-ene war in dem vorliegenden Probenmaterial nicht zu bestimmen. Größere Mengen von Des-A-Lupan [1] kommen dagegen nur in der Mischprobe E50860 vor. In den beiden Ölschieferproben E50853 und E50854 fand sich, wenn auch nur in Spuren, 17 α (H)-22,29,30-Trinorhopan [4]. In allen anderen untersuchten Proben fanden sich keine Hinweise dieses Biomarkers. Beim 28,30-Dinorhopan [5] fällt zudem auf, dass dieses nur in der Mischprobe E50858 als Hauptbestandteil auftritt, in den anderen Proben dagegen nur gering vorhanden ist. Das 17 β (H)-22,29,30-Trinorhopan [6] ist in allen Proben zumindest in geringen Mengen vorhanden, während das 17 α (H)-22,29,30-Trinorhopan [4], wie bereits erwähnt, nur in zwei Proben in Spuren vorkommt. Das C₂₉-Hop-17(21)-en [7] ist ebenfalls in allen Proben nachweisbar, scheint aber vor allem in den Mischproben in geringeren Mengen als in den Ölschiefen aufzutreten. Der Biomarker Hop-17(21)-en [8] tritt als einzige Verbindung in allen Proben als Hauptbestandteil auf. Das Hop-13(18)-en [9] war dagegen nur in geringen Mengen zu beobachten, in der Probe E50854 fehlt es ganz. 17 β -Norhopan [10] tritt in allen Proben in größeren Anteilen auf, in der Mischprobe E50858 ist es als Hauptbestandteil anzusehen. In der Probe E50854 fehlt das 20R-17 α -21 β -Homohopan [11] vollständig, in den anderen Proben ist es in geringen Mengen vorhanden. Nur in Spuren kommt das 17 β -Hopan [12] in den Ölschiefer- und den Mischproben vor, das 17 β -Homohopan [13] dagegen in größeren Mengen (Anhang, Tab. D.2 und D.3).

Die **Diacholestene** kommen außer in der Ölschieferprobe E50855 nicht bzw. nur in Spuren vor (Tab. 3.9, 3.8). In den Mischproben der Horizonte sind die Diachol-

Tabelle 3.9: Biomarker der Probe 0,35m u α , Diacholestene, nach Entnahme - Hangender Ölschiefer, Mischprobe des Horizontes, Liegender Ölschiefer. Legende: 20S-Diacholesten [14], 20R-Diacholesten [15], 20S-24-Ethyldiacholesten [16], 20R-24-Methyldiacholesten [17], 20R-24-Ethyldiacholesten [18]; Hauptbestandteil (+++), vorhanden (++), gering vorhanden (+), in Spuren vorhanden ((+)), nicht vorhanden (-)

	Biomarker				
	14	15	16	17	18
Ölschiefer, hang.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Horizont, Misch. (E50858)	+	+	+	+	++
Ölschiefer, lieg. (E50853)	-	-	-	-	-
Ölschiefer, hang. (E50855)	(+)	(+)	-	-	(+)
Horizont, Misch. (E50859)	+	+	+	+	++
Ölschiefer, lieg. (E50854)	-	-	-	-	-

Tabelle 3.10: Biomarker (Probe 1,00m u α , Diasterene) nach Entnahme - Hangender Ölschiefer, Mischprobe des Horizontes, Liegender Ölschiefer. Legende: 20S-4-Methyldiaster-13(17)en [19], 20R-4-Methyldiaster-13(17)en [20], 20S-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [21], 20S-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [23], 20R-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [22], 20R-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [24]; Hauptbestandteil (+++), vorhanden (++), gering vorhanden (+), in Spuren vorhanden ((+)), nicht vorhanden (-)

	Biomarker					
	19	20	21	22	23	24
Ölschiefer, hang. (E50857)	-	-	-	-	-	-
Horizont, Misch. (E50860)	++	+++	+	+	+++	+++
Ölschiefer, lieg. (E50856)	-	-	-	-	-	-

Tabelle 3.11: Biomarker der Probe 0,35m u α , Diasterene, nach Entnahme - Hangender Ölschiefer, Mischprobe des Horizontes, Liegender Ölschiefer. Legende: 20S-4-Methyldiaster-13(17)en [19], 20R-4-Methyldiaster-13(17)en [20], 20S-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [21], 20S-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [23], 20R-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [22], 20R-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [24]; Hauptbestandteil (+++), vorhanden (++), gering vorhanden (+), in Spuren vorhanden ((+)), nicht vorhanden (-)

	Biomarker					
	19	20	21	22	23	24
Ölschiefer, hang.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Horizont, Misch. (E50858)	++	+++	+	++	++	+++
Ölschiefer, lieg. (E50853)	-	-	-	-	-	-
Ölschiefer, hang. (E50855)	-	(+)	-	-	-	-
Horizont, Misch. (E50859)	++	+++	+	++	++	+++
Ölschiefer, lieg. (E50854)	-	-	-	-	-	-

stene ebenfalls meist nur in geringen Mengen vorhanden. Einzelne Diacholestene, wie das 20R-Diacholesten [15] treten in einzelnen Proben (z. B. E50860) auch als Hauptbestandteil auf (Anhang, Tab. D.5 und Tab. 3.8). Auch das 20R-24-Ethyldiacholesten [18] ist in den Mischproben in größeren Mengen zu finden.

Die **Diasterene** treten in den Ölschieferproben nicht auf. Nur in der Probe E50855 ließ sich 20R-4-Methyldiaster-13(17)en [20] in Spuren nachweisen (Tab. 3.11). In den Mischproben der Horizonte treten die Diasterene dagegen auch als Hauptstandteile auf (Tab. 3.10). Das sind vor allem das 20R-4-Methyldiaster-13(17)en [20] und das 20R-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [24], die in allen Proben Hauptbestandteile darstellen. 20S-4-Methyldiaster-13(17)en [19], 20S-4-Methyl-24-ethyldiaster-13(17)en [23] und 20R-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [22] treten in der Häufigkeit etwas zurück, sind aber immer noch in erheblichem Maße vertreten. Nur das 20S-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en [21] tritt in seiner Konzentration stark zurück, es ist nur in geringen Mengen vorhanden.

4 Diskussion

4.1 Organische Petrographie-Mikroskopie

Da, wie schon im Kapitel 3.1.3 erwähnt, Schwierigkeiten mit der Raster-Kraft-Mikroskopie auftraten, soll sich dieses Kapitel ausschließlich mit der konv. Auflicht-Hellfeld- und Auflicht-Fluoreszenzmikroskopie beschäftigen.

Wie auf den Phototafeln im Anhang H ersichtlich, handelt es sich bei den Proben des Horizontes 1,00m uα um organisch reiche Proben mit einer tonig-schluffigen Matrix. Auffällig ist eine Art ‚Laminierung‘ der Proben. Sie wird erst durch das Anschleifen sichtbar. In den Bildern 29 und 30 ist dieses Phänomen unter fluoreszenzanregendem Licht zu sehen. Die außerdem sichtbaren organischen Reste, höchstwahrscheinlich Pollen und Sporen, scheinen zum Teil zwischen den ‚Lagen‘ der ‚Laminierung‘ aufzutreten. Besonders deutlich ist dieses Phänomen im Bild 46 zu beobachten. Ein Kern oder Zentrum der ‚Laminierung‘ läßt sich aber in keiner der Proben ausmachen. Eine Erklärung für die Entstehung dieses konkretionsartigen Aufbaus der Proben 1,00m uα ließ sich nicht finden. Hier müssen weitere Untersuchungen Klärung schaffen. Außerdem zeigen die Abbildungen der Phototafel H.12 die Einsprenglinge in der tonig-schluffigen Matrix der Proben. Es handelt sich dabei vor allem um Quarzkörner und Pyritkristalle, was bei dem anzunehmenden anoxischen, reduzierenden Ablagerungsmilieu zu erwarten ist. Die organischen Reste in den Proben werden im wesentlichen von Sporiniten (H.6, Bild 10), Kutikulen (H.7, Bild 15) und deren Fragmenten (H.8, Bild 19) gebildet. Die Bilder H.6, 10 und H.11, 38 zeigen *Ilexpollenites sp.*, Pollen von *Ilex sp.*, der Stechpalme. Diese Pollen sind typisch für Frischwasserfeuchtgebiete, einige Arten sind auch aus marinen Küstengebieten bekannt. Nach BEBOUT (1980) hat die Stechpalme eine große stratigraphische Verbreitung im Neogen. Die Untergrenze ihrer Verbreitung liegt im frühen Eozän.

Spektrale Fluoreszenzmessungen an den Proben ergaben Emissionsmaxima $\lambda_{\max}$ von 552 nm, 551 nm und 549 nm und variieren in einem engen Rahmen. Diese Wer-

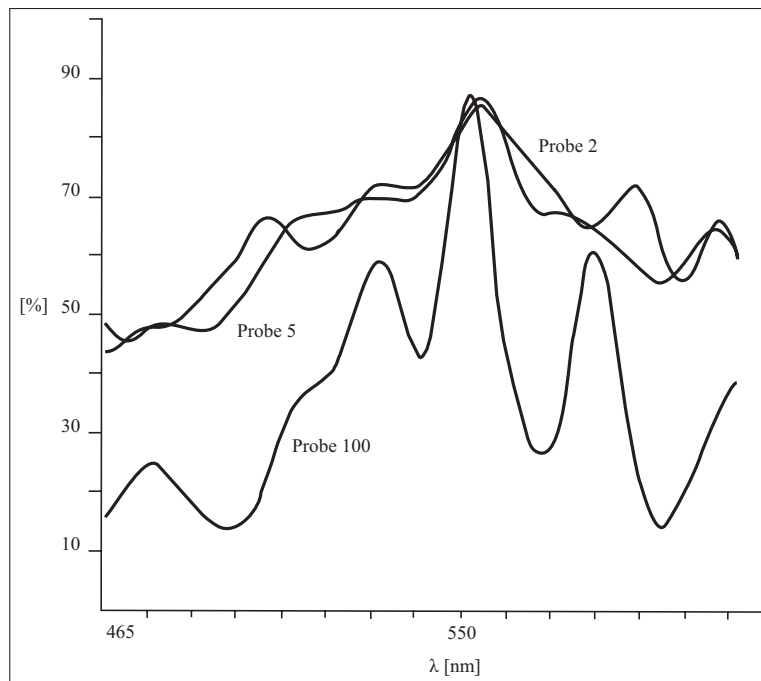


Abbildung 4.1: Ergebnisse der spektralen Fluoreszenz-Messung der Proben 1,00m uα.

te entsprechen einer mittleren Reflexion $R_m = 0,5\%$ (ROBERT, 1988; OTTENJANN *et al.*, 1974; OTTENJANN, 1980). In Relation zur errechneten mittleren Reflexion R_m aus der maximalen Fluoreszenz (ROBERT, 1988) ist der Mittelwert der gemessenen R_m aller Proben etwas geringer.

Insgesamt läßt sich der organische Charakter der Proben durch die Mikroskopie gut bewerten. Die sichtbaren Überreste der Vegetation rund um den Messeler See bestehen im wesentlichen aus Pollen und Sporen. Durch den Pyrit werden zumindest anoxische Ablagerungsbedingungen angezeigt.

4.2 Die Menge des organischen Materials

Auf eine Trennung der beiden Proben P1.2 bis P1.6 0,35m uα und P3 bis P8 0,35m uα (siehe Tab. 2.1) soll hier verzichtet werden, da es sich, wie bei der Thermovaporisation-Gaschromatographie festgestellt, um ein und die selbe Probe handelt. Die Unterschiede in den einzelnen Proben sind minimal. Wenn überhaupt vorhanden, so sind sie hier aber durch Inhomogenitäten im Probenmaterial und durch Meßtoleranzen zu erklären.

Die genauen Probenbezeichnungen sind im Anhang ausführlich dargestellt (A.1).

4.2.1 Organischer Kohlenstoff

Wie aus den Tabellen B.1 (Anhang) und 3.2 ersichtlich, variieren die TOC-Werte der Proben 0,35m uα um einen Mittelwert von 38,5 %. Die Proben des Horizontes 1,00m uα weisen dagegen deutlich höhere TOC-Werte, im Mittel ca. 50 %, auf. Die Ölschieferproben liefern TOC-Werte von im Mittel 31,6 %.

Der Vergleich der Werte der Horizonte mit ihren umgebenden Ölschiefen liefert Interessantes: Während bei der Probenserie 0,35m uα der Hangende Ölschiefer (E50855) TOC-Werte von 35,1 % und der Liegende Ölschiefer (E50854) nur TOC-Werte von 24,5 % besitzt, weist der Horizont deutlich höhere TOC-Werte von 37,75 % (Mischprobe E50859) auf. Für die Probenserie 1,00m uα ergibt sich ein ähnliches Bild. Während der Hangende Ölschiefer (E50857) einen TOC-Wert von 32,1 % aufweist, ergibt die Analyse des Liegenden Ölschiefers (E50856) einen TOC-Wert von 34,15 %. Der Horizont 1,00m uα besitzt dagegen TOC-Gehalte von 48,45 % (Mischprobe E50860). Bei diesen Proben ist der Unterschied zwischen dem Ölschiefer und dem Horizont deutlich größer, als bei dem etwa 0,65 m höher gelegenen Horizont 0,35m uα.

Tabelle 4.1: TOC-Werte, Horizonte und Ölschiefer

	TOC Mittelwerte [%]	
	0,35m uα	1,00m uα
Hang. Ölschiefer	35,1	32,1
Horizont	37,75	48,45
Lieg. Ölschiefer	24,5	34,15

Diese Horizonte haben deutlich höhere TOC-Werte als der sie umgebende Ölschiefer. Der TOC-Gehalt der Probe E50621, die stratigraphisch deutlich höher (etwa 25m) liegt als die Proben unterhalb des Leithorizontes α (Abb. 1.8), beträgt 37,85 % und bewegt sich damit auf dem Niveau der Proben 0,35m u α (Tab. 4.1).

4.2.2 Schwefelgehalt

Die Gesamtschwefelgehalte (TS) der beiden untersuchten Lagen sind sehr unterschiedlich. Der Horizont 0,35m u α weist Werte von im Mittel etwa 1 %, der Horizont 1,00m u α dagegen Werte vom im Mittel ca. 7 % auf (Tab. 3.2, Abb. 4.2). Dass der gesamte Schwefel aus dem organischen Material der Pflanzen stammt, ist unwahrscheinlich. Nach HENNING (1972) ist der Gesamtschwefelgehalt von rezenten Pflanzen nicht höher als 20g Schwefel je kg Trockensubstanz, abhängig von der Boden- und Pflanzenart, der Düngung und dem Entwicklungsstadium der Pflanzen. Dabei enthalten Pflanzen mit einem hohem Senfölananteil (*Brassicaceen*) besonders viel Schwefel. Nach FLINDT (1985) weisen tierische Organismen Schwefelgehalte von etwa 0,16 Gew.-% auf. Diese Mengen sind aber deutlich zu gering, um die hohen Schwefelgehalte vor allem des unteren Horizontes 1,00m u α zu erklären.

Der Schwefel kann außerdem durch Eintrag von Sulfaten, zum Beispiel durch die Auslaugung sulfathaltiger Schichten oder durch sulfathaltige Wässer in das Sediment gelangen. Allerdings haben sulfathaltige Wässer nur einen Gehalt von 0,04% Sulfat, sodass sich der hohe Schwefelgehalt der unteren Lage dadurch nicht erklären läßt.

Das anoxische Milieu führt außerdem zu einer Sulfatreduktion zu Sulfiden (Metallsulfiden). Diese treten in Form von Pyrit im Horizont 1,00m u α auf (Kapitel 4.1, Abb. 3.1).

Eine andere Möglichkeit besteht in der Schwefelanreicherung durch den Stoffwechsel von Bakterien. Grüne Schwefelbakterien (*Chlorobium sp.*) zum Beispiel nutzen Sulfid zur Energiegewinnung und produzieren dabei anorganischen Schwefel, der extern abgelagert wird. Andere Schwefelbakterien lagern den entstandenen Schwefel intrazellulär ab. Nach MILLER *et al.* (1987) kann der Schwefelgehalt des organischen Materials durch Biodegradation deutlich erhöht werden. Schweröle zum Beispiel enthalten große Mengen Heterokomponenten (Resin und Asphaltenen), die aus einem frühdiagenetischen Abbau schwefelreicher Kerogene resultieren und mit den hohen Schwefel- und Stickstoffgehalten von Erdölen verbunden sind (TISSOT UND WELTE, 1984). Die meisten Schweröle stammen von normalen, flüssigen Erdölen, die anschließend durch einen oder mehrere der folgenden Prozesse degradiert werden: Biodegradation, ‚water washing‘, Rückgang der Volatile

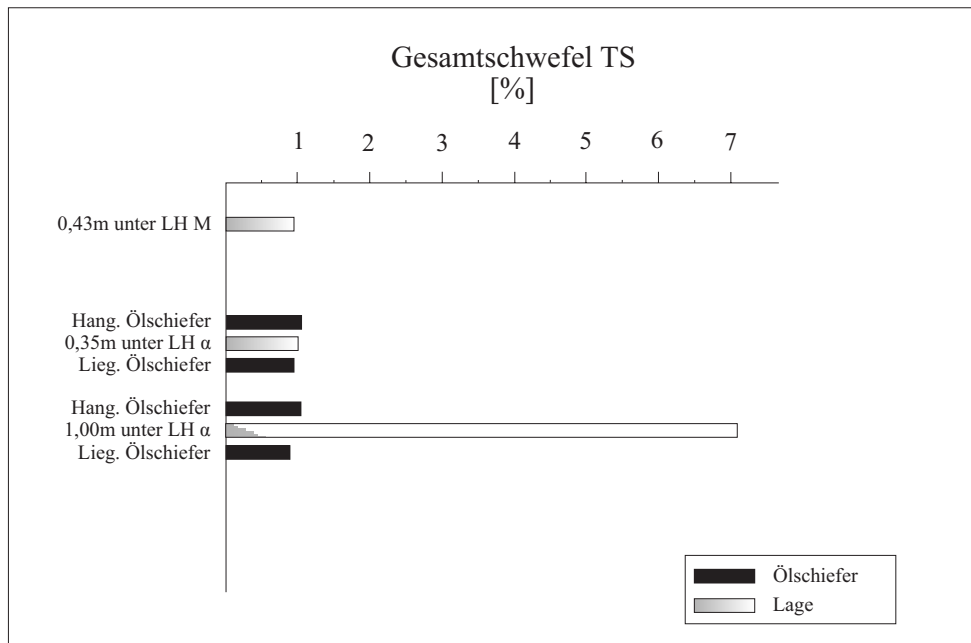


Abbildung 4.2: Plot der Gesamtschwefelwerte (TS), nach Proben geordnet. Es sind jeweils die TS-Werte des Horizontes und die entsprechenden Ölschieferproben dargestellt

oder anorganische Oxidation. Darüber hinaus kann, unter bestimmten Bedingungen, Schwefel aus der Schwefelextraktion von Sulfaten durch anaerobe Bakterien mit Kohlenwasserstoffen reagieren und so den Schwefelgehalt und die Menge an schweren Komponenten erhöhen (TISSOT UND WELTE, 1984). Bei Untersuchungen von Ölen aus Oklahoma fanden sich in nicht degradadierten Ölen Schwefelgehalte von 0,6 Gew.-%, in stark degradadierten Teersanden dagegen Schwefelgehalte von 1,5 Gew.-%. Nordsee Crude Oil der Spezifikation Brent hat einen Schwefelgehalt von ca. 0,4% (Platt's Oil Guide to Specifications; www.emis.platts.com). Die Biodegradation kann sowohl unter oxischen als auch unter anoxischen Bedingungen stattfinden (ZENGLER *et al.*, 1999). Im Untergrund findet die Biodegradation primär unter anoxischen Bedingungen statt, vermittelt durch sulfatreduzierende Bakterien (HOLBA *et al.*, 1996). Die Abbaurate scheint dabei nicht von der Menge an Kohlenstoff, sondern von der Menge der zur Verfügung stehenden Nährstoffe abzuhängen (LARTER *et al.*, 2001; LARTER UND APLIN, 2003). Nach LARTER *et al.* (2003) ist die Abbaurate auch von der überlagernden Wassersäule, die das Angebot an Nährstoffen steuert, abhängig. Außerdem ist die Abbaurate, neben Klima, Salinität etc., vor allem davon abhängig, inwieweit es den Mikroorganismen gelingt, organische Substanz zum Zweck der Energiegewinnung zu spalten, d.h. vom chemisch strukturellen Bau der organischen Masse. Ist diese vorzugsweise aromatisch, ist der Abbau gering. Besteht die organische Masse vor allem aus

aliphatischen Verbindungen, ist die Abbaurate hoch.

Andere Bakterien wie die großen, farblosen Schwefelbakterien *Thiomargarita sp.* (bisher nur aus dem rezenten Benguela Upwelling System bekannt) und *Beggiatoa sp.* nutzen Nitrat zur Oxidation von Sulfid, welches aus der bakteriellen Sulfat-reduktion stammt, zu elementarem Schwefel und dann zu Sulfat, während sie Nitrat zu Ammoniak reduzieren. Sie speichern dabei den elementaren Schwefel als Kügelchen (ZITZMANN *et al.*, 2004) und können so zur Schwefelanreicherung im Sediment beitragen. Andere Möglichkeiten der Schwefelanreicherung bestehen im Abbau organischen Detritus' oder vulkanischen Prozessen.

Einen Hinweis auf Schwefelbakterien liefert die Thermovaporisation-GC. Das Vorkommen verzweigter iso- und anteiso-Pentadecansäure in den Proben ist nach GRIMALT *et al.* (1992) ein Hinweis auf das schwefeloxidierende Bakterium *Thiomicrospira sp.*.

Über die Herkunft der großen Schwefelmengen (organischer und anorganischer Schwefel) vor allem in dem unteren Horizont 1,00m uα läßt sich nur spekulieren. Der Schwefelgehalt der Pflanzen (S_{org}) ist zu gering, um die hohen Gesamtschwefelgehalte, vor allem des Horizontes 1,00m uα, zu begründen. Es muß also ein Fremdeintrag, in Form von Sulfaten in vielfältigsten Einbindungsformen, stattgefunden haben. Dies können die Sulfatreduktion, Schwefelanreicherung durch mikrobielle Tätigkeit und Ausfällung des Schwefels sowie die Ausfällung von Metallsulfiden (Einbindung von Schwefel als Brückenbildner in neu entstehenden Clustern) sein. Ein konkreter Hinweis auf mikrobielle Tätigkeit ist die Pentadecansäure als Marker für das Schwefelbakterium *Thiomicrospira sp.*. Außerdem sind in den Proben des Horizontes 1,00m uα Metallsulfide in Form von Pyrit zu finden. Der genaue Anreicherungsprozess ist nicht zu rekonstruieren, die Möglichkeiten sind, wie oben gezeigt, vielfältig. Auch eine Aussage zum Anteil von organischem und anorganischen Schwefel am Gesamtschwefel ist auf der vorliegenden Datenbasis nicht möglich.

4.3 Reife des organischen Materials

Zur Reifebestimmung des organischen Materials stehen die Parameter T_{max} , der Wasserstoff-Index HI und der Sauerstoff-Index OI zur Verfügung.

Die T_{max} -Werte des Horizontes 0,35m uα schwanken zwischen 425 und 430 °C. Sie liegen damit knapp an bzw. unter der Grenze, die reifes organisches Material definiert, am Übergang unreif/reif. Dieser Horizont ist aber dennoch als unreif anzusehen. Die Werte des Horizontes 1,00m uα liegen zwischen 430 und 433 °C und damit nur knapp über denen des Horizontes 0,35m uα. Aber auch das organische

Material dieses Horizontes ist als unreif anzusehen. Nach PETERS UND MOLDO-
WAN (1993) beginnt das Ölfenster bei etwa 435 °C, die Proben beider Horizonte
befinden sich also noch unterhalb des Beginns des Ölfensters und haben so kein
oder nur sehr wenig Öl generiert. Dies verdeutlicht ebenso der Production-Index
PI,

$$PI = \frac{S1}{S1 + S2} \quad (4.1)$$

dessen Werte bei den Proben beider Horizonte einen Betrag von 0,04 nicht
übersteigt. Der Wert für den Beginn des Ölfensters liegt aber bei 0,1. Werte un-
terhalb von 0,1 weisen auf unreifes organisches Material hin, das nur wenig oder
kein Öl generiert hat (PETERS UND MOLDO-
WAN, 1993).

Mit Hilfe der Werte der Pyrolysausbeute S2 und des gebildeten CO₂ (S3) können
zwei weitere Parameter für die Reifebestimmung bestimmt werden. Es handelt
sich dabei um den Wasserstoff-Index HI, der den Quotienten des S2 relativ zum
Gehalt an totalem organischen Kohlenstoff (TOC)

$$HI = \frac{100 * S2}{TOC} \quad (4.2)$$

darstellt und in mg HC / g TOC angegeben wird. Der Sauerstoff-Index OI ist der
Quotient von S3 relativ zum totalen organischen Kohlenstoff

$$OI = \frac{100 * S3}{TOC} \quad (4.3)$$

und wird in mg CO₂ / g TOC angegeben. Nach PETERS UND MOLDO-
WAN (1993) bilden Muttergesteine mit HI-Werten über 300 mg HC / g TOC Erdöl. Die HI-
Werte der Proben des Horizontes 0,35m uα schwanken um einen Mittelwert von
637,2 mg KW / g TOC, die des Horizontes 1,00m uα um einen Mittelwert von
788,6 mg KW / g TOC. Die Horizonte haben großes Potential, Erdöl zu bilden.
Sie generieren auf Grund der geringen Reife aber keine Kohlenwasserstoffe. Die
Ölschiefer haben im Vergleich dazu nach RULLKÖTTER *et al.* (1988) HI-Werte zwi-
schen 450 und 650 mg KW / g TOC bei einem Mittelwert von 556 mg KW / g TOC.
Diese HI-Werte sprechen nach RULLKÖTTER *et al.* (1988) dafür, dass das orga-
nische Material sehr wasserstoffreich ist und demzufolge eine hohe Kohlenwas-
serstoffausbeute bei der Pyrolyse liefert. Die beiden hier untersuchten Horizonte
haben deutlich höhere HI-Werte, wie auch die Probe des Horizontes 0,43m uM
(E50621), die einen HI-Wert von 710,4 mg KW / g TOC aufweist. In den selben
Untersuchungen von RULLKÖTTER *et al.* (1988) weist die maximale Pyrolyseaus-
beute bei 432 °C auf einen Mischtyp von Kerogen Typ I und Typ III hin. Ent-
sprechend gering fielen die Werte für den Sauerstoff-Index OI aus, durchschnittlich
66,5 mg CO₂ / g TOC. Die hier untersuchten Proben zeigen für den Horizont 0,35m

uα OI-Werte von 45,5 mg CO₂ / g TOC, die Proben des Horizontes 1,00m uα liegen mit 27,9 mg CO₂ / g TOC sogar noch darunter. Wie schon dargestellt, liegt die maximale Pyrolyseausbeute bei beiden Horizonten unter 432 °C, was bei diesen Proben formal auf ein Mischtyp aus Kerogen Typ I und Typ III schließen ließe.

4.4 Zusammensetzung des organischen Materials

4.4.1 Pyrolyseausbeute

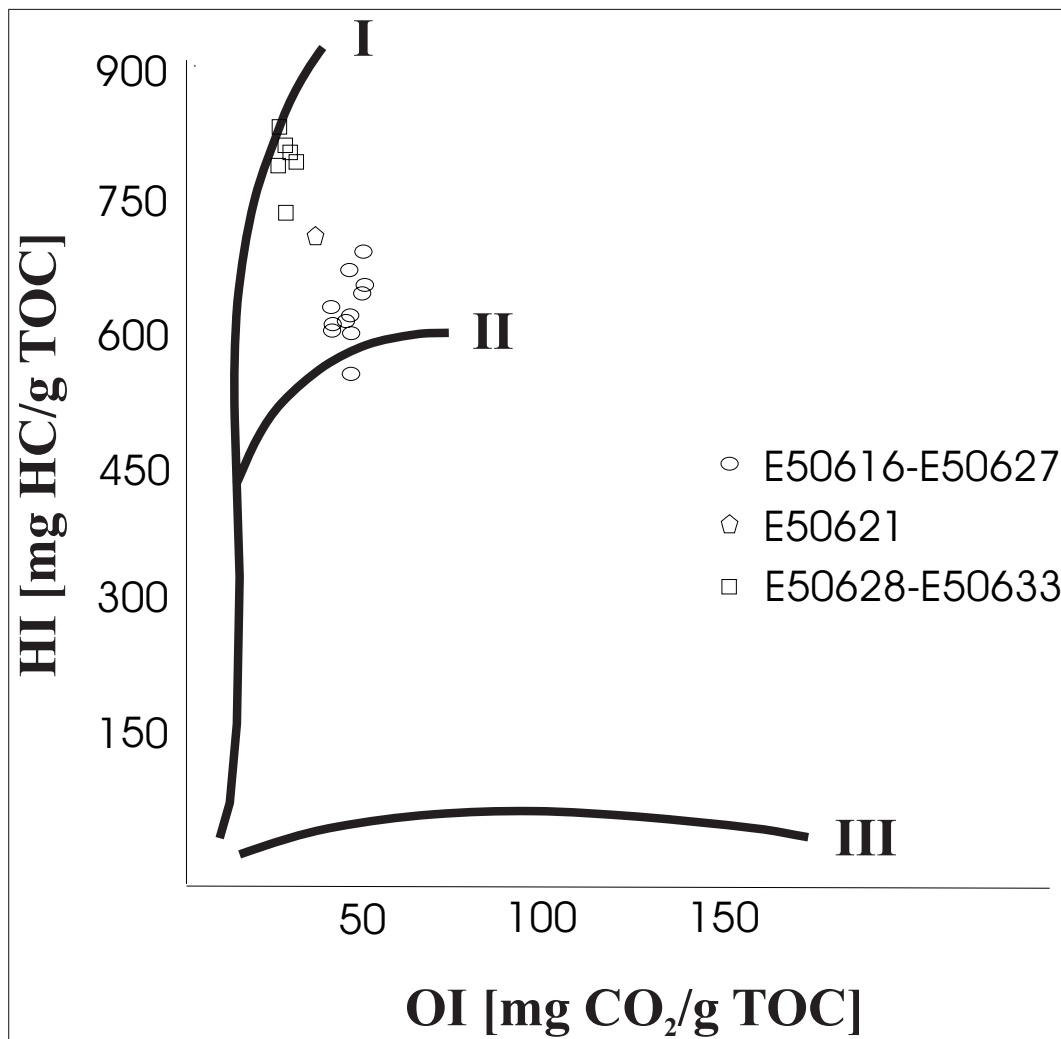


Abbildung 4.3: Klassifikation des organischen Materials der Proben mittels Wasserstoff-Index und Sauerstoff-Index

Die volatilen, d.h. die schon im Gestein frei oder adsorbiert enthaltenen Kohlenwasserstoffe (S1) und die durch Pyrolyse des Kerogens generierten Kohlenwasserstoffe und kohlenwasserstoffähnlichen Substanzen (S2) sind ein Maß für die Pyrolyseausbeute.

Die Konzentration der volatilen Kohlenwasserstoffe des Horizontes 0,35m uα beträgt im Schnitt 7,6 mg / g Probe. Die Probe E50622 bildet hier eine Ausnahme. Ihr Wert (4,24 mg / g Probe) liegt um fast die Hälfte unter dem Durchschnitt der übrigen Proben. Anders sieht das Ergebnis des Horizontes 1,00m uα aus. Die Werte liegen zwischen 13 und 16,5 mg / g Probe und damit mehr als doppelt so hoch wie die des stratigraphisch etwas höher gelegenen Horizontes. Die Probe E50621 liegt dagegen etwas über dem Durchschnitt des Horizontes 0,35m uα (Anhang, Tab. B.3). Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den durch Pyrolyse entstandenen Kohlenwasserstoffen (S2). Die Proben des Horizontes 0,35m uα variieren um einen Mittelwert von 244 mg / g Probe. Die Probe E50622 liegt zwar wiederum unter dem Mittelwert, aber nicht mehr in den Größenordnungen wie bei den volatilen Kohlenwasserstoffen. Die Probe E50621 dagegen befindet sich auch hier etwas über dem Durchschnitt. Die Proben des Horizontes 1,00m uα dagegen schwanken zwischen 370 und 416 mg / g Probe (siehe Tabelle B.3). Nach PETERS UND MOLDOVAN (1993) haben Muttergesteine mit einem Wert für den S2 von über 10 mg / g Probe ein hohes Potential für die Bildung von Kohlenwasserstoffen.

4.4.2 Kerogenklassifizierung

Die Charakterisierung des organischen Materials erfolgte mittels des von ESPITALIÉ UND MARQUIS (1985) entwickelten Diagramms, das auf einem Diagramm ähnlich eines van Krevelen-Diagramms (Abb. 4.3) basiert. Der Wasserstoff-Index HI wird als Funktion der Temperatur der maximalen Pyrolyseausbeute $T_{\max}$ aufgetragen. Dadurch ist es möglich, das organische Material der Gesteinsproben Kerogentypen zuzuordnen und damit Rückschlüsse auf die primär vorhandene Biomasse zu ziehen, die an der Bildung des organischen Materials beteiligt war. Außerdem lassen sich Aussagen zur Reife des organischen Materials treffen.

Das **Kerogen** ist ein makromolekulares Material fossilen Ursprungs, dass in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (DURAND UND OUDIN, 1980). Es besteht im wesentlichen aus den Resten von Bakterien, Phyto- und Zooplankton sowie höheren Pflanzen. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung und Erhaltung des Ausgangsmaterials und der differenzierten Ablagerungsräume werden verschiedene Kerogen-Typen unterschieden (nach SELLEY (1998); Abb. 4.5):

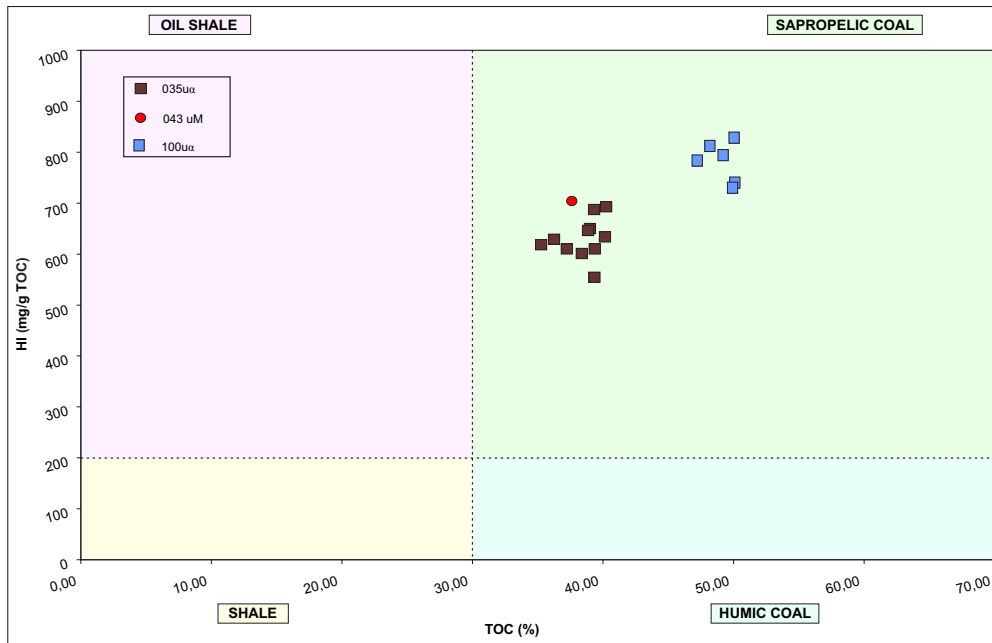


Abbildung 4.4: Plot der TOC- und der HI-Werte zur Klassifizierung Ölschiefer, sapropelitischer Kohle, Humuskohle und Schiefer (institutsintern).

Kerogen Typ I Der Ursprung des Kerogen Typ I (Algen-Kerogen) sind im wesentlichen Algen (z.B. *Botryococcus sp.* und im marinen Bereich *Tasmanaceen*). Es zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Lipiden aus. Außerdem kommen Abkömmlinge von Ölen, Fetten und Wachsen vor. Es dominieren langkettige Aliphaten, die aus dem bereits partiell bakteriell abgebauten Algenmaterial oder aus Bakterienresten stammen. Der Wasserstoff-Anteil ist höher als der Sauerstoff-Anteil, das Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis beträgt etwa 1,65. Kerogene des Typ I stellen einige wichtige Erdöl-Muttergesteine und Ölschiefer dar (HUTTON *et al.*, 1980), zum Beispiel der Green River Shale in Utah, Colorado und Wyoming, Ölschiefer in China, Boghead-Kohlen und Torbanite in Schottland (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Kerogen Typ II Der Kerogen-Typ II (Liptinit-Kerogen) ist ein Zwischenglied und stellt eine Mischung aus Typ I und Typ III dar. Es ist reich an aliphatischen Verbindungen, das Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis ist größer als 1. Der Ursprung des organischen Materials des Typs II besteht aus Algendetritus, Zoo- und Phytoplankton sowie Mikroorganismen wie Bakterien, die unter reduzierenden Bedingungen mit hohen Schwefelgehalten abgelagert wurden. Die meisten Erdöl-Muttergesteine, wie die jurassischen in Saudi Arabien,

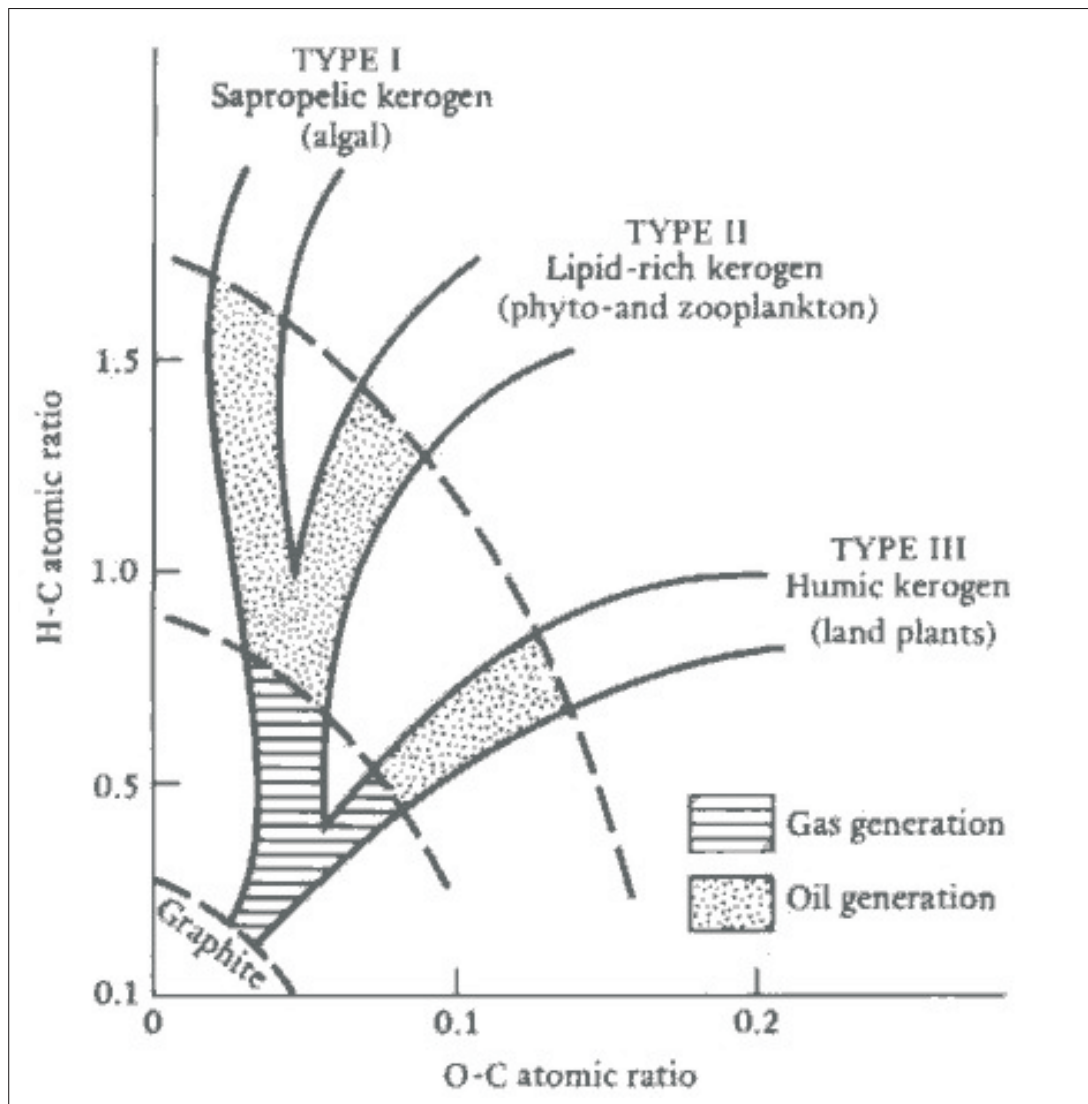


Abbildung 4.5: Diagramm des Reifepfades der Kerogentypen I-III (SELLEY, 1998).

der Nordsee und West-Sibirien, die kretazischen in Venezuela und miozäne in Kalifornien, USA sind vom Typ II (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Kerogen Typ III Der Kerogen-Typ III (Vitrinit-Kerogen) weist ein Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis von unter 0,84 auf. Es enthält große Mengen an aromatischen Verbindungen und nur sehr wenige aliphatische Verbindungen. Es besteht aus Lignin der höheren, terrestrischen Pflanzen. Das Typ III Kerogen hat ein hohes Potential, vor allem Gas zu bilden. Dagegen wird nur sehr wenig oder gar kein Öl generiert.

Kerogen Typ IV Kerogen vom Typ IV (Inertinit-Kerogen) ist sogenanntes ‚dead carbon‘ mit sehr geringem Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis. Es besteht im wesentlichen aus inerten Mazeralen und bildet keine bedeutenden Mengen an Kohlenwasserstoffen. Dieses Kerogen kann von anderen Kerogentypen, die aufgearbeitet und oxidiert wurden, stammen (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Außerdem besteht die Möglichkeit der Einordnung des organischen Materials in öl- und gasrelevante Maturationsbereiche (Abb. 4.6).

Für die hier untersuchten Proben ergibt sich folgendes Bild. Für die Proben des Horizontes 0,35m uα ergab sich durch die Darstellung im HI-T_{max}-Diagramm eine Einstufung des organischen Materials formal als Kerogen Typ II. Dies stellt eine Mischung aus Kerogen Typ I und Typ III dar. Die Proben des Horizontes 1,00m uα dagegen können nach der Darstellung im HI-T_{max}-Diagramm als Kerogen Typ I eingestuft werden. Auch die Probe des Horizontes 0,43m uM fällt in diesen Bereich (Abb. 4.6). Die Reifezonen des HI-T_{max}-Diagramms werden durch die Isolinien der Vitrinitreflexion bei 0,5% und 1,3% in eine unreife Zone, eine Öl-Zone und eine Gas-Zone unterteilt. Alle Proben beider Horizonte einschließlich der Probe E50621 liegen in der Nähe von 0,5% mittlerer Vitrinitreflexion R_m. Die Reife aller Proben ist somit als unreif anzusehen (Abb. 4.6).

Das Diagramm in der Abb. 4.3 zeigt ein ähnliches Bild. Die Proben des Horizontes 1,00m uα liegen sämtlich im Bereich des Kerogen Typ I. Die Proben des Horizontes 0,35m uα befinden sich im Bereich des Kerogen Typ I, aber nah im Grenzbereich zum Typ II. Es handelt sich bei den Proben der beiden Horizonte aber um organisches Material des Kerogen Typ II. Außerdem plotten die Proben in einem Diagramm, das nach Ölschiefer, sapropelitische Kohle, Schiefer und Humuskohlen (Abb. 4.4) sortiert ist in das Feld einer sapropelitischen Kohle. Sapropelkohlen sind Kohlen, die unter völligem Sauerstoffabschluß entstanden sind. Dazu gehören zum Beispiel die Cannel- und Bogheadkohlen.

Nach diesen Ergebnissen sollte das organische Material vom Kerogen Typ II sein und damit eine Mischung aus Typ I und Typ III Kerogen darstellen. Es ist reich an aliphatischen Verbindungen. Der Ursprung des organischen Materials besteht danach aus Algendetritus, Zoo- und Phytoplankton sowie Mikroorganismen und terrestrischen Material. Das Material wurde unter reduzierenden Bedingungen, mit hohen Schwefelgehalten, abgelagert. Außerdem hat es das Potential, bei entsprechender Reife, im größeren Maße Erdöl zu produzieren. Diese Reife ist aber nicht erreicht worden.

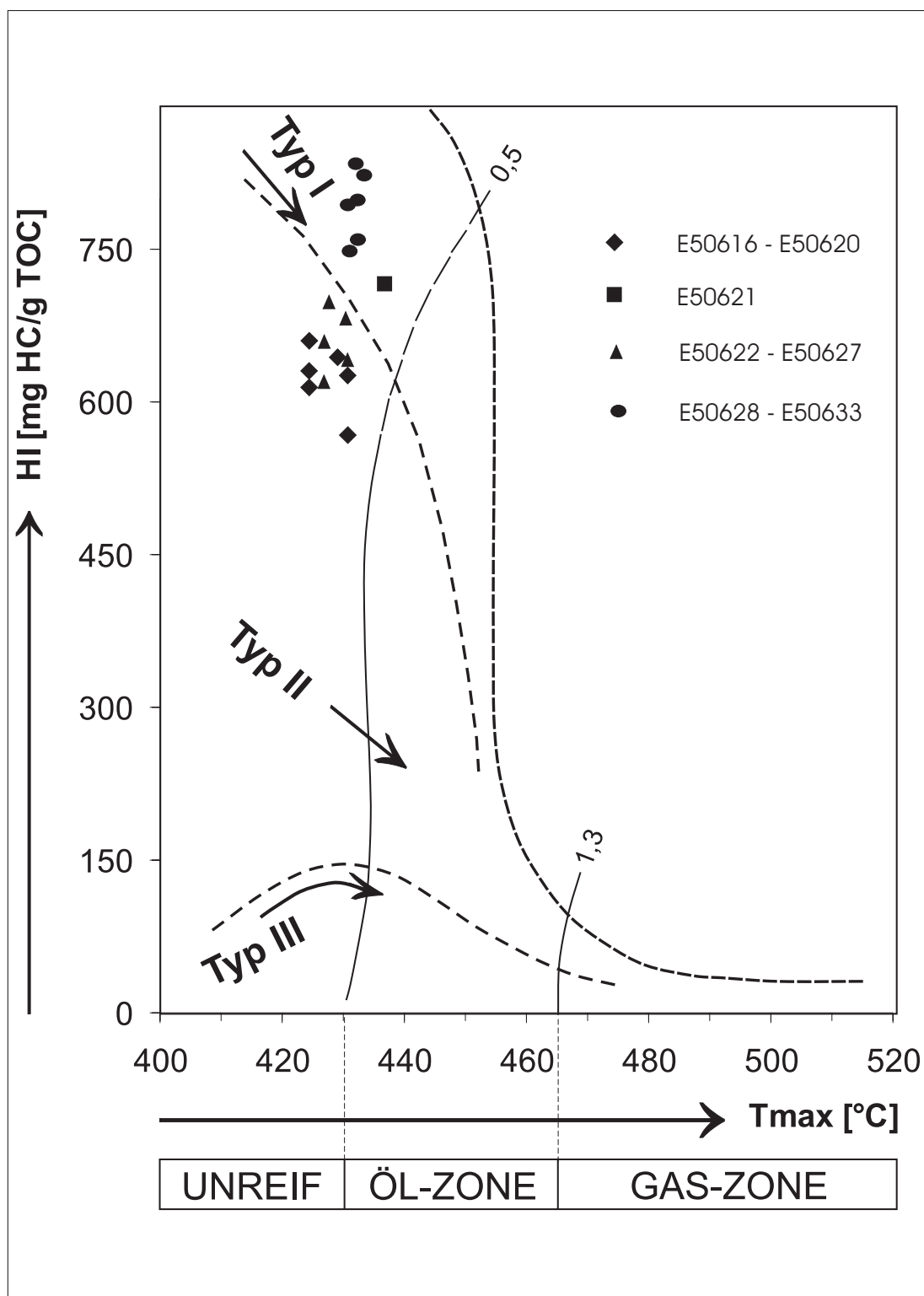


Abbildung 4.6: HI- $T_{\max}$ -Diagramm der Proben nach ESPITALIÉ UND MARQUIS (1985).

Zusammenfassung Die TOC-Werte der Proben variieren für den Horizont 0,35m uα um 38,5 % und für den Horizont 1,00m uα um 50 %. Die Ölschieferproben weisen TOC-Werte von 32 % auf. Für den S2 ergeben sich Werte von 244 mg / g Probe bis zu 416 mg / g Probe. Die Horizonte hätten damit, bei entsprechender Reife, ein hohes Potential für die Bildung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Erdöl. Die $T_{\max}$ -Werte schwanken zwischen 425 und 433 °C. Das organische Material der Horizonte ist somit als unreif anzusehen und liegt unterhalb des Ölfensters (435 °C). Sie haben kein Öl generiert. Die maximale Pyrolyseausbeute bei 432 °C läßt auf ein Gemisch aus Kerogen-Typ I und Kerogen-Typ III schließen. Formal ergibt sich eine Einstufung als Typ II Kerogen (Abb. 4.6). Die hohen Schwefelgehalte vor allem der unteren Lage (ca. 7 %) sind auf die Wirkung von Schwefelbakterien und andere Anreicherungsprozesse zurückzuführen.

4.5 Pyrolyseprodukte

Die Pyrolyse-GC kann unter Umständen einen detaillierten Einblick in die Zusammensetzung des organischen Materials von Gesteinsproben (HORSFIELD, 1989) bieten. Verschiedene Komponentenklassen sind in Pyrolysaten gefunden worden, darunter Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole, Nitrile und Thiole. Sie werden durch zyklische und azyklische, gesättigte und ungesättigte Kohlenstoffskelette repräsentiert (ROVERE *et al.*, 1983; WILSON *et al.*, 1983). Wasserstoffreiche Kerogene generieren während der Pyrolyse wasserstoffreiche Komponenten (LARTER, 1978). Sporinit- und Vitrinitpyrolysate enthalten Methylnaphthalene und andere aromatische Verbindungen (LARTER, 1978; SCHENCK *et al.*, 1981). Große Mengen an langkettigen *n*-Alkanen und *n*-Alk-1-enen sind nach HORSFIELD (1989) typisch für gut erhaltene lakustrine Kerogene, die Algen vom *Botryococcus*-Typ enthalten, oder aber für nichtmarine Lamalginite¹, z.B. der Green River Formation (HORSFIELD *et al.*, 1994). Nach der auf fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen basierenden Definition ist die coccale Grünalge *Tetraedron* mit Einschränkungen dem Mazeral-Typ Lamalginit zuzuordnen (BULLWINKEL, 2003). Nach SACHSENHOFER *et al.* (1995) produzieren die Liptinite² höherer Pflanzen große Mengen an langkettigen *n*-Alkanen und *n*-Alkenen. Ein allgemeines Auftreten der Lamalginite deutet darauf hin, dass die absolute Menge der langkettigen *n*-Alkane (*n*-C₃₅) und *n*-Alkene einen Einfluß autochthoner Algen reflektieren. Außerdem stammen die aromatischen Komponenten in den Pyrolysaten (Benzen, Toluol, Xylen, Naphthalen) von ‚background organic matter‘ mit niedrigen HI-Werten wie zum Beispiel Vitriniten³ und Inertiniten⁴ (SACHSENHOFER *et al.*, 1995). Kettenlängen von *n*-C₆₋₃₀ und keine vorherrschende Dominanz von ungeradzahligem oder geradzahligem Kohlenstoffatomen weisen darauf hin, dass sie durch homolytische Spaltung unverzweigter Alkylketten entstanden sind. Selektiv erhaltene hoch aliphatische Makromoleküle bestehen aus einem Netzwerk langer polymethylenen Ketten (DE LEEUW UND LARGEAU, 1993). Frühere Untersuchungen haben

¹Der Begriff Alginit B (HUTTON *et al.*, 1980) wird nicht mehr verwendet. Er wird nach HUTTON (1987) ersetzt durch den Begriff Lamalginit. Dieser bezeichnet „... alginite, derived from small, unicellular or thin-walled, colonial planktonic or benthonic algae [...], with weak to moderate (rarely intense) fluorescence at low rank and a lamellar form with little recognizable structure in sections perpendicular to bedding“ (HUTTON, 1987).

²bituminöse Substanz. Besteht im wesentlichen aus Phytobitumina: Harze, Wachse, Öle, Fette, Latex, Kork, Farbstoffe, Sporopollenin und Kutin (VOLKMANN, 2000).

³auch Huminit, humose Substanzen. Im wesentlichen aus Zellulose und Lignin hervorgegangen. Dazu gehören aber auch Gerbstoffe, Eiweiße und Saccharide (VOLKMANN, 2000).

⁴inerte Substanzen. Nach BAUMANN UND LEEDER (1991) weitgehend inkohlungsinernte Bestandteile wie Chitin, Fusinit (fossile Holzkohle) und Sklerotinit (Pilzdauersporen). Sie sind ein Produkt der Oxidation durch Waldbrände oder bakterielle bzw. atmosphärische Oxidation. Außerdem beinhalten sie aufgearbeitetes Material (TISSOT UND WELTE, 1984).

gezeigt, dass hoch aliphatische Biomakromoleküle, die von Algen stammen, typisch sind für dickwandige Zellen von Algenspezies wie zum Beispiel *Botryococcus braunii* (LARGEAU *et al.*, 1986; KADOURI *et al.*, 1988). In Mikroalgen mit einem mineralischen Exoskelett, wie den *Diatomeen*, kommen sie jedoch nicht vor (GELIN *et al.*, 1999). Die Quellen der *n*-Alkan/Alk-1-en-Dubletten in den Pyrolysaten können sehr unterschiedlich sein. Möglich sind die aliphatischen Komponenten des Sporopollenin (GUILFORD *et al.*, 1988), Kutin (NIP *et al.*, 1986a) und Suberin (TEGELAAR *et al.*, 1995). Sporopollenin ist ein Strukturelement der äußeren Zellwände von Sporen und Pollen und ein Vorläufer des Mazerals Sporinit, einschließlich der fossilen Exine von Sporen und Pollen. Cutin ist eine Komponente der kutikularen Membran und Suberin ist ein Bestandteil der Zellwände von Korkzellen. Alle diese Komponenten sind sehr stark resistent gegenüber diagenetischer Biodegradation und werden so chemisch und morphologisch sehr gut erhalten. Außerdem können Lipide, die während der Diagenese durch Polymerisation und Kondensation in das makromolekulare organische Material gelangen, eine Quelle der Dubletten sein. Diese lipiden Komponenten stammen von Algen, Bakterien und/oder Wachsen höherer Pflanzen (TULLOCH, 1976; ISHIWATARI UND MACHIHARA, 1983). Andere Komponenten in den Pyrolysaten können zum Beispiel das Isoprenoid Prist-1-en und Naphthalene sein.

Prist-1-en kann verschiedene Vorgänger haben, wie Chlorophyll A (ISHIWATARI *et al.*, 1991), Tocopherole, das Vitamin E, (GOOSENS *et al.*, 1984) oder Diphytanyl-Ether von Archäobakterien (CHAPPE *et al.*, 1980). KOOPMANS *et al.* (1999) postulieren nach Experimenten an lakustrinen Sedimenten des Green River Ölschiefers, dass die Vorläufer des Prist-1-en in schwefel- oder sauerstoffgebundener Form auftreten. Auch HÖLD *et al.* (2001) beschreibt, dass schwefelgebundene Vorläufer Prist-1-en während der Pyrolyse bilden können. Die Herkunft des Prist-1-en in Pyrolysaten zu klären ist wichtig, da es als Quelle des Pristan in reiferen Erdölmuttergesteinen und Erdölen gilt (GOOSENS *et al.*, 1984). Das Prist-2-en ist durch die Isomerisierung der Doppelbindung aus Prist-1-en entstanden. Diese Isomerisierung des Prist-1-en in das Prist-2-en hängt von der Menge Protonen ab, die zur Bildung des dazwischen liegenden Carboniumions zur Verfügung stehen. Diese Protonen können von Tonmineralen wie Montmorillonit oder Kaolinit stammen (HÖLD *et al.*, 2001). REGTOP *et al.* (1986) schreiben, dass das Prist-2-en während der Pyrolyse aus Prist-1-en unter Anwesenheit von Tonmineralen, durch die Isomerisierung des Prist-1-en, gebildet wird. Nach HÖLD *et al.* (2001) sind die Vorläufer des Pristan in schwefelreichen Kerogenen Tocopherol und eine unbekannte schwefel- oder ether- und schwefelgebundene Verbindung, in schwefelarmen Kerogenen Tocopherol. Die Tonminerale, die dabei als Katalysator der Isomerisierung fungieren, sind Montmorillonit und eingeschränkt Kaolinit.

Naphthalene wurden in letzter Zeit in Pyrolysaten von rezentem organischen Ma-

Tabelle 4.2: Die Mengenverteilung der Komponenten in der Pyrolyse-GC und Isoprenoid-Verhältnis IpR 2

	C ₁₋₅	C ₆₋₁₄	C ₁₅₊	IpR 2
	[%]			
E50617	52,82	36,47	10,71	0,14
E50621	59,33	29,16	11,51	0,15
E50623	54,33	35,34	10,33	0,12
E50630	60,05	30,38	9,56	0,15
E50853	60,16	28,53	11,32	0,21
E50854	53,71	33,68	12,62	0,19
E50855	62,61	27,14	10,25	0,25
E50856	61,45	27,85	10,69	0,38
E50857	57,15	31,01	11,84	0,26
E50858	52,66	35,39	11,94	0,10
E50859	62,39	27,48	10,13	0,11
E50860	66,24	24,42	9,34	0,14

terial des NW' Mittelmeeres gefunden (PEULVÉ *et al.*, 1996). Außerdem wurden sie in Pyrolyseprodukten des organischen Materials aus Sedimenten des W' Ontario Sees beschrieben, wobei ein Beitrag von verbrannten Resten angenommen wird (KRUGE *et al.*, 1998).

Die Pyrolysate der Proben enthalten variable Mengen an *n*-Alkan/Alk-1-en-Dubletten, Benzen, Toluol, Ethylbenzen, m+p-Xylenen, Styren, o-Xylen und Naphthalenen. Außerdem kommen Prist-1- und Prist-2-en in variablen Mengen vor. Alle Pyrolysate sind reich an mittelkettigen C₆₋₁₄ *n*-Alkanen/Alk-1-enen (Tabelle 4.2). Die Proben gehören in die ‚high-wax parafinic oil‘-Fazies (Abb. 4.7), die durch Pyrolysate des Green River Shale definiert wurde. Keine der Probe gehört in die ‚parafinic-naphthenic-aromatic oil‘-Fazies, die normalerweise in Deltas und Shelfgebieten auftreten (TISSOT UND WELTE, 1984). So hat offenbar das Ablagerungsmilieu großen Einfluß auf die Verteilung der Kettenlänge (FUHRMANN, 2003).

Das Isoprenoid-Verhältnis **IpR 2**, das durch das Verhältnis des Prist-1-en zu dem *n*-C_{11:0} und *n*-C_{11:1}

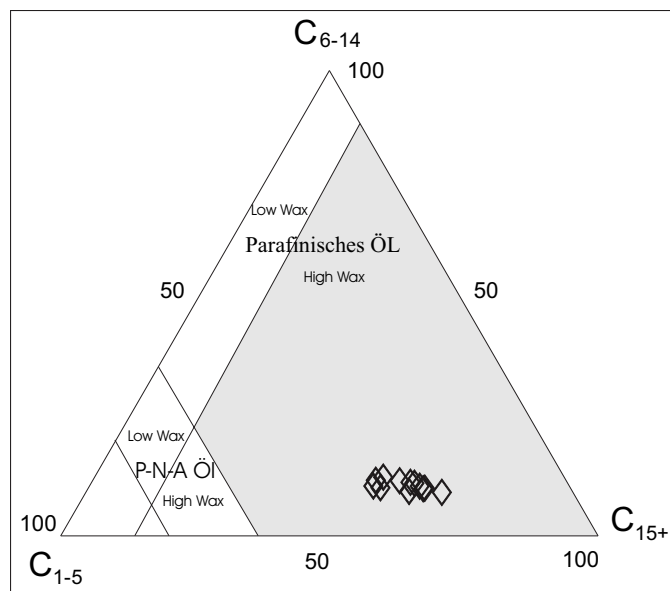


Abbildung 4.7: Kerogentypisierung nach der Verteilung der Kettenlänge der C_{1-5} Pyrolysate, C_{6-14} n -Alkane/Alk-1-ene und der C_{15+} n -Alkane/Alk-1-ene nach HORSFIELD (1989). Eingetragen sind alle Proben, die durch die Pyrolyse-GC analysiert wurden (Tab. 2.1)

$$IpR2 = \frac{Prist - 1 - en}{n - C_{11:0} + n - C_{11:1}} \quad (4.4)$$

ausgedrückt wird, ist bei allen Proben recht niedrig (Tabelle 4.2). Niedrige Werte sind nach CURRY UND SIMPLER (1987) Ausdruck von Pyrolysaten aus hoch anoxischen Ablagerungsbedingungen infolge einer erhöhten Erhaltung von aliphatischen Resten. Die Werte der Mischproben der Horizonte sind im Schnitt etwas geringer als die der entsprechenden Einzelproben. Die IpR 2-Werte der Ölschiefer sind zum Teil deutlich höher als die der Horizontproben. Vor allem die Werte der Ölschiefer des Horizontes 1,00m uα sind fast doppelt so hoch wie die des dazugehörigen Horizontes. Diese etwas höheren IpR 2-Werte der Ölschiefer sind, zusammen mit einer höheren Aromatizität, Ausdruck einer größeren Heterogenität der Kerogenstruktur (FUHRMANN, 2003).

Die Probe E50860, die Mischprobe des Horizontes 1,00m uα, ist durch ein Maximum der langkettigen n -Alkane/Alk-1-ene bei C_{25} gekennzeichnet (Anhang F.3). Die anderen Proben zeigen eine ähnliche Verteilung, haben ihr charakteristisches Maximum jedoch bei dem C_{27} . Derartige Verteilungen sind aus Flash-Pyrolysaten von Alginin (Sporopollenin-artiges Material) von *Eustigmatophyten* der Gattung

Nannochloropsis bekannt (GELIN *et al.*, 1997, 1999). Die Isoprenoide werden durch das Prist-1-en dominiert, aromatische Kohlenwasserstoffe treten nur untergeordnet auf. Bei keiner der Proben tritt eine deutliche Dominanz der geradzahligen oder ungeradzahligen Kohlenstoffatome auf.

Hinweise auf einen Einfluß von *Botryococcus* auf das organische Material der Proben konnten durch die Pyrolyse-GC nicht gefunden werden. Sie äußern sich im Kerogen unter anderem in der Dominanz der *n*-Alkan/Alk-1-en-Dubletten von C₆₋₃₂, keiner Dominanz der geradzahligen oder ungeradzahligen *n*-Alkane und einem Submaximum bei C₁₇ mit einem anschließenden leichten Abfall. Hauptkomponenten sind die C₁₃₋₁₉ isoprenoiden Alkane und Alk-1-ene (FUHRMANN, 2003). Ähnliche Resultate der chemischen Strukturen von *Botryococcus*-reichen Algininen erhielten KADOURI *et al.* (1988) und DERENNE *et al.* (1994). Sie liefern einen wichtigen Beitrag in das Kerogen durch den selektiven Erhaltungsweg (LARTER *et al.*, 2001; DERENNE *et al.*, 1991). Derartige Verteilungsmuster konnten in den Proben nicht gefunden werden. Trotzdem ist ein Einfluß von *Botryococcus* auf das organische Material der Proben nicht ausgeschlossen, wie später noch zu zeigen ist.

4.6 Thermovaporisation-Gaschromatographie- und Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die Thermovaporisation-GC diente ursprünglich der Erzeugung von ‚fingerprints‘ und damit einer Orientierung, was von dem bis dahin völlig unbekannten Probenmaterial zu erwarten war. Nach diesen ‚fingerprints‘ der Proben wurden diese vor allem hinsichtlich der Biomarker zur weiteren Analyse ausgewählt. Außerdem stellt die Methode, ebenso wie die Pyrolyse-GC, ein wirksames Werkzeug zur Analyse auch kleiner Probemengen dar. Die Untersuchungen dieser Proben stellten so aber eine Möglichkeit dar, die einzelnen ausgesuchten Proben mit den jeweiligen Mischproben, die auf ‚herkömmlichem‘ Weg analysiert wurden, zu vergleichen. Mittels der Thermovaporisation-GC-MS wurden die erhaltenen Peaks identifiziert.

Die Erstellung dieser ‚fingerprints‘ diente außerdem der Evaluierung der letztendlichen Meßbedingungen, vor allem bezüglich der Desorptionstemperatur. Wie bereits im Kapitel 2.1.2 beschrieben, trat während der ersten Messungen mit 300 °C, wie an den Dubletten deutlich zu sehen, Pyrolyse auf. So wurde die Temperatur schrittweise auf die letztendliche Meßtemperatur von 200 °C gesenkt. Auch bei der Identifikation der Peaks traten Probleme auf. Einige Peaks, dass betrifft vor

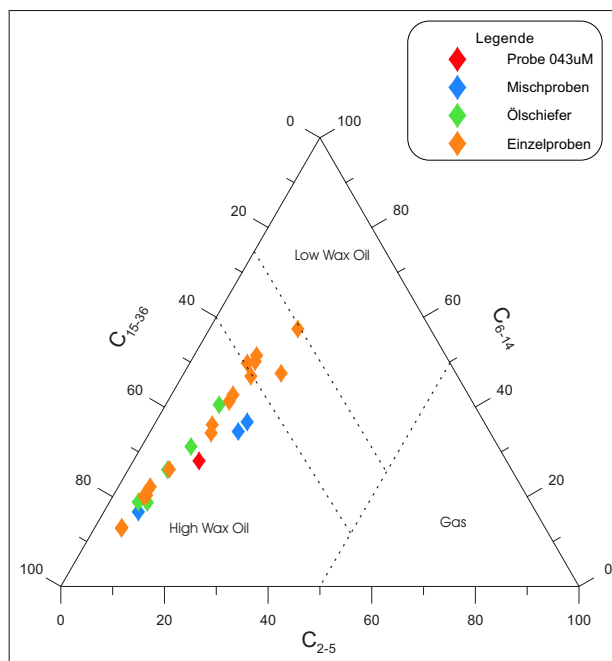


Abbildung 4.8: Kettenlängenverteilung der Produkte der Thermovaporisation-GC der C_{2-5} , C_{6-14R} und der C_{15-36R} , nach HORSFIELD *et al.* (1989)

allen die Biomarker, konnten zwar identifiziert werden, waren aber den Peaks in den Chromatogrammen der Thermovaporisation-GC nicht zuordenbar, da sich die Retentionszeiten in diesem Bereich sehr stark verschoben hatten.

Mit den Daten der Thermovaporisation-GC sind vor allem zwei Aussagen möglich: Zum einen lassen sich diese mit den Daten der Gaschromatographie der Extraktfraktionen vergleichen und zum anderen sind Aussagen über die Verteilung der Kettenlängen, d.h. der kurzkettigen C_{2-5} , mittelkettigen C_{6-14R} ⁵ und der langkettigen C_{15-36R} möglich, was bei der herkömmlichen Extraktion nicht möglich ist (Anhang E.3).

Wie aus diesen Daten hervorgeht, dominieren in den Proben des Horizontes 1,00m uα die langkettigen Kohlenwasserstoffe. Sie haben einen Anteil an der Gesamtmenge an Kohlenwasserstoffen bis zu ca. 82 %. Nur die Probe E50633 fällt hier deutlich heraus, der Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen beträgt nur 50 %. Dafür ist der Anteil der mittelkettigen Kohlenwasserstoffe gegenüber den Vergleichsproben deutlich erhöht. Bei den Ölschieferproben weist die Probe E50854 (Liegender Ölschiefer des Horizontes 0,35m uα) einen im Vergleich deutlich erhöhten Anteil

⁵R-Resolved

an mittelkettigen Kohlenwasserstoffen auf. Plottet man diese Werte in ein Dreiecksdiagramm nach HORSFIELD *et al.* (1989), fallen alle Proben in das Feld der ‚high wax‘-Öle. Einige wenige Proben befinden sich an der Grenze zum Bereich der ‚low wax‘-Öle (Abb. 4.8). Das bedeutet, dass in den Horizonten, so fern sie Kohlenwasserstoffe generiert haben, Öle mit einem hohen Anteil an Kohlenwasserstoffen aus Wachsen gebildet worden wären. Auch die Abb. 4.7, die die Pyrolyseprodukte in einem ähnlichen Plot darstellt, zeigt dieses Ergebnis. Hier befinden sich alle Proben in der ‚high-wax parafinic oil‘-Fazies.

Interessant sind die Ergebnisse der Thermovaporisation-GC hinsichtlich des Vergleiches mit den Ergebnissen der Gaschromatographie der Extraktfraktionen. Ein Vergleich ist auch dadurch möglich, dass durch die Thermovaporisation-GC-MS die Peaks der Thermovaporisation-GC identifiziert werden konnten (Anhang G.1). Auffällig ist hier das Auftreten von Prist-1-en und Prist-2-en. Sie sollten in der Thermovaporisation-GC nicht auftreten. Sie dürften auch nicht durch Pyrolyse entstanden sein, da erste Pyrolyseprodukte (Schwefelverbindungen) erst bei ca. 270 °C auftreten. Allerdings muß dazu gesagt werden, dass diese Proben sehr unreif sind, wodurch die Pyrolyse wohl etwas tiefer angesetzt werden muß.

Ansonsten spiegeln die Ergebnisse der Thermovaporisation-GC (Anhang E.5, Tab. E.1 und E.2) die Daten der Gaschromatographie, die im Kapitel 4.7.3 erläutert werden, wider. Bei den Mischproben der Horizonte und den Ölschieferproben ist die Dominanz der ungeradzahligen Kohlenwasserstoffe deutlich zu erkennen. Das Maximum liegt bei $n\text{-C}_{27}$. Auch hier kommt die Abweichung der Probe E50856 deutlich zum Ausdruck, deren Maximum bei dem $n\text{-C}_{23}$ liegt. Eine Dominanz ungeradzahliger n -Alkane im Bereich C_{23} bis C_{35} mit entsprechenden Maxima bei C_{27} , C_{29} und C_{31} läßt auf einen verstärkten Eintrag von terrestrischem Material in das organische Material der Gesteine schließen (EGLINTON UND HAMILTON, 1963). Nach TISSOT UND WELTE (1984) und WANG UND SIMONEIT (1990) deutet die starke Dominanz der ungeradzahligen n -Alkane auf die Unreife der Kohlenwasserstoffe hin. Das Auftreten der $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ und $n\text{-C}_{31}$ mit einem Maximum bei $n\text{-C}_{27}$ ist nach EGLINTON UND HAMILTON (1967); WANG UND SIMONEIT (1990) typisch für den Eintrag epikutikularer Blattwachse höherer Pflanzen. Nach EGLINTON *et al.* (1997) ist die Dominanz der ungeradzahligen n -Alkane sehr charakteristisch für den Eintrag von Blattwachsen von C_3 -Gefäß(land)pflanzen.

Zusammenfassung Die Pyrolyse-GC zeigt eine deutliche Dominanz der mittelkettigen C₆₋₁₄ *n*-Alkane und Alk-1-ene in den Pyrolysaten der Proben. Nach HORSFIELD (1989) gehören die Proben in die ‚high-wax paraffinic oil‘-Fazies. Das Isoprenoid-Verhältnis IpR 2 der Proben der Horizonte ist sehr niedrig und damit Ausdruck hoch anoxischer Ablagerungsbedingungen. Die etwas höheren Werte der Ölschiefer sind Ausdruck einer höheren Heterogenität der Kerogenstruktur. Das Maximum liegt bei C₂₇, eine Verteilung, die aus Flash-Pyrolysaten von Alginin von *Eustigmatophyten* der Gattung *Nannochloropsis* bekannt ist (GELIN *et al.*, 1997, 1999). Einen Einfluß von *Botryococcus* konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Die Thermovaporisation-GC zeigt, den Eintrag von terrestrischem Material (Blattwachse) von Landpflanzen an.

4.7 Molekulare Zusammensetzung des löslichen organischen Materials

4.7.1 Extraktmenge

Die Tabelle 4.3 zeigt eine Gegenüberstellung der TOC-Werte und der Extraktmengen der Ölschiefer bzw. der dazugehörigen Mischproben. Das Ziel dieser Gegenüberstellung ist es, einen Zusammenhang dieser beiden Parameter zu erkennen.

Tabelle 4.3: TOC-Werte und Extraktmengen, Horizonte und Ölschiefer (Mittelwerte)

Probe	0,35m uα		1,00m uα	
	TOC [%]	Extrakt [$\frac{mg}{g\ Probe}$]	TOC [%]	Extrakt [$\frac{mg}{g\ Probe}$]
Hang. Ölschiefer	35,10	11,08	32,10	7,46
Horizont	37,75	6,52	48,45	9,53
Lieg. Ölschiefer	24,50	5,45	34,15	4,61

Die Proben des Horizontes 0,35m uα zeigen diesen Zusammenhang nicht. Die Probe des Horizontes hat den höchsten TOC-Wert, die entsprechende Menge an Extrakt ist aber nicht die höchste. Der Hangende Ölschiefer hat einen TOC-Wert, der nur etwa 2,5 % unter dem des Horizontes liegt, die Extraktmenge ist aber fast doppelt so hoch. Der Liegende Ölschiefer, dessen TOC-Wert ein Drittel unter dem des Horizontes liegt, weist Extraktmengen auf, die nur gering unter denen des Horizontes liegen. Ein ähnliches Bild zeigen die Proben des Horizontes 1,00m uα. Der Horizont weist die höchsten TOC-Werte und Extraktmengen auf. Aus dem Liegende Ölschiefer aber, dessen TOC-Wert etwas höher als der des Hangenden Ölschiefer ist, ließen sich nur knapp zwei Drittel der Extraktmenge des Hangenden Ölschiefers extrahieren.

4.7.2 Stoffgruppenverteilung

Es soll nachfolgend die Verteilung der Aliphaten (C_{15+}), Aromaten (C_{11+}) und Heterokomponenten (NSO) diskutiert werden. Die Menge der Heterokomponenten läßt sich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. Im vorliegenden Fall wurde als Lösungsmittel Dichlormethan (plus Methanol, 99:1 *v/v*) gewählt.

Den größten Anteil an den Fraktionen hat die Fraktion der Heterokomponenten, sowohl bei den Ölschiefen als auch bei den Horizonten. Sie machen im Schnitt fast 80 % des löslichen organischen Materials aus. Bei dem Horizont 0,35m α zeigt der Hangende Ölschiefer mit 88 % den größten Anteil an Heterokomponenten, der Liegende Ölschiefer hat einen Anteil von 80 %. Der Horizont liegt mit etwa 80 % auf dem gleichen Niveau des Liegenden Ölschiefers. Bei dem Horizont 1,00m α sind die Werte des Ölschiefers deutlich geringer. Der Hangende Ölschiefer zeigt Werte von ca. 77 % Heterokomponenten, der Liegende Ölschiefer von 74,5 %. Der Horizont, mit etwa 84 % Heterokomponenten, liegt etwas höher als der umgebende Ölschiefer.

Die Fraktion der Aliphaten (C_{15+}) liefert in der Spitze Anteile von knapp 20 % für den Liegenden Ölschiefer des Horizontes 0,35m α . Der Hangende Ölschiefer dieses Horizontes hat dagegen nur einen Anteil von ca. 8 % Aliphaten am löslichen organischen Material. Der Anteil für den Horizont liegt bei etwa 11 %. Bei dem Horizont 1,00m α zeigt sich ein etwas anderes Bild. Der Anteil von Aliphaten am löslichen organischen Material beträgt für den Horizont etwa 12 % und ist damit etwas geringer als bei den Ölschiefen. Bei dem Liegenden Ölschiefer ist der Anteil mit ca. 17 % am größten, der Anteil bei dem Hangenden Ölschiefer beträgt ca. 14 %.

Die Fraktion der Aromaten (C_{11+}) am löslichen organischen Material ist sehr gering. Den größten Anteil haben diese am löslichen organischen Material des Liegenden Ölschiefers des Horizontes 0,35m α mit etwa 4 %. Bei dem Hangenden Ölschiefer beträgt der Anteil dagegen nur 1,5 %. Der Horizont selbst weist Werte von 2 % auf. Ein ähnliches Bild wie bei den Aliphaten des Horizontes 1,00m α zeigt sich bei den Aromaten. Der Anteil bei dem Liegenden Ölschiefer ist am größten, nur wenig geringer dagegen der Anteil bei dem Hangenden Ölschiefer des Horizontes. Der Horizont selbst hat den kleinsten Wert. Es ist dabei aber zu beachten, dass die Anteile nur um einen Wert von 2 % in einem sehr engen Rahmen schwanken (Anhang, Tabelle C.2).

4.7.3 *n*-Alkan-Verteilung

Um die *n*-Alkanverteilung analysieren zu können, wurde die Aliphaten-Fraktion nach der Trennung durch die MPLC einer gaschromatographischen Analyse unterzogen. Zur Analyse werden die *n*-Alkane im Bereich C₁₅ bis C₃₅ betrachtet. Unterhalb eines Bereiches von C₁₅ werden die *n*-Alkane nicht in die Betrachtung einbezogen, da diese mit abnehmender C-Zahl von Verdampfungsverlusten während des Eindampfens betroffen sind und die Ergebnisse so nicht mehr der ursprünglichen Ausgangsbasis entsprechen. Zur Charakterisierung der Proben sind die Verteilungsmuster der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe C₁₅₊ (*n*-Alkane, Pristan, Phytan) dienlich. Um die Daten der gaschromatographischen Analysen auszuwerten, dienen im folgenden die ‚Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse ISO‘, ein Vergleich ausgewählter Kohlenwasserstoffmoleküle (CPI) und die Gegenüberstellung der Anzahl lang- und kurzkettiger *n*-Alkane (Light Hydrocarbon Preference Index LHCPI).

Anhand der Darstellung der Chromatogramme und der oben genannten Parameter ist es möglich, das organische Material zu charakterisieren und abhängig von den Verteilungsmustern und dominierenden *n*-Alkanen einzelne Gruppen zu definieren.

Die Verteilung der *n*-Alkane und die Dominanz einzelner *n*-Alkane- bzw. Alkangruppen gibt Auskunft über die Art und die Reife des organischen Materials. In unreifen Material dominieren im allgemeinen die ungeradzahligen *n*-Alkane gegenüber den geradzahligen *n*-Alkane. In stark euxinischen bzw. reduzierenden Milieu und hypersalinaren Ablagerungsgebieten der Karbonat- und Evaporitfazies dagegen überwiegen die geradzahligen *n*-Alkane gegenüber den ungeradzahligen Homologen (TISSOT UND WELTE, 1984). Dieses ursprüngliche Verteilungsmuster kann jedoch mit fortschreitender Reife im Laufe der Diagenese bzw. Katagenese ‚verwischt‘ werden, da die dabei neugebildeten Kohlenwasserstoffe keinerlei Bevorzugung bestimmter *n*-Alkangruppen aufweisen. Da man hier, wie im Kapitel 4.4.2 schon beschrieben, zumindest im Falle der Horizonte von sehr unreifem Material ausgehen muß, eignet sich die *n*-Alkanverteilung ganz besonders zur Charakterisierung des organischen Materials der Proben.

Durch die Dominanz einzelner *n*-Alkane und bestimmter *n*-Alkangruppen sind Herkunft, Zusammensetzung und Reife des organischen Materials identifizierbar. Nach EGLINTON UND HAMILTON (1963) ist bei Dominanz ungeradzahliger *n*-Alkane im Bereich C₂₃ bis C₃₅ mit entsprechenden Maxima bei C₂₇, C₂₉ und C₃₁ von verstärktem Eintrag terrestrischen Materials in das organische Material der Gesteine auszugehen. Nach beispielsweise TISSOT UND WELTE (1984) und WANG UND SIMONEIT (1990) deutet die starke Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane auf die Unreife der Kohlenwasserstoffe hin. Das Auftreten der *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ und

n -C₃₁ mit einem Maximum bei n -C₂₇ ist danach typisch für den Eintrag epikutikularer Blattwachse höherer Pflanzen (EGLINTON UND HAMILTON, 1967; WANG UND SIMONEIT, 1990). Nach EGLINTON *et al.* (1997) ist die Dominanz der ungeradzahigen n -Alkane sehr charakteristisch für den Eintrag von Blattwachsen von C₃-Gefäß(land)pflanzen. Dies gilt vor allem für Pflanzen, in denen das erste Produkt der Photosynthese eine Propansäure ist (EGLINTON UND HAMILTON, 1967). Nach BRINCAT *et al.* (2000) kann diese n -Alkanverteilung noch weiter differenziert werden. Während hohe Beträge von n -C₂₇ auf überwiegende Waldvegetation hinweisen, zeigen hohe Beträge von n -C₃₁ eine Vegetation an, die überwiegend aus Büschen und Kräutern besteht.

Ebenfalls als Quelle der langkettigen Kohlenwasserstoffe gelten die Reste der limnischen (bedingt lakustrinen) Grünalge *Botryococcus braunii* (GELPI UND SCHNEIDER, 1970). Dagegen werden als Quelle der kurzkettigen n -Alkane im Bereich C₁₂ bis C₂₁ marine Grün- und Blaugrünalgen angesehen. Die Maxima liegen im Bereich der C₁₅ und C₁₇ n -Alkane (BLUMER *et al.*, 1971). Nach GELPI UND SCHNEIDER (1970) geht die Bevorzugung der kurzkettigen und ungeradzahigen n -Alkane im Bereich von C₁₅ bis C₂₁ auf den Eintrag der Reste mariner Pflanzen in das organische Material zurück. HUNT (1996) schreibt die Dominanz des n -C₁₇ einem verstärkten Anteil von marinen Algen und Bakterien zu. HAN *et al.* (1968) und PAOLETTI *et al.* (1976) führen das Auftreten des n -C₁₇ auf das Vorkommen von Cyanobakterien zurück. BLUMER *et al.* (1971) rechnet die n -C₁₇ phototrophische Eukaryoten zu. Die Wirkung sulfatreduzierender Bakterien kann für die Dominanz der geradzahigen n -C₂₆ und n -C₂₈ verantwortlich sein (HOLLERBACH, 1985). Signifikante Anteile der Reste von Dinoflagellaten, Zooplankton und Süßwasserpflanzen werden nach HOLLERBACH (1985) durch eine Dominanz der kurzkettigen n -C₁₉ und n -C₂₁ (Maximum bei n -C₂₂) angezeigt.

Mit Ausnahme der Probe E50856, dem Liegenden Ölschiefer des Horizontes 1,00m uα, dominieren bei allen Proben die ungeradzahigen n -Alkane n -C₂₃ bis n -C₃₃. Die Probe E50854, der Liegende Ölschiefer des Horizontes 0,35m uα, zeigt ein Maximum des n -C₂₇ und deutet damit, nach EGLINTON UND HAMILTON (1967) auf den Eintrag von terrestrischem Material, nämlich epikutikularer Blattwachse, hin. Nach BRINCAT *et al.* (2000) ließe sich folglich auf eine dominierende Waldvegetation um den Messeler See schließen. Kleinere Mengen im Bereich der n -C₁₅ und n -C₁₇ lassen nach BLUMER *et al.* (1971) auf einen geringen Eintrag von marinen Grün- und Blaugrünalgen schließen. Die Probe E50855, der Hangende Ölschiefer des Horizontes 0,35m uα zeigt das gleiche Verteilungsmuster wie der Liegende Ölschiefer. Die Probe des Horizontes selbst zeigt ein ähnliches Bild wie die sie umgebenden Ölschiefer, also Eintrag terrestrischen Pflanzendetritus (Wachse) in das organische Material sowie Reste der limnischen (lakustrinen) Grünalge *Botryococcus braunii* (Dominanz der n -C₂₃ bis n -C₃₅ mit Maximum bei n -C₂₇) und anderer Grün- und Blaugrünalgen. Ergänzt wird dies durch größere Mengen an n -C₂₆, was

dem Bildungsmilieu entsprechend auf sulfatreduzierende Bakterien schließen ließe. Es handelt sich bei dem organischen Material um eine Mixtur aus Landpflanzen und Algen.

Die Probe E50856, der Liegende Ölschiefer des Horizontes 1,00m u α , bildet eine Ausnahme. Es dominieren zwar weiterhin die n -C₂₃ bis n -C₃₅, allerdings liegt das Maximum hier bei dem n -C₂₃. Der n -C₂₅ und vor allem der n -C₂₇ treten stark zurück, ebenso n -C₂₉ und n -C₃₁ und zeigen so einen deutlich geringeren Eintrag terrestrischen Materials an. Der Hangende Ölschiefer zeigt wieder das bereits bekannte Bild. Es dominieren die n -C₂₃ bis n -C₃₅ mit einem Maximum bei n -C₂₇. Auch hier sind die n -C₂₃ und n -C₂₅ deutlich größer als die n -C₂₉ und n -C₃₁. Auch treten kleinere Mengen an n -C₁₅ und n -C₁₇ dazu und lassen wie bereits erwähnt auf den Eintrag von Grün- und Blaugrünalgen schließen. Der Horizont selbst zeigt kaum Unterschiede zu dem Hangenden Ölschiefer. Allerdings treten hier größere Mengen an n -C₃₄ hinzu. Nach Erfahrungswerten im hiesigen Institut ist das starke Auftreten des n -C₃₄ auf Überlappungserscheinungen zurückzuführen. In diesem Fall reicht die Trennleistung der Säule nicht mehr aus.

4.7.4 Isoprenoid-Konzentrationsverhältnisse ‚ISO‘

Für die Bildung organisch reicher Sedimente sind reduzierende Bedingungen bei der Sedimentation Voraussetzung. Im Laufe der Erdgeschichte kam es immer wieder zu Schwankungen des Sauerstoffgehaltes und damit zu entsprechenden Redoxbedingungen, die zur Bildung von Gesteinen mit reichem organischen Inhalt führten. Spezielle Biomarker ermöglichen eine Rekonstruktion dieser Redoxbedingungen. Zu diesen Biomarkern zählen Pristan (C₁₉H₄₀) und Phytan (C₂₀H₄₂). Diese azyklischen Isoprenoid-Kohlenwasserstoffe können direkt aus dem entsprechenden Chromatogramm abgeleitet werden, ohne das aufwendige Untersuchungen mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektrometrie durchgeführt werden müssen.

Pristan und Phytan entstehen während der Diagenese aus Phytol, einem Bestandteil des Chlorophylls. Diese C₂₀-Verbindung wird während einer frühen Phase der Diagenese an die Wassersäule abgegeben. Aus ihr bilden sich dann bei verschiedenen Redoxbedingungen verschiedene Produkte (MAXWELL *et al.*, 1980). Unter sauerstoffreichen Bedingungen bildet sich aus dem Phytol Phytensäure. Eine anschließende Decarboxylierung zu der C₁₉-Verbindung Pristen führt schließlich zur Reduzierung zum Pristan. Unter sauerstoffarmen Bedingungen wird das Phytol zu Phytanol reduziert. Durch Dehydrierung und erneute Reduzierung bildet sich die C₂₀-Verbindung Phytan (PETERS UND MOLDOWAN, 1993). Mit Hilfe dieser beiden Verbindungen bzw. dem Konzentrationsverhältnis der beiden Verbindun-

gen ist es möglich, Rückschlüsse auf die Redoxbedingungen zum Zeitpunkt der Sedimentation des organischen Materials zu ziehen.

Nach KILLOPS UND KILLOPS (1997) weist ein Pristan/Phytan-Verhältnis kleiner 1,0 auf reduzierende Bedingungen im Sediment und der Wassersäule hin.

$$\frac{Pristan}{Phytan} < 1 \Rightarrow \text{reduzierend} \quad (4.5)$$

Ist das Pristan/Phytan-Verhältnis größer als eins, werden oxidierende Bedingungen im Sediment und der Wassersäule angenommen.

$$\frac{Pristan}{Phytan} > 1 \Rightarrow \text{oxidierend} \quad (4.6)$$

Das Pristan/Phytan-Verhältnis gilt bei den meisten Untersuchungen als sehr aussagekräftig, es gibt aber Einschränkungen zu beachten. So können verschiedene Sedimentationsraten, Turbidite und pelagische Abfolgen das Pristan/Phytan-Verhältnis beeinflussen. Außerdem können andere biologische Quellen als das Phytoplanktonchlorophyll nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Nach EGLINTON *et al.* (1964) konnten zum Beispiel in rezentem Zooplankton, Fisch- und Walölen Pristan und Phytan nachgewiesen werden. Während der Katagenese ist es möglich, dass aus dem Kerogen Pristan gebildet wird. Diese Faktoren können das Pristan/Phytan-Verhältnis beeinflussen, ohne dass dies mit den ursprünglichen Redoxbedingungen in Zusammenhang steht. Daher wurde von PETERS UND MOLDOWAN (1993) eine etwas weitreichendere Auslegung des Pristan/Phytan-Verhältnisses angeregt. Danach sind Pristan/Phytan-Verhältnisse größer als 3,0 ein Hinweis auf terrestrisches Material, das unter oxidierenden Verhältnissen sedimentiert wurde.

$$\frac{Pristan}{Phytan} > 3 \Rightarrow \text{terrestrisches Material, oxidierend} \quad (4.7)$$

Ein sehr niedriges Pristan/Phytan-Verhältnis von kleiner als 0,6 deutet dagegen auf ein anoxisch-hypersalines Ablagerungsmilieu hin.

$$\frac{Pristan}{Phytan} < 0,6 \Rightarrow \text{anoxisch} \quad (4.8)$$

Pristan/Phytan-Verhältnisse zwischen 0,8 und 2,5 sollten aufgrund der oben genannten Einschränkungen nur mit Hilfe anderer geochemischer Parameter zur Interpretation des Ablagerungsmilieus und der Redoxbedingungen herangezogen werden. Nach POWELL (1984) und SUMMONS UND POWELL (1987) weist eine klare Dominanz des Phytan über Pristan auf sehr begrenzte, anoxische Sedimentationsumgebungen hin. Außerdem steigen die ISO-Werte mit zunehmender Biodegradation (DIDYK *et al.*, 1978).

Zur Interpretation stehen die Parameter Isoprenoid ISO 1 bis ISO 3 zur Verfügung. Der Parameter **ISO 1**

$$ISO\ 1 = \frac{Pristan}{n - C_{17}} \quad (4.9)$$

stellt das Verhältnis Pristan zum n -C₁₇ dar. Der Parameter **ISO 2**

$$ISO\ 2 = \frac{Phytan}{n - C_{18}} \quad (4.10)$$

stellt das Verhältnis von Phytan zum n -C₁₈ dar. Diese beiden Parameter können zur Reifebestimmung verwendet werden. Im allgemeinen werden Werte kleiner eines reiferen Material zugeschrieben, Werte über eins dagegen deuten eher auf unreifes Material hin. Der direkte Vergleich von Pristan und Phytan, der Parameter **ISO 3**

$$ISO\ 3 = \frac{Pristan}{Phytan} \quad (4.11)$$

stellt schließlich das Verhältnis Pristan zu Phytan dar.

Die Ableitungen der Parameter sind im Detail widersprüchlich. Dies betrifft sowohl den Parameter ISO 1 als auch den Parameter ISO 2.

Die Ölschieferproben des Horizontes 0,35m uα liegen bezüglich des Parameter **ISO 1** mit 0,09 für den Liegenden Ölschiefer und 0,08 für den Hangenden Ölschiefer sehr niedrig. Nach KILLOPS UND KILLOPS (1997) deutet dies auf reduzierende Bedingungen im Sediment und in der Wassersäule hin. Außerdem weisen die Werte auf ein reifes Material hin. Dies widerspricht den bisherigen Ergebnissen (Kapitel 4.4.2), die auf unreifes organisches Material hindeuten. Der Wert für den Horizont selbst ist mit 0,12 nur wenig größer als der der Ölschiefer. Er zeigt aber auch hier ein reduzierendes Milieu bei der Sedimentation und insgesamt ein reifes organisches Material an. Auch dies widerspricht den bisherigen Ergebnissen. Nach PETERS UND MOLDOWAN (1993) deutet der ISO 1 auf ein anoxisch-hypersalines Ablagerungsmilieu hin.

Für den Horizont 1,00m uα ergibt sich ein ähnliches Bild. Die Werte sind zwar insgesamt größer (0,26 und 0,20 für den Liegenden bzw. den Hangenden Ölschiefer und 0,35 für den Horizont), die Aussage der Werte bleibt aber gleich. Sie deuten auf ein anoxisch-hypersalines, reduzierendes Ablagerungsmilieu und insgesamt

reifes organisches Material hin. Auch dieser letzte Punkt widerspricht den bisher gemachten Aussagen zur Reife des organischen Materials.

Der Parameter **ISO 2** zeigt ein etwas anderes Bild. Die Werte für den Horizont 0,35m uα sind mit 1,19 und 1,25 für den liegenden bzw. den hangenden Ölschiefer deutlich höher als die des ISO 1. Nach KILLOPS UND KILLOPS (1997) bedeutet dies, dass während der Sedimentation oxidierende Bedingungen herrschten. Aber die Werte > 1 zeigen auch unreifes Material an, was auch den bisherigen Ergebnissen entsprechen würde. Auch der Horizont zeigt einen Wert von > 1 (1,03). Also bestehen auch hier Hinweise auf oxidierende Bedingungen während der Sedimentation und unreifes organisches Material. Der Horizont 1,00m uα zeigt Werte von 1,10 und 1,52 für den Ölschiefer. Der Horizont hat mit 2,20 den größten Wert. Auch das weist nach KILLOPS UND KILLOPS (1997) auf oxidierende Bedingungen im Ablagerungsmilieu und unreifes Material hin. Die höheren ISO-Werte der Horizonte 0,35m uα und 1,00m uα gegenüber ihren umgebenden Ölschiefen lässt nach DIDYK *et al.* (1978) auf einen höheren mikrobiellen Abbau durch Schwefelbakterien (Kapitel 4.2.2) der Horizonte gegenüber den Ölschiefen schließen.

Die Werte für den Parameter **ISO 3** sind sowohl für die Ölschiefer als auch die beiden Horizonte deutlich < 1. Mit Ausnahme des liegenden Ölschiefers des Horizontes 1,00m uα, dessen Wert knapp über 0,6 liegt, befinden sich alle Werte unter 0,6. Sie deuten damit auf ein reduzierendes Milieu bei der Ablagerung hin (PETERS UND MOLDOWAN, 1993). Aber auch bei dem liegenden Ölschiefer des Horizontes 1,00m uα kann man von reduzierenden Bedingungen bei der Sedimentation des Ölschiefers ausgehen. Allerdings ist keiner der Werte des ISO 3 > 3, was nach PETERS UND MOLDOWAN (1993) auf den Eintrag terrestrischen Materials schließen lassen würde.

Die Isoprenoid-Ergebnisse sind also den Aussagen der *n*-Alkanverteilung nicht oder nur zum Teil konsistent. Ein klarer Widerspruch zu den bisherigen Ergebnissen sind die Werte der Isoprenoide, die auf ein oxidierendes Ablagerungsmilieu bei der Sedimentation und auf reifes organisches Material der Ölschiefer und der Horizonte hindeuten.

Detaillierergebnisse sind im Anhang C.1, Tabelle C.3 nachzulesen.

4.7.5 Carbon Preference Index ‚CPI‘

Der von BRAY UND EVANS (1961) eingeführte ‚Carbon Preference Index CPI‘ drückt die Bevorzugung der ungeradzahligem *n*-Alkane gegenüber den geradzahligem *n*-Alkanen aus. Die *n*-Alkanverteilung ist reifeabhängig. Während der Kata-

genese wird das Kerogen thermisch degradiert. Die Neubildung von n -Alkanen infolge von thermischen Crackprozessen ohne bestimmte Dominanz führt zur stufenweisen ‚Verdünnung‘ des ursprünglichen Verteilungsmusters der n -Alkane. Dies drückt sich zum Beispiel in einer Vorherrschaft ungeradzahligter n -Alkane terrestrischen, biogenen Ursprungs aus. Diese Entwicklung läßt sich an den Veränderungen der CPIs ablesen. Neben dem Reifegrad und dem ursprünglichen Verteilungsmusters der n -Alkane hat natürlich auch die Art des organischen Materials, d.h. der Kerogentyp Einfluß auf den Carbon Preference Index. Die Menge der während der Katagenese generierten n -Alkane ist davon abhängig (TISSOT UND WELTE, 1984).

Die Berechnungsformeln der CPIs wurden von BRAY UND EVANS (1961) und PHILLIPI (1965) entwickelt. In Anlehnung an diese hat das hiesige Institut auf Grund langjähriger Erfahrungen notwendige Veränderungen und Modifizierungen vorgenommen (mündl. Mitteilung von Dr. R.G. Schaefer, Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-V Sedimentäre Systeme). So werden die verschiedenen CPIs wie folgt dargestellt und errechnet:

Der **CPI 1** stellt das Verhältnis der ungeradzahligten n -Alkane gegenüber der geradzahligten n -Alkane im Bereich der n -C₂₄₋₃₂ dar.

$$CPI\ 1 = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}} \right) \quad (4.12)$$

Der **CPI 2** zeigt die Vorherrschaft des n -C₂₉ im Bereich der n -C₂₈₋₃₀

$$CPI\ 2 = \frac{2C_{29}}{C_{28} + C_{30}} \quad (4.13)$$

Da bei den hier untersuchten Proben eine Dominanz des n -C₂₇ und nicht des n -C₂₉ vorliegt, wird im folgenden auf eine Interpretation des CPI 2 verzichtet. Die Formel zur Berechnung des CPI 2 kann entsprechend modifiziert werden, der Aufwand ist aber, vor allem im Anbetracht der existierenden Datenfülle, kaum zu rechtfertigen. Der **LHCPI** (Light Hydrocarbon Preference Index) gibt Auskunft über das Verhältnis der kurzkettigen zu den längerkettigen Molekülen (modifiziert nach BRAY UND EVANS (1961))

$$LHCPI = \frac{C_{17} + C_{18} + C_{19}}{C_{27} + C_{28} + C_{29}} \quad (4.14)$$

Die Dominanz der ungeradzahligten n -Alkane gegenüber ihren geradzahligten Homologen spiegelt sich in CPI-Werten deutlich >1 wider. Die Bevorzugung der geradzahligten n -Alkane wird dagegen durch CPI-Werte <1 ausgedrückt. CPI-Werte deutlich über eins bzw. unter eins deuten auf unreifes organisches Material

hin. Dagegen sind Proben mit einem CPI-Wert im Bereich von eins nicht eindeutig zu interpretieren. Nach PETERS UND MOLDOWAN (1993) repräsentieren sie entweder reifes organisches Material oder unreifes Material ohne nennenswerten Eintrag von Resten höherer Pflanzen. Durch diese nicht eindeutige Interpretation der CPI-Werte können solche Proben also nicht allein durch diese charakterisiert werden. Dazu müssen andere Parameter, die Art und Reife des organischen Materials charakterisieren können, hinzugezogen werden. Im allgemeinen kann man bei dem Parameter CPI aber von einem wirksamen Parameter zur Charakterisierung des organischen Materials ausgehen.

Die **CPI 1**-Werte sind für alle Proben deutlich > 1 . Dies gilt sowohl für den Horizont 0,35m uα als auch für den Horizont 1,00m uα. Sie zeigen Werte bis 18,2 in der Spitze für den liegenden Ölschiefer des Horizontes 1,00m uα. Die Ölschiefer des Horizontes 0,35m uα haben Werte von 4,45 für den liegenden Ölschiefer bzw. 5,42 für den hangenden Ölschiefer. Die Proben des Horizontes sind mit 3,06 nur wenig geringer. Wie schon die $T_{\max}$ -Werte ($T_{\max}$ kleiner als 435 °C als Ausdruck für unreifes organisches Material (PETERS UND MOLDOWAN, 1993)) deuten diese hohen CPI-Werte deutlich auf das sehr unreife organische Material sowohl der Ölschiefer als auch des Horizontes hin. Außerdem kommt die sehr deutliche Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane zum Ausdruck. Für den Horizont 1,00m uα gilt ähnliches. Die einzelnen CPI-Werte sind höher, zum Teil mehr als doppelt so hoch wie bei dem Horizont 0,35m uα. Auch hier weisen die Werte über eins deutlich auf das unreife organische Material und die erhebliche Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane hin. Außerdem ist der Eintrag terrestrischen Materials klar abzulesen.

Der **LHCPI**, der das Verhältnis der kurzkettigen zu den langkettigen *n*-Alkanen wiedergibt, hat bei den hier untersuchten Proben Werte von nicht mehr als 0,08. Der kleinste Wert wurde mit 0,06 im liegenden Ölschiefer und im Horizont 0,35m uα bestimmt. Die sehr geringen Werte sind deutlicher Ausdruck der Dominanz langkettiger *n*-Alkane. Man kann also davon ausgehen, dass durch diagenetische Veränderungen keine Neubildung von kurzkettigen *n*-Alkanen und auch keine Umwandlung von langkettigen *n*-Alkanen zu kurzkettigen *n*-Alkanen stattgefunden hat.

Detaillierergebnisse sind im Anhang C.1, Tabelle C.3 nachzulesen.

Zusammenfassung Mit einer Ausnahme (Probe E50856) dominieren bei sämtlichen Proben die ungeradzahligen *n*-Alkane im Bereich der *n*-C₂₃ bis *n*-C₃₃. Das Maximum befindet sich bei C₂₇. Damit wird der Eintrag von terrestrischem Material, speziell epikutikularer Blattwachse in das organische Material der Horizonte und der Ölschiefer angezeigt. Das Maximum bei C₂₇ läßt auf eine überwiegende Waldvegetation im Bereich des Messeler Sees schließen. Auch Hinweise auf den Beitrag von Grün- und Blaugrünalgen ließen sich finden. Die ISO-Werte liefern zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Zum einen zeigen sie reduzierende Bedingungen, aber reifes organisches Material an. Zum anderen weisen sie auf oxidierende Bedingungen und unreifes organisches Material hin. Besonders lassen sie auf einen höheren mikrobiellen Abbau der Horizonte gegenüber den sie umgebenden Ölschiefen schließen. Die CPI-Werte dagegen deuten deutlich auf unreifes organisches Material sowohl der Horizonte als auch der Ölschiefer hin. Außerdem finden sich Hinweise auf den Eintrag terrestrischen Materials in das organische Material der Proben.

4.8 Biomarker

Biologische Marker (Biomarker, molekulare Fossilien) sind komplexe organische Komponenten, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und zum Teil anderen Elementen bestehen, die in Ölen, Bitumen, Gesteinen und Sedimenten gefunden werden. Sie zeigen keine oder nur wenig Veränderungen in der chemischen Struktur ihrer ursprünglichen organischen Moleküle in lebenden Organismen (EGLINTON *et al.*, 1964; EGLINTON UND CALVIN, 1967). Die meisten, aber nicht alle Biomarker, sind Isopentenoide, die aus von Isoprenen abgeleiteten Strukturen (‘Isoprenregel’) bestehen. Zu den Biomarkern zählen *n*-Alkane, Pristan, Phytan, Sterane, Triterpene, aber auch Porphyrine und andere Komponenten biologischen Ursprungs (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Biomarker stellen komplexe ‘molekulare Fossilien’ dar, die von ehemals lebenden Organismen stammen. Weil sie sowohl in Ölen als auch in Muttergesteinsbitumen nachgewiesen werden können, stellen sie eine Möglichkeit dar, diese beiden Quellen zu korrelieren. Sie können außerdem zur Charakterisierung der Muttergesteine genutzt werden, auch wenn nur noch das Öl zur Verfügung steht. Biomarker sind des weiteren dienlich als Informationsquelle über das organische Material in den Muttergesteinen, die Umweltbedingungen während der Sedimentation und Versenkung (Diagenese), der thermischen Reifung (Katagenese), dem Grad des mikrobiellen Abbaus (Biodegradation), Aspekten der Muttergesteinsmineralogie und dem Alter (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Andersartige Ablagerungsbedingungen sind durch verschiedene Gemeinschaften von Organismen und Biomarkern charakterisiert. Gemeinhin anerkannte Organismen sind Bakterien, Algen und höhere Pflanzen. Zum Beispiel enthalten einige Gesteine (Muttergesteine) und daraus resultierende Öle ‘Botryococcan’, einem speziellen Biomarker, der von der limnischen (lakustrinen) kolonialen Alge *Botryococcus braunii* produziert wird. Marine, terrestrische, deltaische und hypersalinare Bedingungen zeigen andere, charakteristische Differenzen in der Biomarkerzusammensetzung (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Die Biomarker sind ein sehr effektives Mittel, die relative Reife des Öles über das gesamte Ölfenster zu bestimmen. Sie können außerdem dazu benutzt werden, die Quelle und die Reife auch von biodegradierten Ölen zu bestimmen. Weiterhin liefern sie Informationen zur Lithologie und dem Alter von Muttergesteinen. Zum Beispiel sind Oleanane Biomarker von Angiospermen, die nur in tertiären und kretazischen Gesteinen und Ölen vorkommen. Ein anderes Beispiel sind die Diasterane, Biomarker von marinen Dinoflagellaten, die mesozoische und tertiäre von paläozoischen Quellen unterscheiden (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

Auch wenn die meisten Variationen in der Zusammensetzung der Biomarker auf der Basis der Reife erklärt werden können, so kann plötzliches Auftreten oder Fehlen von spezifischen Biomarkern in verschiedenen Proben unterschiedlicher Reifegrade aber auch Ausdruck einer sich ändernden Flora während der Sedimentation sein (GALLEGOS, 1981). Im vorliegenden Fall ist das Fehlen von Biomarkern nicht auf unterschiedliche Reife zurückzuführen (verschiedene Reifegrade der Proben sind auszuschließen), sondern Ausdruck fazieller Unterschiede.

4.8.1 Hopane

Der Name Hopane zielt auf eine Gruppe aliphatischer Biomarker, die aus einem pentazyklischen terpenoiden Skelett bestehen und vier 6-Ringe und einen 5-Ring enthalten. Hopane zwischen C₂₇₋₃₅ kommen in Sedimenten, Erdölen und Kohlen vor (SIMONEIT, 1986). Sie stammen von natürlichen Vorläufern wie Bakteriohopantetrol (C₃₅) und verwandten Bakteriohopanoiden (C₃₀ oder C₃₅), die alle Bestandteile der Zellmembran vieler Bakterien sind (OURISSON *et al.*, 1979, 1987). Diese Komponenten sind die Gegenstücke der Sterole, die in Eukaryonten vorkommen (OURISSON *et al.*, 1987). In Sedimenten treten drei Isomere, 17 α (H),21 β (H)-, 17 β (H),21 β (H)- und 17 β (H),21 α (H)-Hopane auf. Diese resultieren aus einer Anzahl komplexer Reaktionen, einschließlich Isomerisierung, Destruktion und Freisetzung aus Kerogen (TEN HAVEN *et al.*, 1992; REQUEJO, 1994). Die Hopane werden oft bei der Reife- und Milieuabschätzung zur Anwendung (PETERS UND MOLDOWAN, 1993) gebracht, obwohl ihre Umwandlung während der Diagenese und Katagenese nicht völlig verstanden werden (FARRIMOND *et al.*, 1996, 2000).

Einfach ungesättigte Hopene, wie das Hop-17(21)-en, hängen als diagenetische Produkte der Diploptene zusammen, die in Sedimenten von Bakterien stammen (SIMONEIT, 1986). So wird das **Hop-17(21)-en [8]**⁶ primär von Bakterien stammen (WANG UND SIMONEIT, 1990). Das **17 β (H)-22,29,30-Trinorhopan [6]**, ein Hopan, und andere β -Hopane sind in dieser biogenetischen Konfiguration ein guter Indikator einer mikrobiellen Quelle und eines unreifen organischen Materials (OURISSON *et al.*, 1979).

Die **C₃₁₋₃₅-Homohopane** stammen nach OURISSON *et al.* (1979, 1984) und ROHMER (1987) von Bakteriohopantetrol und anderen multifunktionellen C₃₅-Hopanoiden, die in prokaryotischen Mikroorganismen vorkommen. Große Mengen von C₃₅-Homohopanen sind wahrscheinlich an eine umfangreiche bakterielle Aktivität im Sedimentationsgebiet geknüpft (PETERS UND MOLDOWAN, 1993).

⁶Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Verbindungen, wie sie in den Tabellen 3.8, 3.9, 3.10 und 3.11 im Kapitel 3.5.3 sowie den Tabellen D.1, D.2, D.3, D.4, D.5, D.6 und D.7 im Anhang dargestellt sind.

Tabelle 4.4: Biomarker und ihre Quellen

Biomarker	Quelle	Autor
Des-A-Lupan	terrigenes org. Material höhere Pflanzen, dikotyle Angiospermen	WANG UND SIMONEIT (1990) CHAFFEE <i>et al.</i> (1986)
Des-A-arbor-9(11)-en	mikrobiell	OURISSON <i>et al.</i> (1982), HAUKE <i>et al.</i> (1992b,a)
	bakteriell od. phytoplanktisch	JAFFÉ UND HAUSMANN (1995)
17 β (H)-22,29,30-Trinorhopan	mikrobiell	OURISSON <i>et al.</i> (1979)
Hop-17(21)-en	primär Bakterien	WANG UND SIMONEIT (1990)
β -Hopane	primär Bakterien	WANG UND SIMONEIT (1990)
C ₃₁₋₃₅ -Homohopane	prokaryotische Mikroorganismen	OURISSON <i>et al.</i> (1979, 1984), ROHMER (1987)
Homohopane	mikrobielle Tätigkeit	VAN DORSELAER <i>et al.</i> (1974)
Norhopane (C ₂₉ -Hopane)	verschieden	CLARK UND PHILP (1989)
Diacholesten	terrestrische, höhere Pflanzen	WANG UND SIMONEIT (1990)
4-Methyldiaster-13(17)en	‘backbone rearrangement’	WOLFF <i>et al.</i> (1986)

Nach VAN DORSSELAER *et al.* (1974) sind die Homohopane ein Produkt einer spezifischen biogeochemischen Degradation durch die Aktivität heterotropher Mikroorganismen.

Des-A-Lupan [1] stammt von terrigenem organischen Material und tritt in Kohlen auf (WANG UND SIMONEIT, 1990). Nach CHAFFEE *et al.* (1986) zeigen Des-A-Lupan [1] und alle nicht-hopanoiden Triterpene höhere Pflanzen, speziell dikotyle (zweikeimblättrige) Angiospermen an.

Des-A-arbor-9(11)-en [2] ($C_{24}H_{40}$) ist ein C_{24} tetrazyklisches Diterpenoid. Es ist ein Produkt des frühen diagenetischen Abbaus der *Isoarborinole/Arborinone* durch eine mikrobiell vermittelte A-Ring-Spaltung (LOHAMNN *et al.*, 1989) unter anoxischen/reduzierenden Bedingungen. Diese Art der Spaltung ist bei verschiedenen Triterpenoiden von höheren Pflanzen beobachtet worden (CORBET *et al.*, 1980; TRENDDEL *et al.*, 1989). Sowohl die einfach als auch die zweifach ungesättigten Alkene können als Zwischenprodukte bei der Bildung der partiellen Aromatisierung der Des-A-arbor-5,7,9-triene angesehen werden. Einige tetrazyklische Alkene sind dabei als Vorgänger dieser aromatischen Strukturen anzusehen. Solche möglichen aliphatischen Vorgänger, oder besser diagenetischen Zwischenprodukte, sind nach KIMBLE (1972) eine wesentliche Komponente der Alkenfraktion des Messeler Ölschiefers. Des-A-arbor-5,7,9-trien wurde von HAUKE *et al.* (1992b) und SPYKERELLE (1975) im Messeler Ölschiefer nachgewiesen. Diese Substanzen werden selten in Proben beschrieben. Sie kommen aber, oft in größeren Mengen, in einigen alten, unreifen und auch rezenten vor allem lakustrinen Sedimenten vor (ALBRECHT UND OURISSON, 1969; ARPINO *et al.*, 1972). Isoarborinol und Arborinon sind in lakustrinen Sedimenten, besonders in alten Frischwasser-Umgebungen beschrieben worden (JAFFÉ UND HAUSMANN, 1995). Nach neueren Ergebnissen haben sie eine mikrobielle Herkunft (OURISSON *et al.*, 1982; HAUKE *et al.*, 1992b,a) und stammen nicht, wie bis dahin angenommen, von höheren Pflanzen (ALBRECHT UND OURISSON, 1969). Unklar ist aber weiterhin, ob sie aus bakteriellen oder phytoplanktonischen Quellen stammen (JAFFÉ UND HAUSMANN, 1995). Nach FREEMAN *et al.* (1990) gilt folgendes: Sowohl Isoarborinol als auch die Lupane stammen von höheren Pflanzen. Das Lupan leitet sich dabei von ^{13}C -angereicherten aquatischen Makrophyten ab (OSMOND *et al.*, 1981). Oder die Lupane repräsentieren terrestrische Pflanzen, die, wie moderne tropische Pflanzen, relativ in ^{13}C angereichert sind (DEINES, 1980).

Sowohl bei den Ölschieferproben als auch bei den Mischproben der Horizonte fällt der hohe Anteil an Hop-17(21)-en [8] auf. Es kann als Hauptbestandteil der Aliphatenfraktion der Proben angesehen werden. Nach SIMONEIT (1986) und WANG UND SIMONEIT (1990) ist also mit einer verstärkten Mikroorganismen-tätigkeit (Bakterien) zu rechnen. Dies gilt für alle Proben. 17 β (H)-22,29,30-Trinorhopan

[6] tritt dagegen nur in geringen Mengen in der Aliphatenfraktion der Ölschiefer- und der Horizontmischproben auf. Dies gilt auch für das 17β -Hopan [12], das in allen Proben nur in Spuren vorkommt. Sie sind wie andere β -Hopane Indikator für mikrobiellen Einfluß auf das organische Material der Proben. Gleichzeitig zeigen sie die geringe Reife sowohl der Ölschiefer als auch der Horizontmischproben an (OURISSON *et al.*, 1979).

In den Proben der Ölschiefer und den Horizontmischproben kommen die C_{31} -Homohopane in vergleichsweise großen Mengen in der Aliphatenfraktion vor. Sie zeigen damit, dass sowohl das organische Material der Ölschiefer als auch der Horizonte durch prokaryotische Mikroorganismen beeinflusst wurde.

In den hier untersuchten Proben tritt das Des-A-Lupan [1] in geringen Mengen oder nur in Spuren auf. Einzig in der Mischprobe des Horizontes 1,00m u α (E50860) tritt das Des-A-Lupan [1] in größeren Mengen auf und zeigt den größeren terrigenen Einfluß auf den Horizont 1,00m u α gegenüber dem Horizont 0,35m u α an.

Des-A-arbor-9(11)-en [2] als Anzeiger bakteriellen bzw. phytoplanktonischen Einflusses kommt in allen Proben vor. Abgesehen vom Liegenden Ölschiefer der ‚Platte‘ (E50853) und der Mischprobe des Horizontes der ‚Platte‘ (E50858) ist es jedoch nur in geringen Mengen, bei den beiden anderen Proben auch in größeren Mengen, vorhanden (Abb. 4.4).

4.8.2 Sterene und Diasterene

Sterole sind die natürlichen Vorläufer von Steranen und Diasteranen bzw. Steren und Diasterenen (DE LEEUW UND BAAS, 1986). Sie sind Komponenten in Zellmembranen, die die Integrität der Membranen erhalten (KILLOPS UND KILLOPS, 1997). Während der Diagenese unterliegen die Sterole Transformationen, die zur Bildung von Steranen und Diasteranen führen (BRASSELL, 1985). Die direkten Vorläufer der Sterane und Diasterane sind höchstwahrscheinlich die Sterene und Diasterene (DE LEEUW UND BAAS, 1986). Die Bildung der Diasterane und ihrer ungesättigten Gegenstücke, der Diacholestene, resultieren aus Umordnungen, die durch bestimmte Tonminerale unter sauren Bedingungen katalysiert werden (RUBINSTEIN *et al.*, 1975; SIESKIND *et al.*, 1979). Der relative Anteil von Diasteranen hängt dabei nicht von der Menge der Tonminerale, sondern vom Verhältnis der Tonminerale zu dem organischen Material ab (VAN KAAM-PETERS *et al.*, 1998). Mit zunehmender Reife ist dieser Effekt weniger ausgeprägt (INABA *et al.*, 2001). Bei höheren Reifegraden kann der erweiterte Anteil an Diasteranen der erhöhten thermischen Stabilität zugeschrieben werden. Außerdem sind Diasterane weniger anfällig gegen Biodegradation als reguläre Sterane (SEIFERT UND MOLDOWAN, 1979).

Der relative Anteil an C₂₇₋₂₉-Steranen und Diasteranen gibt nach PETERS UND MOLDOWAN (1993) Informationen über die Herkunft des organischen Materials. Während nach HUANG UND MENSCHEN (1979) C₂₉-Sterane für eine Herkunft vor allem von höheren Pflanzen sprechen, werden C₂₈-Sterane als von Phytoplankton stammend betrachtet (HUANG UND MENSCHEN, 1979). Einige Diasterene (neu geordnete Sterene) sind in letzter Zeit in Ligniten oder Braunkohlen beschrieben worden (GALLEGOS, 1981; WINKLER, 1986).

Drei C₂₈₋₂₉-Diasterene sind in der Aliphatenfraktion der Proben identifiziert worden, das 20R-24-Methyldiacholesten [17], das 20S-24-Ethyldiacholesten [16] und das 20R-24-Ethyldiacholesten [18]. Die Lage der Doppelbindungen konnte nicht eindeutig geklärt werden, es handelt sich aber wahrscheinlich um Diacholest-13(17)-ene. Wenn dem so ist, unterlagen diese umgeordneten Sterene einer diagenetischen Transformation, die möglicherweise durch Tonminerale katalysiert wurde (WANG UND SIMONEIT, 1990). Die Diasterene sind möglicherweise von bestimmten Pflanzensterolen abgeleitet, die wahrscheinlich eine Quelle terrestrischen Materials höherer Pflanzen sind (WANG UND SIMONEIT, 1990).

Bei den hier untersuchten Proben kommen das 20R-24-Methyldiacholesten [17], das 20S-24-Ethyldiacholesten [16] und das 20R-24-Ethyldiacholesten [18] nur in den Mischproben der Horizonte vor und weisen so auf einen weiteren Einfluß terrestrischen Materials höherer Pflanzen auf das organische Material der Proben hin. Allerdings ist die gefundene Mengen gering. Nur das 20R-24-Ethyldiacholesten [18] kommt in größeren Konzentrationen vor. In den untersuchten Ölschiefern fehlen diese Biomarker völlig bzw. liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Dieser Einfluß terrestrischen Materials nach WANG UND SIMONEIT (1990) fehlt hier.

Nach WOLFF *et al.* (1986) spricht das Fehlen von **4-Methyldiasterenen** dafür, dass das organische Material nicht die ausreichende Reife erlangt hat, um das ‚backbone rearrangement‘ (Neuordnung der Ringstrukturen) zu erreichen. In den hier untersuchten Proben gilt das nur für die Ölschiefer. In diesen Proben sind keine 4-Methyldiasterene zu finden, dass ‚backbone rearrangement‘ hat also nicht stattgefunden. Anders sieht es bei den Mischproben der Horizonte aus. Hier kommen die 4-Methyldiasterene in erheblichen Mengen, zum Teil sogar als Hauptbestandteil in der Aliphatenfraktion der Proben vor. Das organische Material der Horizonte hat das ‚backbone rearrangement‘ erreicht.

4.8.3 Fettsäuren als Lipid-Biomarker

Offenbar ist es durch die Thermovaporisation-GC auch möglich, Hinweise auf das Vorkommen von Karbonsäuren zu erlangen. Zumindest in den untersuchten Pro-

ben gibt es Hinweise hierauf, allerdings wird diese Form der Analyse eine Trennung mittels HMPLC im Normalfall nicht ersetzen können.

In den hier untersuchten Proben fanden sich Fettsäuren mit einer Kettenlänge von n -C₁₄ bis n -C₁₈. Diese gesättigten Fettsäuren kommen vor allem in den Proben des Horizontes 1,00m uα vor. Aber auch in den Ölschiefern erscheinen diese, wenn auch in deutlich geringeren Konzentrationen. Einzelne, wie die Margarinsäure (C₁₇), sind nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden oder treten ganz zurück (Anhang E.5, Tab. E.1 und E.2). So konnte sie in den Ölschiefern des Horizontes 1,00m uα nicht nachgewiesen werden, wohl dagegen in den Proben des Horizontes 0,35m uα. Auffällig ist, dass die Konzentration der Fettsäuren in den Proben des Horizontes 1,00m uα (E50630 und E50860) deutlich größer ist als in denen des Horizontes 0,35m uα. In diesem kommen zum Beispiel die Margarin- und die Stearinsäure gar nicht vor. In den Ölschieferproben sind die C₁₄₋₁₆-Fettsäuren am häufigsten vertreten, die C₁₇- und die C₁₈-Fettsäuren treten dagegen nur in Spuren auf. Dies gilt im übrigen für beide Horizonte.

Myristin (C₁₄)-, Pentadecan (C₁₅)-, Palmitin (C₁₆)-, Margarin (C₁₇)- und Stearin (C₁₈)-Säuren sind vor allem in Tierfetten, Palmölen und Kokosölen (Myristinsäure) vertreten. Die Fettsäuren haben dabei vor allem zwei wesentliche Funktionen. Zum einen haben sie eine strukturgebende Funktion in den Phospholipiden der Membranen. Zum anderen eine energetische und ernährungstechnische Funktion als zellulärer Energiespeicher (DESVILLETES *et al.*, 1997). Sie sind Komponenten der Zellmembranen, Energiespeicher und Teil der Schutzhülle (z.B. in Wachsen). Diese Fettsäuren kommen in der Natur sowohl im freien Zustand wie auch als Ester vor. Besonders häufig sind dabei die Palmitin- und die Stearinsäure, die in vielen pflanzlichen Ölen (z.B. Palmöl) und tierischen Fetten auftreten. Sie sind allgegenwärtig (VOLKMAN *et al.*, 1998). Sie erscheinen außerdem in höheren Pflanzen, in den Samen- und Blattölen von Gymnospermen (VICKERY *et al.*, 1984; AITZETMÜLLER UND VOSMANN, 1998). Alle pflanzlichen Speiseöle und Fette stammen jedoch von Angiospermen. Myristinsäure ist ein Bestandteil von Kokos- und Palmkernöl (RÖMPP, 1990). Während die Fettsäuren, die aus tierischen Quellen stammen, gesättigt sind, sind Fettsäuren von Pflanzen entweder gesättigt oder einfach-, zweifach-, dreifach- oder mehrfach ungesättigt (KILLOPS UND KILLOPS, 1997). Gesättigte Fettsäuren von C₁₂₋₃₆ sind in Sedimenten und Ölen beschrieben worden. Die Kettenlänge ist dabei in gewissem Maße Indikator der biologischen Quelle (Synthese der Fettsäuren aus Acetyl-CoA). Fettsäuren mit weniger als 20 C-Atomen werden im allgemeinen Mikroorganismen und vielzelligen Algen zugeschrieben (EGLINTON *et al.*, 1968; GONG UND HOLLANDER, 1997). Allerdings sind C₁₆- und C₁₈-Fettsäuren in allen tierischen und pflanzlichen Fetten vertreten. Palmitinsäure tritt zum Beispiel in vielen Algenklassen (*Cyanobakterien*, *Diatomeen*, *Dinoflagellaten*, *Chrysophyceen*, *Chryptophyceen*, *Chlorophyceen*) auf und

ist hier eine der Hauptfettsäuren. Pentadecan- und Margarinsäure als ungeradzah-
lige Fettsäuren sind bakterielle Marker (DESVILLETES *et al.*, 1997). Fettsäuren mit
mehr als 20 C-Atomen sind mit den Kutikularwachsen höherer Pflanzen assoziiert
(CRANWELL, 1974; EGLINTON *et al.*, 1968) und werden nur in kleinen Mengen
(weniger als 2 %) von Algen und Bakterien produziert (VOLKMAN *et al.*, 1998).
Nach SCRIBE UND BOURDIER (1995) ist autochthoner Detritus hauptsächlich aus
Pflanzenfragmenten und abgestorbenen Blättern aufgebaut. So kann dieses organi-
sche Material durch hohe Anteile langkettiger (größer C₂₆) gesättigter Fettsäuren
kutikularer Wachse erkannt werden.

Die nur geringen Mengen und vor allem die geringe Anzahl von Fettsäuren las-
sen natürlich keinen Schluß auf eine Dominanz geradzahlicher oder ungeradzahlicher
Fettsäuren zu. Außerdem können Fettsäuren zur Analyse der trophischen Bezie-
hungen zwischen Zooplankton und nano-mikroplanktonischen Spezies genutzt wer-
den (FRASER *et al.*, 1989). Spezifische Fettsäuren können als Marker bestimmter
nano- und mikroplanktonischer Organismen, inklusive Bakterien und autotropher
Spezies dienen (BOTTINO, 1974; CLAUSTRE *et al.*, 1989; LAUREILLARD *et al.*,
1990; SCRIBE UND BOURDIER, 1995). Nach EGLINTON *et al.* (1968) und GONG
UND HOLLANDER (1997) stammen die hier gefundenen C₁₅-Fettsäuren von Mikro-
organismen und eventuell vielzelligen Algen. Der Eintrag von Kutikularwachsen
ließ sich auf diese Weise nicht nachweisen.

Zusammenfassung Durch die Analyse der Biomarker ließen sich Erkennt-
nisse zur Quelle des organischen Materials der Proben gewinnen. Es fanden
sich Biomarker, die auf einen primären Einfluß von Bakterien und auf un-
reifes organisches Material schließen lassen. Außerdem zeigt sich der Einfluß
prokaryotischer Bakterien. Lupane und Des-A-arborene zeigen den Eintrag
terrigenen organischen Materials höherer Pflanzen, speziell dikotyler Angio-
spermen und bakteriellen bzw. phytoplanktonischen Einfluß an. Weiterhin
zeigen die Diacholestene terrigenes organisches Material an. Das Vorhan-
densein von 4-Methyl-Diasterenen spricht dafür, dass die Horizonte, anders
als die Ölschiefer, das sogenannte ‚backbone rearrangment‘ erreicht haben.
Die gefundenen Fettsäuren in der Region C₁₄₋₁₈, vor allem die Pentade-
cansäure, stammen vermutlich von Mikroorganismen (Schwefelbakterien).
Ein Eintrag von Kutikularwachsen ließ sich dagegen nicht nachweisen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit geochemischen Untersuchungen an drei millimeterdünnen Horizonten aus der Mittleren Messelformation des eozänen Messeler Ölschiefers bei Darmstadt.

Diese Lagen unterscheiden sich überaus deutlich von dem sie umgebenden Ölschiefer. Während der Ölschiefer in seiner typischen, feinlaminierten schwarz-braunen Ausprägung vorliegt, sind die näher betrachteten Lagen von papier- bzw. lederartiger Konsistenz. Sie heben sich deutlich vom Ölschiefer ab.

Ziel dieser Arbeit war es, einen Beitrag zur Klärung der Genese dieser drei sich deutlich abhebenden Horizonte zu leisten, sowie Ursachen für deren andersartigen Habitus zu finden.

Zur Klärung dieser Fragen wurden ‚klassische‘ organo-geochemische und mikroskopische Verfahren, ergänzt durch moderne Methoden der organischen Geochemie und Mikroskopie angewandt.

Zu diesen modernen Verfahren zählen die Thermovaporisation-Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie sowie die Raster-Kraft-Mikroskopie. Zu den entscheidenden Vorteilen dieser analytischen Methoden zählen die sehr geringen Probenmengen im Milligrammbereich und das Entfallen einer Extraktion. Die Anwendung der Raster-Kraft-Mikroskopie stellt den Versuch dar, die Oberflächencharakteristik der anormalen Ölschieferanteile zu erfassen.

Die ‚klassischen‘ Verfahren der organischen Geochemie (Extraktion, Mitteldruckflüssigkeitschromatographie MPLC, Gaschromatographie und gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie) dienten, ebenso wie die Aufsicht-Fluoreszenz-Mikroskopie, der organo-geochemischen und organo-petrographischen Charakterisierung der Proben.

Der Versuch, Unterschiede der Proben durch die Raster-Kraft-Mikroskopie zu dokumentieren, war jedoch nicht erfolgreich. Mit zu weicher Probenoberfläche waren die Proben nicht für diese Art der Mikroskopie geeignet.

Ein methodischer Vergleich der Ergebnisse der zahlreichen geochemischen Analysemethoden zeigt, dass die Ergebnisse durchaus übertragbar und zu

vergleichen sind. Thermovaporisation- und Pyrolyse-Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie sind in der Lage, wertvolle Hinweise zur Zusammensetzung, Reife und Entstehung des organischen Materials zu liefern.

Die angewandten Analyseverfahren führten zu einem Kenntniszuwachs über den Messeler Ölschiefer. Warum sich die untersuchten millimeter-dünnen Lagen („Horizonte“) jedoch in Habitus und Konsistenz deutlich vom Ölschiefer unterscheiden, war nicht zweifelsfrei zu klären.

Geochemisch sind die Unterschiede nicht grundsätzlich, wie zu Beginn der Arbeiten erwartet. Auffällig sind die unterschiedlichen TOC-Werte der Proben, die bei den **Horizonten** zum Teil erheblich größer sind als bei den Ölschiefern. Der untere Horizont (1,00m uα) weist TOC-Werte bis 50% auf, der obere bis 38%, während der Ölschiefer durchschnittlich 35 % TOC aufweist. Auffällig ist vor allem der Schwefelgehalt des Horizontes 1,00m uα, der bis zu 7 Gew.-% beträgt, wogegen der Horizont 0,35m uα nur etwa 1 Gew.-% Schwefel aufweist (Ölschiefer durchschnittlich 1 %). Bei den weiteren geochemischen Parametern sind die Unterschiede nicht bedeutsam, dass sich daraus sichere Rückschlüsse auf die Ursachen der Habitus- und Konsistenzunterschiede ziehen lassen.

Das organische Material der Horizonte ist als unreif anzusehen und vom Kerogen-Typ II. Das organische Material wurde unter anoxischen Bedingungen abgelagert. Die Horizonte besitzen ein hohes Potential zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, haben aber auf Grund ihrer geringen Reife keine Kohlenwasserstoffe generiert.

Die *n*-Alkanverteilung der Proben zeigt eine deutliche Dominanz der ungeradzahligigen *n*-Alkane gegenüber den geradzahligigen. In den Pyrolysaten der Proben dominieren die mittelkettigen C₆ bis C₁₄ *n*-Alkane und Alk-1-ene. Außerdem ließen sich verschiedene Lipidbiomarker in Form von Fettsäuren, Diacholestene und Methylsterene nachweisen. Die Diacholestene sind ein Hinweis auf den Eintrag höherer terrestrischer Pflanzen. Aber auch Hopane und andere Biomarker treten in großer Zahl in den Horizonten auf. Sie zeigen den Eintrag höherer Pflanzen und mikrobiellen Einfluß an.

Im Auflicht-Mikroskop unter fluoreszenzanregendem Licht zeigt sich eine ‚Laminierung‘ der Proben. Ein ‚Zentrum‘ dieses konkretionsartigen Aufbaus ist nicht feststellbar. In die tonig-schluffige Matrix sind Quarz und Pyrit, in Form von gut erhaltenen Kristallen, eingelagert. Die organischen Reste der Horizonte bestehen im wesentlichen aus Sporiniten sowie Kutikulen und deren Fragmenten.

Die TOC-Werte der **Ölschiefer** weisen Größenordnungen bis etwa 35% auf. Die Schwefelwerte der Ölschiefer sind deutlich geringer als die der Horizonte, sie liegen bei etwa 1 Gew.-%. Auch bei den Ölschiefern sind die Unterschiede in den sonstigen ermittelten geochemischen Parametern nicht bedeutend. Das organische Material der Ölschiefer wurde unter anoxischen Bedingungen abgelagert, es ist vom Kero-

gen Typ II und unreif. Auch hier ist ein Potential zur Kohlenwasserstoffbildung vorhanden, auf Grund der Immaturität eine Ölgenerierung aber unwahrscheinlich. Als Biomarker treten nur Hopane auf, Diacholestene und Methyldiasterene ließen sich nicht nachweisen. Bei den Pyrolysaten der Ölschieferproben dominieren mittelkettige C₆ bis C₁₄ *n*-Alkane und Alk-1-ene. Lipidbiomarker ließen sich in Form von Fettsäuren (Pentadecansäure) nachweisen und weisen auf die mikrobielle Tätigkeit von Schwefelbakterien (*Thiomicrospira sp.*) hin.

Abgesehen von TOC- und TS-Werten von **Horizonten und Ölschiefern**, die sich zum Teil erheblich unterscheiden, weisen die übrigen geochemischen Parameter auf eine ähnliche Zusammensetzung hin. Das organische Material ist unreif und vom Kerogen Typ II. Das Potential zur Bildung von Kohlenwasserstoffen ist hoch. Beide, d.h. Horizonte und Ölschiefer, wurden unter stark anoxischen Bedingungen abgelagert. Die *n*-Alkanverteilung zeigt eine deutliche Dominanz der ungeradzahligen *n*-Alkane gegenüber den geradzahligen. Dabei dominieren jeweils die *n*-C₂₇ bis *n*-C₃₁, mit einem Maximum bei *n*-C₂₇. Bei den Pyrolysaten von Horizonten und Ölschiefern dominieren mittelkettige C₆ bis C₁₄ *n*-Alkane und Alk-1-ene. Als Lipidbiomarker ließen sich jeweils Fettsäuren im Bereich C₁₄ bis C₁₈ (Myristin,- Pentadecan,- Palmitin,- Margarin- und Stearinsäure) nachweisen. Dagegen sind Unterschiede zwischen den Horizonten und den Ölschiefern vor allem bei der Biomarkerverteilung zu beobachten. In den Horizonten treten neben den Hopanen auch charakteristische Diacholestene (terrestrische, höhere Pflanzen) und Methyldiasterene (‘backbone rearrangement’) auf, die sich in den Ölschiefern nicht nachweisen ließen.

Die zahlreichen neuen Erkenntnisse zur Zusammensetzung der Horizonte und Ölschiefer spiegeln den vielfältigen Einfluß der Umweltbedingungen zur Zeit der Entstehung des Messeler Ölschiefers wider. Dieser besteht im wesentlichen aus dem Eintrag terrestrischer Komponenten in das organische Material der Horizonte und Ölschiefer. Dies sind zum Beispiel die Epikutikularwachse höherer Pflanzen bzw. der Waldvegetation, die den Messeler See offenbar umgab. Aber auch Einträge dikotyler Angiospermen (Des-A-Lupan [1]) lassen sich ausmachen. Zur Gesamtbilanz des terrestrischen Eintrags trägt ebenfalls allochthones terrigenes Material (über den Luft- und Wasserweg eingeschwemmtes bzw. eingewehtes Material) bei. Außerdem sind offensichtlich prokaryotische Mikroorganismen, Phytoplankton sowie verschiedene Algen und Bakterien am Aufbau des organischen Inhalts beteiligt. Es zeigt sich, dass die Horizonte ein großes Potential zur Bildung von Kohlenwasserstoffen besitzen, reifebedingt jedoch keine Kohlenwasserstoffe generiert haben. Großen Einfluß auf das heutige Erscheinungsbild der Horizonte hatte offenbar mikrobielle Degradation. Hinweise auf mikrobielle Tätigkeit liefern zum einen die Pristan/*n*-C₁₇ und Phytan/*n*-C₁₈ Verhältnisse, zum anderen, wie bereits erwähnt, die Schwefelgehalte der Proben. Es ist davon auszugehen, dass die hohen Schwefel-

konzentrationen der Horizonte und der Biomarker Pentadecansäure auf die mikrobiellen Verursacher dieser Degradation, beispielsweise Schwefelbakterien der Gattung *Thiomicrospira sp.*, hinweisen. Unter der Voraussetzung, dass der Schwefel aus der bakteriellen Tätigkeit stammt, muß der untere Horizont 1,00m uα eine deutlich höhere mikrobielle Degradation als der obere Horizont 0,35m uα erfahren haben. Außerdem weisen die Ölschiefer, mit Schwefelwerten um jeweils 1%, einen geringeren mikrobiellen Abbau als die untersuchten Horizonte auf. Dies ist vor allem bei dem unteren Horizont 1,00m uα zu beobachten.

Steigender Schwefelgehalt muß aber nicht automatisch bedeuten, dass den hohen Schwefelgehalten eine hohe Degradation vorausging. Die Schwefelgehalte sind abhängig vom Schwefelangebot und der Einbindung von Schwefel in die Organik. Bituminöse Substanzen haben eine sehr hohe Bindungsfähigkeit für Schwefel (Brückenbindungen zwischen den Clustern) und die Affinität von Schwefel zu organischen Substanzen ist generell sehr hoch. Aber auch die Metallsulfide (Pyrit) können eine bedeutende Rolle bei der Schwefelanreicherung der Horizonte spielen. Eventuell ist die mikrobielle Degradation aber ein Faktor, der zu den habituellen Unterschieden von Horizonten und Ölschiefen führt.

Ein weiterer Faktor ist wahrscheinlich die Sedimentationsrate. Vor allem der untere Horizont (1,00m uα) vermittelt den Eindruck einer Lage fast reinen organischen Materials. Während dieser Phase der Sedimentation scheint nur wenig anorganisches Material (Tone) sedimentiert worden zu sein.

So sind Hinweise auf die Habitusunterschiede zwischen Horizonten und Ölschiefen zwar zahlreich, abschließend konnte die Frage im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht vollkommen geklärt werden. Zumal verschiedene Probleme bei der Analyse der Proben auftraten. Zum einen erwies sich die Raster-Kraft-Mikroskopie als nicht geeignet für diese spezifischen Proben. Zum anderen lieferten verschiedene geochemische Parameter widersprüchliche Aussagen zu Bildung und Ablagerungsbedingungen der Proben.

Auch wenn die Untersuchung der Proben im Rahmen dieser Arbeit bereits zahlreiche Ergebnisse lieferten, einige Daten nicht in die Interpretation einbezogen werden. Beispielsweise könnte die Auswertung der Aromatenfraktionen der Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie wertvolle Hinweise zur Entstehung der hier untersuchten Horizonte liefern. Außerdem war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, sich über das dargestellte Maß hinaus, mit den Biomarkern zu beschäftigen. Auch hier sind noch weitere Erkenntnisse zu erlangen. Wertvolle Hinweise zur Genese der Horizonte kann auch eine mineralogische und geochemische Untersuchung der anorganischen Anteile, sowie ein Vergleich dieser Ergebnisse mit jenen der Ölschiefer liefern. Außerdem dürfte eine weitere intensive Untersuchung der Horizonte und der Ölschiefer durch Auflicht-Fluoreszenz-Mikroskopie wertvolle Hinweise zu ihrer Entstehung und Zusammen-

setzung bringen. Möglicherweise können derartige weiterführende Analysen auch Klarheit darüber schaffen, warum sich die betrachteten Horizonte, vor allem in ihrem Habitus und ihrer Konsistenz, so deutlich von den Ölschiefern abheben.

Literaturverzeichnis

- AITZETMÜLLER, K. und VOSMANN, K., 1998: *Cyclopropenoic fatty acids in gymnosperms: The seed oil of Welwitschia*. In Journal of the American Oil Chemists Society, Bd. 75; S. 1761–1765.
- ALBRECHT, P. und OURISSON, G., 1969: *Triterpene alcohol isolation from oil shale*. In Science, Bd. 163; S. 1192–1193.
- ANDERSON, A. M. und McLACHLAN, I. R., 1979: *The oil shale potential of the Early Permian White Band Formation in southern Afrika*. In Spec. Publ.-Geol. Soc. S. Afr., Bd. 6; S. 83–90.
- ANDERSON, R. Y. und DEAN, W. E., 1988: *Lacustrine varve formation through time*. In Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol., Bd. 62; S. 215–235.
- ARPINO, P., ALBRECHT, P. und OURISSON, G., 1972: *Studies on the organic constituents of lacustrine Eocene sediments. Possible mechanisms for the formation of some geolipids related to biologically occurring terpenoids*. In Advances in Organic Geochemistry 1971, Van Gaertner, H.R. and Wehner, H. [eds]; S. 173–187.
- BARNARD, P. C. und COOPER, B. S., 1981: *Oils and source rocks of the North Sea area*. In Petroleum Geology of the Continental Shelf of North-West Europe (L.V. Illing and G.D. Hobson, eds.); S. 169–175.
- BAUMANN, L. und LEEDER, O., 1991: *Einführung in die Auflichtmikroskopie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH Leipzig, 1. Aufl.
- BEBOUT, J., 1980: *Observed stratigraphic distribution of spores, pollen and incertae sedis palynomorphs in the Tertiary section of the COST No. B-2 Well, Baltimore Canyon, Atlantic Outer Continental Shelf*. In Palynology, Bd. 4; S. 181–196.

- BLUMER, M., GUILLARD, R. R. L. und CHASE, T., 1971: *Hydrocarbons of marine phytoplankton*. In Marine Biology, Bd. 8; S. 183–189.
- BOTTINO, N. R., 1974: *The fatty acids of Antarctica phytoplankton and Euphausiids. Fatty acid exchange among trophic levels on the Ross Sea*. In Marine Biology, Bd. 27; S. 197–204.
- BRASSELL, S. C., 1985: *Molecular changes in sediment lipids as indicators of systematic early diagenesis*. In Philosophical Transactions of the Royal Society, Bd. A 315; S. 57–75.
- BRAY, E. und EVANS, E., 1961: *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds*. In Geochim. Cosmochim. Acta., Bd. 22; S. 2–15.
- BRINCAT, D., YAMADA, K., ISHIWATARI, R., UEMURA, H. und NARAOKA, H., 2000: *Molecular-isotopic stratigraphy of n-alkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments*. In Organic Geochemistry, Bd. 31; S. 287–294.
- BRINKMANN, 1991: *Abriß der Geologie, Band 2 Historische Geologie*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 14. Aufl.
- BULLWINKEL, V., 2003: *Organische Petrologie und Mikrofazies der mitteleozänen Seesedimente des Eckfelder Maars (Südwesteifel)*. Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- CANE, R. F., 1976: *The origin and formation of oil shale*. In Oil Shale (Yen, T.F. and Chilingarian, G.V., eds.), Elsevier, Amsterdam; S. 27–60.
- CHAFFEE, A. L., HOOVER, D. S., JOHNS, R. B. und SCHWEIGHARDT, F. K., 1986: *Biological markers extractable from coals*. In JOHNS, R. B. (Hg.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam, S. 311–345.
- CHAPPE, B., MICHAELIS, W. und ALBRECHT, P., 1980: *Molecular fossils of Archaeobacteria as selective degradation products of kerogen*. In Advances in Organic Geochemistry 1979, (Ed. by Douglas, A. G. and Maxwell, J. R.); S. 265–274.
- CLARK, J. P. und PHILP, R. P., 1989: *Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta*. In Canadian Petroleum Geologists Bulletin, Bd. 37; S. 401–416.
- CLAUSTRE, H., MARTY, J. C., CASSIANI, L. und DAGAUT, J., 1989: *Fatty acid dynamics in phytoplankton and microzooplankton communities during a spring bloom in the coastal Ligurian Sea: ecological implications*. In Marine Microbial Food Webs, Bd. 3; S. 51–66.

- CORBET, B., ALBRECHT, P. und OURISSON, G., 1980: *Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum*. In Am. Chem. Soc., Bd. 102; S. 1171–1173.
- CRANWELL, P. A., 1974: *Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, paleoenvironmental trophic levels*. In Chemical Geology, Bd. 14; S. 1–14.
- CURRY, D. J. und SIMPLER, M. R., 1987: *Isoprenoid constituents in kerogens as a function of depositional environment and catagenesis*. In Advances in Organic Geochemistry, Bd. 13 (4-6); S. 995–1001.
- DEINES, P., 1980: *The isotopic composition of reduced organic carbon*. In FRITZ, P. und FONTES, J. (Hg.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, 1. The Terrestrial Environment*. Elsevier, Amsterdam, S. 329–406.
- DERENNE, S., LARGEAU, C. und CASADEVALL, E., 1991: *Occurrence of tightly bound isoprenoid acids in algal, resistant biomacromolecule: possible geochemical implications*. In Organic Geochemistry, Bd. 17 (5); S. 597–602.
- DERENNE, S., LARGEAU, C. und BEHAR, F., 1994: *Low polarity pyrolysis products of Permian to Recent Botryococcus-rich sediments: First evidence for the contribution of an isoprenoid algaenan to kerogen formation*. In Geochimica et Cosmochimica Acta, Bd. 58 (17); S. 3703–3711.
- DESVAILETTES, C., BOURDIER, G., AMBLARD, C. und BARTH, B., 1997: *Use of fatty acids for the assessment of zooplankton grazing on bacteria, protozoans and microalgae*. In Freshwater Biology, Bd. 38; S. 629–637.
- DIDYK, B. M., SIMONEIT, B. R. T., BRASSELL, S. C. und EGLINTON, G., 1978: *Organic Geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation*. In Nature, Bd. 272; S. 216–222.
- DUNCAN, D. C., 1976: *Geological setting of oil shale deposits and world prospects*. In Oil Shale (Yen, T.F. and Chilingarian, G.V. ,eds.), Elsevier, Amsterdam; S. 13–26.
- DUNCAN, D. C. und SWANSON, V. E., 1965: *Organic-rich shale of the United States and world land areas*. In Geol. Surv. Circ. (U.S.), Bd. 523; S. 1–30.
- DURAND, B. und OUDIN, J. B., 1980: *Exemple de migration des hydrocarbures dans une série deltaïque: le delta de la Mahakam, Kalimantan, Indonesie*. In 10th. World Pet. Cong. Proc., Bd. 2; S. 3–11.
- EGLINTON, G. und CALVIN, M., 1967: *Chemical fossils*. In Scientific American; S. 32–43.

- EGLINTON, G. und HAMILTON, R. J., 1963: *The distribution of alkanes*. In SWAIN, T. (Hg.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, S. 187–208.
- EGLINTON, G. und HAMILTON, R. J., 1967: *Leaf epicuticular waxes*. In *Science*, Bd. 156; S. 1322.
- EGLINTON, G., SCOTT, P. M., BESKY, T., BURLINGAME, A. L. und CALVIN, M., 1964: *Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment*. In *Science*, Bd. 145; S. 263–264.
- EGLINTON, G., HUNNEMANN, D. H. und DOURAGHI-ZADEH, K., 1968: *Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long-chain hydroxy acids-II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment*. In *Tetrahedron*, Bd. 24; S. 5929–5941.
- EGLINTON, T. I., BENITZ-NELSON, B. C., PEARSON, A., MCNICHOL, A. P., BAUER, J. E. und DRUFFEL, E. R. M., 1997: *Variability in Radiocarbon Ages of Individual Organic Compounds from Marine Sediments*. In *Science*, Bd. 277; S. 796–799.
- ESPITALIÉ, J. und MARQUIS, F., 1985: *La pyrolyse rock-eval et ses applications, deuxième partie* In *Revue de l'institut Français de Pétrole*, Bd. 40; S. 755–784.
- ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J. L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., PAULET, J. und BOUTEFEU, A., 1977: *Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur d'évolution*. In *Revue de l'institut Français du Pétrole*, Bd. 32; S. 23–42.
- FARRIMOND, P., BEVAN, J. C. und BISHOP, A. N., 1996: *Hopanoid hydrocarbon maturation by an igneous intrusion*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 25; S. 149–164.
- FARRIMOND, P., HEAD, I. M. und INNES, H. E., 2000: *Environmental influence on the biohopanoid composition of recent sediments*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 64; S. 2985–2992.
- FELDER, M. und HARMS, F.-J., 2002: *Erste Ergebnisse der Forschungsbohrung Messel*. In *Schr.-R. Deut. Geol. Ges., Hannover*, Bd. 17; S. 57; *Sediment 2002 [Kurzfassung Poster]*.
- FLINDT, R., 1985: *Biologie in Zahlen*. Gustav Fischer Verlag Stuttgart, New York.

- FÖRSTER, H. J., BIEMANN, K., HAIGH, W. G., TATTRIE, N. H. und COLVIN, J. R., 1973: *The structure of novel C₃₅ pentacyclic terpenes from Acetobacter xylinum*. In Biochem. J., Bd. 135; S. 133–143.
- FRASER, A. J., SARGENT, J. R., GAMBLE, J. C. und SEATON, D., 1989: *Formation and transfer of fatty acids in an enclosed marine food chain comprising phytoplankton, zooplankton and herring (Clupea harengus L.) larvae*. In Marine Chemistry, Bd. 27; S. 1–18.
- FREEMAN, K. H., HAYES, J. M., TRENDL, J. M. und ALBRECHT, P., 1990: *Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons*. In Nature, Bd. 343; S. 254–256.
- FUHRMANN, A., 2003: *Geochemical Indicators of Paleoenvironmental and Paleoclimatic Change in Ancient and Recent Lake Deposits: Facies Models, Facies Distributions and Hydrocarbon Aspects*. Dissertation, TU Berlin.
- GALLEGOS, E. J., 1981: *Possible Significance of the Relative Concentrations of Terpanes, Terpenes, Steranes and Cadalene in Six United States Coals*. In Journal of Chromatographic Science, Bd. 19; S. 156–160.
- GELIN, F., BOOGERS, I., NOORDELOOS, A. A. M., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., RIEGMANN, R. und DE LEEUW, J. W., 1997: *Resistant biomacromolecules in marine microalgae of the classes Eustigmatophyceae and Chlorophyceae: Geochemical implications*. In Organic Geochemistry, Bd. 26 (11-12); S. 659–675.
- GELIN, F., VOLKMANN, J. K., LARGEAU, C., DERENNE, S., SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. und DE LEEUW, J. W., 1999: *Distribution of aliphatic, nonhydrolyzable biopolymers in marine microalgae*. In Organic Geochemistry, Bd. 30 (2-3); S. 147–159.
- GELPI, E. und SCHNEIDER, H., 1970: *Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae*. In Phytochemistry, Bd. 9; S. 603–612.
- GONG, C. und HOLLANDER, D. J., 1997: *Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California*. In Organic Geochemistry, Bd. 26; S. 545–563.
- GOOSENS, H., DE LEEUW, J. W., SCHENCK, P. A. und BRASSELL, S. C., 1984: *Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils*. In Nature, Bd. 312; S. 440–442.
- GOTH, K., 1990: *Der Messeler Ölschiefer - Ein Algenlaminit*. In Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, Bd. 131; S. 1–143.

- GOTH, K., DE LEEUW, J. W., PÜTTMANN, W. und TEGELAAR, E. W., 1988: *Origin of Messel Oil Shale kerogen*. In *Nature*, Bd. 336; S. 759–761.
- GRIMALT, J. O., DE WITT, R., TEIXIDOR, P. und ALBAIGES, J., 1992: *Lipid biogeochemistry of Phormidium and Microcoleus mats*. In *Org. Geochem.*, Bd. 19; S. 509–530.
- GUILFORD, W. J., SCHNEIDER, D. M., LABOVITZ, J. und OPELLA, S. J., 1988: *High resolution solid state ^{13}C NMR spectroscopy of sporopollenins from different plant taxa*. In *Plant Physiology*, Bd. 86; S. 134–136.
- HABERMEHL, G. und SPRINGER, G., 1983: *Langkettige Diole im Messeler Ölschiefer*. In *Naturwissenschaften*, Bd. 70; S. 197–198.
- HAGEDORN-GÖTZ, I., 1983: *Organisch-geochemische und organisch-petrographische Untersuchungen an Bohrproben des Messeler Ölschiefers*. Diplomarbeit, RWTH Aachen.
- HAN, J., MCCARTHY, E. D., CALVIN, M. und BENN, M. H., 1968: *Hydrocarbon constituents of the blue-green algae Nostoc muscorum, Anacystis nudulans, Phormidium luridum and Chlorogloea fritschii*. In *J. Chem. Soc.*; S. 2785–2791.
- HARMS, F.-J., ADERHOLD, G., HOFFMANN, I., NIX, T. und ROSENBERG, F., 1999a: *Erläuterungen zur Grube Messel bei Darmstadt, Südhessen*. In A. Hoppe und F.F. Steininger, Hg.: *Exkursionen zu Geotopen in Hessen und Rheinland-Pfalz sowie zu naturwissenschaftlichen Beobachtungspunkten Johann Wolfgang von Goethes in Böhmen*, Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Bd. 8; S. 181–225.
- HARMS, F.-J., WALLNER, H. und JACOBY, W., 1999b: *Verbreitung der Messel-Formation: Karte zur Verbreitung der Messel-Formation und der Tiefenlage der Basis des Deckgebirges (Miozän, Pliozän und Quartär) am Ostrand des Sprendlinger Horstes*. In Hess. L.-Amt f. Bodenforsch.; S. 1 Kt. (mit Erl. auf Kt.-Rücks.).
- HARMS, F.-J., NIX, T. und FELDER, M., 2003: *Neue Darstellung zur Geologie des Ölschiefer-Vorkommens Grube Messel*. In *Natur und Museum*, Bd. 133 (5); S. 140–148.
- HARMS, H.-J., 1999b: *Ölschiefer-Tagebau 'Grube Messel' bei Darmstadt (Süd-Hessen): Vom industriellen Bergbau über Industriebrache zur UNESCO-Welterbestätte*. In *Kleine Senckenberg-Reihe*, Bd. 32; S. 67–76.
- HAUKE, V., GRAFF, R., WEHRUNG, P., TRENDL, J. M., ALBRECHT, P., RIVA, A., HOPFGARTNER, G., GÜLACAR, F. O., BUCHS, A. und EAKIN,

- P. A., 1992a: *Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part 2*. In *Tetrahedron*, Bd. 56; S. 3595–3602.
- HAUKE, V., GRAFF, R., WEHRUNG, P., TRENDL, J. M., ALBRECHT, P., SCHWARK, L., KEELY, B. J. und PEAKMAN, T. M., 1992b: *Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part 1*. In *Geochim. Cosmochim. Acta*, Bd. 48; S. 3915–3924.
- TEN HAVEN, H. L., LITKE, R. und RULLKÖTTER, J., 1992: *Hydrocarbon biological markers in Carboniferous coals of different maturities*. In *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, S. 142–155.
- HAYES, J. M., TAKIGIKU, R., OCAMPO, R., CALLOT, H. J. und ALBRECHT, P., 1987: *Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale*. In *Nature*, Bd. 329; S. 48–51.
- HENNING, A., 1972: *Mineralstoffe, Vitamine, Ergotropika*. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin.
- HOLBA, A. G., DZOU, I. L., HICKEY, J. J., FRANKS, S. G., MAY, S. J. und LENNEY, T., 1996: *Reservoir Geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: Compositional Heterogeneities Reflecting Filling History and Biodegradation*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 24; S. 1179–1198.
- HÖLD, I. M., SCHOUTEN, S., VAN DER GAAST, S. J. und SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., 2001: *Origin of prist-1-ene and prist-2-ene in kerogen pyrolysates*. In *Chemical Geology*, Bd. 172 (3-4); S. 201–212.
- HOLLERBACH, A., 1985: *Grundlagen der organischen Geochemie*. Springer Verlag.
- HORSFIELD, B., 1989: *Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 53; S. 891–901.
- HORSFIELD, B., DISKO, U. und LEISTNER, F., 1989: *The micro-scale simulation of maturation: outline of a new technique and its potential applications*. In *Geologische Rundschau*, Bd. 78/1; S. 361–374.
- HORSFIELD, B., CURRY, D. J., BOHACS, K., LITKE, R., RULLKÖTTER, J., SCHENK, H. J., RADKE, M., SCHAEFER, R. G., CARROLL, A. R., ISAKSEN, G. und WITTE, E. G., 1994: *Organic geochemistry of freshwater and alkaline lacustrine sediments in the Green River Formation of the Washakie Basin, Wyoming*. In *Advances in Organic Geochemistry 1993* (Edited by Telnaes N., Van Graas G. and Øygard K.), *Org. Geochem.*, Bd. 22; S. 415–440.

- HUANG, W.-Y. und MENSCHEN, W. G., 1979: *Sterols as ecological indicators*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 43; S. 739–745.
- HUNT, J. M., 1996: *Petroleum Geochemistry and Geology*. W. H. Freeman and Company, New York.
- HUTTON, A. C., 1987: *Petrographic Classification of Oil Shales*. In *Int. J. Coal Geol.*, Bd. 8; S. 203–231.
- HUTTON, A. C., KANTSCHER, A. J., COOK, A. C. und MCKIRDY, D. M., 1980: *Organic matter in oil shales*. In *Austral. Petroleum Explor. Ass.*, Bd. 20; S. 44–67.
- ILLIES, H., 1965: *Bauplan und Baugeschichte des Oberrheingrabens*. In *Ober-rhein.geol.Abh.*, Bd. 14; S. 1–54.
- ILLIES, J. H., 1978: *Two stages of Rhinegraben rifting*. In *NATO ASI Series, Ser. C: math.phys.Sci.*, Bd. 37; S. 63–71.
- INABA, T., SUZUKI, N., HIRAI, A., SEKIGUCHI, K. und WATANABE, T., 2001: *Source rock lithology prediction based on oil diacholestane abundances in the siliceous-clastic Akita sedimentary basin, Japan*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 32; S. 877–890.
- IRION, G., 1977: *Der eozäne See von Messel*. In *Natur und Museum*, Bd. 107; S. 213–218.
- ISHIWATARI, M., ISHIWATARI, R., SAKASHITA, H. und TATSUMI, T., 1991: *Pyrolysis of chlorophyll a after preliminary heating at a moderate temperature: implications for the origin of prist-1-ene on kerogen pyrolysis*. In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Bd. 18; S. 207–218.
- ISHIWATARI, R. und MACHIARA, T., 1983: *Early stage incorporation of biolipids into kerogen in a lacustrine sediment: Evidence from alkaline potassium permanganate oxidation of sedimentary lipids and humic matter*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 4 (3/4); S. 179–184.
- JACOBY, W., 1997: *Tektonik und eozäner Vulkanismus des Spremlinger Horstes, NE-Flanke des Oberrheingrabens*. In *Schr.-R. dt. Geol. Ges.*, Bd. 2; S. 66–67.
- JAFFÉ, R. und HAUSMANN, K. B., 1995: *Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake*. In *Org. Geochem.*, Bd. 22 (1); S. 231–235.
- JANKOWSKI, B. und LITKE, R., 1986a: *Das organische Material der Ölschiefer von Messel*. In *Geowissenschaften in unserer Zeit*, Bd. 4; S. 73–80.

- JANKOWSKI, B. und LITTKE, R., 1986b: *Petrographie des organischen Materials der Messel-Ölschiefer*. 1. Treffen deutschsprachiger Sedimentologen, Kurzfassungen 48-49.
- VAN KAAM-PETERS, H. M. E., KÖSTER, J., VAN DER GAAST, S. J., DEKKER, M., DE LEEUW, J. W. und SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., 1998: *The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 62; S. 2923–2929.
- KADOURI, A., DERENNE, S., LARGEAU, C., CASADEVALL, E. und BERKALOFF, C., 1988: *Resistant biopolymer in the outer walls of Botryococcus braunii, B race*. In *Phytochemistry*, Bd. 27 (2); S. 551–557.
- KILLOPS, S. D. und KILLOPS, V. J., 1997: *Einführung in die organische Geochemie*. Ferdinand Enke Verlag.
- KIMBLE, B. J., 1972: *The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons*. Dissertation, University of Bristol, U.K.
- KNUTSON, C. F., 1981: *Oil shale*. In *AAPG Bull.*, Bd. 65; S. 2283–2289.
- KOOPMANS, M. P., RIJPSMA, W. I. C., KLAPWIJK, M. M., DE LEEUW, J. W., LEWAN, M. D. und SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., 1999: *A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 30; S. 1089–1104.
- KRUGE, M. A., MUKHOPADHYAY, P. K. und LEWIS, C. F. M., 1998: *A molecular evaluation of contaminants and natural organic matter in bottom sediments from western Lake Ontario*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 29 (5-7); S. 1797–1812.
- LARGEAU, C., DERENNE, S., CASADEVALL, E., KADOURI, A. und SELLIER, N., 1986: *Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of Torbanite*. In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Ed. by Leythaeuser, D. and Rullkötter, J.) *Organic Geochemistry*, Bd. 10; S. 1023–1032.
- LARTER, S. und APLIN, A., 2003: *Mechanism of petroleum biodegradation and of caprock failure: New insights, applications of reservoir geochemistry*. In CUBBITT, J., ENGLAND, W., LARTER, S. und MACLEOD, G. (Hg.), *Conference Abstracts: Geochemistry of Reservoirs II: Linking Reservoir Engineering and Geochemical Models (Geological Society of London, February 3-4, 2003)*. Geological Society of London.

- LARTER, S., WILHELMS, A., DI PRIMIO, R., ZWACH, C., APLIN, A., BOWLER, B., JONES, M. und TELNAES, N., 2001: *The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface. Some rules of biodegradation*. 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France 10-14 September 2001 (abstracts), v. 1, p. 69-70.
- LARTER, S., WILHELMS, A., HEAD, I., KOOPMANS, M., APLIN, A., DI PRIMIO, R., ZWACH, C., ERDMANN, M. und TELNAES, N., 2003: *The controls on the composition of biodegraded oils in the deep subsurface part 1: biodegradation rates in petroleum reservoirs*. In Organic Geochemistry, Bd. 34; S. 601–603.
- LARTER, S. R., 1978: *A geochemical study of kerogens and related materials*. Dissertation, University of Newcastle upon Tyne.
- LAUREILLARD, J., MÉJANELLE, L. und SALIOT, A., 1990: *Les acides gras utilisés comme biomarqueurs: acides totaux et classes de lipides*. In Océanis, Bd. 16; S. 383–389.
- DE LEEUW, J. W. und BAAS, M., 1986: *Early-stage diagenesis of steroids*. In *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, Amsterdam, S. 101–123.
- DE LEEUW, J. W. und LARGEAU, C., 1993: *A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal, and petroleum formation*. In Organic Geochemistry (Ed. by Engel, H. and Macko, S. A.) Plenum Press, New York, London; S. 23–72.
- LOHAMNN, F., TRENDL, J. M., HETRU, C. und ALBRECHT, P., 1989: *C₂₉ tritiated β -amyrin: Chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments*. In Labelled Compd. Radiopharm., Bd. 28; S. 377–386.
- MATHESS, G., 1966: *Zur Geologie des Ölschiefervorkommens von Messel bei Darmstadt*, Bd. 51. Abh. Hess. L.-Amt f. Bodenforsch.
- MATTHES, G., 1968: *Les couches eocène dans la région du fossé rhénan septentrional*. In Mém. Bur. Rech. Géol. Min., Bd. 58; S. 327–337.
- MAXWELL, J. R., MACKENZIE, A. S. und VOLKMANN, J. K., 1980: *Configuration at C₂₄ in steranes and sterols*. In Nature, Bd. 286; S. 694–697.
- MICHAELIS, W., JENISCH, A., RICHNOW, H. H., KRUSE, U. und MYCKE, B., 1988: *Organofazies des Ölschiefers von Messel*. In Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg, Bd. 107; S. 89–103.
- MIILLER, D. E., HOLBA, A. G. und HUGES, W. B., 1987: *Effects of biodegradation on crude oils*. In MEYER, R. F. (Hg.), *Exploration for heavy Crude*

- Oil and Natural Bitumen. AAPG Studies in Geology No.5: Tulsa, Oklahoma.* AAPG, S. 233–241.
- MUSCIO, G. P. A. und HORSFIELD, B., 1996: *Neoformation of Inert Carbon during the Natural Maturation of a Marine Source Rock: Bakken Shale, Williston Basin.* In *Energy and Fuels*, Bd. 10; S. 10–18.
- NIP, M., TEGELAAR, E. W., BRINKHUIS, H., DE LEEUW, J. W., SCHENK, P. A. und HOLLOWAY, P. J., 1986a: *Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer.* In *Advances in Organic Geochemistry 1985* (Ed. by Leythaeuser, D. and Rullkötter, J.), *Organic Geochemistry*, Bd. 10; S. 769–778.
- NIP, M., DE LEEUW, J. W. und SCHENCK, P. A., 1988: *Characteristics of Insoluble Organic Matter of Messel Oil Shale as Indicators of Diagenesis and Palaeoenvironment.* In *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, Bd. 107; S. 29–36.
- OSMOND, C. B., VALAANE, N., HASLAM, S. M., UOTILA, P. und ROKSANDIC, Z., 1981: *Comparisons of $\delta^{13}C$ values in leaves of aquatic macrophytes from different habitats in Britain and Finland; some implications for photosynthetic processes in aquatic plants.* In *Oecologia*, Bd. 50; S. 117–124.
- OTTENJANN, K., 1980: *Spektrale Fluoreszenz-Mikrophotometrie von Kohlen und Oelschiefern.* In *Leitz-Mitt. Wiss. u. Techn.*, Bd. 7,8; S. 262–272.
- OTTENJANN, K., TEICHMÜLLER, M. und WOLF, M., 1974: *Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen.* In *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, Bd. 24; S. 1–36.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. und ROHMER, M., 1979: *The hopanoids: paleochemistry and biochemistry of a group of natural products.* In *Pure and Appl. Chem.*, Bd. 51; S. 709–729.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. und ROHMER, M., 1982: *Predictive microbial biochemistry-from molecular fossils to procaryotic membranes.* In *Trends Biochem.Sci.*, Bd. 7; S. 236–239.
- OURISSON, G., ALBRECHT, P. und ROHMER, M., 1984: *The microbial origin of fossil fuels.* In *Scientific American*, Bd. 251; S. 44–51.
- OURISSON, G., ROHMER, M. und PORALLA, K., 1987: *Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates.* In *Annual Review of Microbiology*, Bd. 41; S. 301–333.

- PAOLETTI, C., PUSHPARAJ, B., FLORENZANO, G., CAPELLA, P. und LERCKER, G., 1976: *Unsaponifiable matter of green and blue-green algal lipids as a factor of biochemical differentiation of their biomasses: II. Terpenic alcohol and sterol fractions*. In *Lipids*, Bd. 11; S. 266–271.
- PETERS, K. E. und MOLDOWAN, J. M., 1993: *The Biomarker Guide*. Englewood Cliffs. N.J.
- PEULVÉ, K. E., DE LEEUW, J. W., SICRE, M.-A., BAAS, M. und SALIOT, A., 1996: *Characterization of macromolecular organic matter in sediment traps from northwestern Mediterranean Sea*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 60 (7); S. 1239–1259.
- PFEIFER, T., FREUDENBERG, R., DUSSLER, G. und BRÖCHER, B., 2001: *Quality control and process observation for the micro assembly process*. In *Measurement*, Bd. 30; S. 1–18.
- PHILLIPI, A., 1965: *On the depth, time and mechanism of petroleum generation*. In *Geochim. Cosmochim. Acta*, Bd. 29; S. 1021–1049.
- POWELL, T. G., 1984: *Some aspects of the hydrocarbon geochemistry of a Middle Devonian barrier-reef complex, Western Canada*. In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, J. G. Palacas (eds.), American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology, Bd. 18; S. 45–61.
- PÜTTMANN, W. und GOTH, K., 1988: *Analysis of Hydrocarbons in Algal-rich Messel Shale Samples*. In *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, Bd. 107; S. 105–117.
- RADKE, M., SITTARDT, H. G. und WELTE, D. H., 1978: *Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell*. In *Analytic Chemistry*, Bd. 50; S. 663–665.
- RADKE, M., WILLSCH, H. und WELTE, D. H., 1980: *Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography*. In *Analytical Chemistry*, Bd. 52 (3); S. 406–411.
- REGTOP, R. A., CRISP, R. T., ELLIS, J. und FOOKES, C. J. R., 1986: *1-Pristene as a precursor for 2-pristene in pyrolysates of oil shale from Condor, Australia*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 9 (5); S. 233–236.
- REQUEJO, A. G., 1994: *Maturation of Petroleum source rocks-II. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 21; S. 91–105.
- RIETSCHEL, S., 1988: *Taphonomic biasing in the Messel fauna and flora*. In *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, Bd. 107; S. 163–168.

- ROBERT, P., 1988: *Organic metamorphism and geothermal history: microscopic study of organic matter and thermal evolution of sedimentary basins*. Dordrecht: Reidel.
- ROBINSON, N., EGLINTON, G., CRANWELL, P. und ZENG, Y. B., 1989: *Messel oil shale (western Germany): Assessment of depositional palaeoenvironment from the content of biological marker compounds*. In *Chemical Geology*, Bd. 76; S. 153–173.
- ROHMER, M., 1987: *The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates*. In SCHRINER, E. (Hg.), *Surface Structures of Microorganisms and Their Interactions with the Mammalian Host*. Proceedings of the Eighteenth Workshop Conference, Hoechst, Schloss Ringberg, VCH, S. 227–242.
- RÖMPPEL, 1990: *Römppe Chemie Lexikon*, Bd. 2 Cm-G. Hrsg: Falbe, J. und Regitz, M., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 9., erweiterte und neubearbeitete Aufl.
- ROVERE, C. E., CRISP, P. T., ELLIS, J. und BOLTON, P. D., 1983: *Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia*. In *Fuel*, Bd. 62; S. 1274–1282.
- RUBINSTEIN, I., SIESKIND, O. und ALBRECHT, P., 1975: *Rearranged Sterenes in a Shale: Occurrence and Simulated Formation*. In *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*; S. 1833–1836.
- RULLKÖTTER, J., LITKE, R., HAGEDORN-GÖTZ, I. und JANKOWSKI, B., 1988: *Vorläufige Ergebnisse der organisch-geochemischen und organisch-petrographischen Untersuchungen an Kernproben des Messeler Ölschiefers*. In *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, Bd. 107; S. 29–36.
- SACHSENHOFER, R. F., CURRY, D. J., HORSFIELD, B., RANTITSCH, G. und WILKES, H., 1995: *Characterization of organic matter in late Cretaceous black shales of the Eastern Alps (Kainich Gosau Group, Austria)*. In *Org. Geochem.*, Bd. 23 (10); S. 915–929.
- SCHENCK, P. A., DE LEEUW, J. W., VAN GRAAS, J. W., HAVERKAMP, J. und BOUMAN, M., 1981: *Analysis of recent spores and pollen and of thermally-altered Sporopollenin by flash pyrolysis-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry*. In BROOKS, J. (Hg.), *Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration*. Academic Press, New York, S. 225–237.
- SCHLATTER, L. E., 1969: *Oil shale occurrences in Western Europe*. In *The Exploration for Petroleum in Europe and North Africa* (P. Hepple, ed.); S. 251–258.

- SCHÖNENBERG, R. und NEUGEBAUER, J., 1997: *Einführung in die Geologie Europas*. Rombach Verlag, 7 Aufl.
- SCRIBE, P. und BOURDIER, G., 1995: *La matière organique lacustre: approche par les marqueurs moléculaires*. Limnologie Générale.
- SEIFERT, W. K. und MOLDOWAN, J. M., 1979: *The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 43; S. 111–126.
- SELLEY, R. C., 1998: *Elements of Petroleum Geology*. Academic press, Second Edition.
- SHANKS, W. C., SEYFRIED, W. E., MEYER, W. C. und O'NEIL, T. J., 1976: *Mineralogy of oil shale*. In *Oil Shale* (Yen, T.F. and Chilingarian, G.V. ,eds.), Elsevier, Amsterdam; S. 81–102.
- SIESKIND, O., JOLY, G. und ALBRECHT, P., 1979: *Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 43; S. 1675–1679.
- SIMONEIT, B. R. T., 1986: *Cyclic terpenoids of the geosphere*. In JOHN, R. B. (Hg.), *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, Amsterdam, S. 43–99.
- SIS, 1997: *Produkt Information*. In *Eine kurze Einführung in die Raster-Kraftmikroskopie*, Surface Imaging Systems, Herzogenrath.
- SITTLER, C., 1968: *L'analyse pollinique dans l'Est de la France - Étude des formations eocènes ou rapportées à l'Éocène et des stratotypes polynologiques de Borken et de Messel*. In *Mém. Bur. Rech. Géol. Min.*, Bd. 58; S. 165–171.
- SPYKERELLE, C., 1975: *Constituants aromatiques de sédiments*. Dissertation, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France.
- STANLEY, S. M., 1994: *Historische Geologie*. Spektrum Akademischer Verlag.
- SUMMONS, R. E. und POWELL, T. G., 1987: *Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils. Biological markers for the green sulphur bacteria*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 51; S. 557–566.
- TEGELAAR, E. W., HOLLMANN, G., VAN DER VEGT, P., DE LEEUW, J. W. und HOLLOWAY, P. J., 1995: *Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan)*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 23 (3); S. 239–251.

- TISSOT, B. P. und WELTE, D. H., 1984: *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, 2. Aufl.
- TRENDEL, J. M., LOHMANN, F., KINTZINGER, J. P., ALBRECHT, P., CHIARONI, A., RICHE, C., CESARIO, J., M. GUILHEM und PASCARD, C., 1989: *Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments*. In Tetrahedron, Bd. 45; S. 4457–4470.
- TULLOCH, A. P., 1976: *Chemistry of waxes of higher plants*. In KOLATTUKUDY, P. E. (Hg.), *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, S. 349–418.
- VAN DORSSELAER, A., ENSMINGER, A., SPYCKERELLE, C., DASTILLUNG, M., SIESKIND, O., ARPINO, P., ALBRECHT, P., OURISSON, G., BROOKS, P. W., GASKELL, S. J., KIMBLE, B. J., PHILP, R. P., MAXWELL, J. R. und EGLINTON, G., 1974: *Degraded and extended hopane derivatives (C₂₇₋₃₅) as ubiquitous geochemical markers*. In Tetrahedron Letters, Bd. 14; S. 1349–1352.
- VAUGHAN, J., 1989: *The Fabry Perot Interferometer*. Adam Hilder, Philadelphia.
- VICKERY, J. R., WHITFIELD, F. B., FORD, G. L. und KENNETT, B. H., 1984: *The fatty acid composition of gymnospermae seed and leaf oils*. In Journal of the American Oil Chemists Society, Bd. 61; S. 573–575.
- VOLKMAN, J. K., BARRETT, S. M., BLACKBURN, S. I., MANSOUR, M. P., SIKES, E. L. und GELIN, F., 1998: *Microalgal biomarkers: A review of recent research developments*. In Organic Geochemistry, Bd. 29; S. 1163–1179.
- VOLKMANN, N., 2000: *Zum Einfluß rohstofflicher Merkmale auf das Verhalten einheimischer Weichbraunkohlen in der katalytischen Hochdruck-Hydrierung*. Freiburger Forschungshefte: C; 484: Geowissenschaften.
- WALTER, R., 1995: *Geologie von Mitteleuropa*. E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 6. Aufl.
- WANG, T. G. und SIMONEIT, B. R. T., 1990: *Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine, Baise Basin, South China. 2. Biomarker assemblage and significance*. In Fuel, Bd. 69; S. 12–20.
- WATERMAN, D., HORSFIELD, B., HALL, K. und SMITH, S., 2001: *Application of micro-scale sealed vessel thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the organic analysis of airborne particulate matter: linearity, reproducibility and quantification*. In Journal of Chromatography A, Bd. 912; S. 143–150.

- WEBER, J., 1988: *Sedimentpetrographische Untersuchungen in der eozänen Messel-Formation*. [unveröff. Diss.].
- WELTE, D. H., HORSFIELD, B. und BAKER, D., 1997: *Petroleum and Basin Evolution*. Springer-Verlag.
- WHITICAR, M. J., FABER, E. und SCHOELL, M., 1986: *Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 50 (5); S. 693–709.
- WILDE, V., 1988: *Untersuchungen zur Systematik der Blattreste aus dem Mitteleozän der Grube Messel bei Darmstadt (Hessen, Bundesrepublik Deutschland)*. [unveröff. Diss.].
- WILSON, M. A., PHILP, R. P., GILLAM, A. H., GILBERT, T. D. und TATLE, K. R., 1983: *Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry*. In *Geochim. Cosmochim. Acta*, Bd. 47; S. 497–502.
- WINKLER, E., 1986: *Organic geochemical investigations of brown coal lithotypes. A contribution to facies analysis of seam banding in the Helmstedt deposit*. In *Organic Geochemistry*, Bd. 10; S. 617–624.
- WOLFF, G. A., LAMB, N. A. und MAXWELL, J. R., 1986: *The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons I. Diagenesis of 4-methyl sterenes*. In *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 50; S. 335–342.
- YEN, T. F. und CHILINGARIAN, G. V., 1976: *Oil Shale*. Elsevier, Amsterdam.
- YOUNGBLOOD, W. W., BLUMER, M., GUILLARD, R. L. und FIORE, F., 1971: *Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae*. In *Mar. Biol.*, Bd. 8; S. 190–201.
- ZENG, Y. B., EGLINTON, G., ROBINSON, N. und CASSANI, F. M., 1988: *Long-chain Alkane-diol and Alkan-keto-1-ol Components of the Messel Kerogen*. In *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*, Bd. 107; S. 53–71.
- ZENGLER, K., RICHNOW, H. H., ROSSELLO-MORA, R., MICHAELIS, W. und WIDDEL, F., 1999: *Methane formation from longchain alkanes by anaerobic microorganisms*. In *Nature*, Bd. 401; S. 266–269.
- ZITZMANN, S., BRÜCHERT, V., ALTENBACH, A., BENING, G., BOCKELMANN, F., CURRIE, B., DONATH, J., DÜBECKE, A., ENDLER, R., ERDMANN, S., ERTAN, T., FUCHS, B., KLOCKGETHER, G., KRÜGER, S., KUYPERS, M.,

LASS, U., LAVIK, G., LILIENTHAL, S., LEIPE, T., NICKEL, G., NOLI-PEARD, K., OHDE, T., SCHULZ, B., SCHULZ, H., SIEGEL, H., STRUCK, U., WULF, J. und ZONNEVELD, K., 2004: *METEOR-Berichte 04-X, The Benguela Upwelling System 2003 Part 3, Cruise No.57, Leg 3*. Techn. Ber., Leitstelle METEOR, Institut für Meereskunde der Universität Hamburg.

Anhang

A Probenübersicht

Tabelle A.1: Übersicht der Proben, ihrer Bezeichnungen und des Entnahmeortes

E.Num.	Pr. Num.	Horizont	Bemerkungen
50616	P1.2	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50617*	P1.3	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50618	P1.4	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50619	P1.5	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50620	P1.6	0,35m u α	Teilprobe der Platte
50621	P2	0,43m uM	Einzelprobe aus Schacht
50622	P3	0,35m u α	freigelegter Horizont
50623*	P4	0,35m u α	freigelegter Horizont
50624	P5	0,35m u α	freigelegter Horizont
50625	P6	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50626	P7	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50627	P8	0,35m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50628	P9	1,00m u α	freigelegter Horizont
50629	P10	1,00m u α	freigelegter Horizont
50630	P11	1,00m u α	freigelegter Horizont
50631	P12	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50632	P13	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50633*	P14	1,00m u α	Horizont aus dem ausgesägten Block
50853	P15	0,35m u α	Liegende Ölschieferprobe der Platte
50854	P16	0,35m u α	Liegende Ölschieferprobe der Probe P4
50855	P17	0,35m u α	Hangende Ölschieferprobe der Probe P4
50856	P18	1,00m u α	Liegende Ölschieferprobe der Probe P14
50857	P19	1,00m u α	Hangende Ölschieferprobe der Probe P14
50858	P20	0,35m u α	Mischprobe der Proben P1.2 bis P1.6
50859	P21	0,35m u α	Mischprobe der Proben P3 bis P8
50860	P22	1,00m u α	Mischprobe der Proben P9 bis P14

(*) Proben als ‚Einzelproben‘ zur weiteren Analyse (Thermovap.-GC und GC-MS) ausgewählt

B Basisdaten

B.1 Kohlenstoffgehalt

Tabelle B.1: Kohlenstoff-Meßwerte und errechnete Mittelwerte

Probe	E-Num.	Doppelmessung			Doppelmessung		
		TC-A	TC-B	Arithm. Mittel	TOC-A	TOC-B	Arithm. Mittel
		[%]			[%]		
P1.0	50614						
P1.1	50615						
P1.2	50616	37,7	37,3	37,50	38,7	36,2	37,45
P1.3	50617	39,7	39,7	39,70	39,4	40,0	39,70
P1.4	50618	38,1	38,6	38,35	37,3	40,0	38,65
P1.5	50619	39,4	39,6	39,50	40,3	40,0	40,15
P1.6	50620	37,9	40,3	39,10	38,4	39,4	38,90
P2	50621	38,6	38,3	38,45	38,2	37,5	37,85
P3	50622	35,8	35,9	35,85	35,4	35,3	35,35
P4	50623	39,1	39,5	39,30	38,8	39,3	39,05
P5	50624	36,5	37,5	37,00	36,4	36,8	36,60
P6	50625	36,3	39,1	37,70	38,3	38,5	38,40
P7	50626	38,0	38,9	38,45	38,9	39,8	39,35
P8	50627	39,6	40,7	40,15	38,5	38,6	38,55
P9	50628	48,0	47,1	47,55	47,9	47,0	47,45
P10	50629	50,2	50,9	50,55	50,2	49,4	49,80
P11	50630	50,0	50,5	50,25	50,1	50,6	50,35
P12	50631	49,9	49,9	49,90	49,8	48,8	49,30
P13	50632	49,8	49,4	49,60	48,1	48,2	48,15
P14	50633	51,7	51,7	51,70	50,0	50,7	50,35
P15	50853				32,1	32,6	32,35
P16	50854	26,1	26,0	26,05	24,5	24,5	24,50
P17	50855				35,0	35,2	35,10
P18	50856				34,2	34,1	34,15
P19	50857				32,3	31,9	32,10
P20	50858				37,8	37,8	37,80
P21	50859				37,3	38,2	37,75
P22	50860				48,7	48,2	48,45

Tabelle B.2: Schwefel-Meßwerte und errechnete Mittelwerte

Probe	E-Num.	Doppelmessung		
		TS-A	TS-B	Arithm. Mittel [%]
P1.0	50614			
P1.1	50615			
P1.2	50616	1,20	1,03	1,12
P1.3	50617	0,99	0,99	0,99
P1.4	50618	1,10	1,16	1,13
P1.5	50619	1,03	1,06	1,05
P1.6	50620	1,09	1,57	1,33
P2	50621	0,96	0,92	0,94
P3	50622	0,86	0,85	0,86
P4	50623	0,91	0,95	0,93
P5	50624	1,31	1,11	1,21
P6	50625	1,20	1,13	1,17
P7	50626	0,90	0,96	0,93
P8	50627	0,92	0,90	0,91
P9	50628	6,73	7,50	7,12
P10	50629	7,21	7,27	7,24
P11	50630	7,24	6,95	7,10
P12	50631	7,12	7,03	7,08
P13	50632	7,27	7,95	7,61
P14	50633	7,04	7,08	7,06

B.2 Rock-Eval Pyrolyse

Tabelle B.3: Ergebnisse der Rock-Eval Pyrolyse

E-Num.	TOC	S1	S2	S3	PI	HI	OI	T _{max}
	[%]	$[\frac{mg}{g\ Probe}]$			$[\frac{S1}{(S1+S2)}]$	$[\frac{mg\ KW}{g\ TOC}]$	$[\frac{mg\ CO_2}{g\ TOC}]$	[°C]
50616	37,45	8,49	230,73	16,02	0,04	617,25	42,90	427
50617	39,70	9,23	253,09	18,34	0,04	637,59	46,18	430
50618	38,65	8,89	251,66	18,69	0,03	651,07	48,41	428
50619	40,15	8,42	277,91	19,88	0,03	692,16	49,49	427
50620	38,90	7,34	264,16	18,04	0,03	678,95	46,35	430
50621	37,85	8,45	268,96	14,20	0,03	710,38	37,52	435
50622	35,35	4,24	221,57	15,87	0,02	626,83	44,89	429
50623	39,05	7,45	222,40	18,02	0,03	569,78	46,17	428
50624	36,60	5,93	234,76	15,14	0,02	641,10	41,36	428
50625	38,40	8,13	235,91	17,36	0,03	614,29	45,20	425
50626	39,35	7,99	245,55	15,82	0,03	623,94	40,20	425
50627	38,55	8,09	252,91	18,95	0,03	656,04	49,16	426
50628	47,45	15,84	375,11	13,88	0,04	790,54	29,25	431
50629	49,80	16,17	370,58	13,93	0,04	744,08	27,97	430
50630	50,35	13,34	381,56	15,00	0,03	757,66	29,79	432
50631	49,30	15,89	392,75	12,88	0,04	796,84	26,13	433
50632	48,15	13,74	392,15	13,68	0,03	814,45	28,42	433
50633	50,35	16,49	416,84	13,15	0,04	827,91	26,12	432

C Gaschromatographie

C.1 Stoffgruppentrennung, CPI- und ISO-Werte

Tabelle C.1: Übersicht der Extraktmengen

E.Num.	TOC	Einwaage	Extrakt	Extrakt	Extrakt
	[%]	[g]	[mg]	$[\frac{mg}{g\ Probe}]$	$[\frac{mg}{g\ TOC}]$
50853	32,35	2,190	18,20	8,31	25,7
50854	24,50	2,110	11,49	5,45	22,2
50855	35,10	5,060	56,09	11,08	31,6
50856	34,15	5,190	23,91	4,61	13,5
50857	32,10	5,100	38,07	7,46	23,3
50858	37,80	5,080	29,91	5,89	15,6
50859	37,75	5,220	34,03	6,52	17,3
50860	48,45	5,080	48,40	9,53	19,7

Tabelle C.2: Stoffgruppenverteilung

E-Num.			Aliphaten		Aromaten			
	OM	OM	C ₁₅₊	C ₁₅₊	C ₁₁₊	C ₁₁₊	NSO	NSO
	[ppm]	$[\frac{mg}{g\ TOC}]$	[%]	$[\frac{mg}{g\ TOC}]$	[%]	$[\frac{mg}{g\ TOC}]$	[%]	$[\frac{mg}{g\ TOC}]$
50853	8308	25,7	15,2	3,9	2,4	0,6	78,6	20,2
50854	5446	22,2	19,6	4,4	4,0	0,9	80,4	17,9
50855	11084	31,6	7,7	2,4	1,3	0,4	88,3	27,9
50856	4607	13,5	16,7	2,3	2,3	0,3	74,4	10,0
50857	7465	23,3	13,8	3,2	2,2	0,5	76,7	17,8
50858	5888	15,6	12,9	2,0	1,9	0,3	80,1	12,5
50859	6519	17,3	10,6	1,8	2,0	0,3	80,3	13,9
50860	9528	19,7	12,3	2,4	2,0	0,4	83,8	16,5

Tabelle C.3: CPI- und ISO-Werte

E-Num.	CPI1	CPI2	LHCPI	ISO1	ISO2	ISO3
50853	4,66	8,35	0,07	0,11	1,27	0,29
50854	4,45	8,09	0,06	0,09	1,19	0,21
50855	5,42	8,80	0,08	0,08	1,25	0,25
50856	18,21	12,18	0,07	0,26	1,10	0,66
50857	9,79	11,78	0,07	0,20	1,52	0,43
50858	2,66	5,44	0,06	0,11	1,01	0,30
50859	3,06	6,13	0,06	0,12	1,03	0,30
50860	8,01	12,55	0,07	0,35	2,20	0,49

C.2 Chromatogramme, Aliphaten

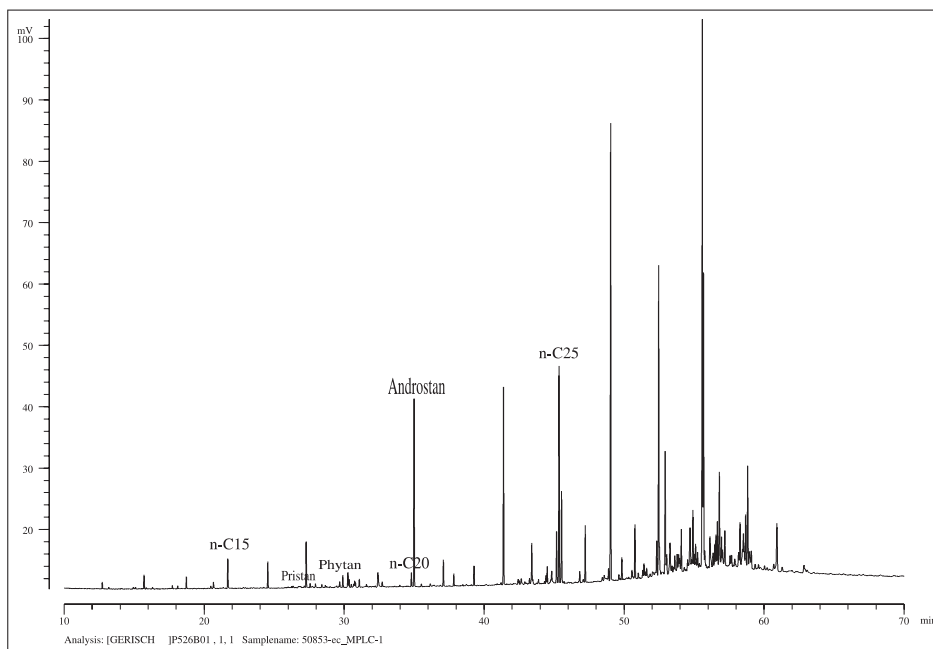


Abbildung C.1: Probe 50853

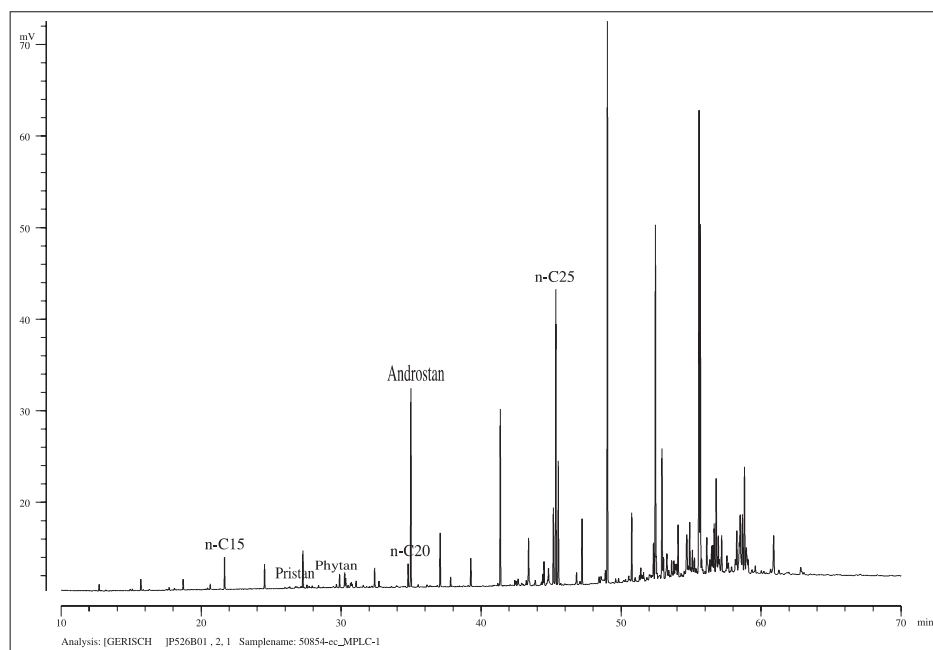


Abbildung C.2: Probe 50854

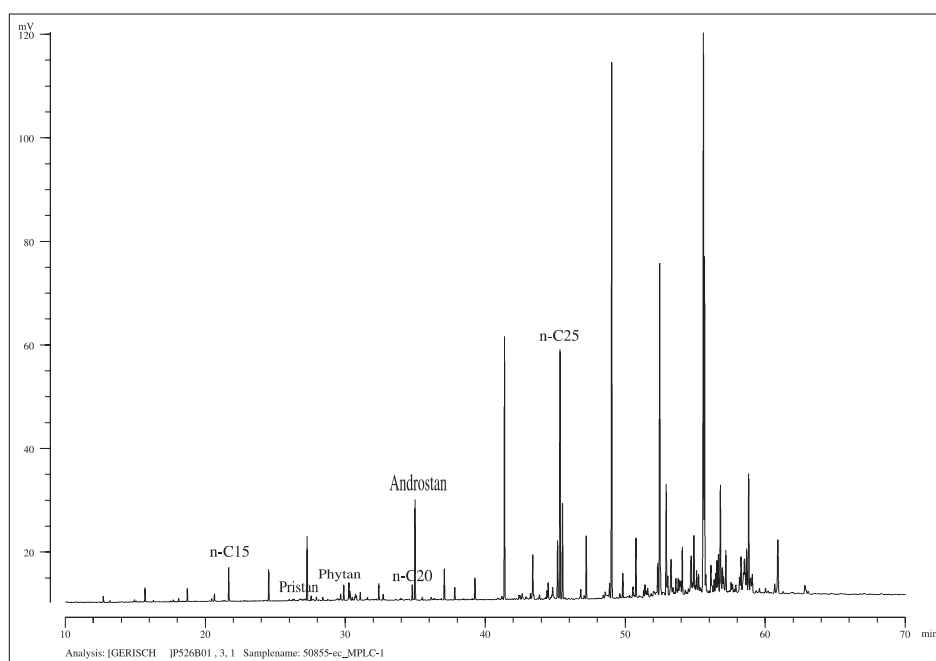


Abbildung C.3: Probe 50855

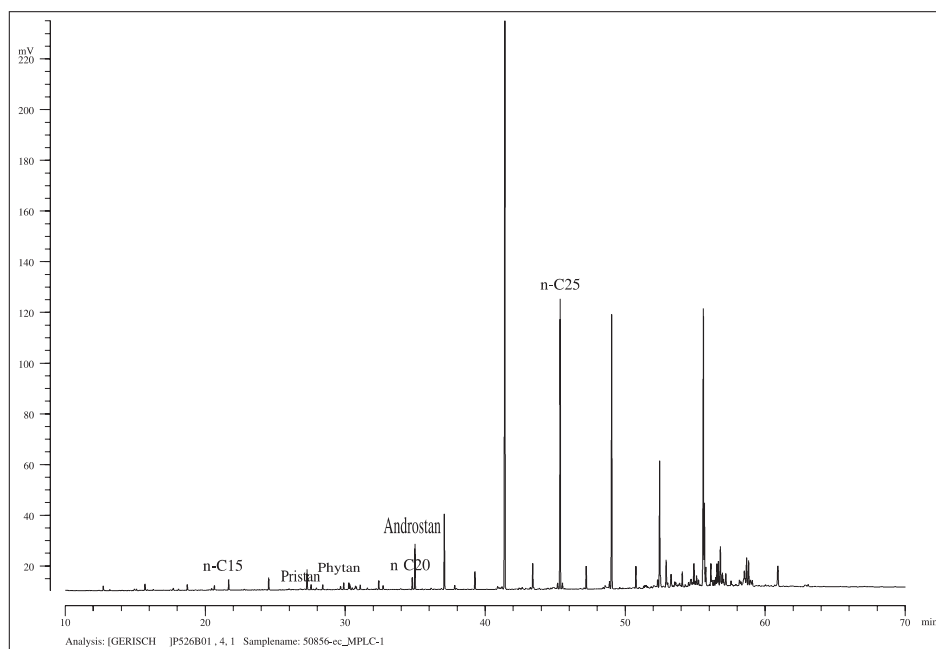


Abbildung C.4: Probe 50856

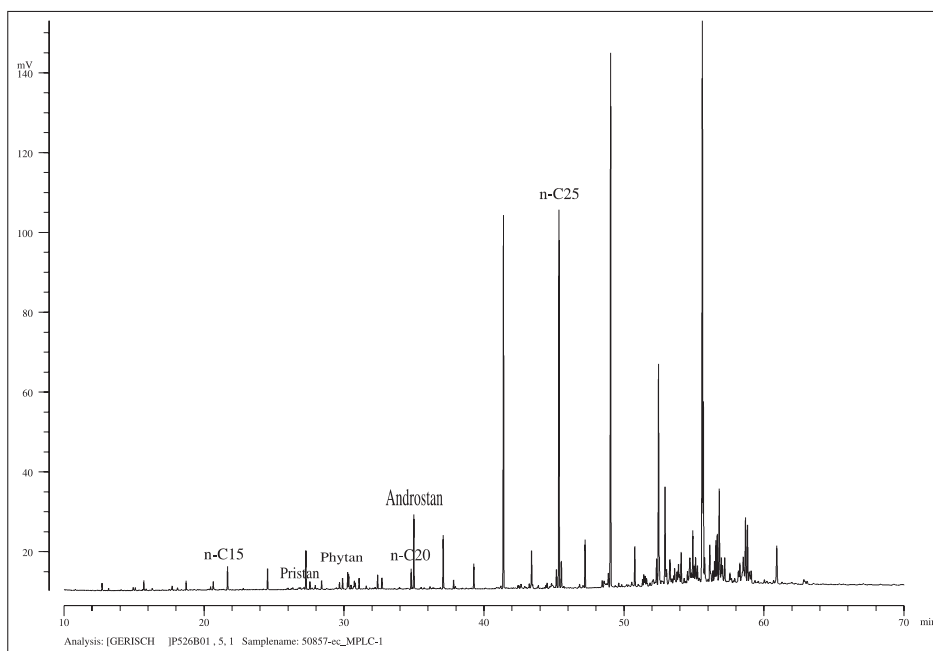


Abbildung C.5: Probe 50857

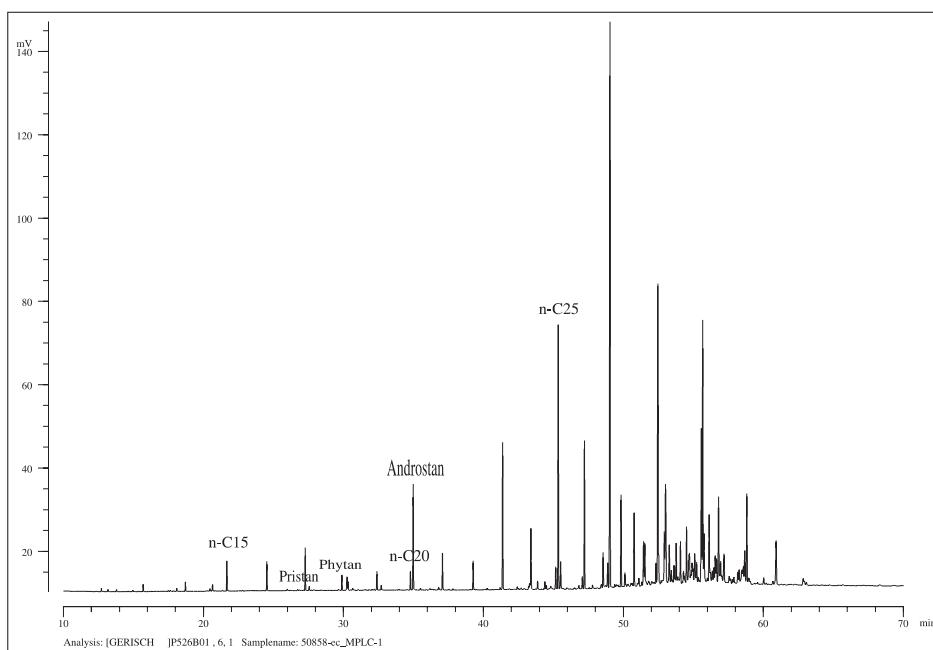


Abbildung C.6: Probe 50858

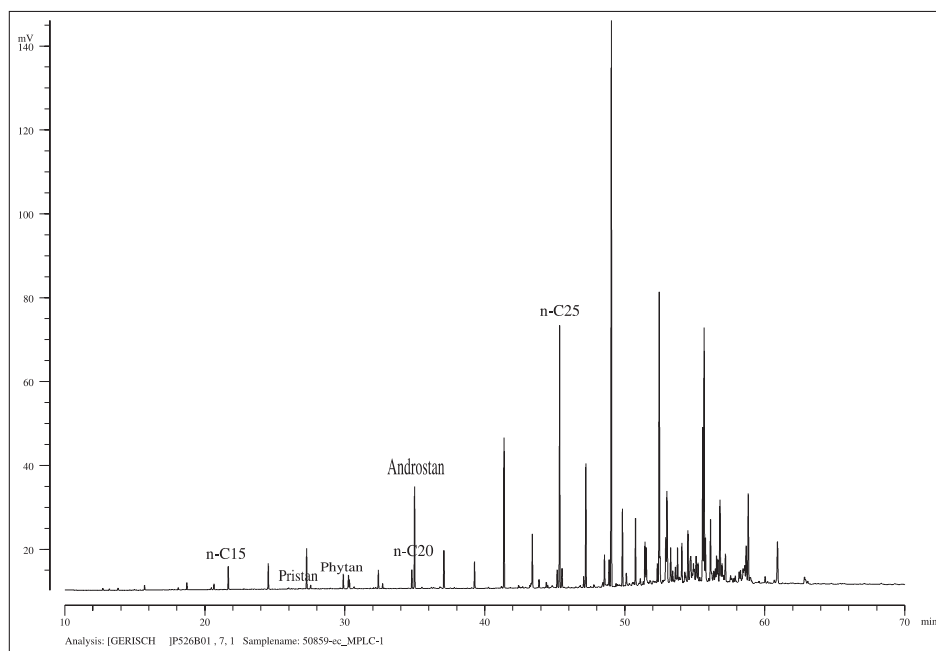


Abbildung C.7: Probe 50859

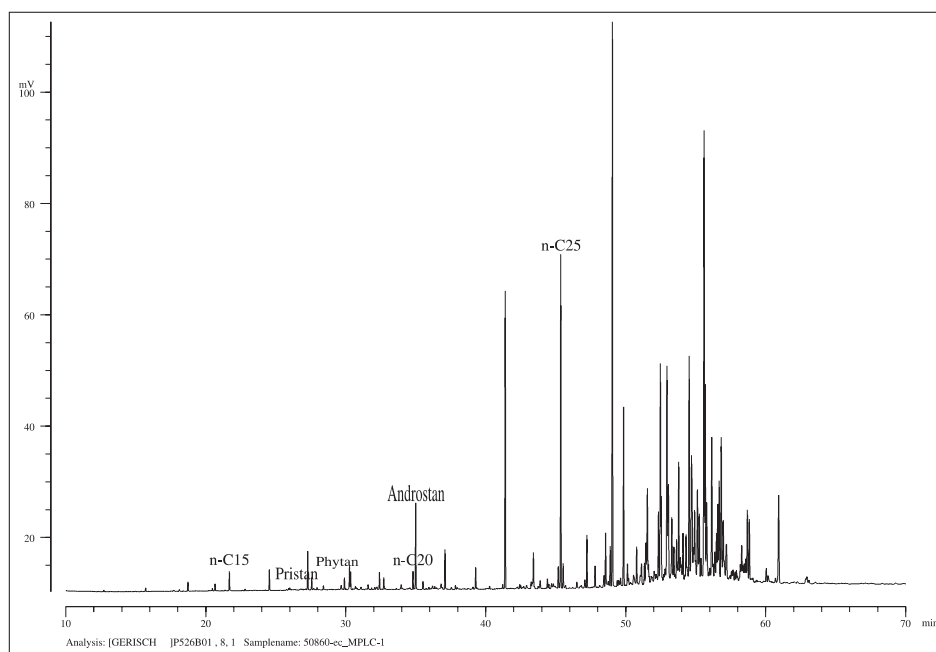


Abbildung C.8: Probe 50860

C.3 n-Alkanverteilung, Aliphaten, TOC-normiert

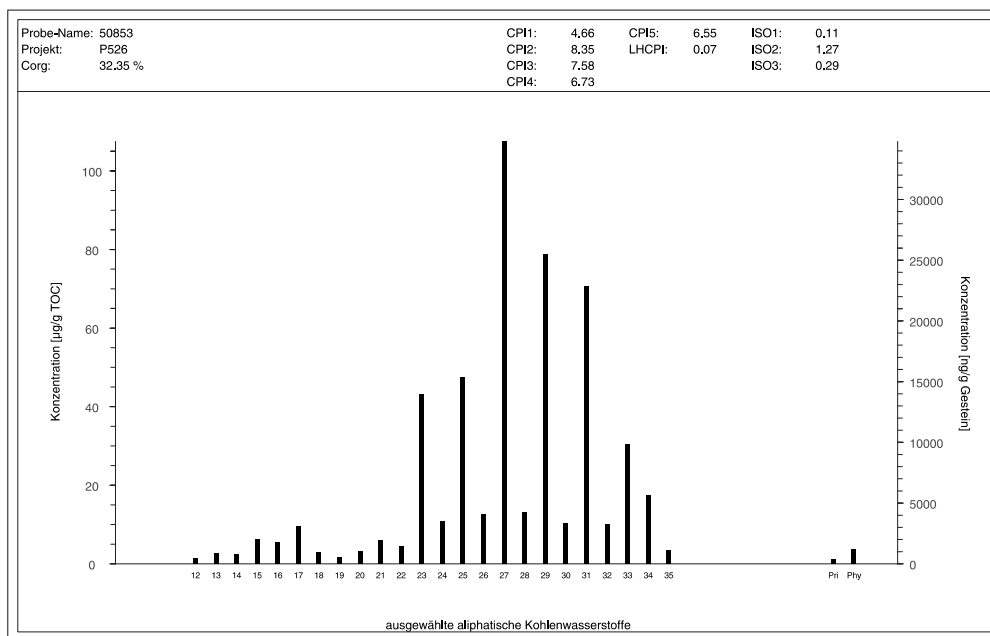


Abbildung C.9: Probe 50853

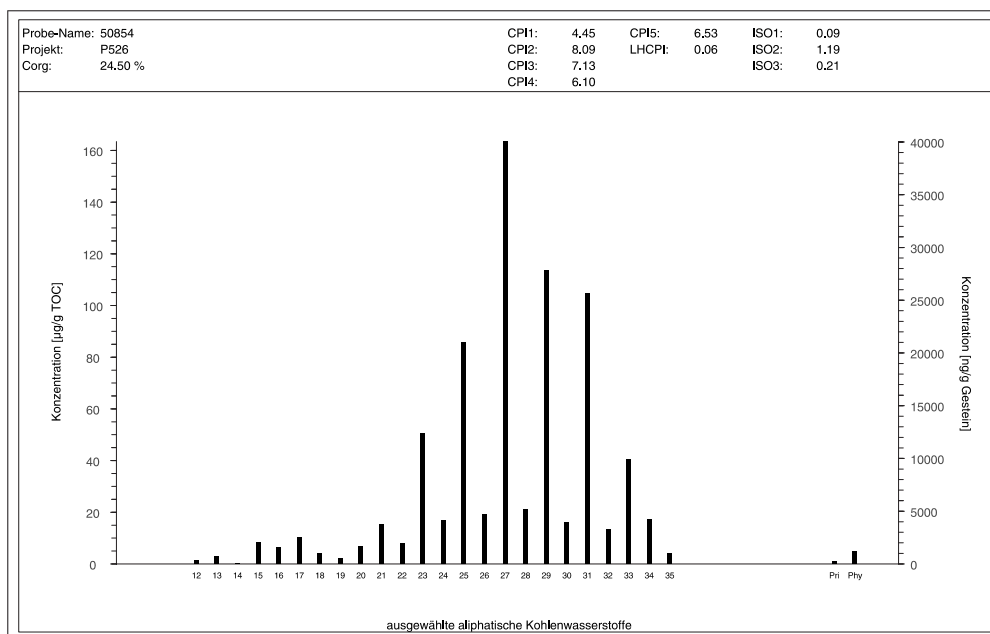


Abbildung C.10: Probe 50854

C.3 *n*-Alkanverteilung, Aliphaten, TOC-normiert

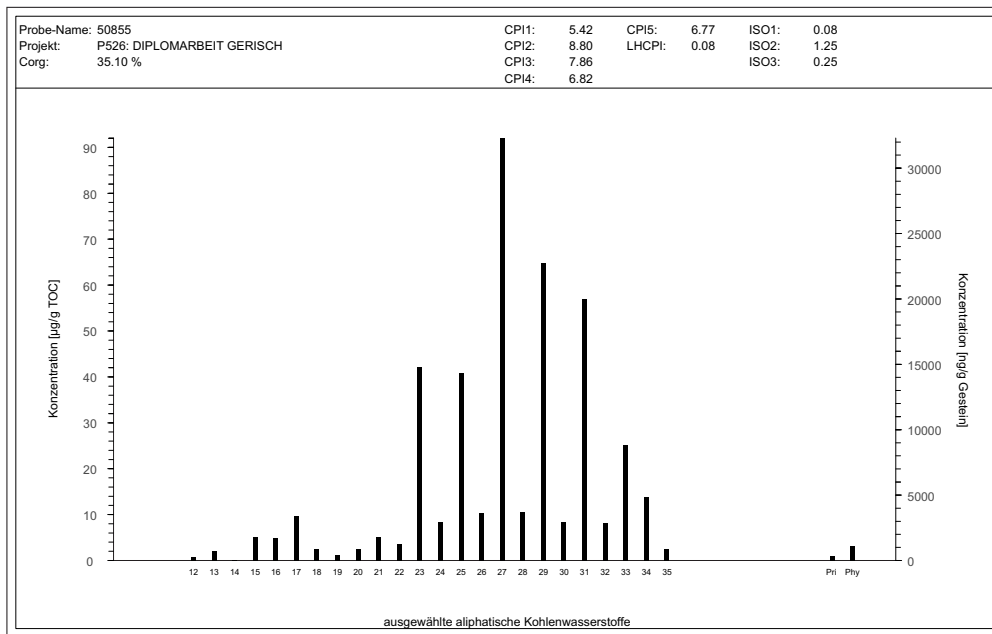


Abbildung C.11: Probe 50855

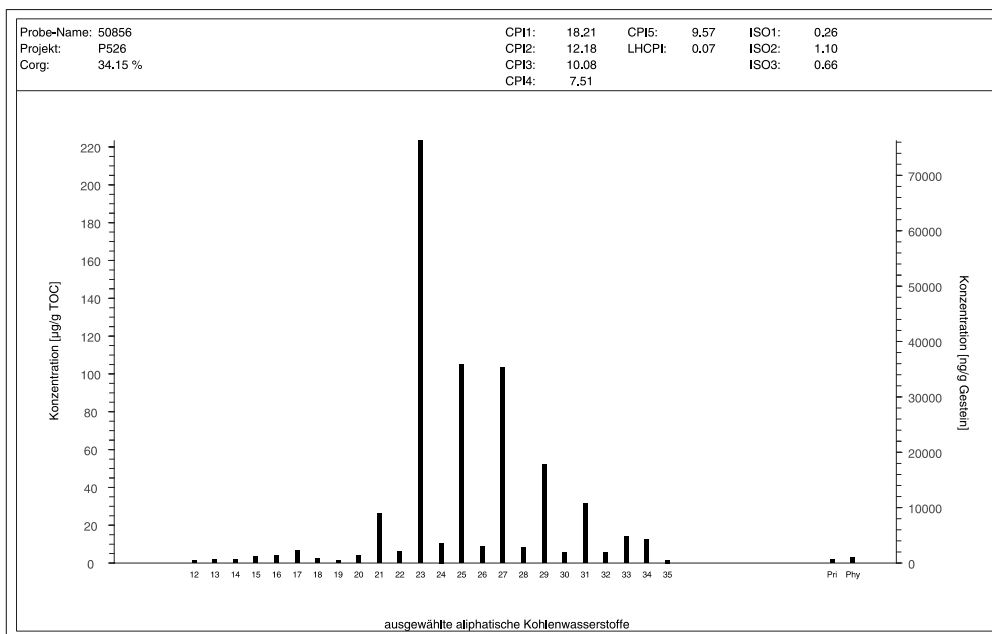


Abbildung C.12: Probe 50856

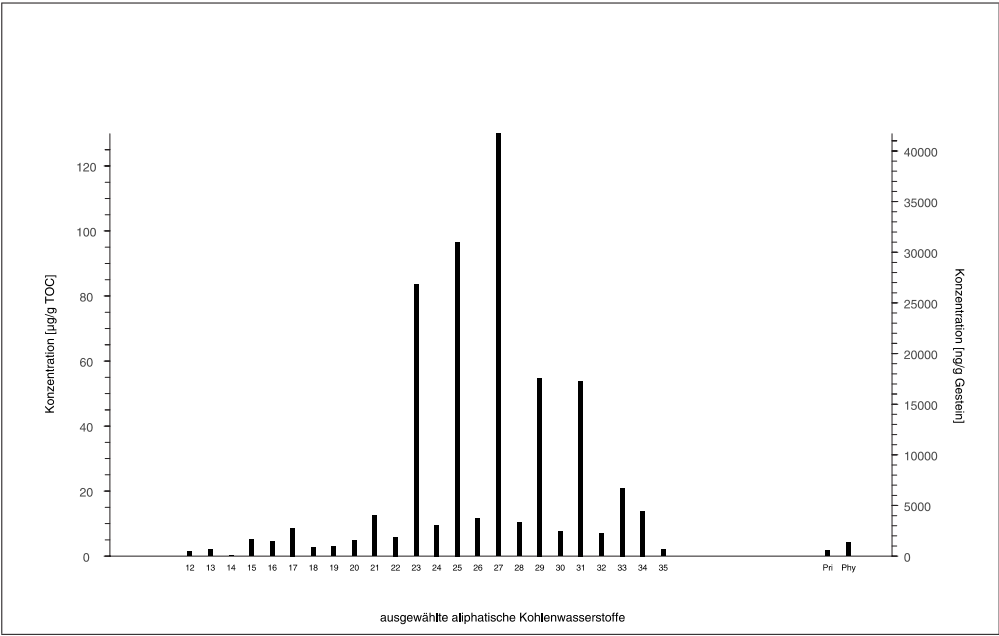


Abbildung C.13: Probe 50857

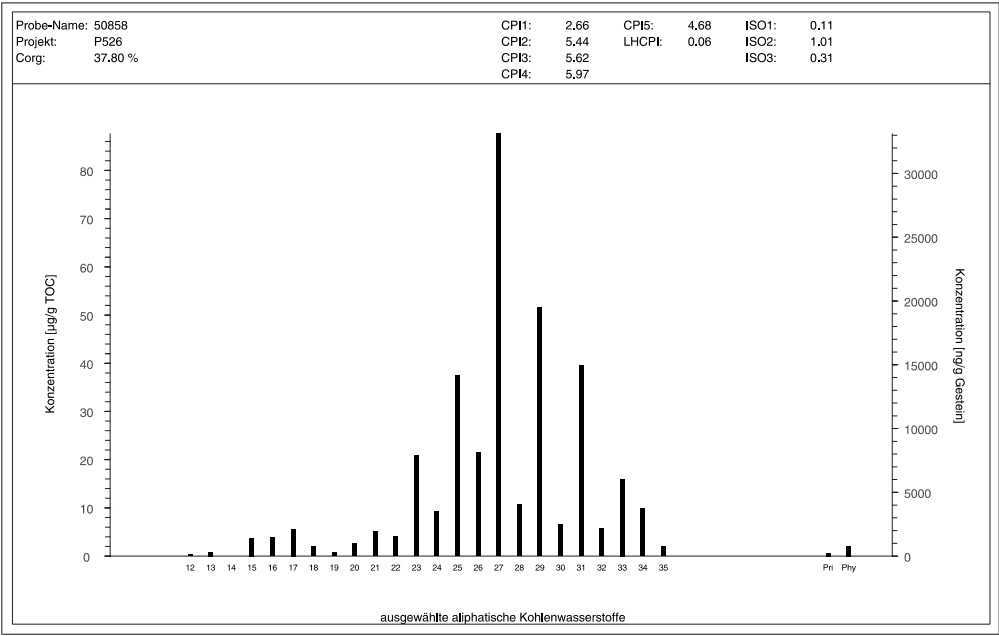


Abbildung C.14: Probe 50858

C.3 *n*-Alkanverteilung, Aliphaten, TOC-normiert

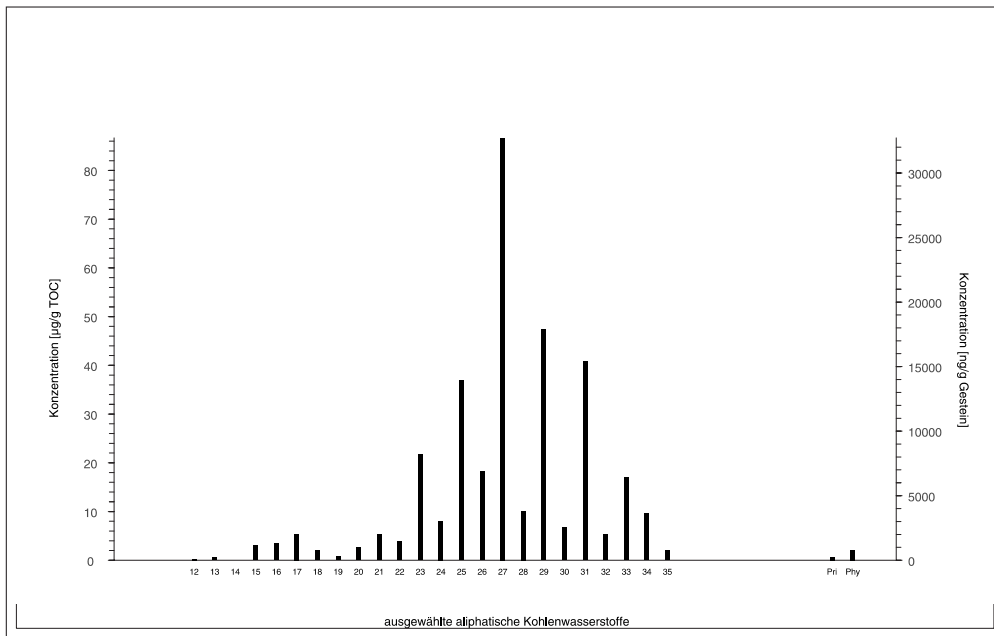


Abbildung C.15: Probe 50859

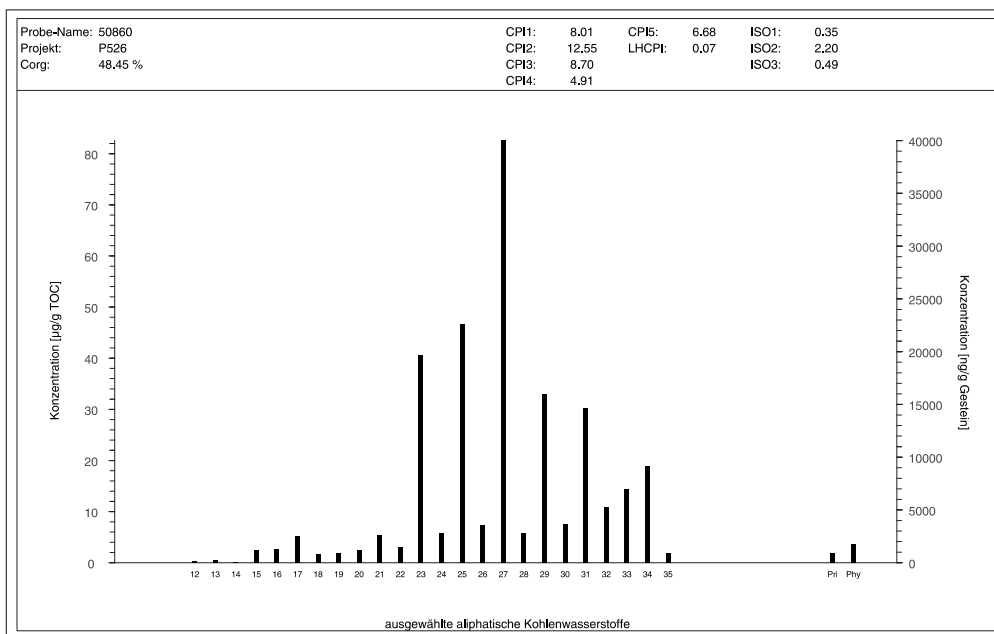


Abbildung C.16: Probe 50860

D Gaschromatographie- Massenspektrometrie

D.1 Ergebnisse GC-MS

Tabelle D.1: Verzeichnis der Formeln und Namen der gefundenen Biomarker

Nr.	RT	Formel	Name
1	48,93	C ₂₄ H ₄₂	Des-A-Lupan
2	50,66	C ₄₂ H ₄₀	Des-A-arbor-9(11)-en
3	51,13	C ₄₂ H ₄₀	Des-A-arbor-9(11)-en
4	58,95	C ₂₇ H ₄₆	17 α (H)-22,29,30-Trinorhopan
5	60,44	C ₂₈ H ₄₈	28,30-Dinorhopan
6	61,47	C ₂₇ H ₄₆	17 β (H)-22,29,30-Trinorhopan
7	63,65	C ₂₉ H ₄₈	C ₂₉ -Hop-17(21)-en
8	64,58	C ₃₀ H ₅₀	?C ₃₀ -Hop-17(21)-en
9	65,85	C ₃₀ H ₅₀	Hop-13(18)-en
10	66,16	C ₂₉ H ₅₀	17 β -Norhopan
11	67,91	C ₃₀ H ₅₂	20R-17 α -21 β -Homohopan
12	68,40	C ₃₀ H ₅₂	17 β -Hopan
13	70,86	C ₃₁ H ₅₄	17 β -Homohopan
14	52,34	C ₂₇ H ₄₈	20S-Diacholesten
15	54,04	C ₂₇ H ₄₈	20R-Diacholesten
16	56,33	C ₂₉ H ₅₀	20S-24-Ethyl-Diacholesten
17	56,40	C ₂₈ H ₄₉	20R-24-Methyl-Diacholesten
18	58,48	C ₂₉ H ₅₀	20R-24-Ethyl-Diacholesten
19	55,07	C ₂₈ H ₄₈	20S-4-Methyldiaster-13(17)en
20	56,78	C ₂₈ H ₄₈	20R-4-Methyldiaster-13(17)en
21	57,15	C ₂₉ H ₅₀	20S-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en
22	58,93	C ₃₀ H ₅₂	20S-4-Methyl-24-Ethyldiaster-13(17)en
23	59,06	C ₂₉ H ₅₀	20R-4,24-Dimethyldiaster-13(17)en
24	61,06	C ₃₀ H ₅₂	20R-4-Methyl-24-Ethyldiaster-13(17)en

Tabelle D.2: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 191, Ölschiefer

Nr.	RT	Formel	m/z	50853	50854	50855	50856	50857
1	48,93	C ₂₄ H ₄₂	123 ,163,191,315,330	+	+	(+)	(+)	(+)
2	50,66	C ₂₄ H ₄₀	161,191,243, 313 ,328	++	+	+	+	+
3	51,13	C ₂₄ H ₄₀	161,191,243, 313 ,328	++	+	+	+	+
4	58,95	C ₂₇ H ₄₆	191 ,266,354,370	+	(+)	-	-	-
5	60,44	C ₂₈ H ₄₈	191 ,231,369,384	+	+	+	+	+
6	61,47	C ₂₇ H ₄₆	149 ,191,355,370	+	+	+	+	+
7	63,65	C ₂₉ H ₄₈	191, 231 ,367,398	+	(+)	+	+	+
8	64,58	C ₃₀ H ₅₀	191,231, 367 ,395,410	+++	+++	+++	+++	+++
9	65,85	C ₃₀ H ₅₀	147, 191 ,229,353,395,410	+	-	+	+	+
10	66,16	C ₂₉ H ₅₀	177 ,191,299,383,398	++	++	++	++	++
11	67,91	C ₃₀ H ₅₂	191 ,411,426	+	-	+	+	(+)
12	68,40	C ₃₀ H ₅₂	191 ,369,397,412	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)
13	70,86	C ₃₁ H ₅₄	191, 205 ,369,411,426	++	++	++	++	++

Tabelle D.3: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 191, Mischproben

Nr.	RT	Formel	m/z	50858	50859	50860
1	48,93	C ₂₄ H ₄₂	123 ,163,191,315,330	+	+	++
2	50,66	C ₂₄ H ₄₀	161,191,243, 313 ,328	++	+	+
3	51,13	C ₂₄ H ₄₀	161,191,243, 313 ,328	+	+	+
4	58,95	C ₂₇ H ₄₆	191 ,266,354,370	-	-	-
5	60,44	C ₂₈ H ₄₈	191 ,231,369,384	+++	+	+
6	61,47	C ₂₇ H ₄₆	149 ,191,355,370	+	+	+
7	63,65	C ₂₉ H ₄₈	191, 231 ,367,398	(+)	(+)	+
8	64,58	C ₃₀ H ₅₀	191,231, 367 ,395,410	+++	+++	+++
9	65,85	C ₃₀ H ₅₀	147, 191 ,229,353,395,410	+	+	(+)
10	66,16	C ₂₉ H ₅₀	177 ,191,299,383,398	+++	++	++
11	67,91	C ₃₀ H ₅₂	191 ,411,426	+	+	+
12	68,40	C ₃₀ H ₅₂	191 ,369,397,412	(+)	(+)	(+)
13	70,86	C ₃₁ H ₅₄	191, 205 ,369,411,426	++	++	++

Tabelle D.4: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 257, Ölschiefer

Nr.	RT	Formel	m/z	50853	50854	50855	50856	50857
14	53,34	C ₂₇ H ₄₈	95, 257 ,285,355,370	-	-	(+)	-	-
15	54,07	C ₂₇ H ₄₈	95, 257 ,285,355,370	-	-	(+)	-	-
16	56,33	C ₂₉ H ₅₀	257 ,383,398	-	-	-	-	-
17	56,40	C ₂₈ H ₄₉	257 ,369,384	-	-	-	-	-
18	58,48	C ₂₉ H ₅₀	257 ,383,398	-	-	(+)	-	-

Tabelle D.5: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 257, Mischproben

Nr.	RT	Formel	m/z	50858	50859	50860
14	52,34	C ₂₇ H ₄₈	95, 257 ,285,355,370	+	+	+
15	54,07	C ₂₇ H ₄₈	95, 257 ,285,355,370	+	+	+++
16	56,33	C ₂₉ H ₅₀	257 ,383,398	+	+	+
17	56,40	C ₂₈ H ₄₉	257 ,369,384	+	+	+
18	58,48	C ₂₉ H ₅₀	257 ,383,398	++	++	++

Tabelle D.6: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 271, Ölschiefer

Nr.	RT	Formel	m/z	50853	50854	50855	50856	50857
19	55,07	C ₂₈ H ₄₈	95, 271 ,369,384	-	-	-	-	-
20	56,78	C ₂₈ H ₄₈	95, 271 ,299,369,384	-	-	(+)	-	-
21	57,15	C ₂₉ H ₅₀	95, 271 ,299,383,398	-	-	-	-	-
22	58,93	C ₃₀ H ₅₂	109, 271 ,299,370,397,412	-	-	-	-	-
23	59,06	C ₂₉ H ₅₀	95, 271 ,383,398	-	-	-	-	-
24	61,06	C ₃₀ H ₅₂	95, 271 ,299,387,412	-	-	-	-	-

Tabelle D.7: Ergebnisse der GC-MS-Analysen, Spur 271, Mischproben

Nr.	RT	Formel	m/z	50858	50859	50860
19	55,07	C ₂₈ H ₄₈	95, 271 ,369,384	++	++	++
20	56,78	C ₂₈ H ₄₈	95, 271 ,299,369,384	+++	+++	+++
21	57,15	C ₂₉ H ₅₀	95, 271 ,299,383,398	+	+	+
22	58,93	C ₃₀ H ₅₂	109, 271 ,299,370,397,412	++	++	+
23	59,06	C ₂₉ H ₅₀	95, 271 ,383,398	++	++	+++
24	61,06	C ₃₀ H ₅₂	95, 271 ,299,387,412	+++	+++	+++

D.2 Chromatogramme, Aliphaten-Biomarker

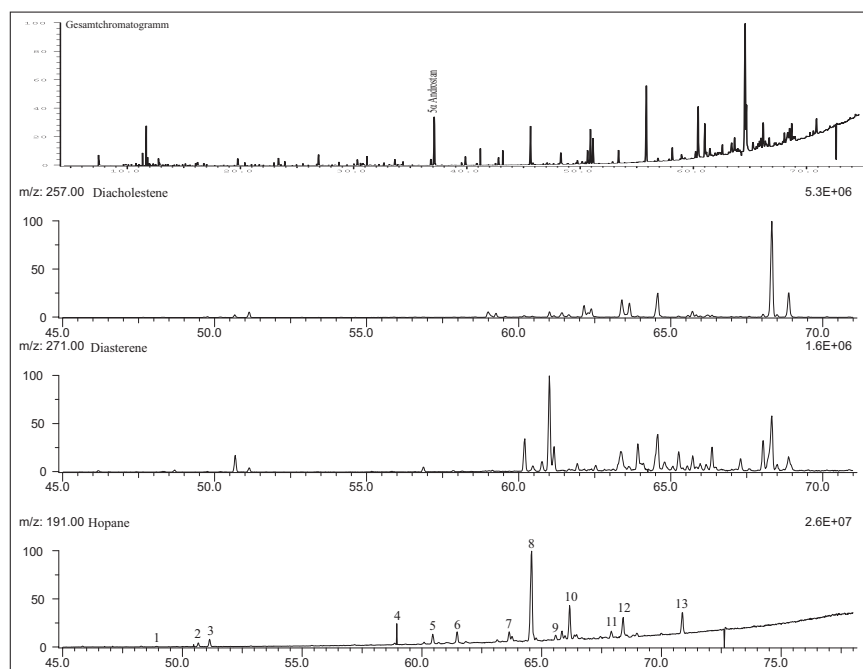


Abbildung D.1: Probe 50853

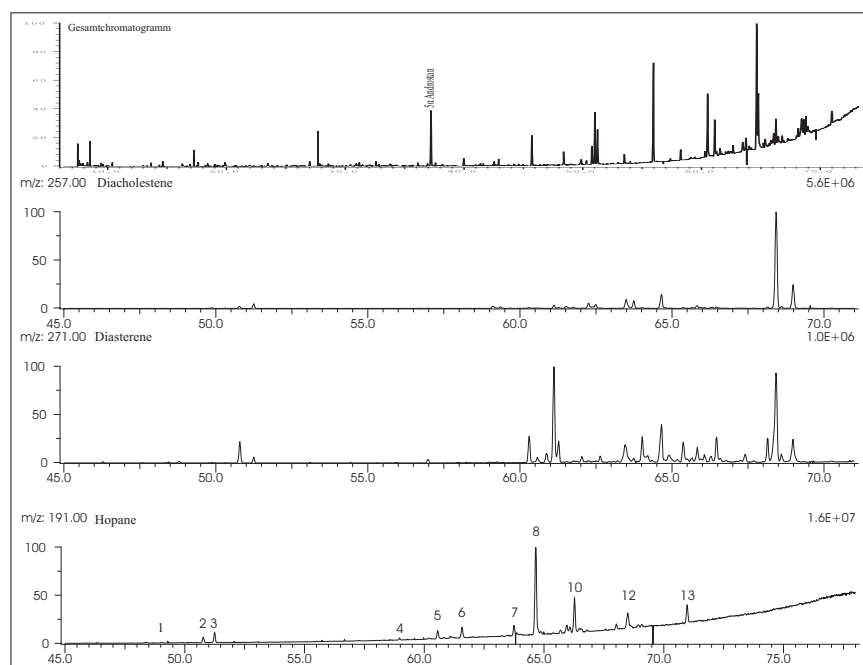


Abbildung D.2: Probe 50854

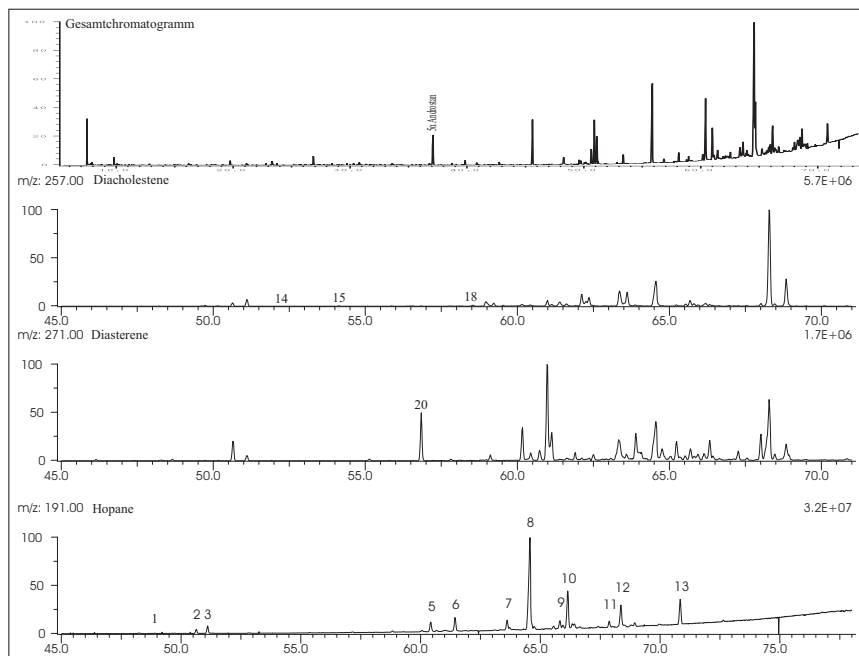


Abbildung D.3: Probe 50855

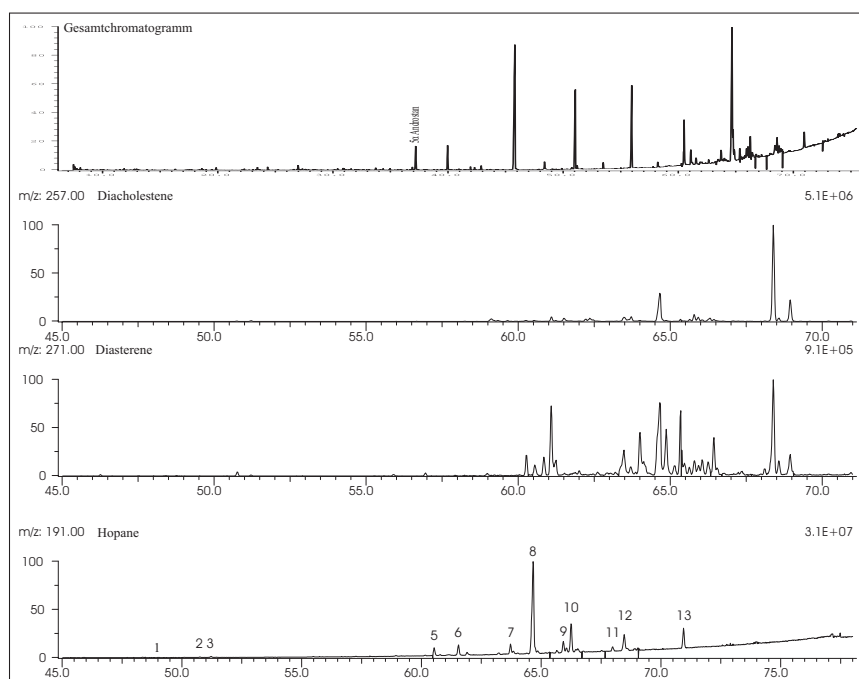


Abbildung D.4: Probe 50856

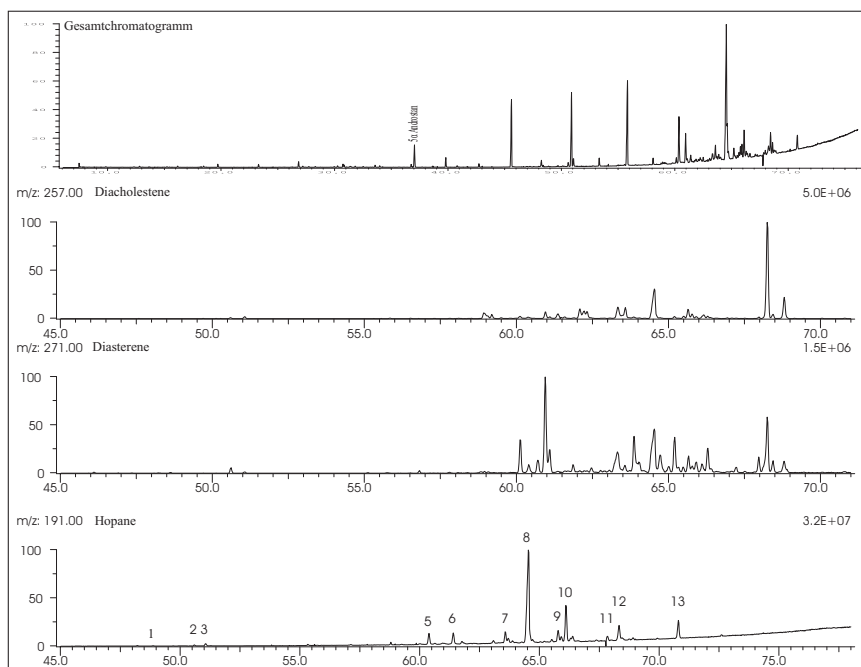


Abbildung D.5: Probe 50857

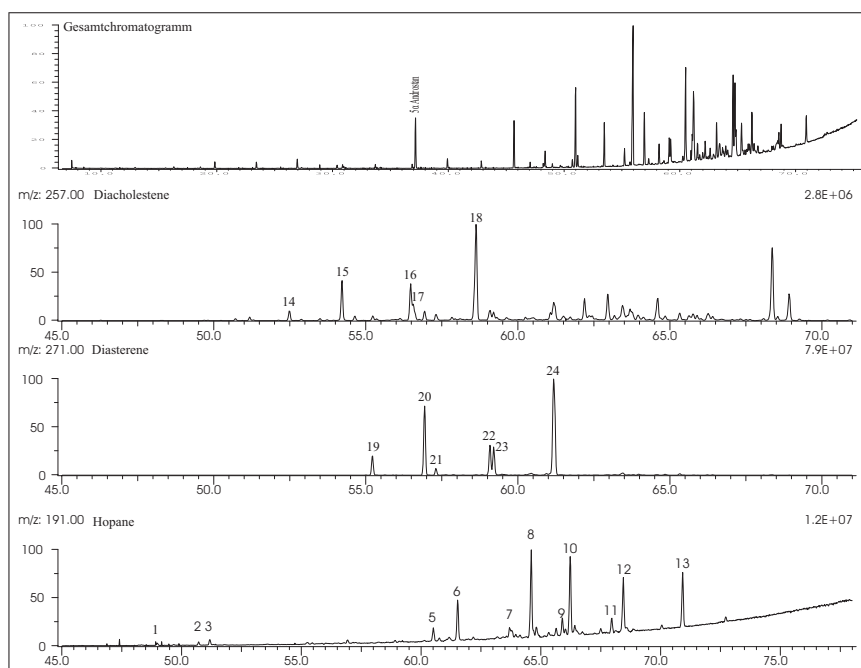


Abbildung D.6: Probe 50858

D.2 Chromatogramme, Aliphaten-Biomarker

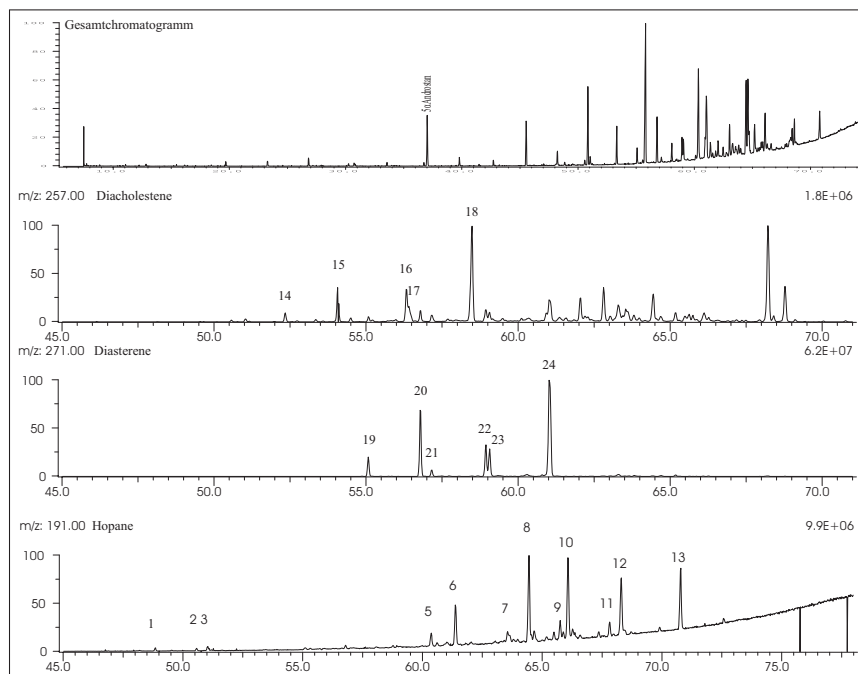


Abbildung D.7: Probe 50859

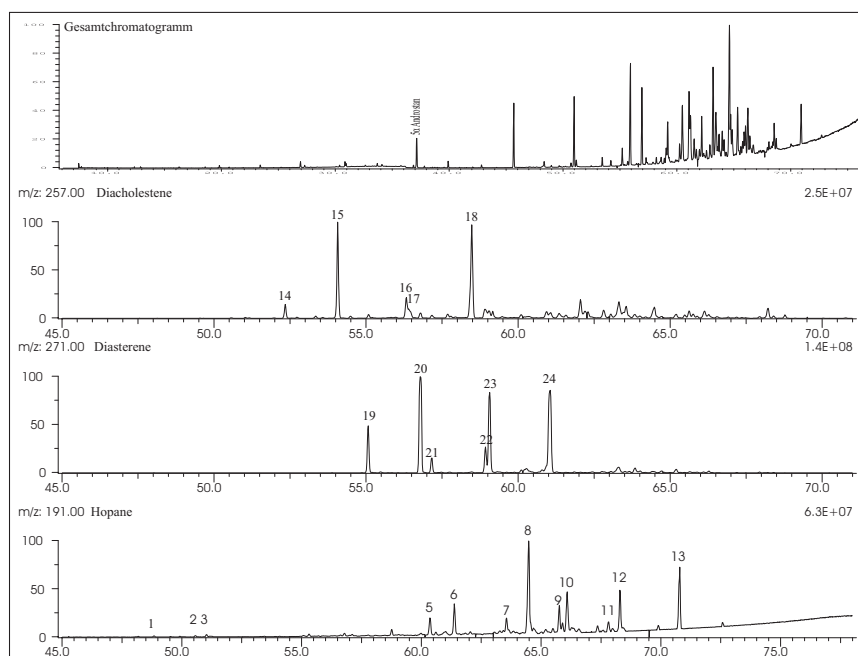


Abbildung D.8: Probe 50860

E Thermovaporisation-GC

E.1 Chromatogramme, Testanalysen

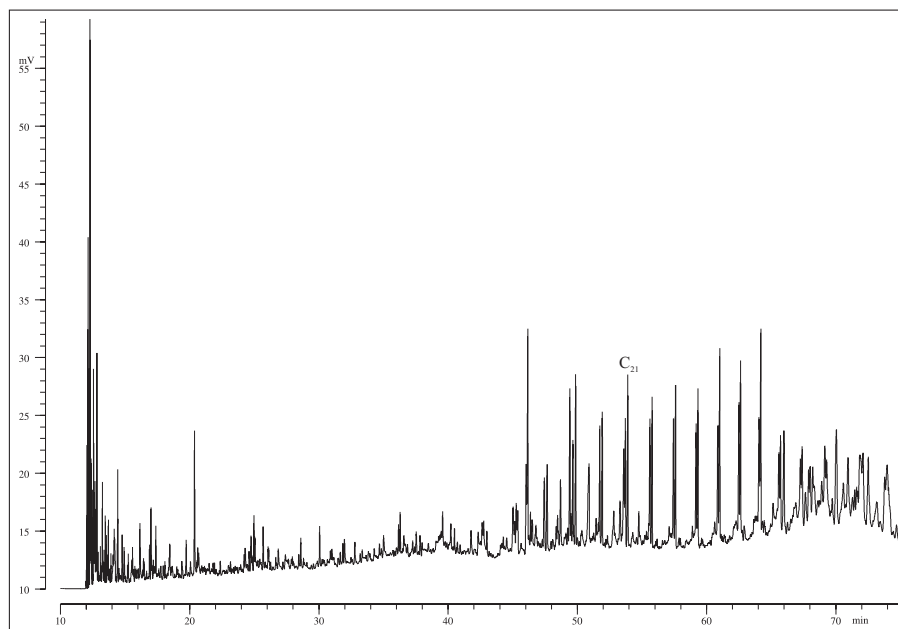


Abbildung E.1: Probe 50628 bei 300 °C

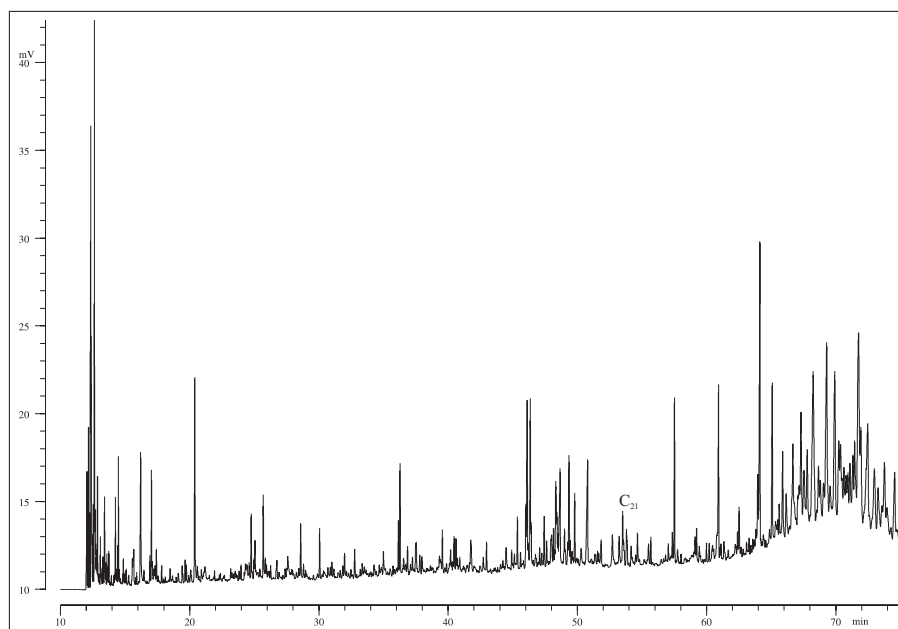


Abbildung E.2: Probe 50628 bei 250 °C

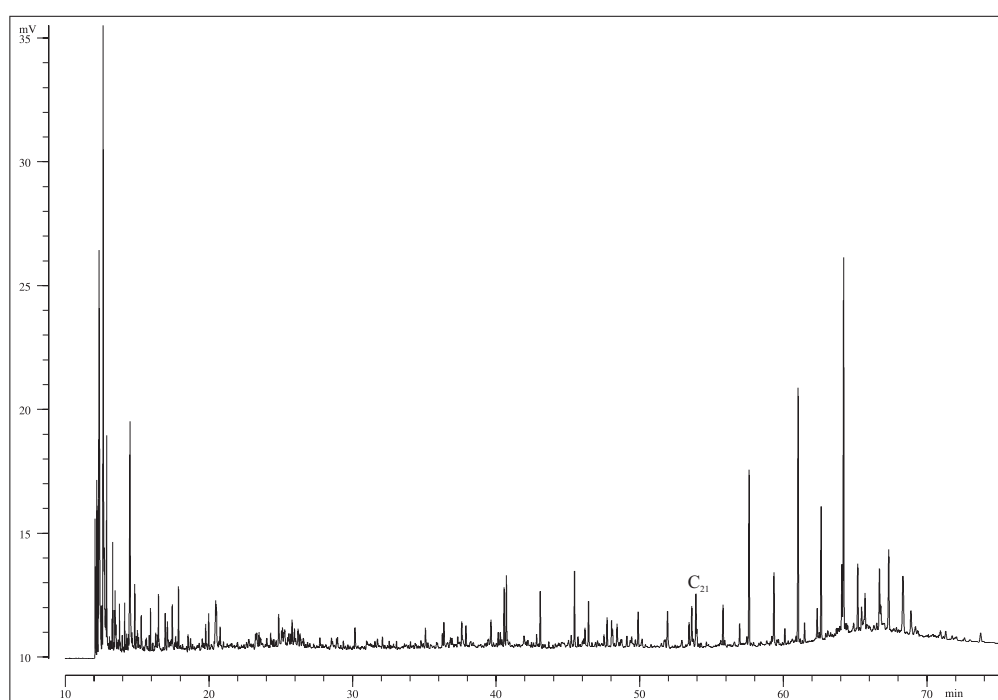


Abbildung E.3: Probe 50617, Trocknung bei 110 °C

E.2 Chromatogramme, Einzelproben

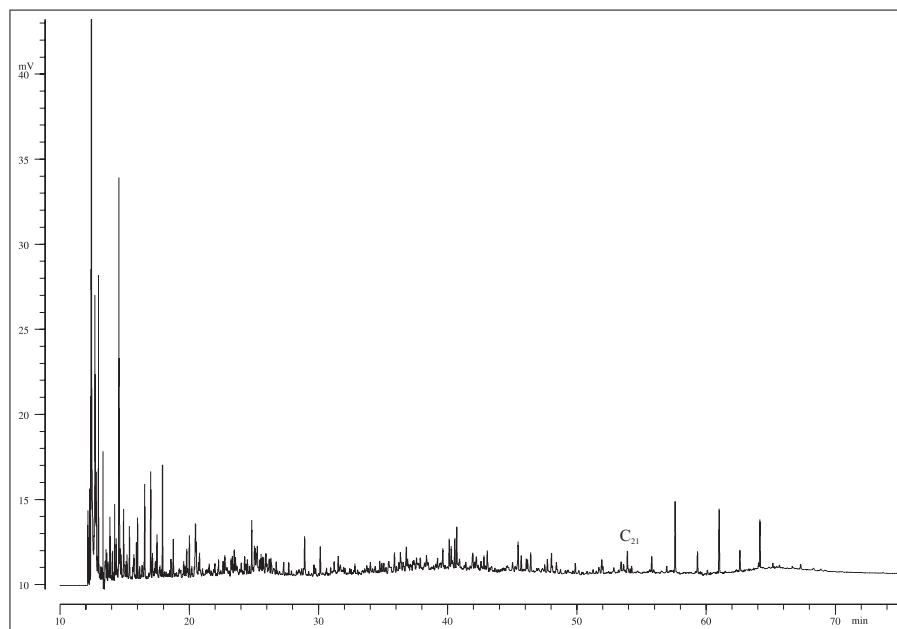


Abbildung E.4: Probe 50616

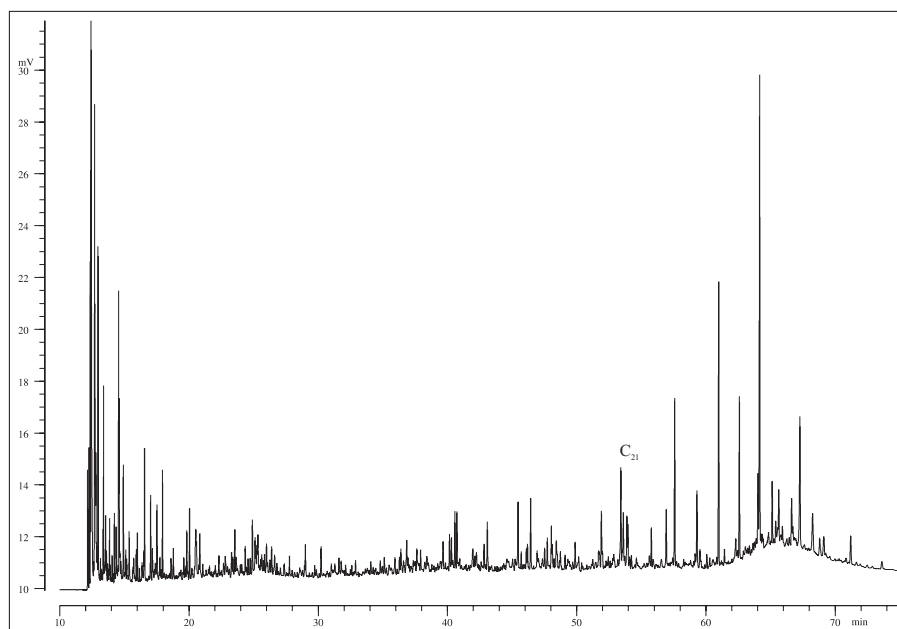


Abbildung E.5: Probe 50617*

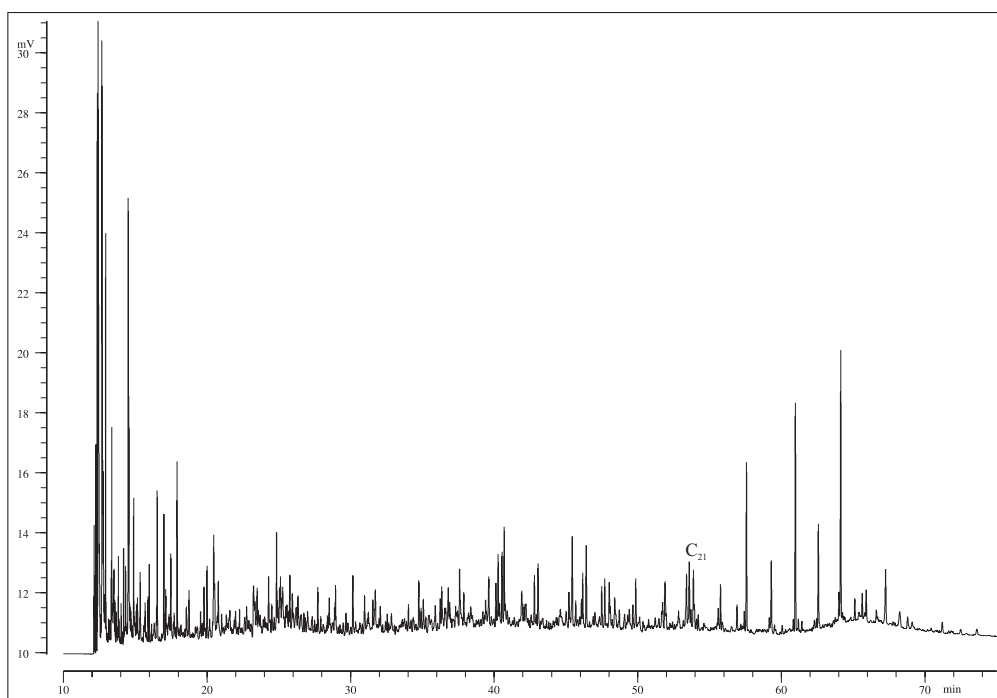


Abbildung E.6: Probe 50618

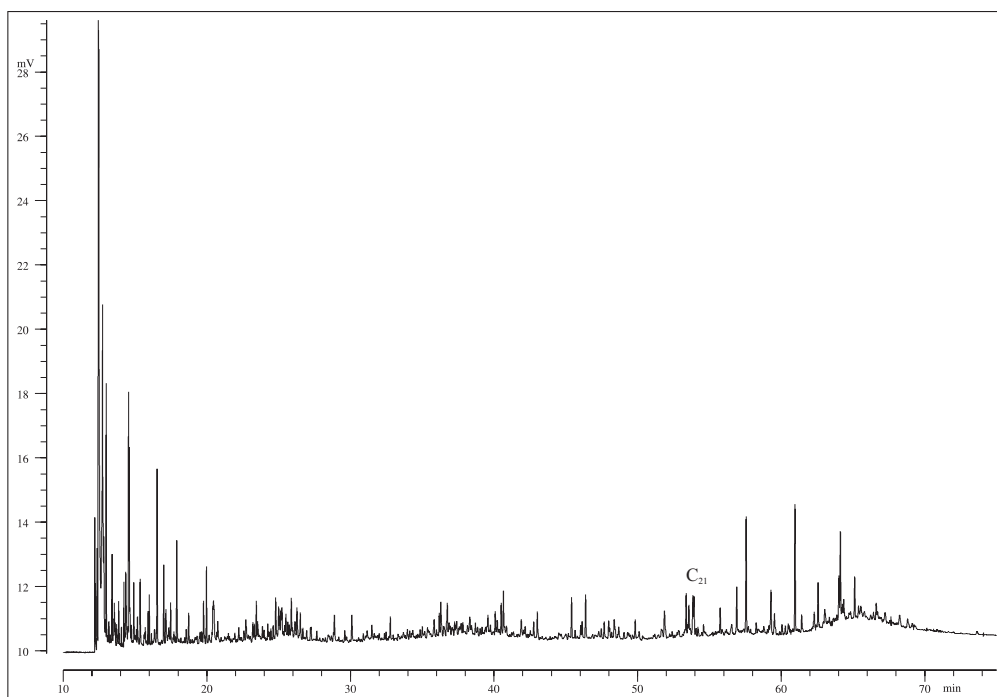


Abbildung E.7: Probe 50619

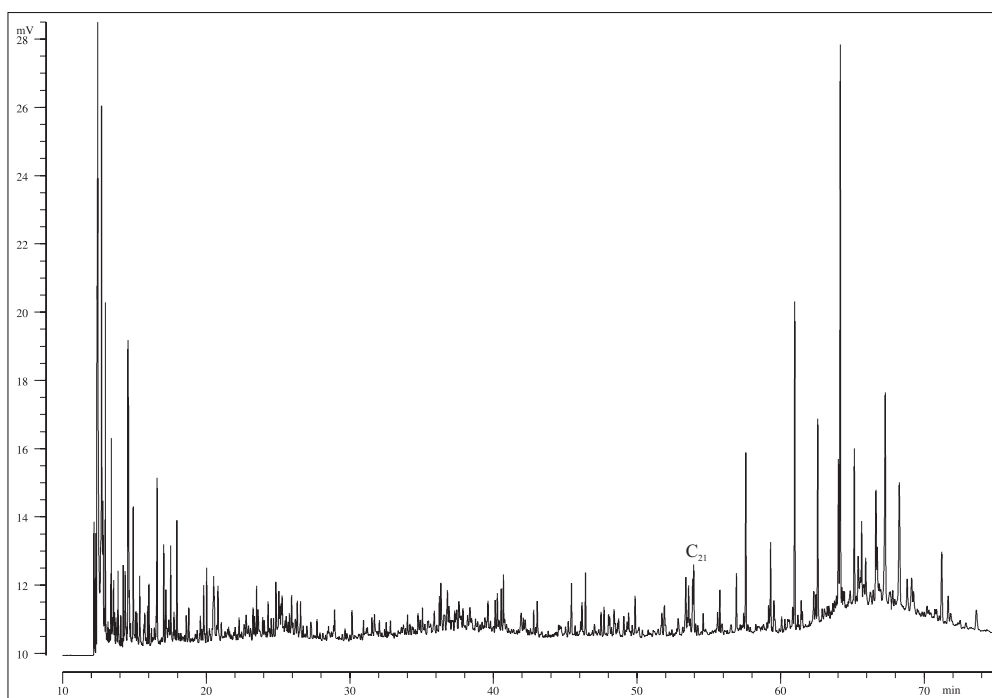


Abbildung E.8: Probe 50620

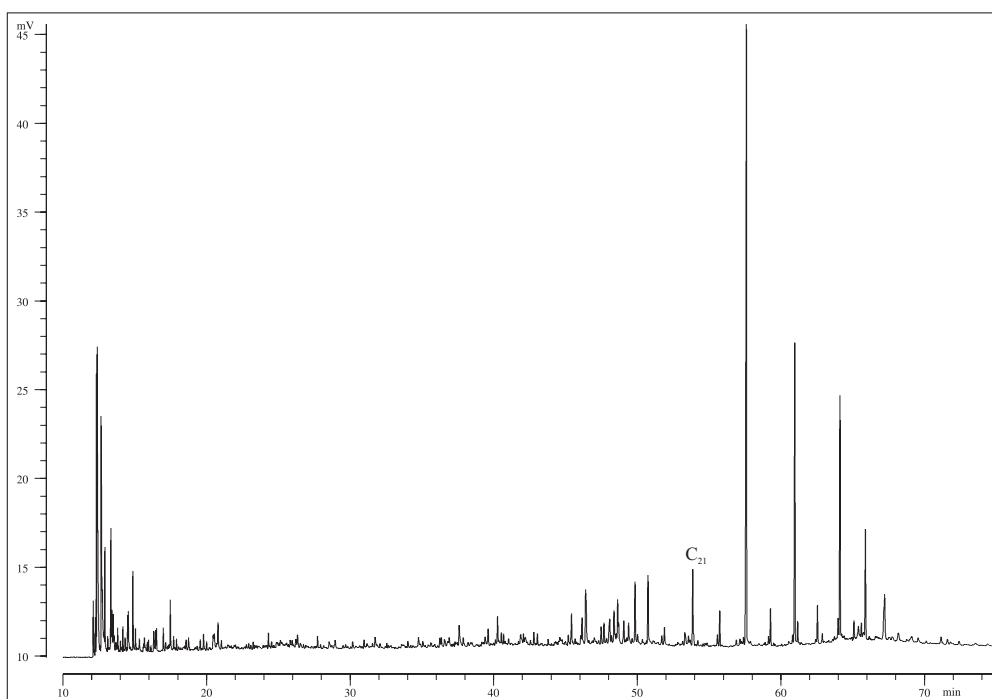


Abbildung E.9: Probe 50621

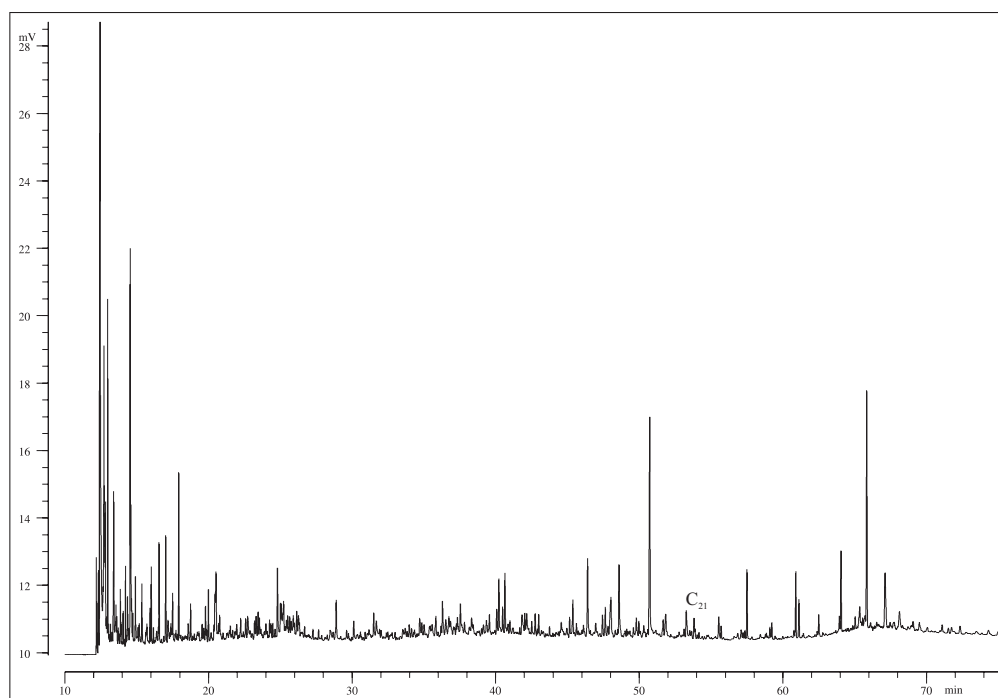


Abbildung E.10: Probe 50622

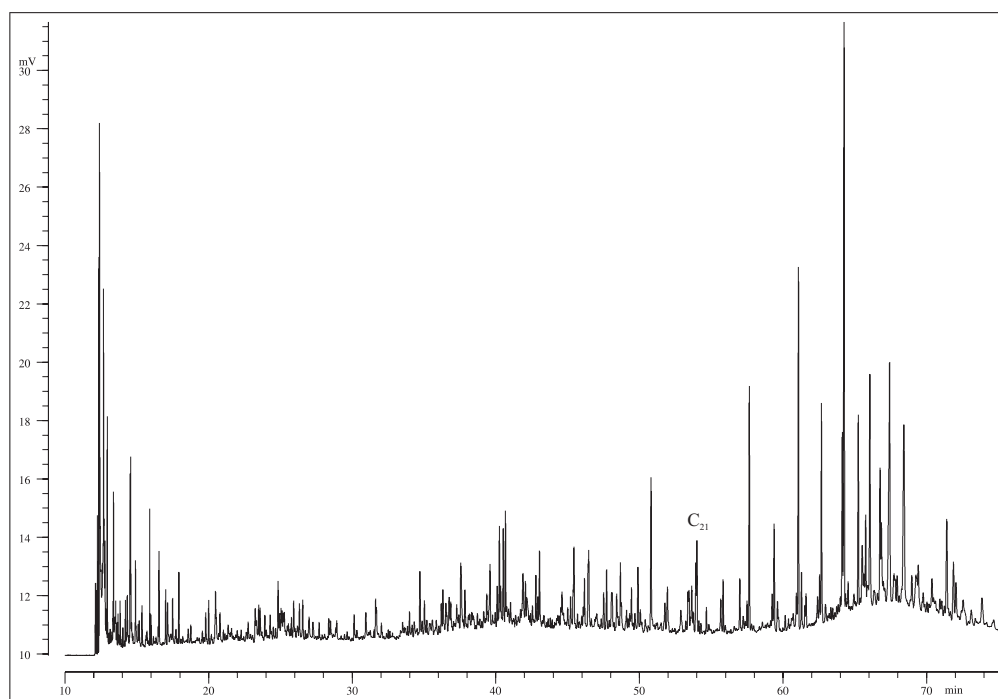


Abbildung E.11: Probe 50623*

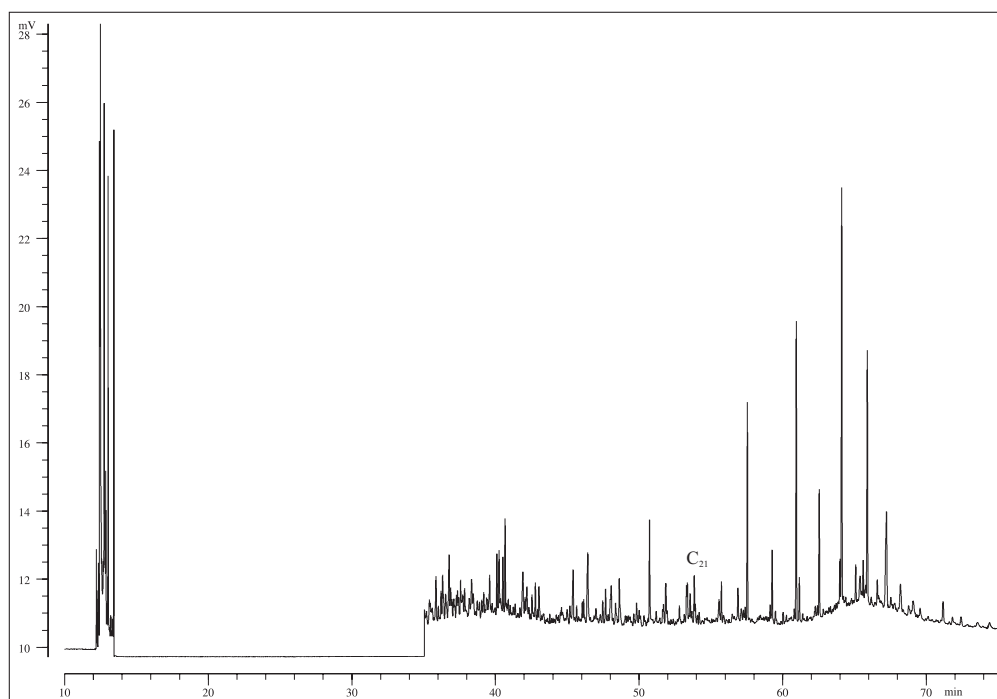


Abbildung E.12: Probe 50624, FID durch Wasser ausgegangen und wieder gezündet

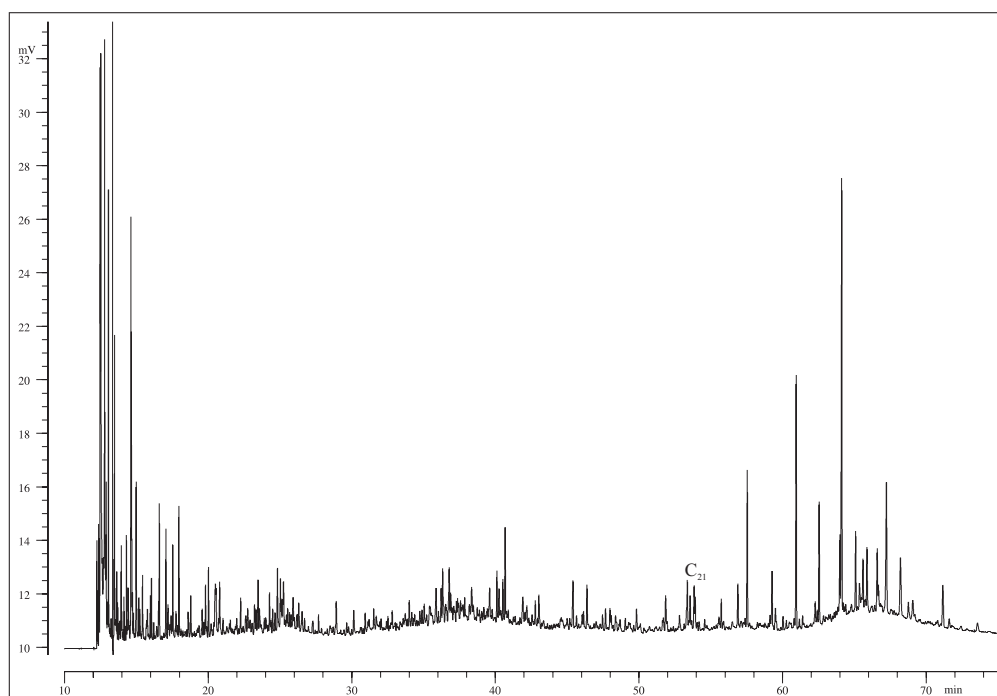


Abbildung E.13: Probe 50625

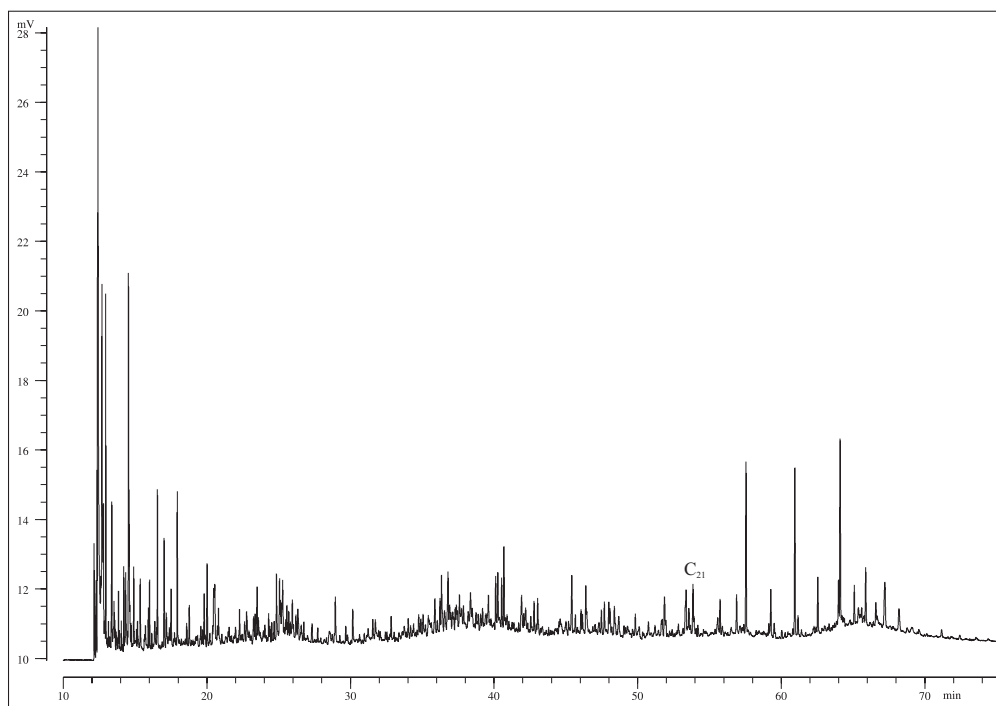


Abbildung E.14: Probe 50626

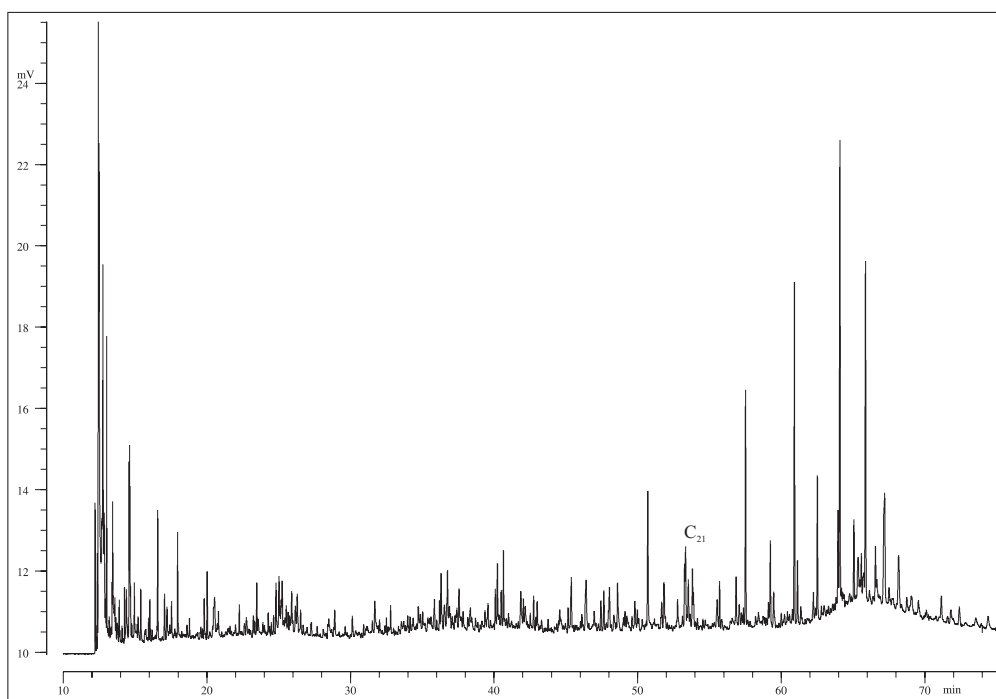


Abbildung E.15: Probe 50627

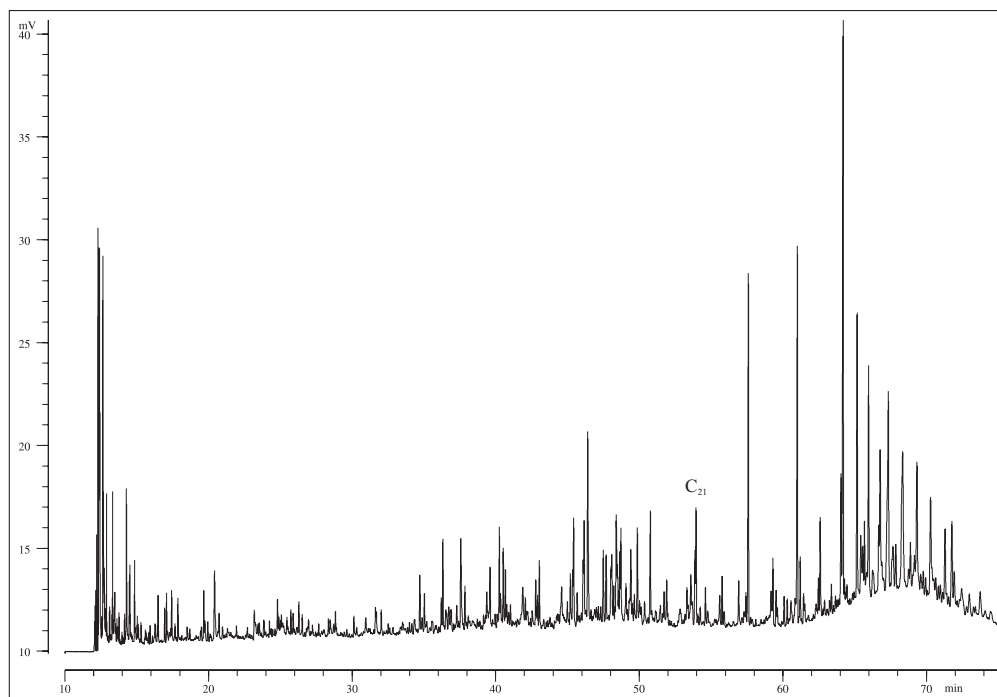


Abbildung E.16: Probe 50628

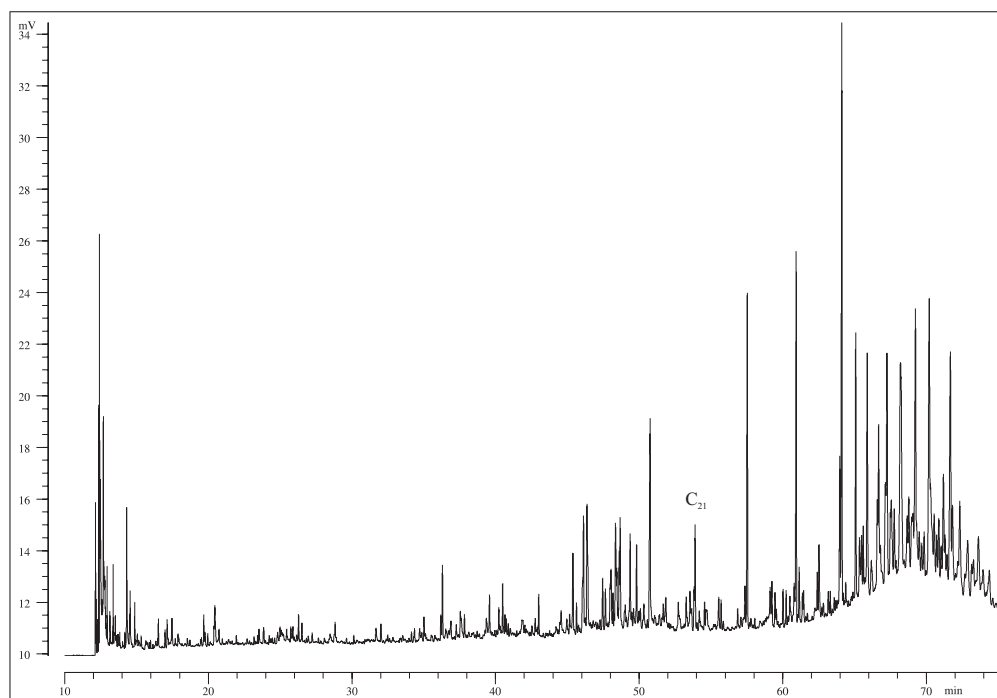


Abbildung E.17: Probe 50629

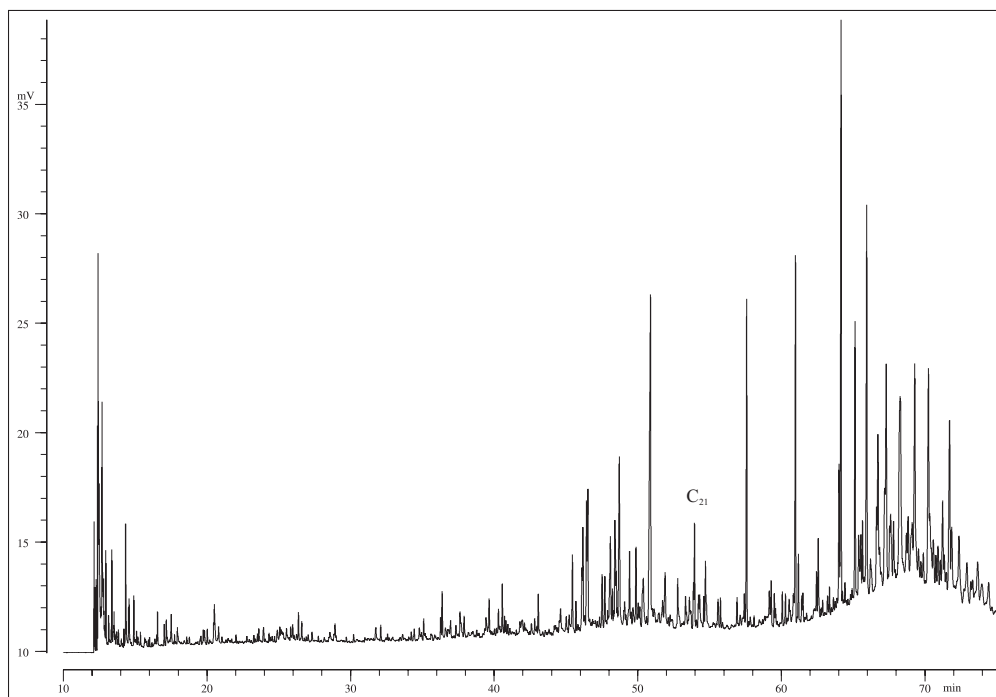


Abbildung E.18: Probe 50630*

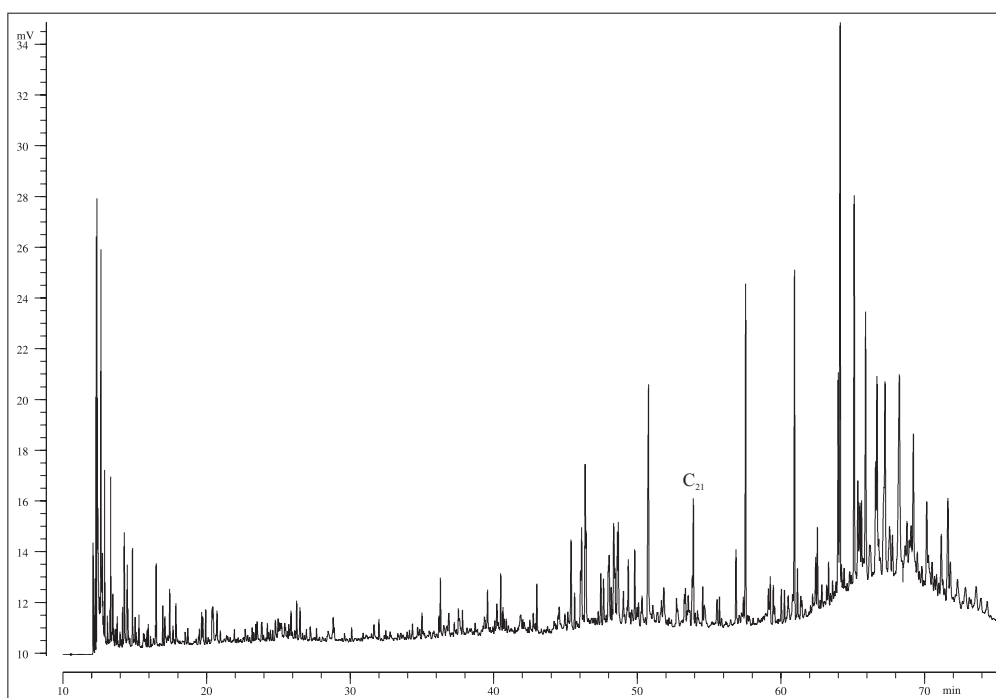


Abbildung E.19: Probe 50631

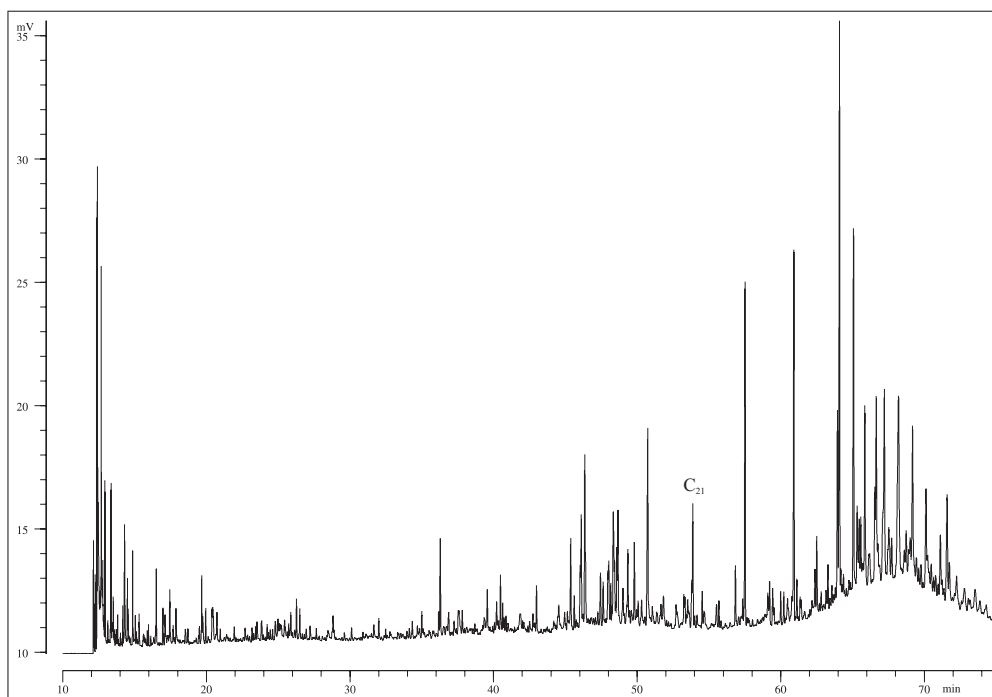


Abbildung E.20: Probe 50632

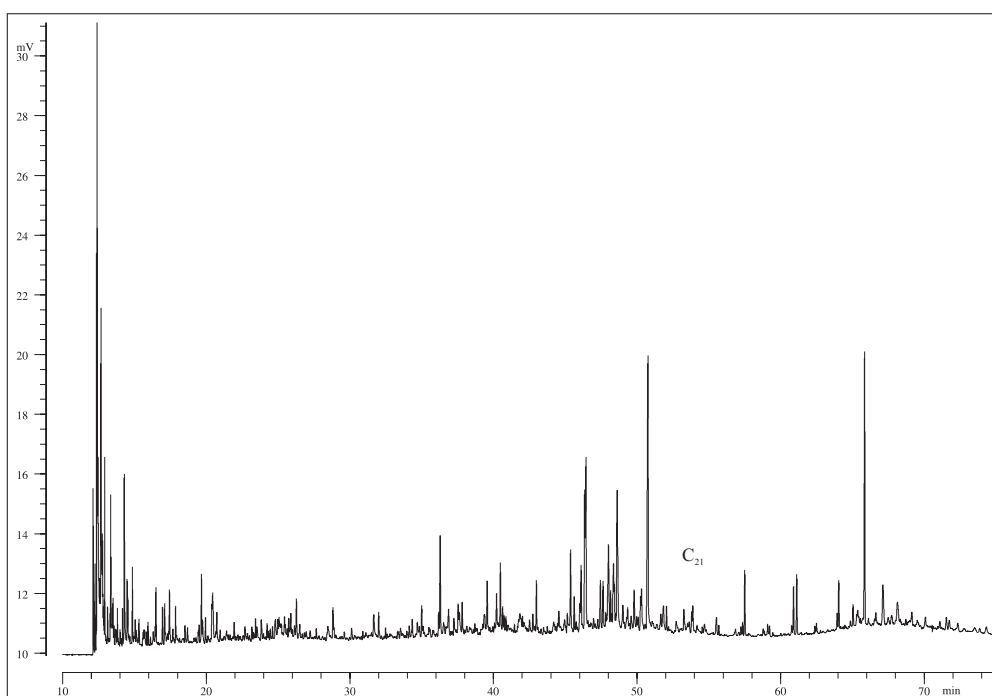


Abbildung E.21: Probe 50633

E.3 Chromatogramme, Mischproben

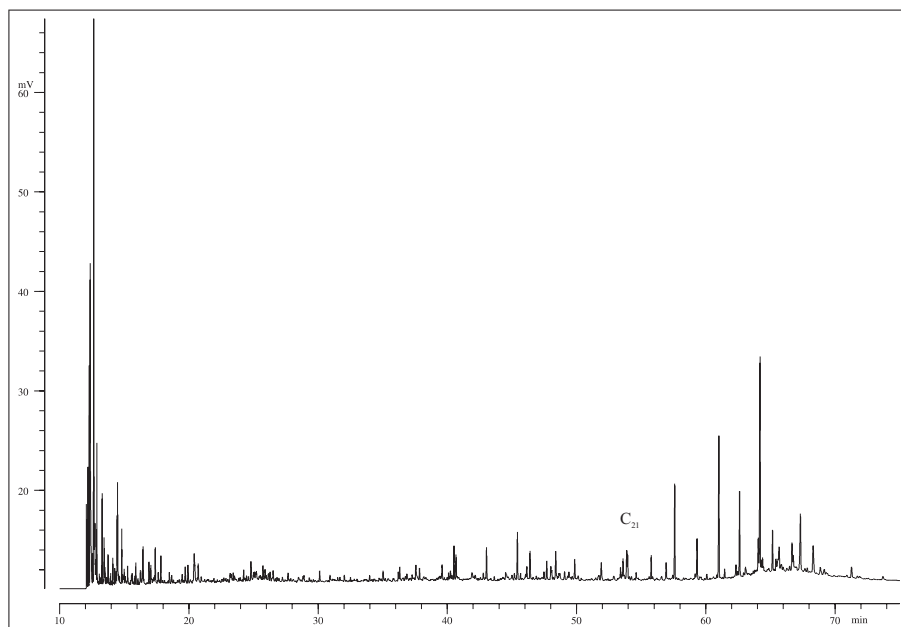


Abbildung E.22: Probe 50858

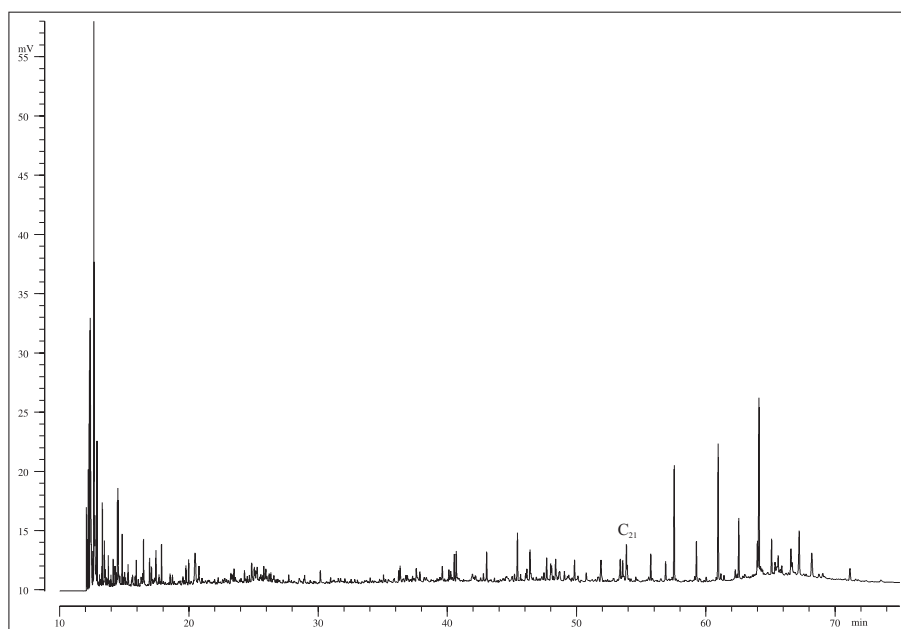


Abbildung E.23: Probe 50859

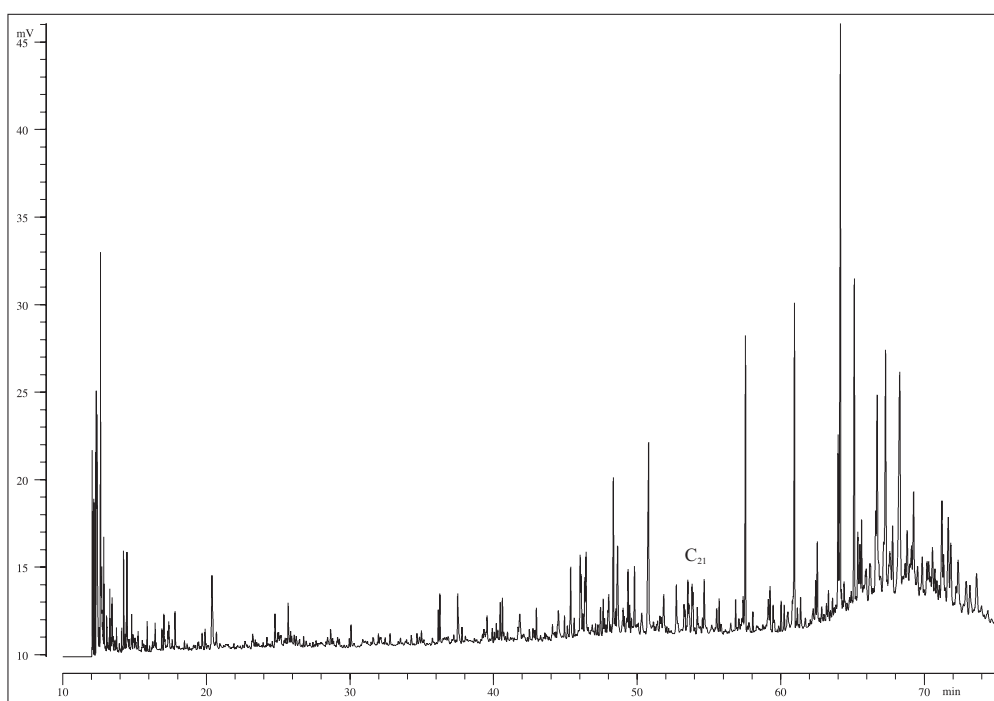


Abbildung E.24: Probe 50860

E.4 Chromatogramme, Ölschiefer

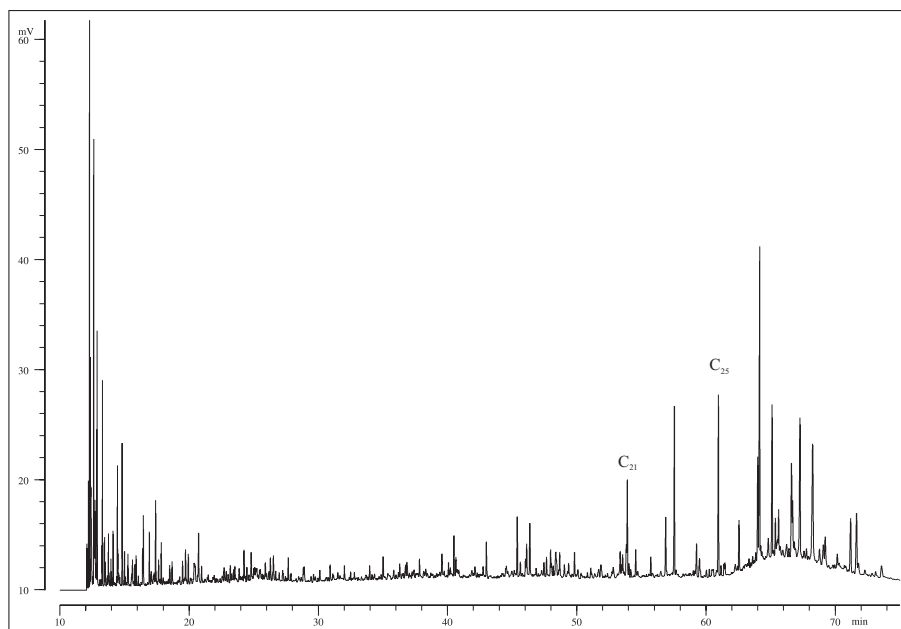


Abbildung E.25: Probe 50853

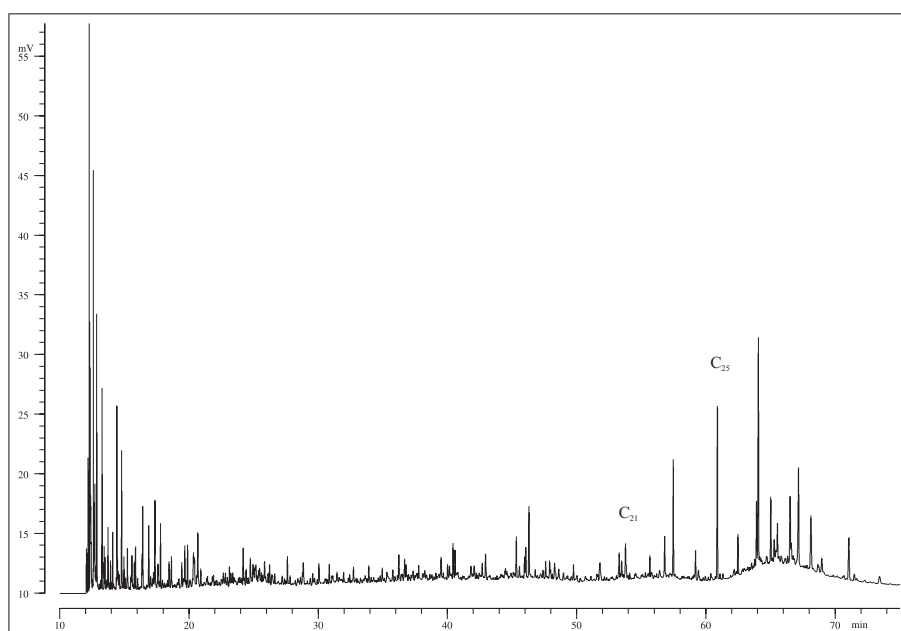


Abbildung E.26: Probe 50854

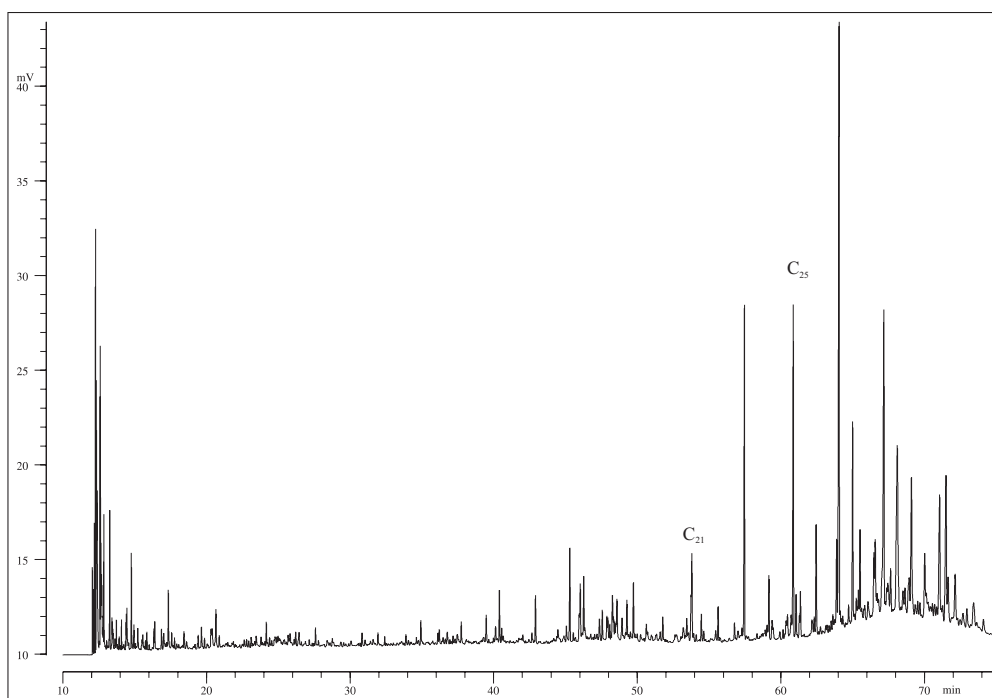


Abbildung E.27: Probe 50855

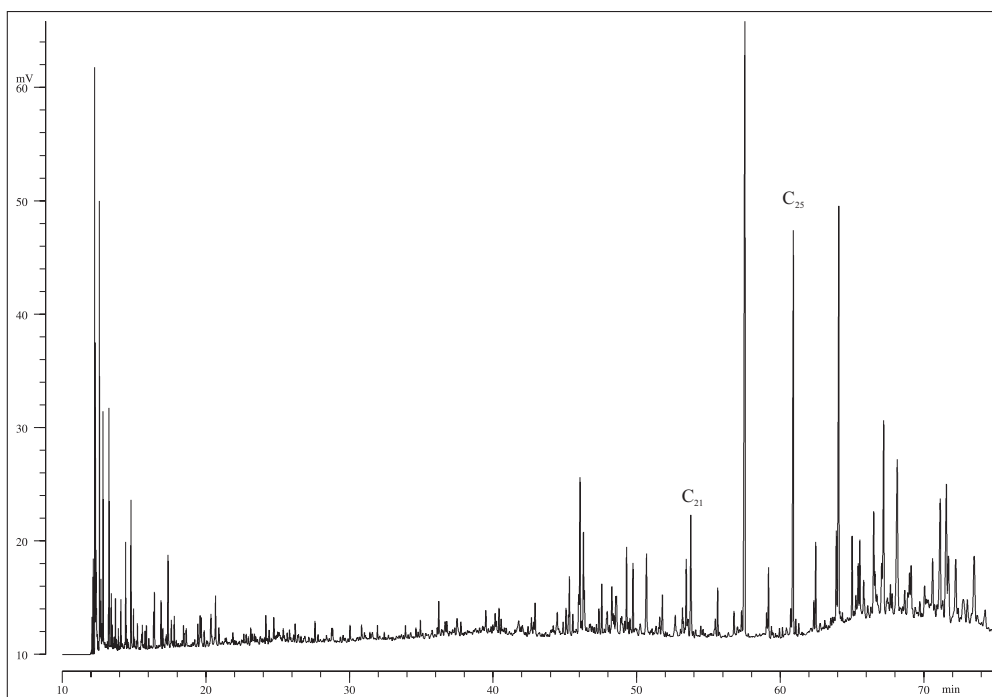


Abbildung E.28: Probe 50856

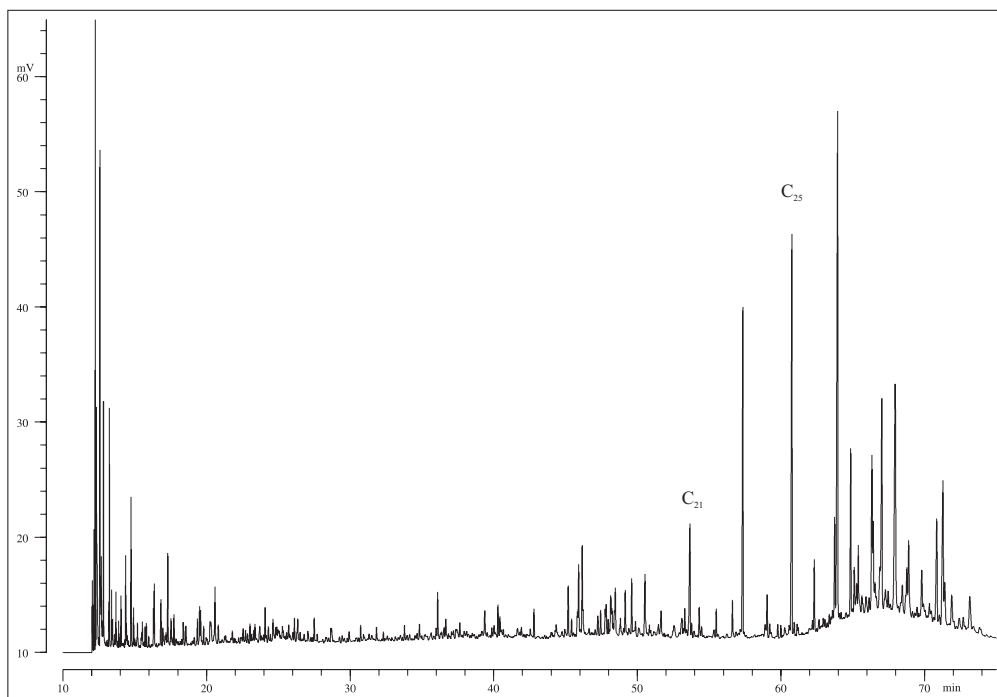


Abbildung E.29: Probe 50857

E.5 Peak-Daten

Tabelle E.1: Peak-Daten Thermovaporisation-GC
der ausgewählten Einzelproben und der
Mischproben

Probe	50617	50621	50623	50630	50858	50859	50860
	$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$				$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$		
<i>n</i> -C15:0	4,81	1,98	9,14	5,06	4,57	3,13	4,98
<i>n</i> -C16:0	4,35	1,94	7,26	4,01	4,47	3,68	3,69
<i>n</i> -C17:0	7,37	5,67	7,99	8,50	6,51	6,33	8,87
u1	2,44	1,84	2,38	8,02	1,12	1,21	11,84
u2	2,76	5,16	5,04	11,52	2,36	2,04	7,33
u3	6,81	7,84	5,72	14,16	4,28	3,99	7,08
u4	0,00	8,23	7,47	19,93	0,00	1,46	12,43
<i>n</i> -C18:0	3,69	4,80	5,84	7,49	2,74	3,32	5,12
u5	4,38	7,05	4,35	16,84	4,50	3,60	18,87
u6	2,07	5,26	3,27	29,26	0,00	1,68	16,87
u7	0,00	4,20	4,46	9,22	1,50	1,29	8,26
<i>n</i> -C19:0	2,96	11,78	7,47	11,33	3,45	3,22	9,43
u8	0,00	11,75	1,85	68,51	0,00	1,59	37,49
<i>n</i> -C20:0	6,47	3,60	7,45	10,73	3,02	3,48	7,82
u9	0,00	0,00	0,76	5,89	0,00	0,00	8,15
<i>n</i> -C21:0	4,04	11,75	8,48	10,83	3,42	2,15	4,48
u10	1,05	0,00	2,50	3,59	1,28	0,00	2,27
u11	0,00	0,00	0,00	8,23	0,00	0,00	7,60
<i>n</i> -C22:0	3,54	5,13	4,87	3,09	3,12	3,21	3,61
<i>n</i> -C23:0	14,60	103,12	22,12	33,53	12,41	13,82	33,04
<i>n</i> -C24:0	6,87	5,65	10,38	5,15	5,93	4,97	5,32
<i>n</i> -C25:0	24,22	45,82	32,04	37,90	19,22	16,71	38,76
u12	0,00	3,61	5,54	7,40	0,00	0,93	2,72
u13	1,46	0,55	2,00	2,82	1,34	0,80	4,09
u14	0,00	0,00	3,37	3,28	0,00	0,00	0,00
<i>n</i> -C26:0	13,68	5,91	19,76	9,53	11,05	7,30	10,38
u15	8,99	4,62	19,96	17,61	5,71	5,36	24,52
<i>n</i> -C27:0	43,81	37,85	59,22	65,65	31,99	22,85	77,98
u16	7,21	4,01	20,02	32,90	6,45	5,26	44,79
Fortsetzung auf der nächsten Seite							

Peak-Daten der MSSV-Analysen, Fortsetzung							
Probe	50617	50621	50623	50630	50858	50859	50860
	$[\frac{\mu g}{g\ Probe}]$				$[\frac{\mu g}{g\ Probe}]$		
<i>n</i> -C28:0	6,22	3,28	10,77	9,24	4,57	3,16	10,83
u17	2,34	18,07	28,99	52,09	0,00	1,85	4,50
u18	5,51	0,00	17,12	10,95	4,63	3,89	12,91
u19	2,69	0,00	11,85	24,73	2,96	2,45	33,87
<i>n</i> -C29:0	16,09	9,05	43,48	31,55	12,37	8,90	42,85
u20	7,41	3,06	34,56	56,85	6,87	5,55	62,55
<i>n</i> -C30:0	3,84	0,94	5,88	8,82	1,63	1,21	10,32
u21	0,00	0,00	6,45	37,75	0,00	0,00	24,35
u22	0,00	0,45	5,47	36,19	0,00	0,00	9,02
u23	3,79	1,75	14,71	15,27	2,56	2,26	21,59
u24	0,00	1,33	9,31	33,76	0,00	0,00	21,73
u25	0,00	0,82	6,84	15,20	0,00	0,00	15,78
u26	0,00	0,00	7,54	16,82	0,00	0,00	13,76

Tabelle E.2: Peak-Daten Thermovaporisation-GC der Ölschieferproben

Probe	50853	50854	50855	50856	50857
	$[\frac{\mu g}{g Probe}]$				
<i>n</i> -C15:0	4,81	5,20	4,95	3,47	4,37
<i>n</i> -C16:0	4,39	4,26	4,68	5,08	3,40
<i>n</i> -C17:0	7,24	6,68	9,47	8,99	6,65
u1	2,78	3,52	3,39	7,08	3,88
u2	4,63	5,05	6,67	22,94	9,37
u3	7,42	10,45	6,84	15,88	11,07
u4	0,00	0,63	2,71	7,82	3,74
<i>n</i> -C18:0	2,93	3,25	3,75	8,55	4,17
u5	5,11	3,83	6,68	9,44	7,87
u6	3,44	2,48	5,55	7,94	6,98
u7	2,25	1,14	5,32	13,47	6,83
<i>n</i> -C19:0	3,67	2,60	6,74	11,41	7,25
u8	0,81	1,25	2,63	19,67	9,00
<i>n</i> -C20:0	2,48	5,64	2,82	8,51	4,06
u9	0,86	0,98	0,92	0,00	0,00
<i>n</i> -C21:0	10,98	2,17	9,42	21,83	19,52
u10	3,72	1,12	3,25	2,03	4,30
u11	1,06	1,60	1,63	1,96	2,13
<i>n</i> -C22:0	2,48	3,97	3,49	6,84	3,35
<i>n</i> -C23:0	19,26	15,65	32,30	125,34	40,62
<i>n</i> -C24:0	4,95	5,04	6,79	10,76	4,98
<i>n</i> -C25:0	20,98	21,97	33,82	68,97	55,05
u12	1,27	0,84	4,50	2,62	1,93
u13	1,46	0,85	2,25	1,90	1,30
u14	1,72	0,00	4,79	0,00	0,00
<i>n</i> -C26:0	6,59	5,36	12,04	13,17	8,40
u15	14,21	10,92	11,12	18,07	15,85
<i>n</i> -C27:0	41,54	33,52	71,50	73,75	80,37
u16	20,15	11,09	23,19	15,95	22,46
<i>n</i> -C28:0	6,57	7,13	10,50	16,37	12,50
u17	2,36	1,54	1,69	9,66	3,04
u18	15,07	11,03	9,56	21,63	24,46
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Peak-Daten der MSSV-Analysen, Fortsetzung					
Probe	50853	50854	50855	50856	50857
	$\left[\frac{\mu g}{g\ Probe}\right]$				
u19	8,47	4,04	12,25	11,03	13,64
<i>n</i> -C29:0	24,59	18,76	42,39	41,11	34,91
u20	30,01	12,43	42,18	48,95	52,97
<i>n</i> -C30:0	5,57	3,57	8,17	8,88	7,78
u21	6,57	0,00	23,04	10,88	13,18
u22	3,18	0,00	10,23	8,70	8,82
u23	10,25	8,69	22,12	35,60	20,01
u24	12,30	0,00	25,83	39,28	30,47
u25	2,69	0,00	9,01	20,27	9,10
u26	0,00	0,00	10,72	20,58	7,58

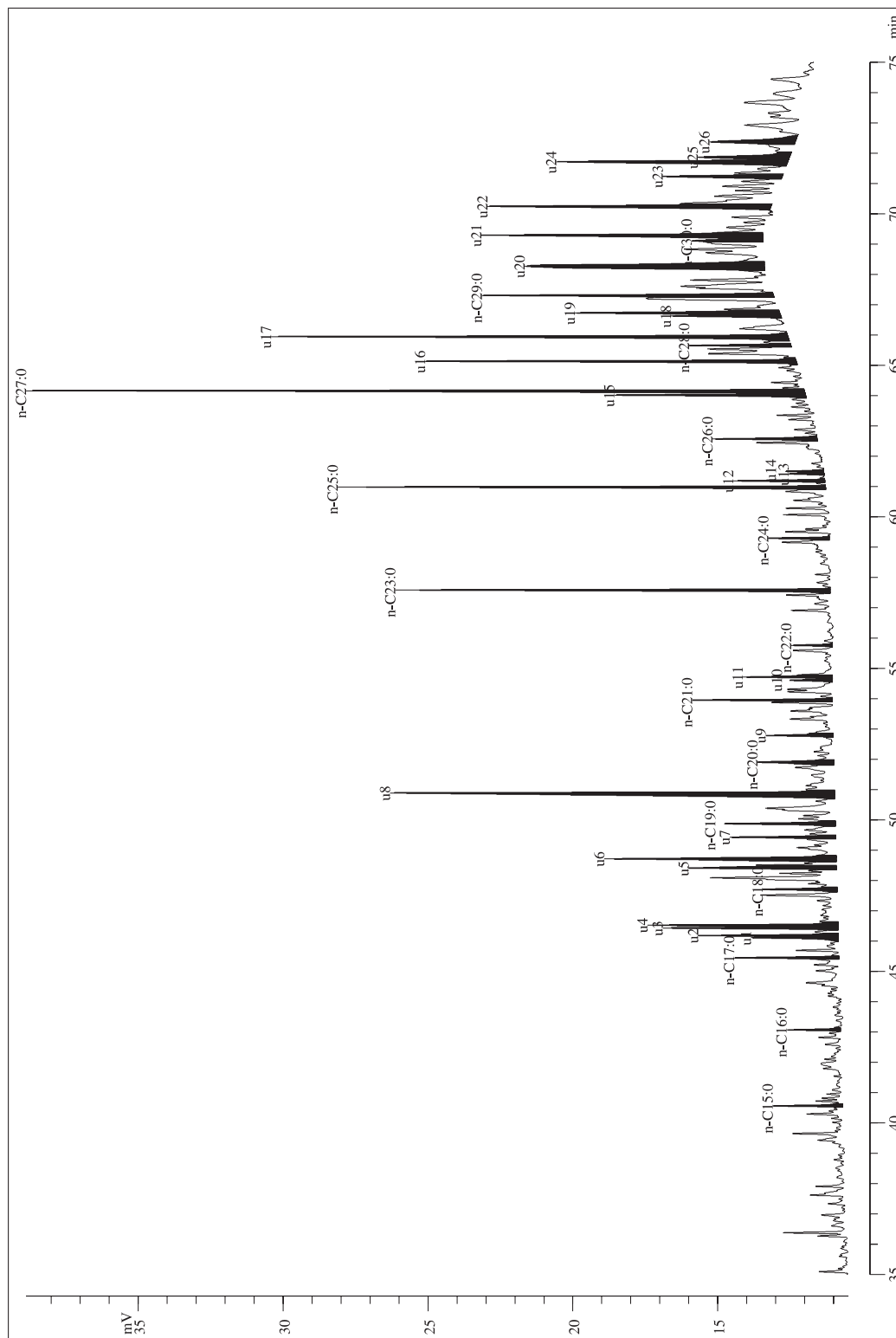


Abbildung E.30: Probe 50630 mit Labeln

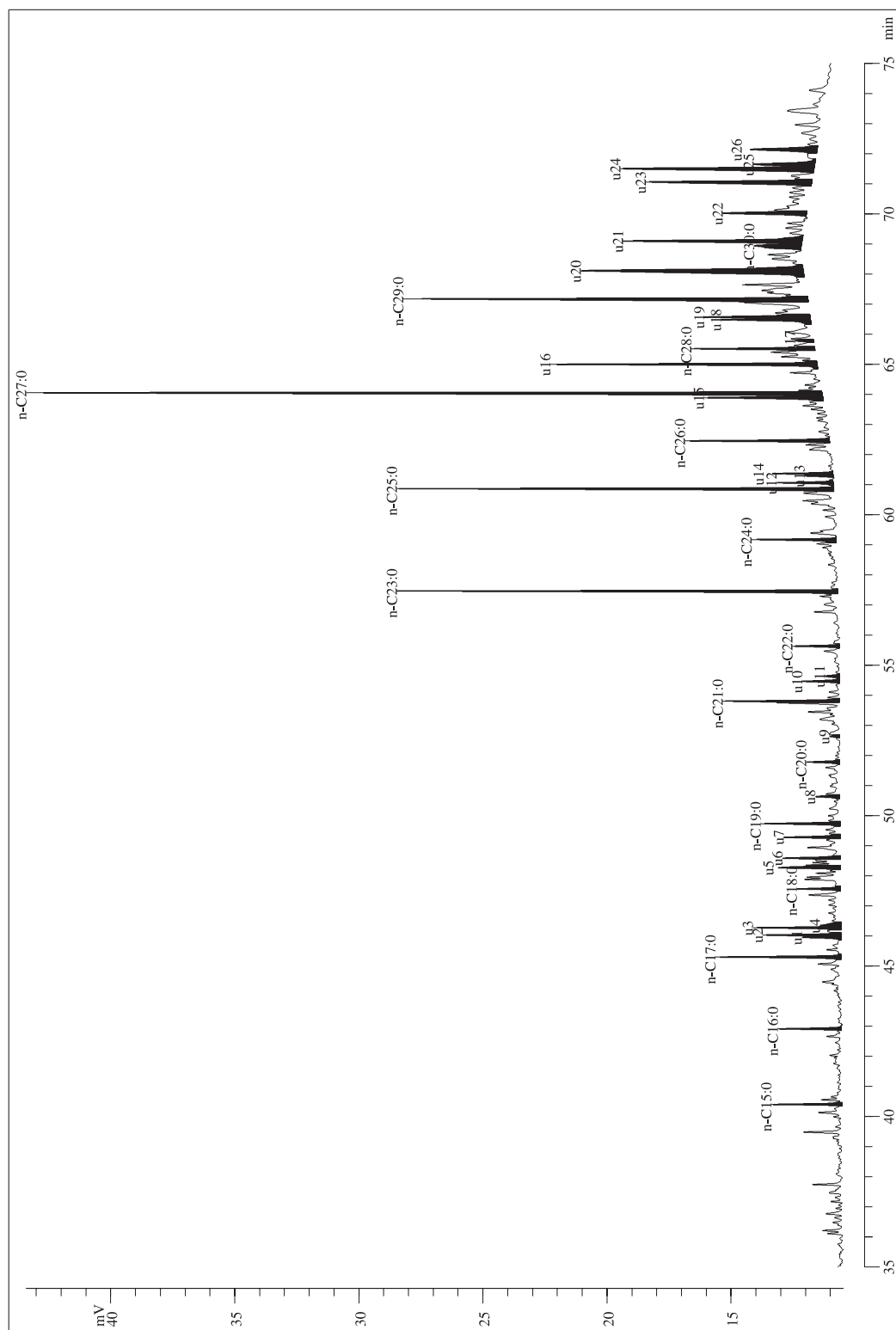


Abbildung E.31: Probe 50855 mit Labeln

Tabelle E.3: Verteilung der Kettenlängen der Thermovaporisation-GC, Einzelproben, Mischproben und Ölschieferproben

		C ₂₋₅	C _{6-14R}	C _{15-36R}		C ₂₋₅	C _{6-14R}	C _{15-36R}
		$\left[\frac{\mu g}{g\ Probe}\right]$				[%]		
0,35m uα	E50616	142	478	213		17,05	57,38	25,57
	E50617	131	471	501		11,88	42,70	45,42
	E50618	144	615	436		12,05	51,46	36,49
	E50619	124	314	223		18,76	47,50	33,74
	E50620	120	417	474		11,87	41,25	46,88
0,43m uM	E50621	127	280	594		12,69	27,97	59,34
0,35m uα	E50622	99	350	298		13,25	46,85	39,89
	E50623	122	403	1020		7,90	26,08	66,02
	E50625	110	492	387		11,12	49,75	39,13
	E50626	110	443	331		12,44	50,11	37,44
	E50627	95	306	448		11,19	36,04	52,77
1,00m uα	E50628	124	448	1445		6,15	22,21	71,64
	E50629	99	244	1545		5,24	12,92	81,83
	E50630	100	255	1578		5,17	13,19	81,63
	E50631	108	363	1334		5,98	20,11	73,91
	E50632	101	320	1155		6,41	20,30	73,29
	E50633	107	307	484		11,92	34,19	53,90
Ölschiefer	E50853	96	314	597		9,53	31,18	59,29
	E50854	110	432	525		10,31	40,49	49,20
	E50855	87	221	875		7,35	18,68	73,96
	E50856	113	383	1541		5,55	18,80	75,65
	E50857	110	377	963		7,59	26,00	66,41
Mischproben	E50858	119	242	340		16,98	34,52	48,50
	E50859	115	239	298		17,64	36,66	45,71
	E50860	123	307	1418		6,66	16,61	76,73

F Pyrolyse-GC

F.1 Chromatogramme

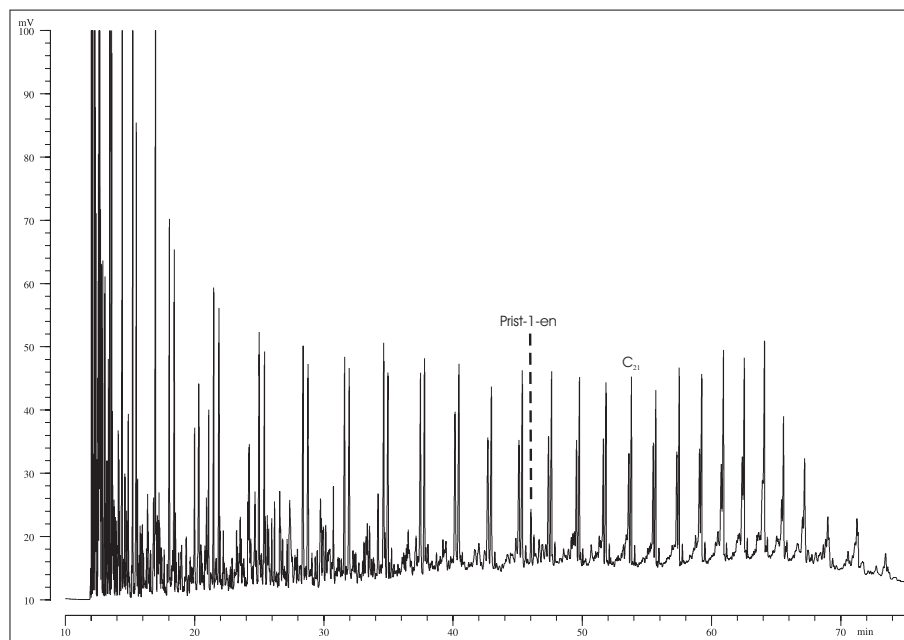


Abbildung F.1: Probe 50617, 300-600 °C

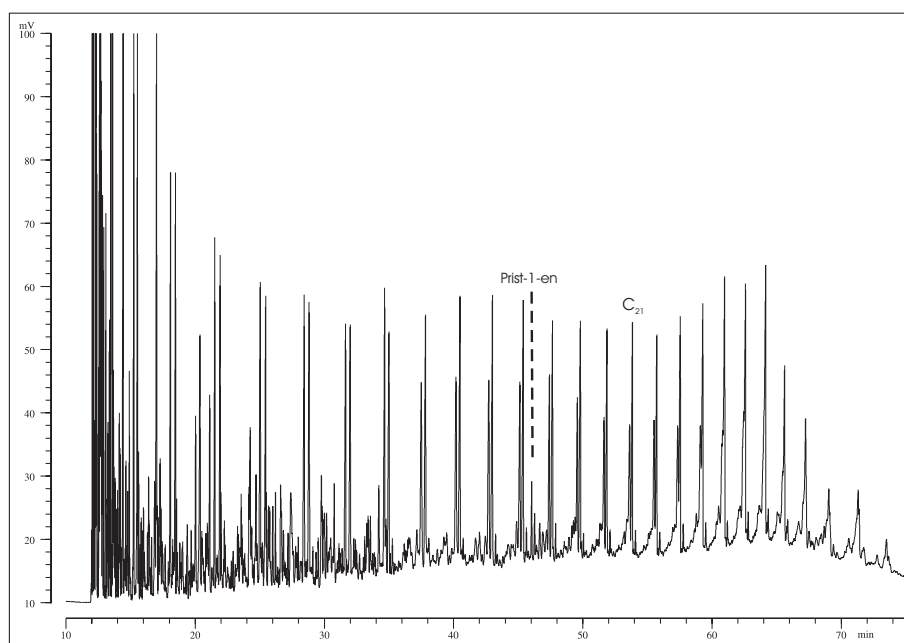


Abbildung F.2: Probe 50623, 300-600 °C

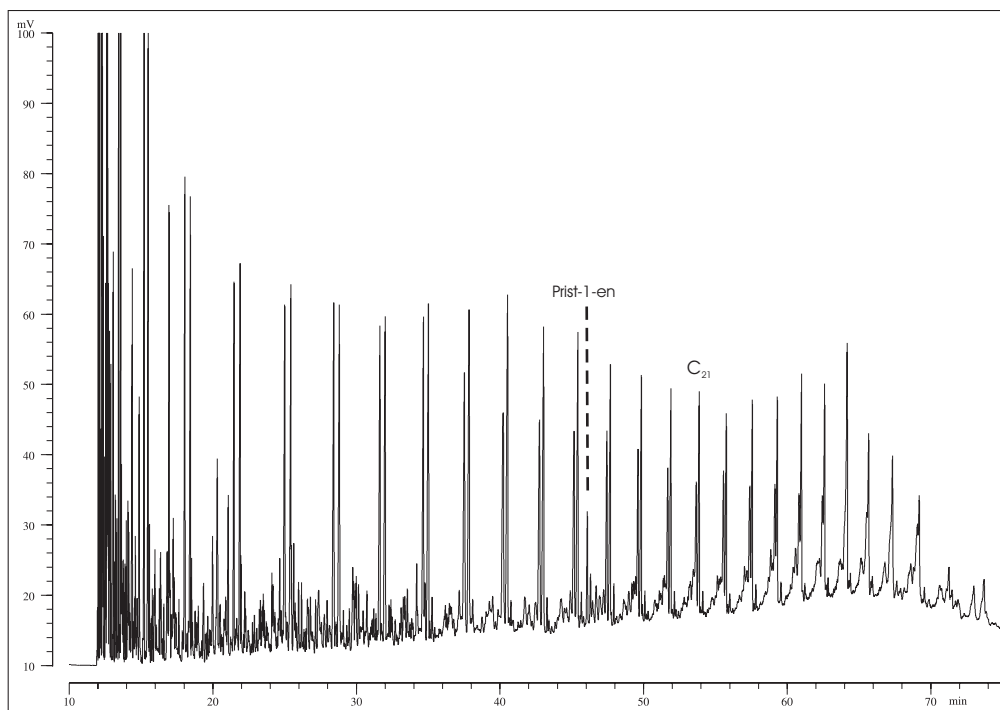


Abbildung F.3: Probe 50630, 300-600 °C

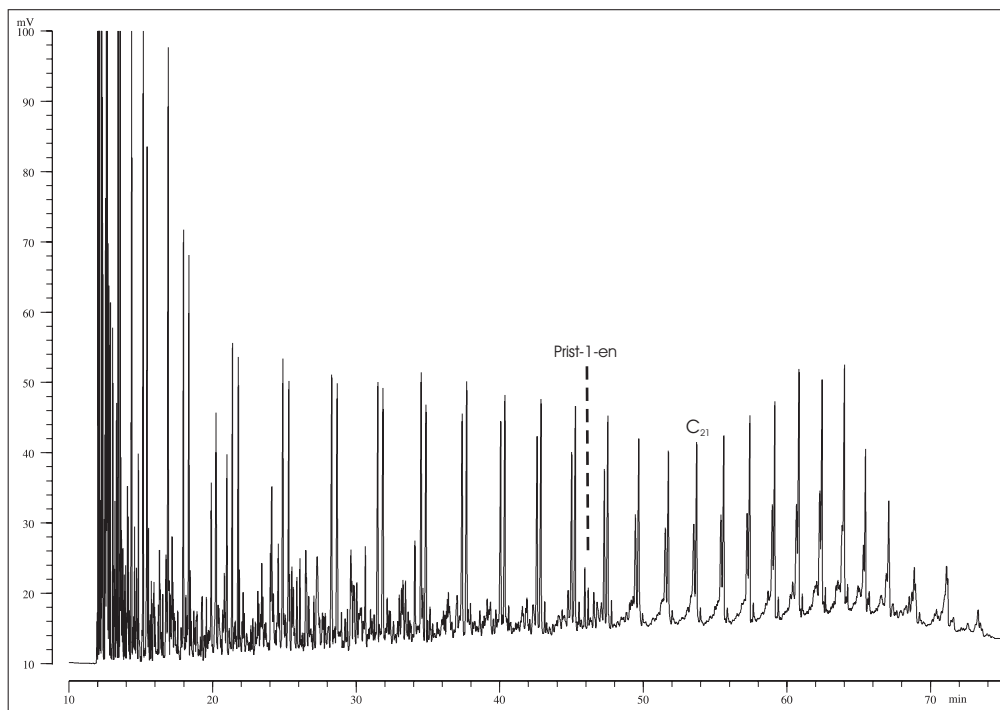


Abbildung F.4: Probe 50858, 300-600 °C

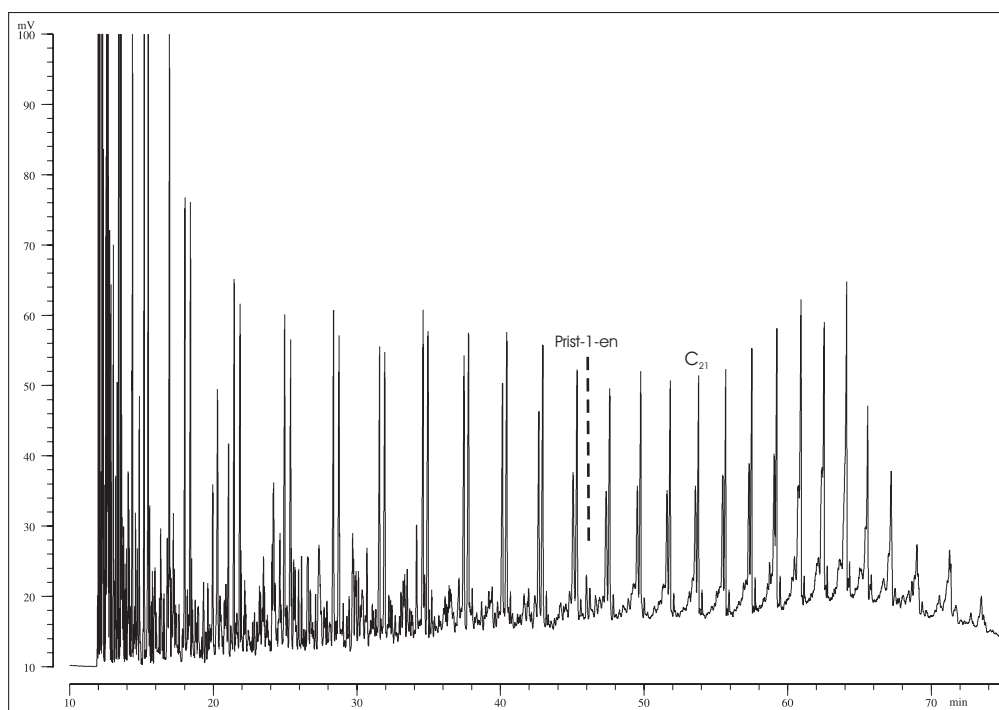


Abbildung F.5: Probe 50859, 300-600 °C

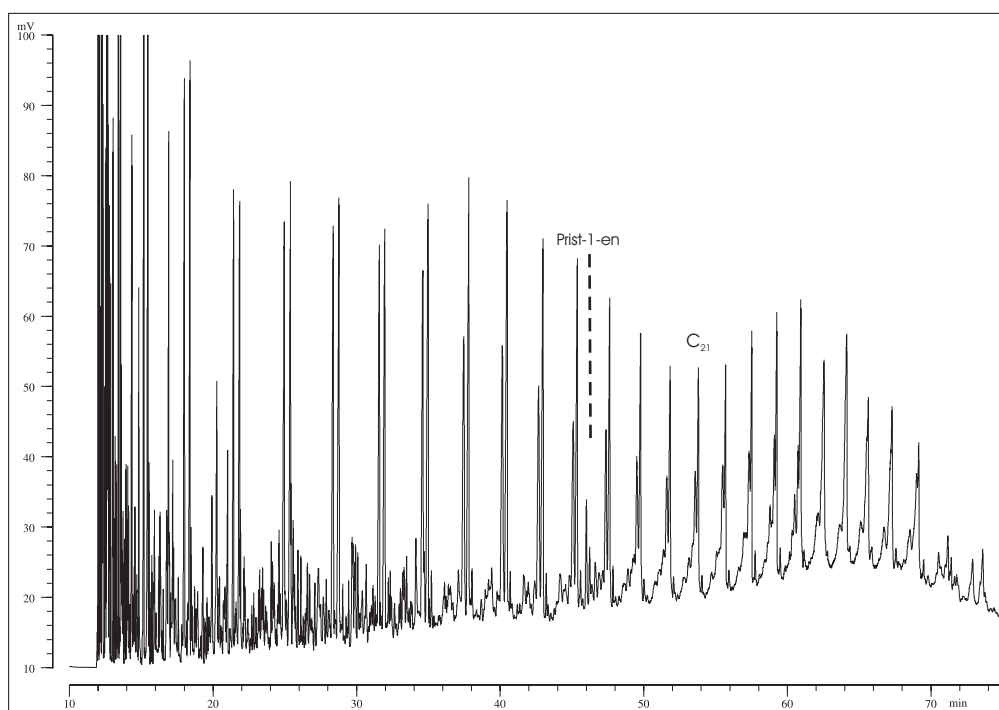


Abbildung F.6: Probe 50860, 300-600 °C

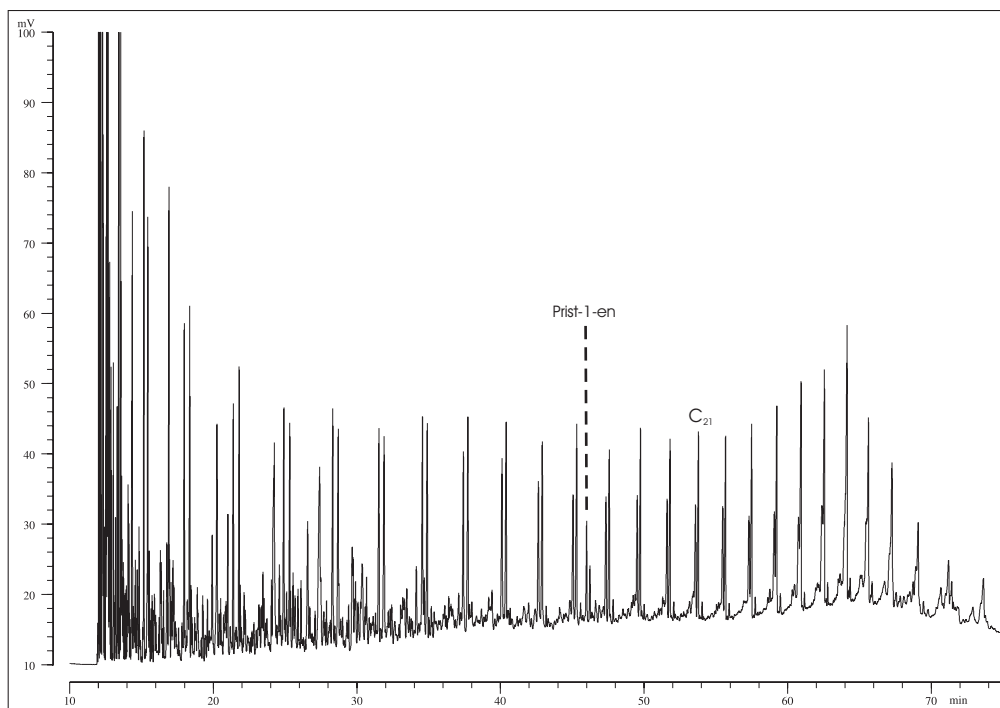


Abbildung F.7: Probe 50853, 300-600 °C

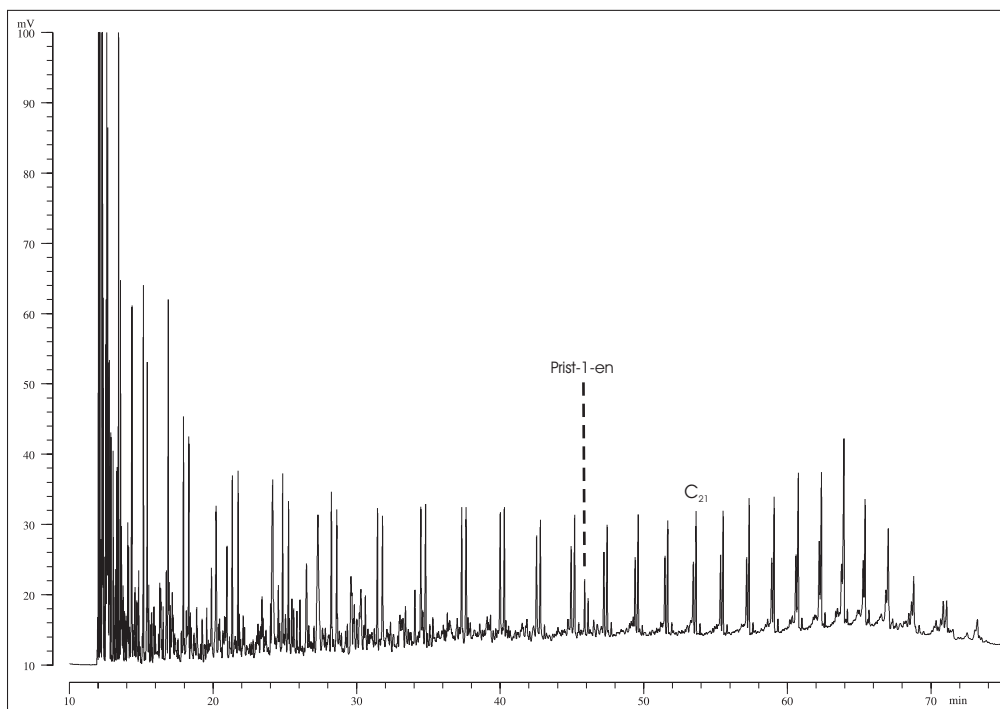


Abbildung F.8: Probe 50854, 300-600 °C

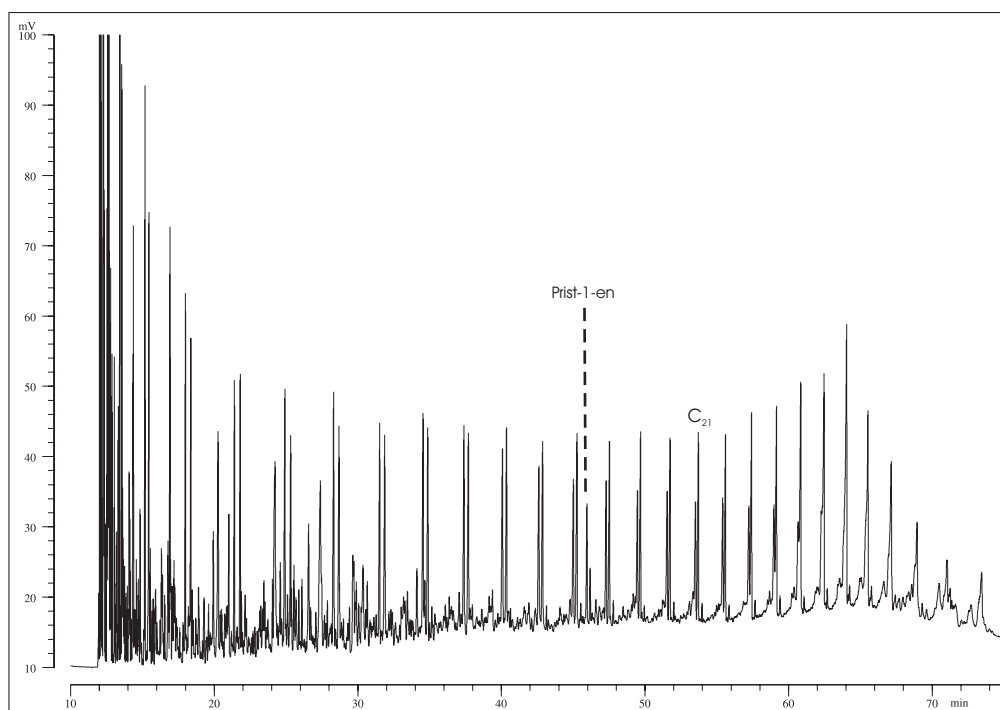


Abbildung F.9: Probe 50855, 300-600 °C

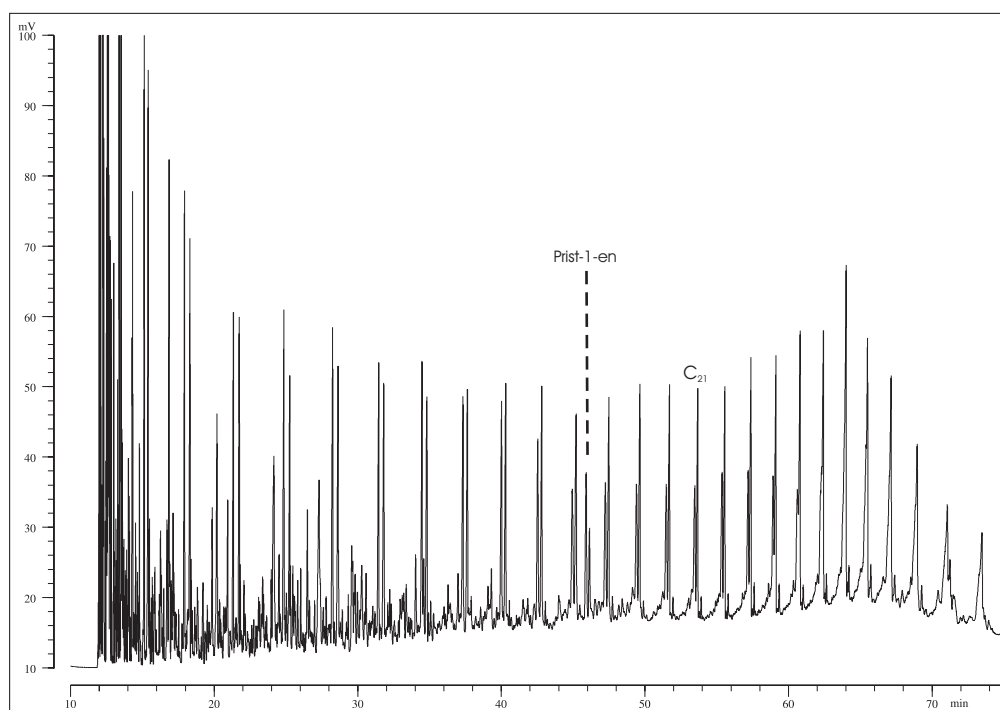


Abbildung F.10: Probe 50856, 300-600 °C

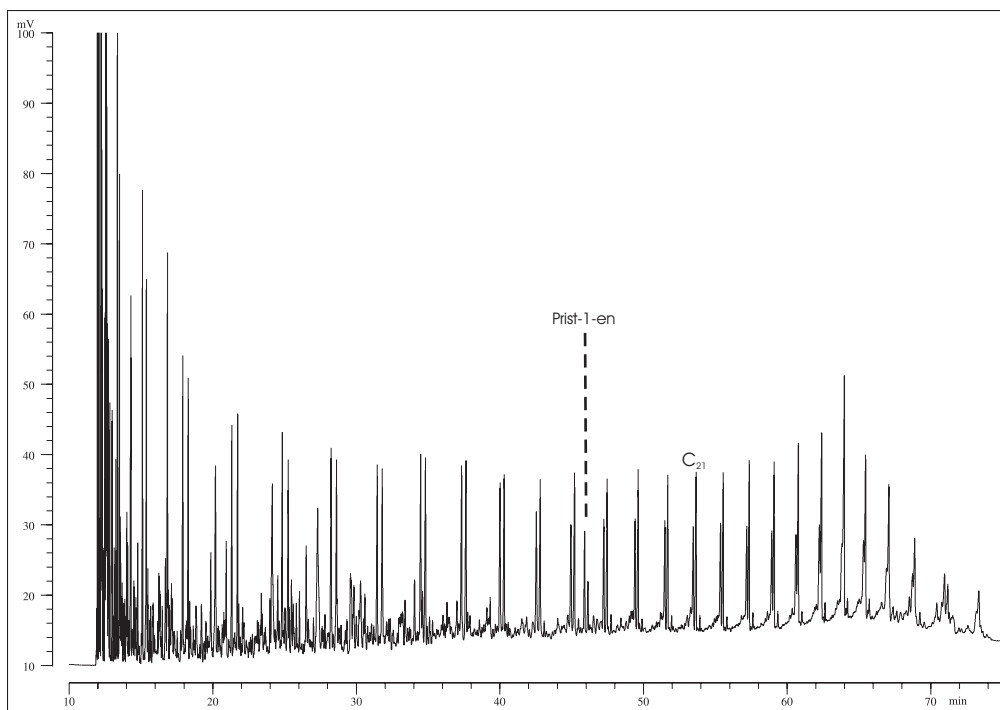


Abbildung F.11: Probe 50857, 300-600 °C

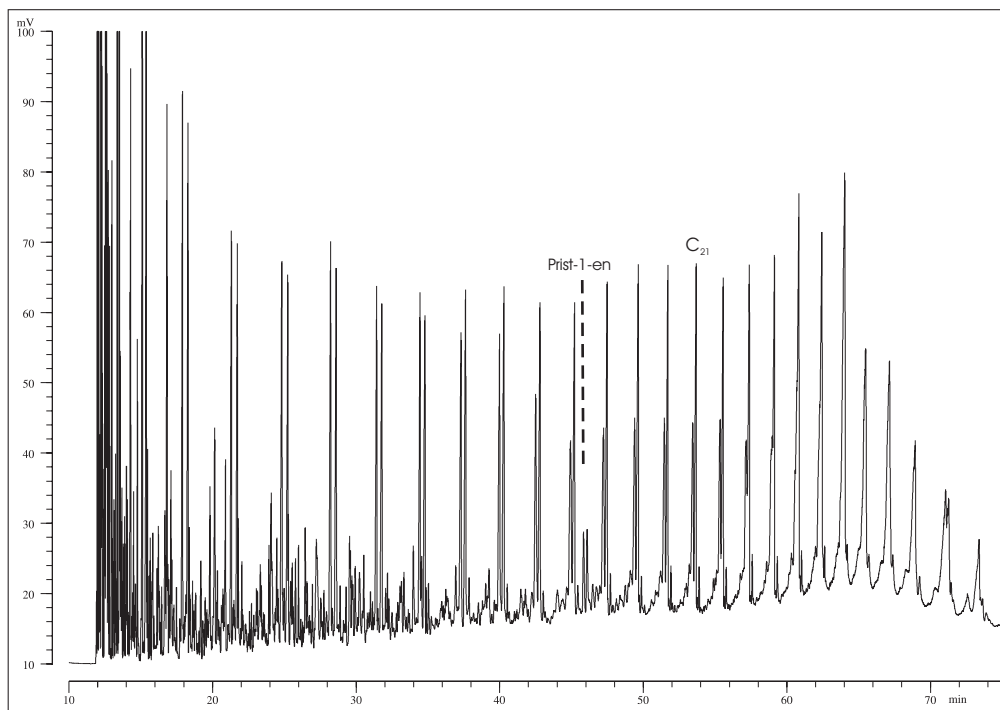


Abbildung F.12: Probe 50621, 300-600 °C

F.2 Peak-Daten

Tabelle F.1: Peak-Daten Pyrolyse-GC der aus-
gewählten Einzelproben und der Misch-
proben

Probe	50617	50621	50623	50630	50858	50859	50860
	$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$				$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g Probe}}\right]$		
<i>n</i> -C6	1926,2	2615,8	2117,2	2895,3	1652,4	2229,4	3146,5
<i>n</i> -C7	1728,0	2288,4	1921,2	2537,7	1445,3	1948,6	2776,5
<i>n</i> -C8	1551,6	2055,2	1683,0	2332,4	1311,0	1761,7	2523,7
<i>n</i> -C9	1304,9	1772,5	1458,2	2058,4	1141,1	1546,8	2299,9
<i>n</i> -C10	1352,3	1916,8	1488,2	2298,1	1202,3	1644,4	2600,2
<i>n</i> -C11	1341,4	2078,9	1633,8	2557,7	1322,2	1782,7	2862,0
<i>n</i> -C12	1380,3	1848,0	1506,9	2394,5	1315,9	1651,7	2735,2
<i>n</i> -C13	1381,1	1808,8	1502,2	2474,5	1270,3	1783,9	2996,3
<i>n</i> -C14	1331,2	1997,8	1638,1	2747,1	1254,1	1707,6	3130,3
<i>n</i> -C15	1404,1	1977,1	1606,7	2724,4	1236,7	1734,7	3144,0
<i>n</i> -C16	1262,3	1918,1	1515,0	2310,9	1146,8	1620,4	2603,1
<i>n</i> -C17	1246,5	1991,3	1484,4	2053,7	1108,0	1597,5	2322,7
<i>n</i> -C18	1094,1	1895,5	1279,1	1670,0	953,4	1374,5	1907,5
<i>n</i> -C19	1040,5	1918,1	1240,5	1520,7	1023,4	1318,8	1840,6
<i>n</i> -C20	970,4	1826,3	1190,7	1377,6	901,1	1237,9	1560,6
<i>n</i> -C21	1025,3	1769,9	1268,0	1432,4	907,5	1293,3	1547,2
<i>n</i> -C22	979,6	1732,4	1220,6	1342,2	920,8	1259,9	1530,0
<i>n</i> -C23	1028,1	1851,2	1314,3	1319,8	944,6	1346,0	1573,9
<i>n</i> -C24	1112,0	1991,7	1444,4	1358,8	986,3	1465,8	1480,9
<i>n</i> -C25	1222,7	2358,3	1561,7	1422,4	1119,0	1624,7	1650,0
<i>n</i> -C26	1141,7	2152,7	1499,4	1340,1	1046,9	1519,6	1578,8
<i>n</i> -C27	1181,5	2836,7	1514,9	1551,9	1043,2	1539,5	1548,2
<i>n</i> -C28	804,2	1798,8	1007,4	1256,5	606,1	895,9	1283,0
<i>n</i> -C29	735,3	1987,7	930,0	1191,0	588,8	868,4	1348,7
<i>n</i> -C30	383,2	1404,3	481,5	1161,3	307,3	478,3	1400,9
Benzene	796,3	469,5	648,5	458,6	695,2	663,0	494,0
Toluene	1167,0	826,9	1118,4	852,1	990,1	1120,2	907,4
Ethylbenzene	349,5	324,8	352,8	376,2	339,5	436,0	400,7
Fortsetzung auf der nächsten Seite							

Peak-Daten Pyrolyse-GC, Fortsetzung							
Probe	50617	50621	50623	50630	50858	50859	50860
	$\left[\frac{\mu g}{g\ Probe}\right]$				$\left[\frac{\mu g}{g\ Probe}\right]$		
m ¹ +p ² -Xylenes	623,8	517,3	677,6	675,6	535,6	681,7	698,5
Styrene	173,1	40,5	138,8	117,8	113,3	151,0	136,2
o ³ -Xylene	334,2	264,7	315,0	310,8	293,3	343,6	316,1
Naphthalene	216,0	147,9	194,5	160,7	186,1	205,4	183,8
2-M-Naphthalene ⁴	243,2	202,6	215,7	240,0	264,2	330,7	293,2
1-M-Naphthalene ⁵	113,8	179,1	131,4	185,4	133,0	174,4	200,6
Prist-1-ene	188,9	312,5	193,4	373,7	137,6	189,0	397,5
Prist-2-ene	116,8	311,1	131,2	183,7	107,0	138,1	220,5

¹meta²para³ortho⁴2-Methyl-Naphthalen⁵1-Methyl-Naphthalen

Tabelle F.2: Peak-Daten Pyrolyse-GC der Ölschieferproben

Probe	50853	50854	50855	50856	50857
	$\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}_{\text{Probe}}}\right]$				
<i>n</i> -C6	1387,4	993,3	1594,7	1872,8	1373,8
<i>n</i> -C7	1169,7	825,3	1348,6	1608,2	1187,64
<i>n</i> -C8	1069,2	735,7	1204,6	1407,7	1057,2
<i>n</i> -C9	948,8	621,0	1043,5	1208,3	918,7
<i>n</i> -C10	989,6	595,3	1122,9	1296,9	966,2
<i>n</i> -C11	1107,5	705,7	1250,7	1422,5	1099,5
<i>n</i> -C12	935,1	573,2	1052,0	1322,6	902,8
<i>n</i> -C13	1057,1	687,8	1193,6	1310,5	1074,5
<i>n</i> -C14	953,2	660,2	1116,0	1272,7	1000,0
<i>n</i> -C15	984,5	643,0	1185,3	1332,3	976,6
<i>n</i> -C16	914,4	595,4	1056,8	1272,7	909,1
<i>n</i> -C17	873,7	563,3	1020,5	1304,1	845,6
<i>n</i> -C18	755,1	485,8	874,9	1195,6	739,7
<i>n</i> -C19	786,0	500,0	897,5	1209,9	762,5
<i>n</i> -C20	763,0	471,9	873,0	1143,3	737,6
<i>n</i> -C21	776,2	497,6	869,1	1083,5	749,4
<i>n</i> -C22	760,4	482,9	853,6	1039,4	760,5
<i>n</i> -C23	819,0	502,4	932,0	1117,2	785,8
<i>n</i> -C24	920,9	526,7	1055,2	1178,5	783,2
<i>n</i> -C25	1037,0	649,7	1196,5	1261,1	914,0
<i>n</i> -C26	1064,8	680,6	1263,4	1358,8	996,2
<i>n</i> -C27	1165,3	789,7	1403,3	1539,9	1202,6
<i>n</i> -C28	880,8	523,9	1012,6	1423,6	855,4
<i>n</i> -C29	811,6	502,1	916,3	1376,9	825,0
<i>n</i> -C30	530,5	295,1	630,3	1156,6	594,9
Benzene	383,7	343,0	408,9	419,9	407,7
Toluene	690,7	563,8	737,4	719,4	674,3
Ethylbenzene	269,8	196,9	281,5	272,3	237,3
m+p-Xylenes	496,7	389,3	552,4	609,7	515,9
Styrene	85,7	67,3	86,8	64,7	82,6
o-Xylene	205,6	162,1	221,6	218,1	206,8
Naphthalene	134,2	108,9	135,6	135,3	129,2
Fortsetzung auf der nächsten Seite					

Peak-Daten Pyrolyse-GC, Fortsetzung					
Probe	50853	50854	50855	50856	50857
	$[\frac{\mu g}{g\ Probe}]$				
2-M-Naphthalene	199,4	149,5	207,0	249,0	214,1
1-M-Naphthalene	134,0	99,9	163,0	184,4	152,6
Prist-1-ene	231,9	134,3	313,9	536,8	284,0
Prist-2-ene	126,8	102,2	143,9	308,4	149,1

G Thermovaporisation-GC-MS

G.1 Übersicht Benennung der Komponenten

Tabelle G.1: Übersicht der Komponenten der Thermovaporisation-GC-MS

unbek. Subst.	Bezeichnung	Bemerkungen
u1, u2 u3	Prist-1-en Prist-2-en	oder u2, nicht eindeutig ebenso wie das Prist-1-en ungewöhnlich, da bei Thermovaporisation-GC nicht vorkommend
u4	C ₁₄ -Alkansäure	Myristinsäure
u5	Alkyl-Keton	
u6	C ₁₅ -Alkansäure	Pentadecansäure
u7	C ₁₆ -Alkohol (Iso)	
u8	C ₁₆ -Alkansäure	Palmitinsäure
u9	C ₁₇ -Alkansäure	Margarinsäure
u10	nicht zuzuordnen	
u11	C ₁₈ -Alkansäure	Stearinsäure
u12	Phthalate	Weichmacher/Kontamination
u13	nicht zuzuordnen	
u14	nicht zuzuordnen	
u15	C ₂₇ -Alken	
u16	4-Methyldiacholesten	
u17	nicht zuzuordnen	
u18	4-Methyl-24-Methyldiacholesten	
u19	4-Ethyl-24-Methyldiacholesten	
u20	4-Methyl-24-Ethyldiacholesten	
u21	nicht zuzuordnen	nach dem <i>n</i> -C ₃₀ sind
u22	nicht zuzuordnen	die Peaks zwar identifizierbar,
u23	nicht zuzuordnen	aber wegen der Verschiebung
u24	nicht zuzuordnen	der Retentionszeiten nicht
u25	nicht zuzuordnen	mehr zuzuordnen
u26	nicht zuzuordnen	

G.2 Chromatogramme, Testanalysen

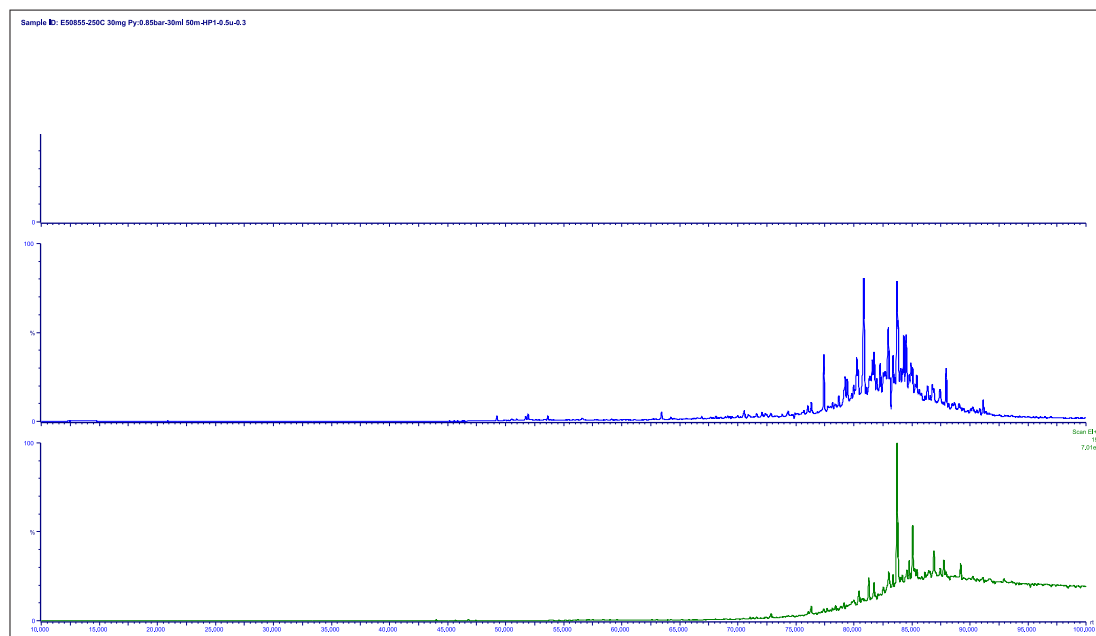


Abbildung G.1: Probe 50855, Testmessung bei 250 °C

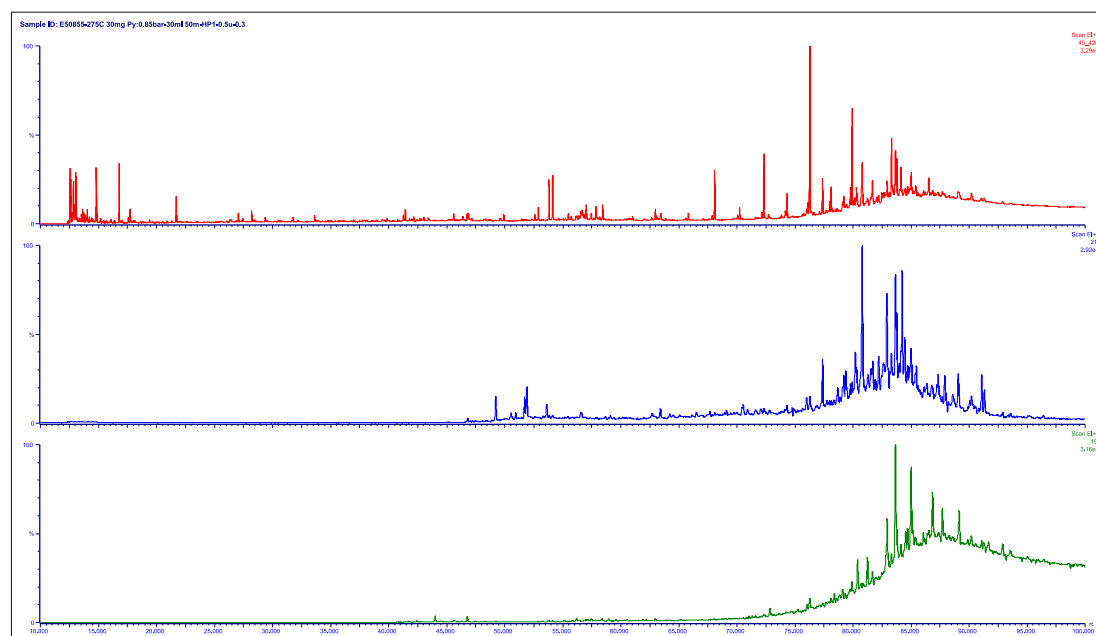


Abbildung G.2: Probe 50855, Testmessung bei 275 °C

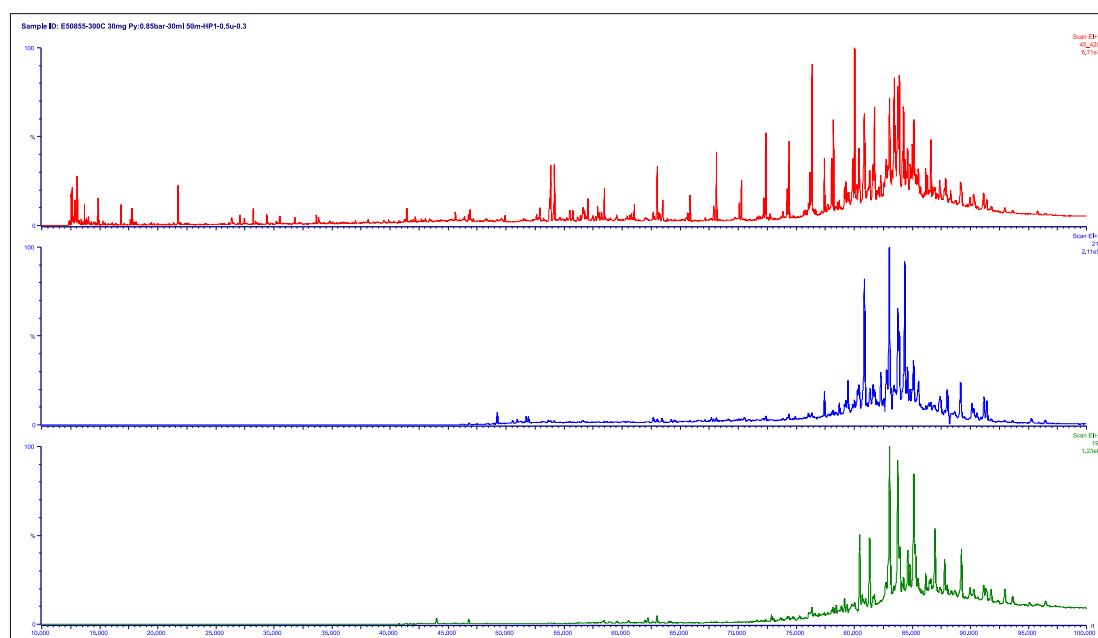


Abbildung G.3: Probe 50855, Testmessung bei 300 °C

G.3 Chromatogramme, Einzelproben

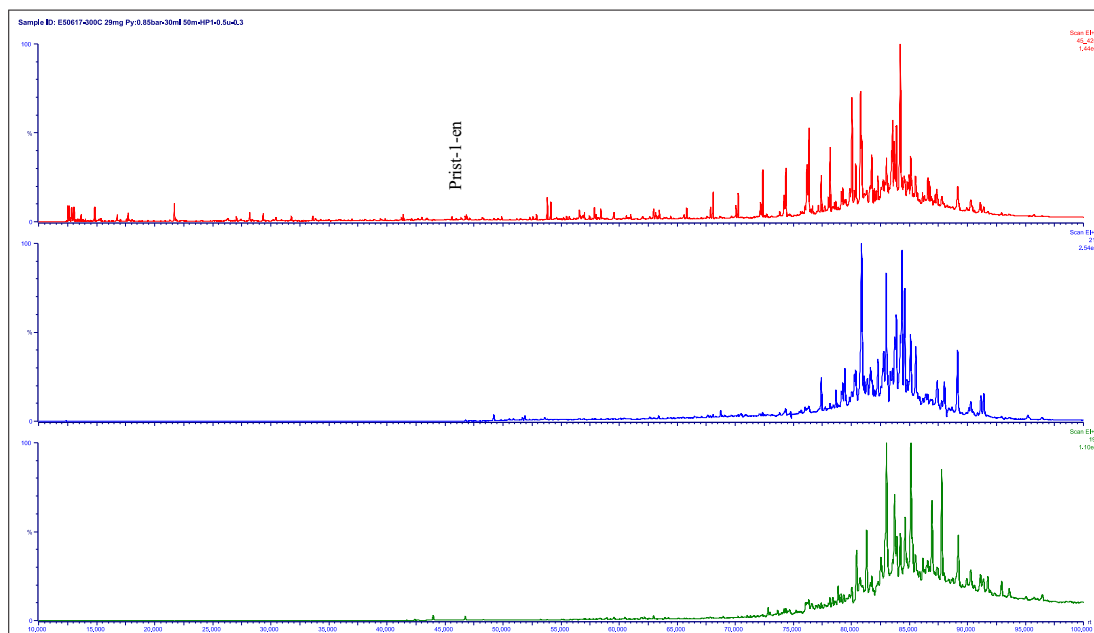


Abbildung G.4: Probe 50617

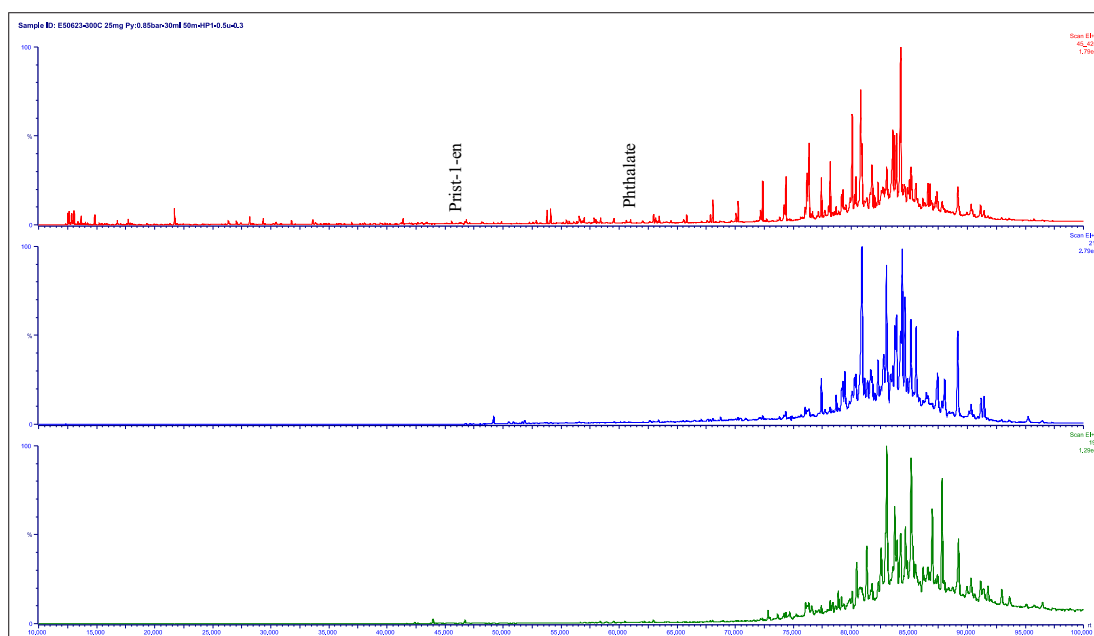


Abbildung G.5: Probe 50623

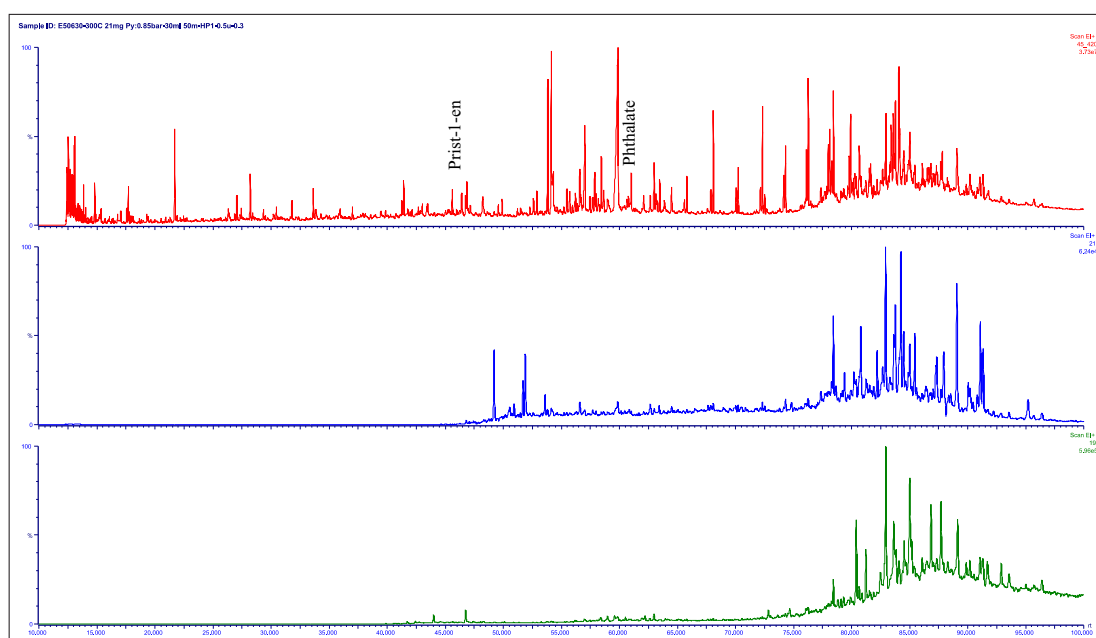


Abbildung G.6: Probe 50630

G.4 Chromatogramme, Mischproben

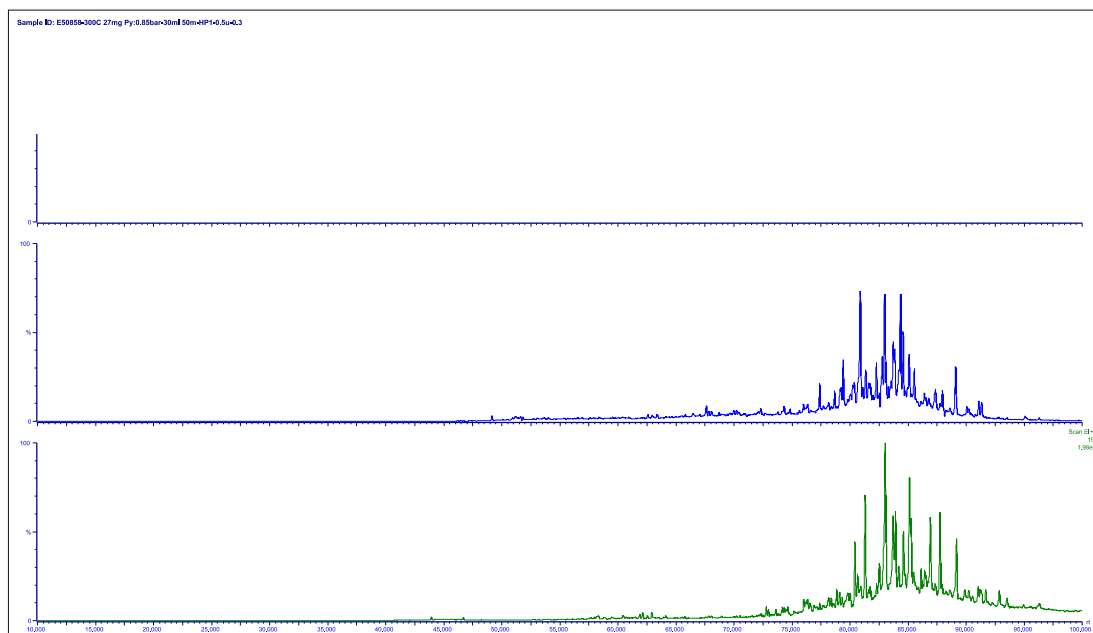


Abbildung G.7: Probe 50858

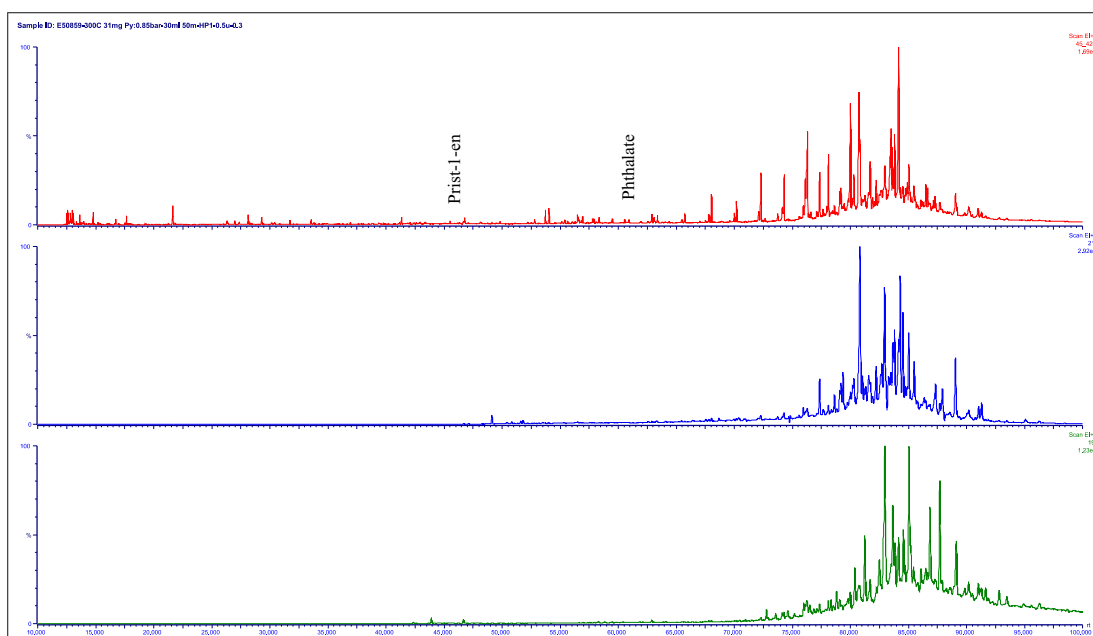


Abbildung G.8: Probe 50859

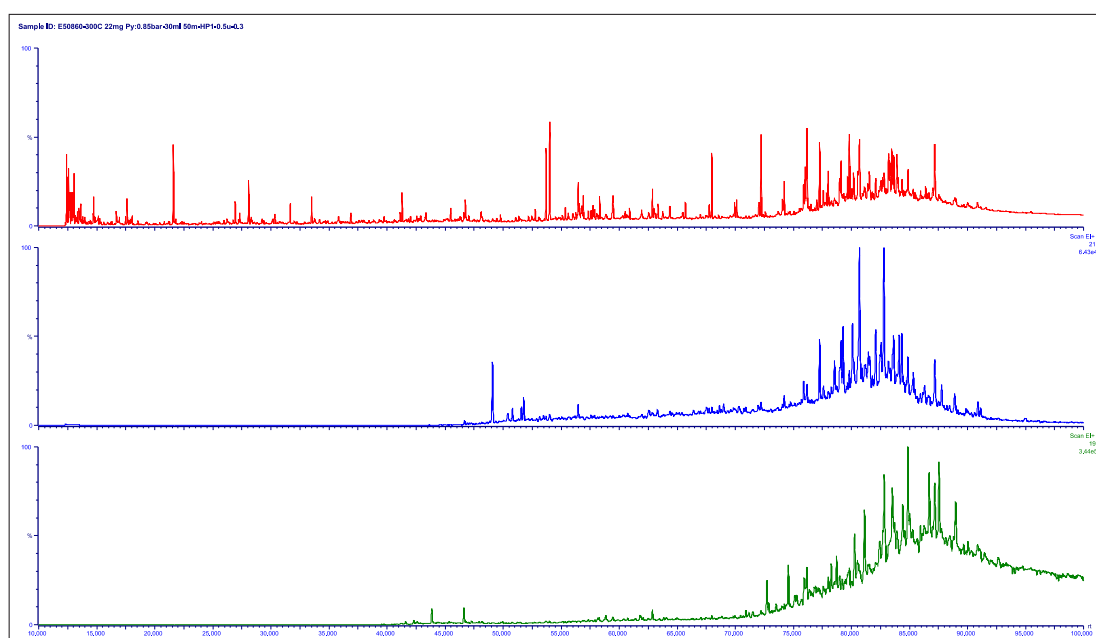


Abbildung G.9: Probe 50860

G.5 Chromatogramme, Ölschiefer

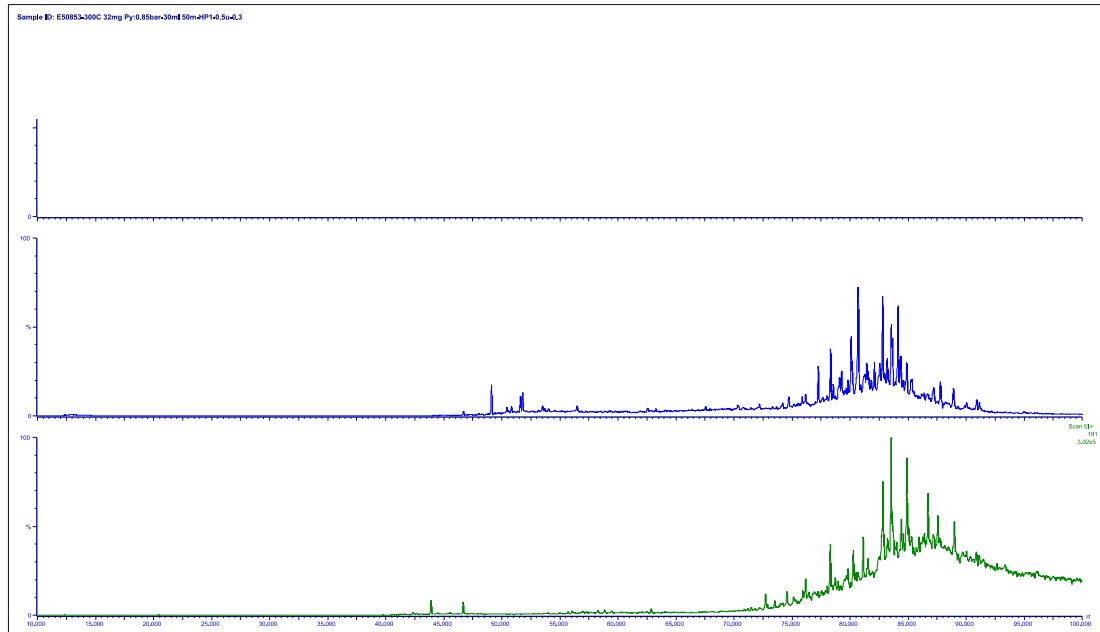


Abbildung G.10: Probe 50853

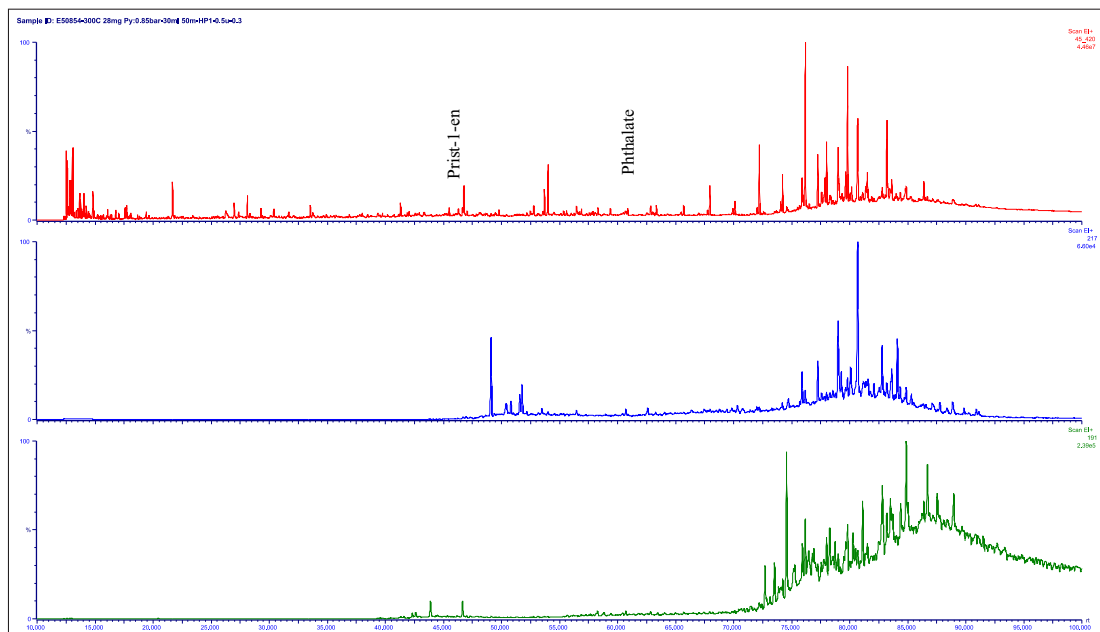


Abbildung G.11: Probe 50854

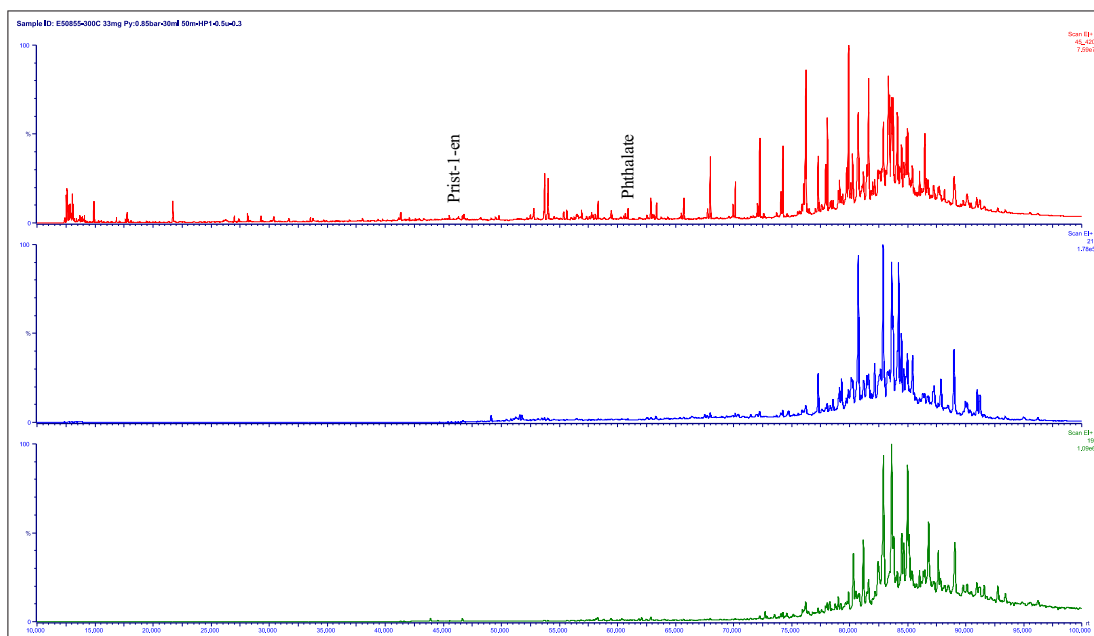


Abbildung G.12: Probe 50855

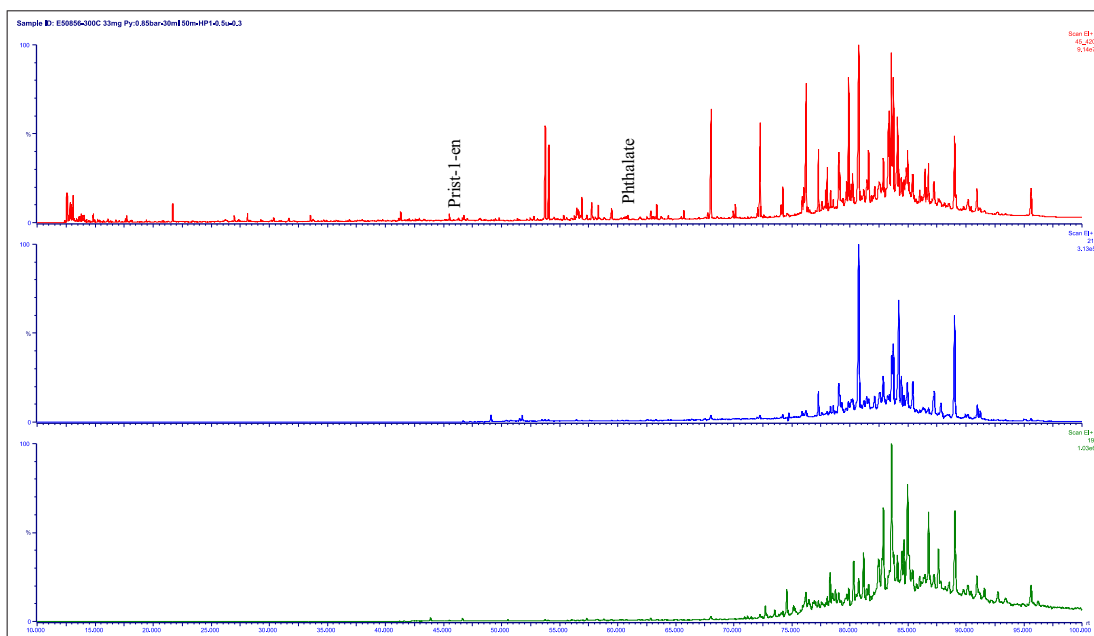


Abbildung G.13: Probe 50856

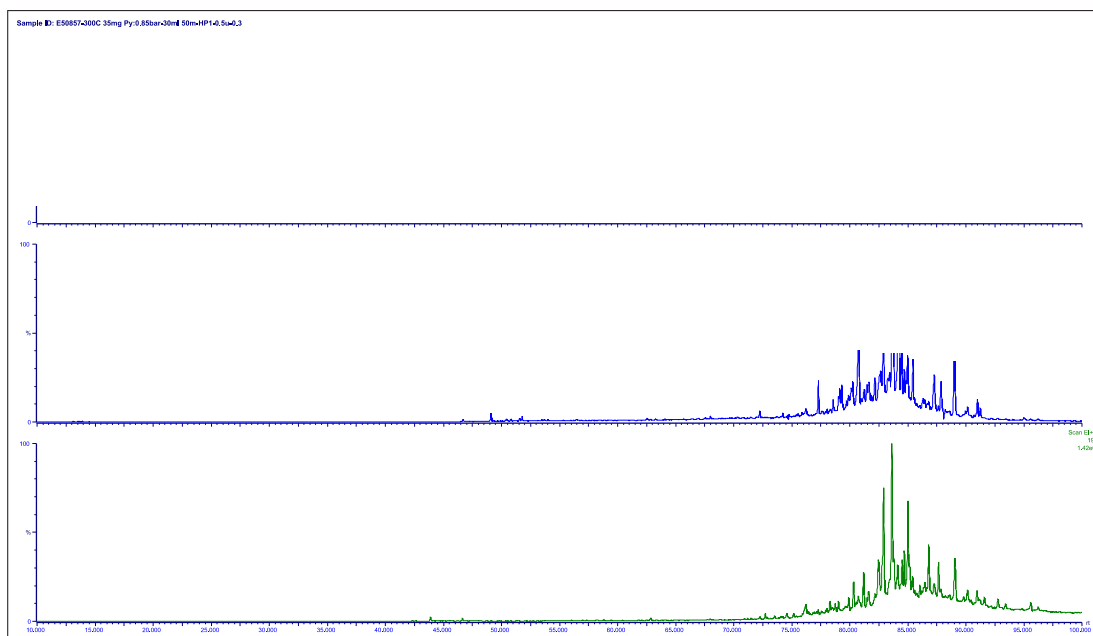


Abbildung G.14: Probe 50857

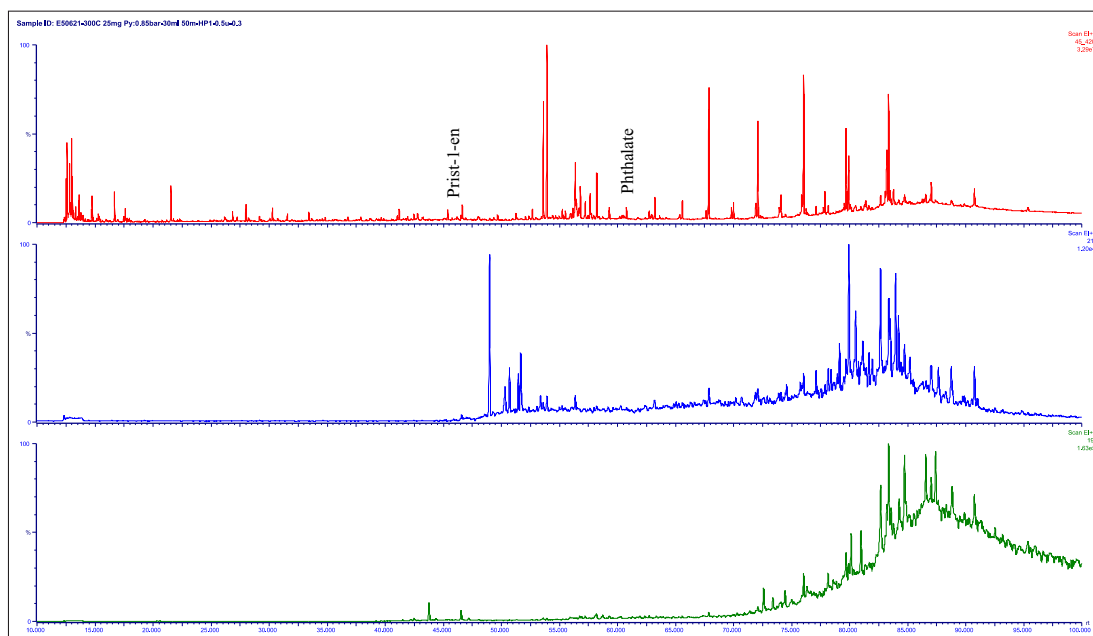


Abbildung G.15: Probe 50621

H Photodokumentation

Tafel 1

Abb. A Probenahmestelle 0,35m unter dem Leithorizont α . Markiert sind die Proben P3 bis P5 („Blöcke“) und die Proben P6 bis P8, die flächenhaft entnommen wurden.

Abb. B Detailaufnahme der Lage 0,35m unter dem Leithorizont α

Abb. C Detailaufnahme der Lage 0,35m unter dem Leithorizont α

Abb. D Übersichtsaufnahme der aktuellen Grabungstelle bzw. Probenahmestelle 0,35m unter dem Leithorizont α . Die Proben P3 bis P5 sind deutlich zu erkennen.

Abb. E Übersichtsaufnahme der aktuellen Grabungstelle bzw. Probenahmestelle 0,35m unter dem leithorizont α .

Abb. F Übersichtsaufnahme der aktuellen Grabungstelle bzw. Probenahmestelle 0,35m unter dem leithorizont α .

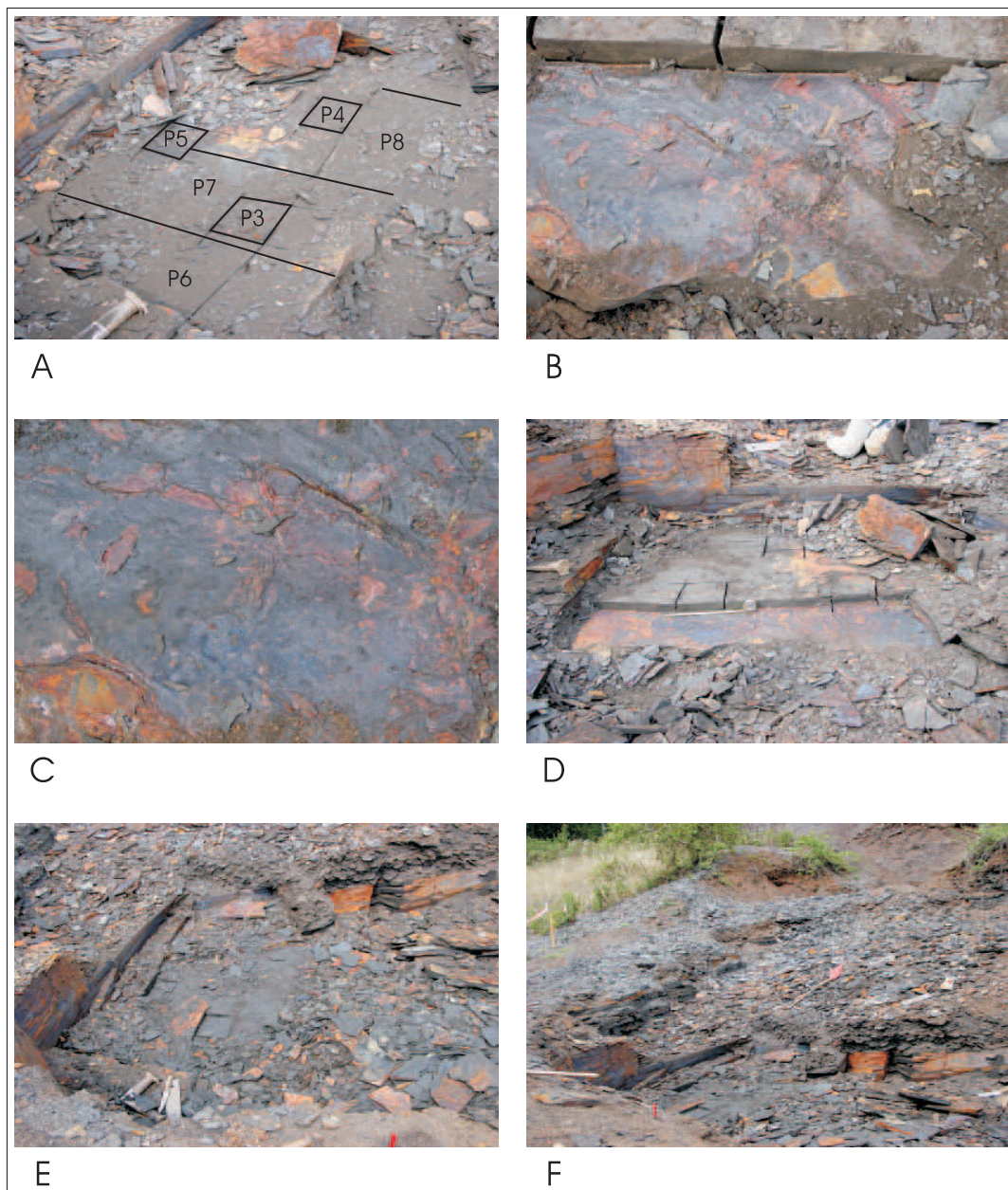


Photo H.1: Aktuelle Grabungstelle und Beprobungspunkt 0,35m unter dem Leit-
horizont α

Tafel 2

Abb. G Detailaufnahme der auflässigen Grabungstelle bzw. Probenahmestelle (P9) 1,00m unter dem Leithorizont α . In der Aufnahme wurden die einzelnen Proben kenntlich gemacht.

Abb. H Übersichtsaufnahme der auflässigen Grabungsstelle bzw. Probenahmestelle 1,00m unter dem Leithorizont α

Abb. I Übersichtsaufnahme der Probenahmestelle der Proben P9 (Ausbuchtung) und P12 (Mitte des Bildes, knapp oberhalb der Ausbuchtung) 1,00 m unter dem Leithorizont α

Abb. K Übersichtsaufnahme der Probenahmestellen der Proben P10 und P11 (Bildmitte, rechts) und der Proben P13 und P14 (etwas oberhalb der Proben P10 und P11).

Abb. L Detailaufnahme der Probeentnahmestelle P9.

Abb. M Detailaufnahme der Probeentnahmestelle P9.

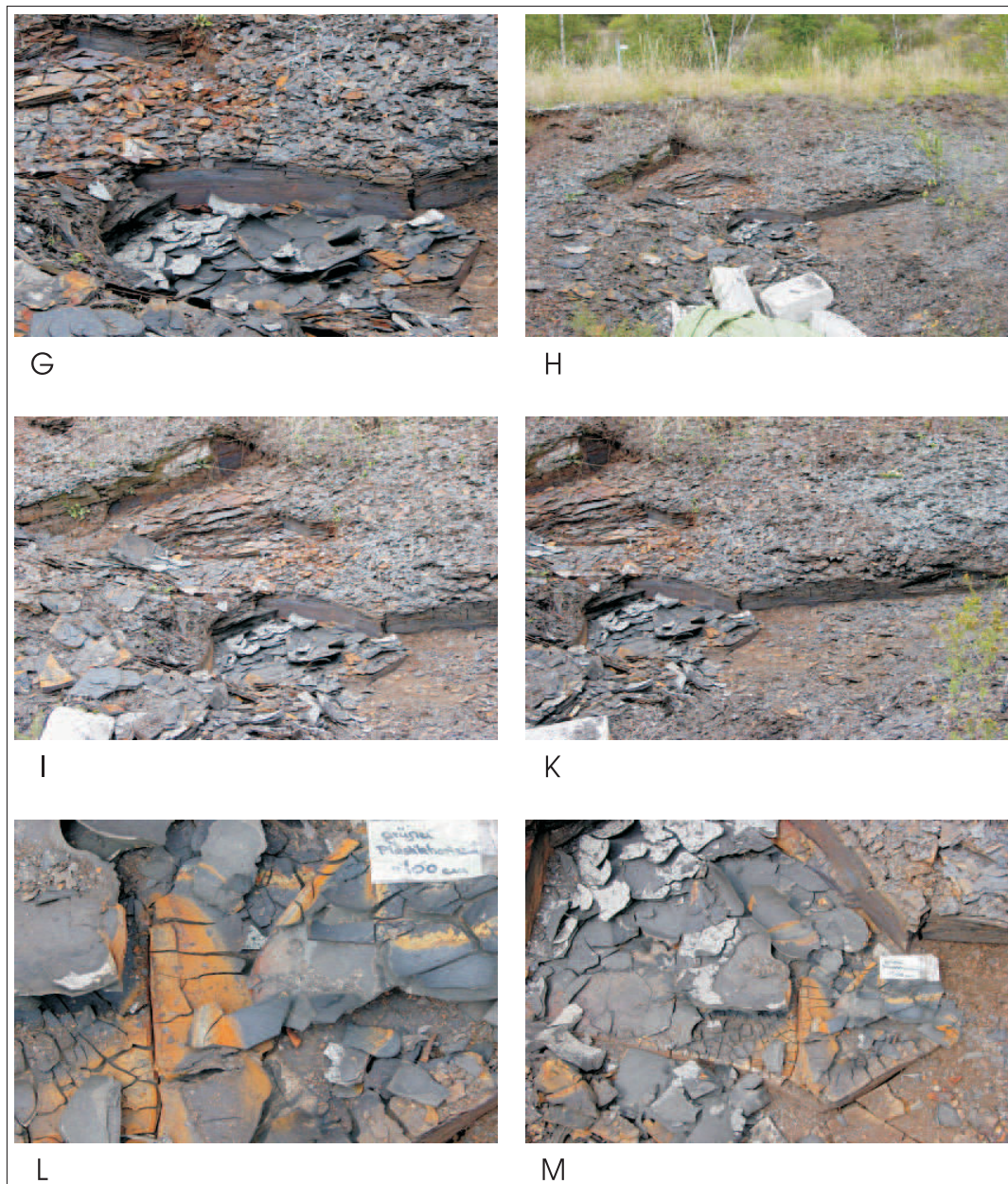


Photo H.2: Auflässige Grabungstelle und Beprobungspunkt 1,00m unter dem Leithorizont α

Tafel 3

Abb. N Probenahmestelle 1,00m unter dem Leithorizont α . Übersichtsaufnahme der Beprobungsstelle P9.

Abb. O Detailaufnahme der Beprobungsstelle P9.

Abb. P Übersichtsaufnahme der Beprobungsstelle P10.

Abb. Q Detailaufnahme der Beprobungsstelle P10.

Abb. R Übersichtsaufnahme des Beprobungshorizontes 1,00m unter dem Leithorizont α .

Abb. S Detailaufnahme der Probe P2, 0,43m unter dem Leithorizont M.

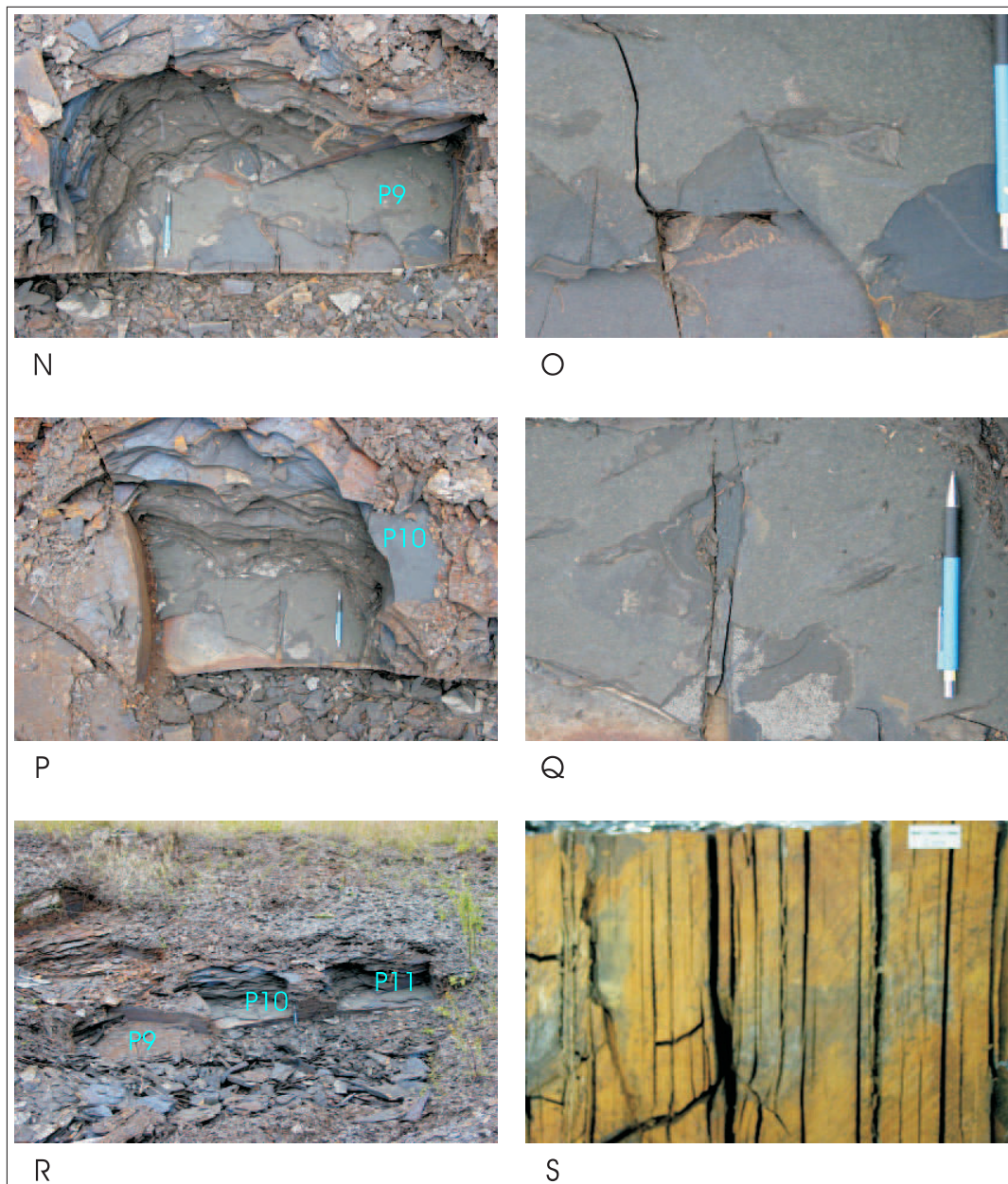


Photo H.3: Übersichts- und Detailaufnahmen der auflässigen Grabungstelle 1,00m unter dem Leithorizont α . Probe E50621

Tafel 4

Abb. T Detailaufnahme der Probe P1 0,35m unter dem Leithorizont α . Die Einteilung der Platte in die einzelnen Proben P1.1 bis P1.4 wurde markiert.

Abb. U Detailaufnahme der Probe P1. Dieses Stück ist von der ursprünglichen Platte abgebrochen. Die beiden Proben P1.5 und P1.6 wurden markiert.

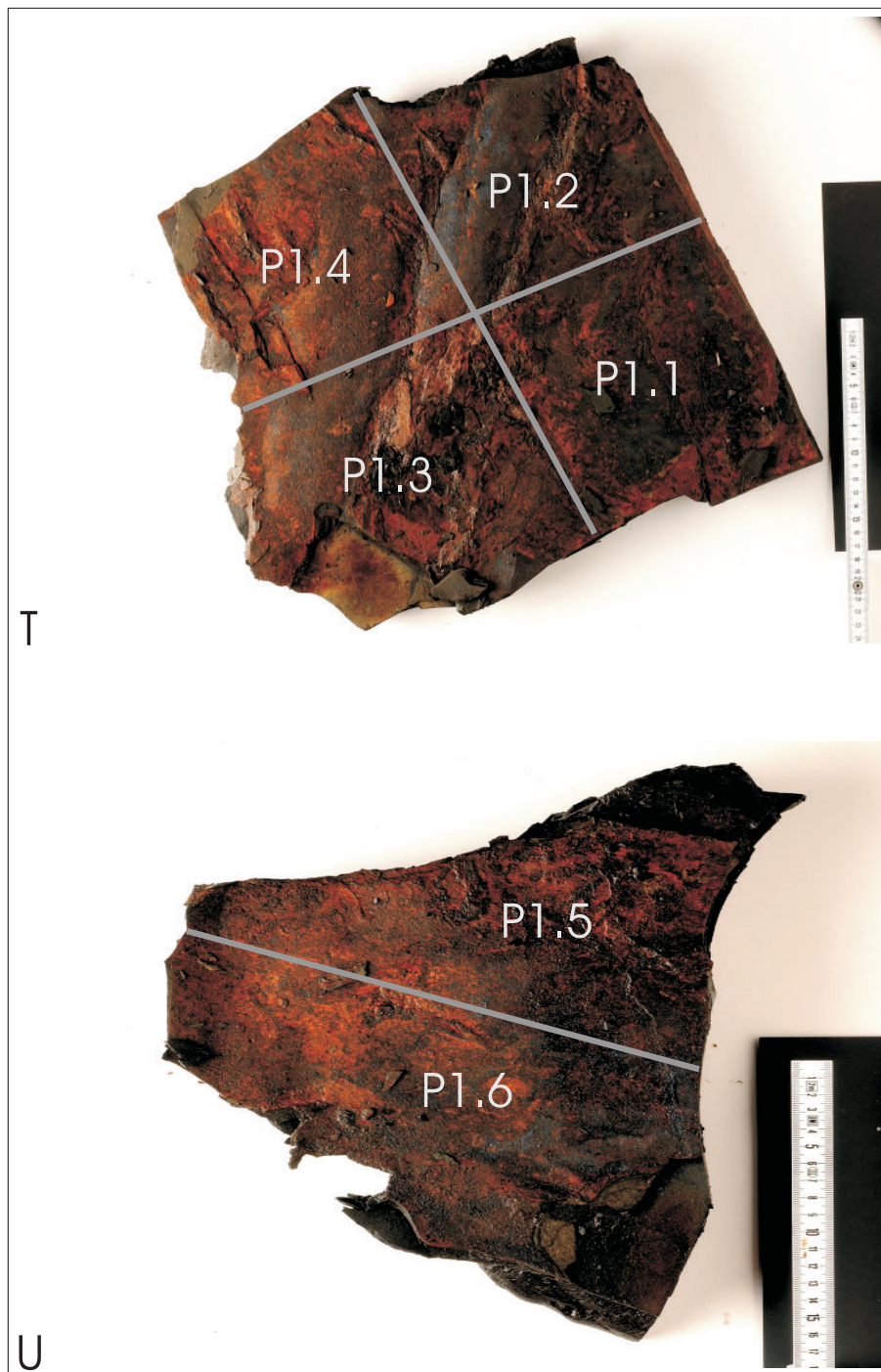


Photo H.4: Aufnahme der Probe P1 ‚Platte‘, entnommen 0,35m unterhalb des Leithorizontes α

Tafel 5

Abb. 1 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 2 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. 20x Vergrößerung

Abb. 3 Ausschnittsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 4 Ausschnittsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 5 Detailaufnahme org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 6 Ausschnittsaufnahme org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

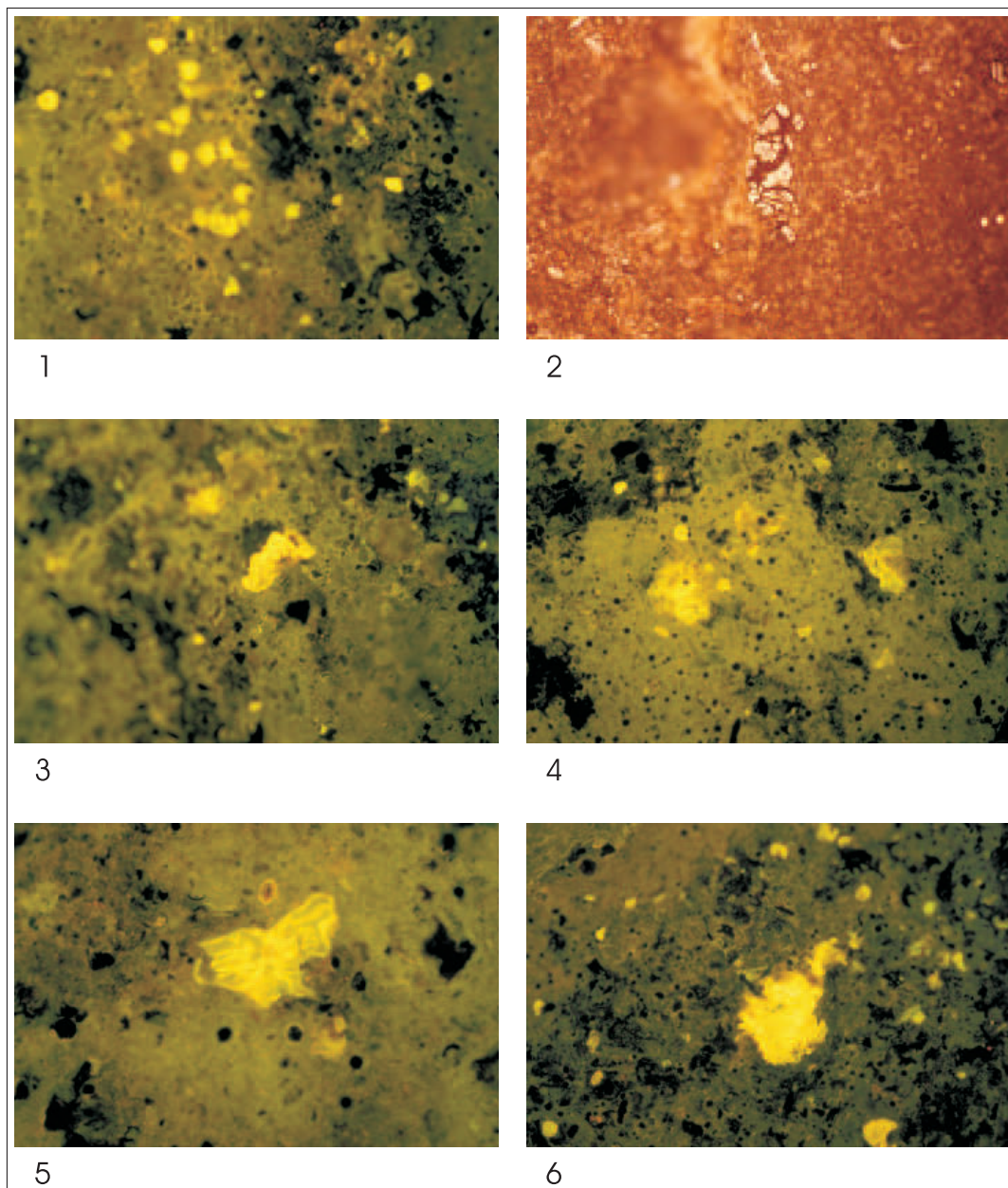


Photo H.5: Probe 1,00m $u\alpha$, Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 6

Abb. 7 Sporinit, Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 8 Sporinit, Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 9 Ausschnittsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 10 Sporinit, Detailaufnahme der Abb. 9 der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 11 Ausschnittsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 12 Sporinit, Detailaufnahme der Abb. 11 der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

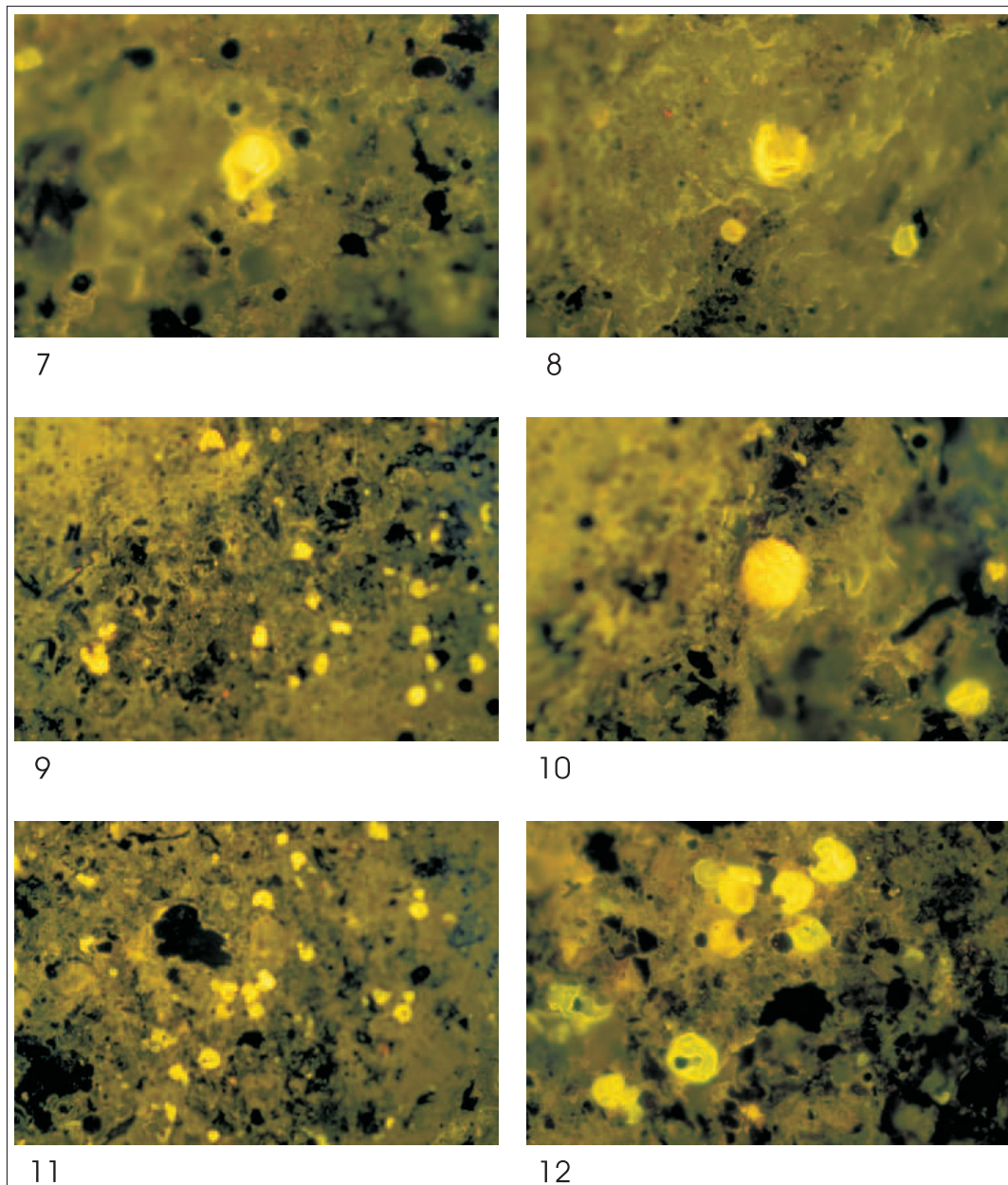


Photo H.6: Probe 1,00m u α , Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 7

Abb. 13 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 14 Ausschnittsaufnahme einer Ansammlung org. Reste der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 15 Kutikulenfragment, Detailaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 16 Übersichtsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 10x Vergrößerung

Abb. 17 Sporinit, Detailaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 18 Übersichtsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 10x Vergrößerung

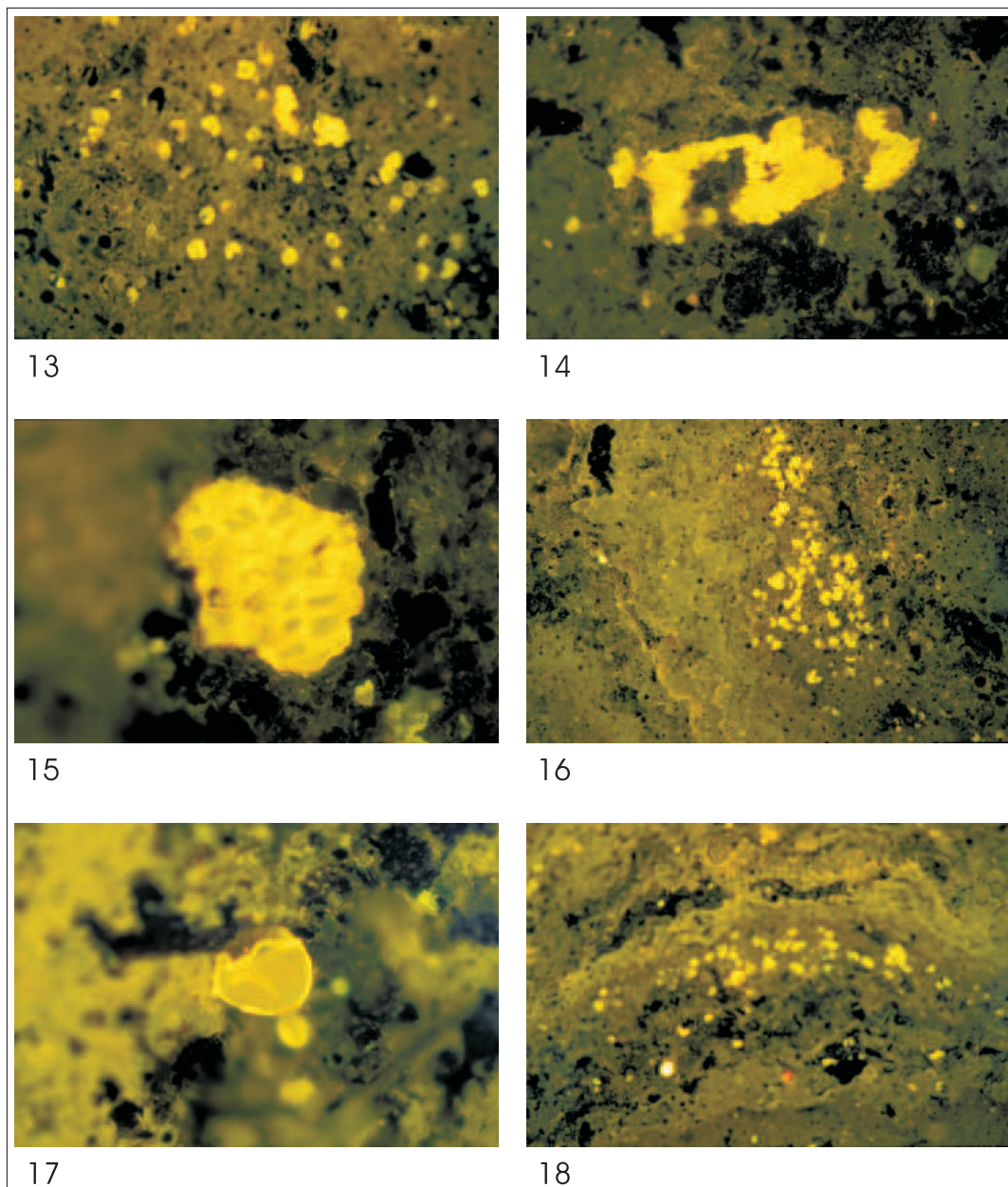


Photo H.7: Probe 1,00m u α , Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 8

Abb. 19 Ausschnittsaufnahme eines org. Restes der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 20 Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 21 Ausschnittsaufnahme einer Zell-Kolonie der Proben 1,00m uα.
Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 22 Übersichtsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 10x
Vergrößerung

Abb. 23 Übersichtsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 10x
Vergrößerung

Abb. 24 Kutikulenfragment, Detailaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung, 50x Vergrößerung

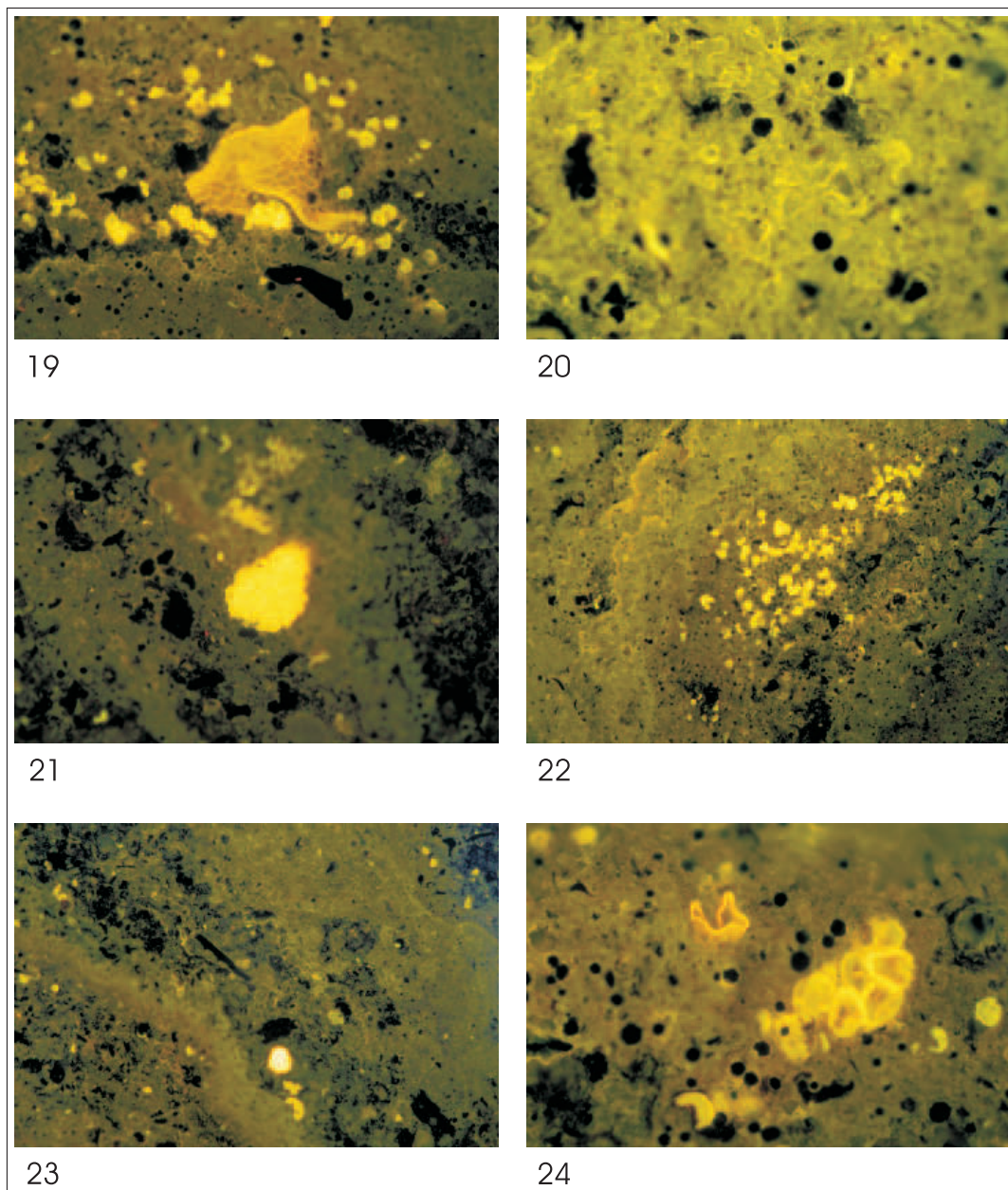


Photo H.8: Probe 1,00m u α , Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 9

Abb. 25 Kutikulenfragment, Ausschnittsaufnahme der Abb. 24 der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 26 Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 27 Detailaufnahme verschiedener org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 28 Übersichtsaufnahme der Matrix der Proben 1,00m uα. Die ‚Zonierung‘ der Proben läßt sich andeutungsweise erkennen. Fluoreszenz-Beleuchtung, 10x Vergrößerung

Abb. 29 Ausschnittsaufnahme der Matrix Proben 1,00m uα. Die ‚Zonierung‘ der Proben wird durch die org. Reste angedeutet. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 30 Übersichtsaufnahme der Matrix Proben 1,00m uα. Auch hier ist ‚Zonierung‘ der Proben erkennbar. Fluoreszenz-Beleuchtung, 20x Vergrößerung

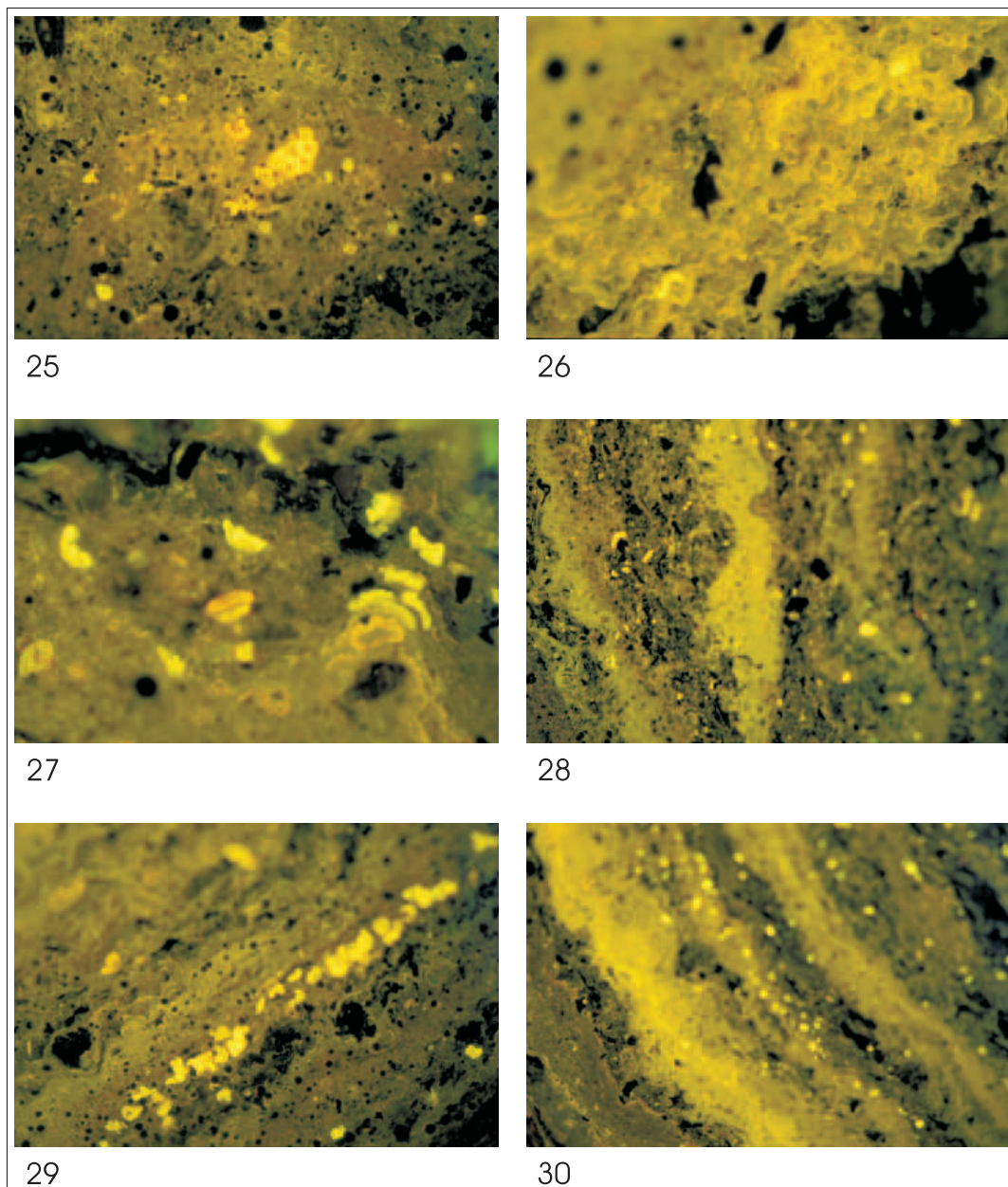


Photo H.9: Probe 1,00m u α , Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 10

Abb. 31 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung, 20x Vergrößerung

Abb. 32 Sporinit, Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα.
Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 33 Sporinit, Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα.
Fluoreszenz-Beleuchtung, 50x Vergrößerung

Abb. 34 Ausschnittsaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung,
20x Vergrößerung

Abb. 35 Pyritkristall, Detailaufnahme der Proben 1,00m uα. Auflicht-Hellfeld

Abb. 36 Pyritkristall, Detailaufnahme der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

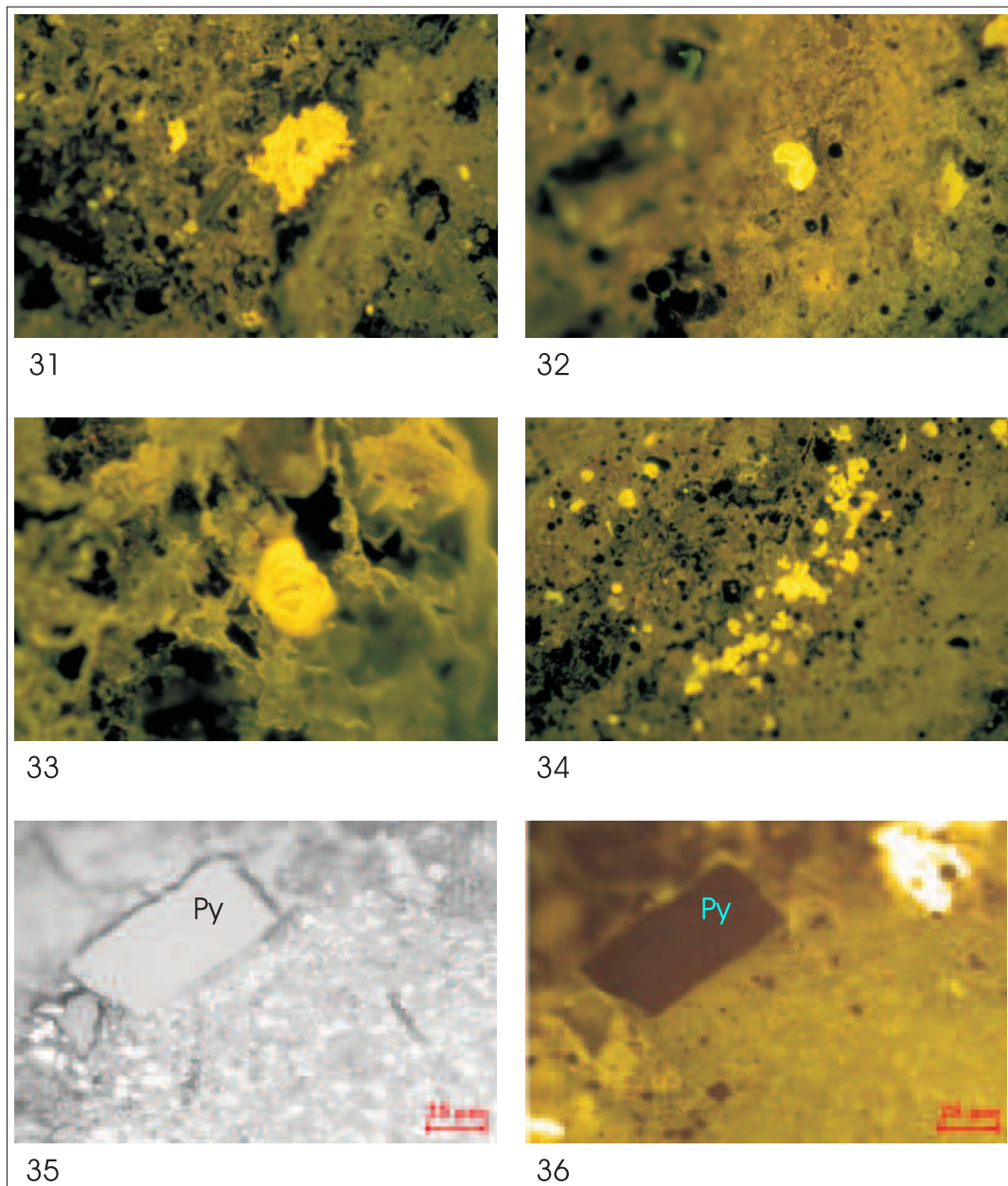


Photo H.10: Probe 1,00m uα, Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.
Abb. 35 ohne Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 11

Abb. 37 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

Abb. 38 Sporinit, Detailaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα.
Fluoreszenz-Beleuchtung

Abb. 39 Detailaufnahme org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

Abb. 40 Detailaufnahme org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

Abb. 41 Detailaufnahme org. Reste der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

Abb. 42 Detailaufnahme der Matrix der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-
Beleuchtung

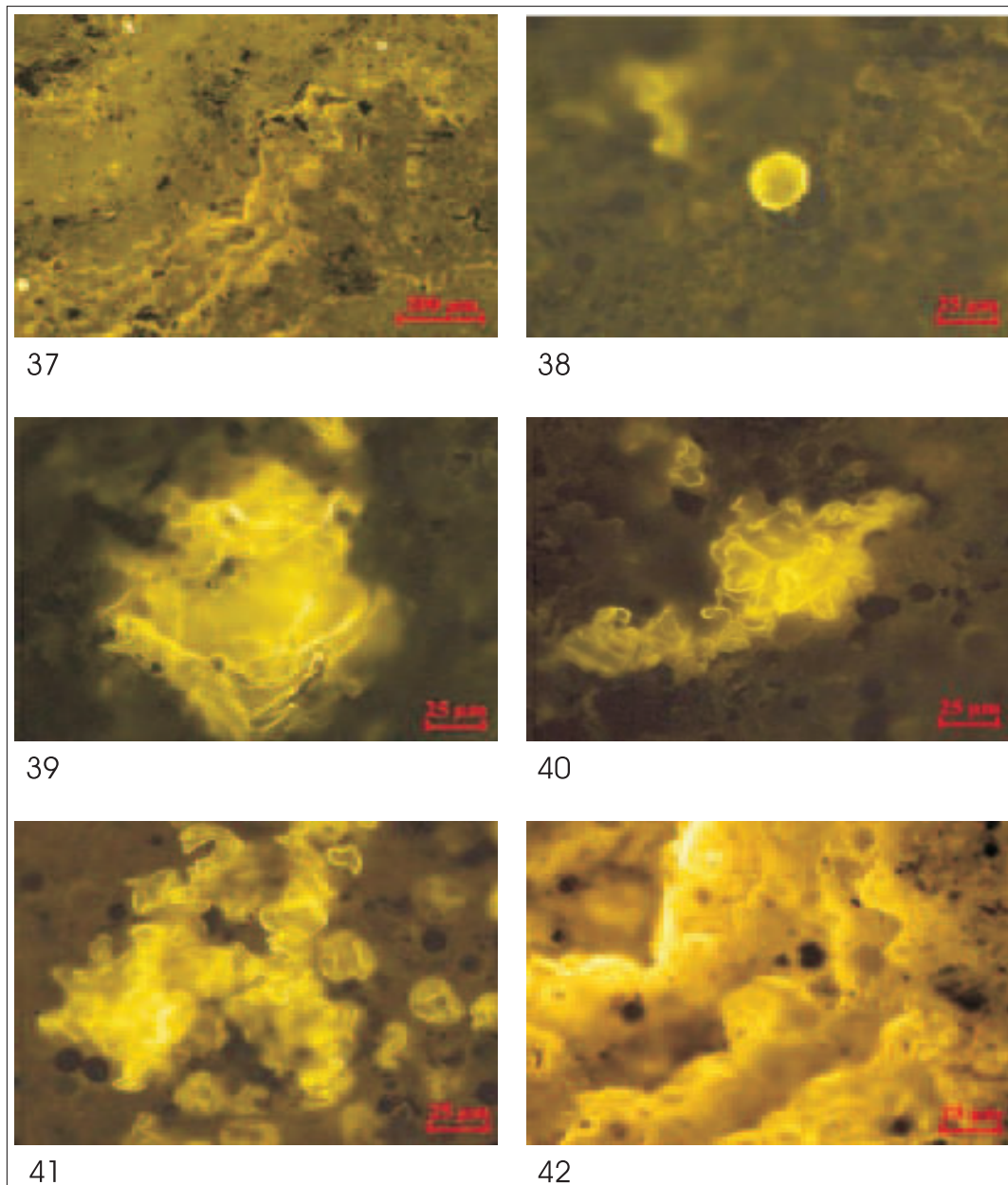


Photo H.11: Probe 1,00m $\text{u}\alpha$, Aufsicht-Hellfeld, Fluoreszenzbeleuchtung.

Tafel 12

Abb. 43 Detailaufnahme eines org. Restes der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung

Abb. 44 Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Auflicht-Hellfeld

Abb. 45 Quarzkorn, Ausschnittsaufnahme der Grundmasse der Proben 1,00m uα. Die ‚Laminierung‘ der Proben ist andeutungsweise zu erkennen. Auflicht-Hellfeld

Abb. 46 Ausschnittsaufnahme der Abb. 45 1,00m uα. Auflicht-Hellfeld

Abb. 47 Pyrit, Ausschnittsaufnahme der Abb. 35 1,00m uα. Auflicht-Hellfeld

Abb. 48 Pyrit, Ausschnittsaufnahme der Abb. 35 1,00m uα. Fluoreszenz-Beleuchtung

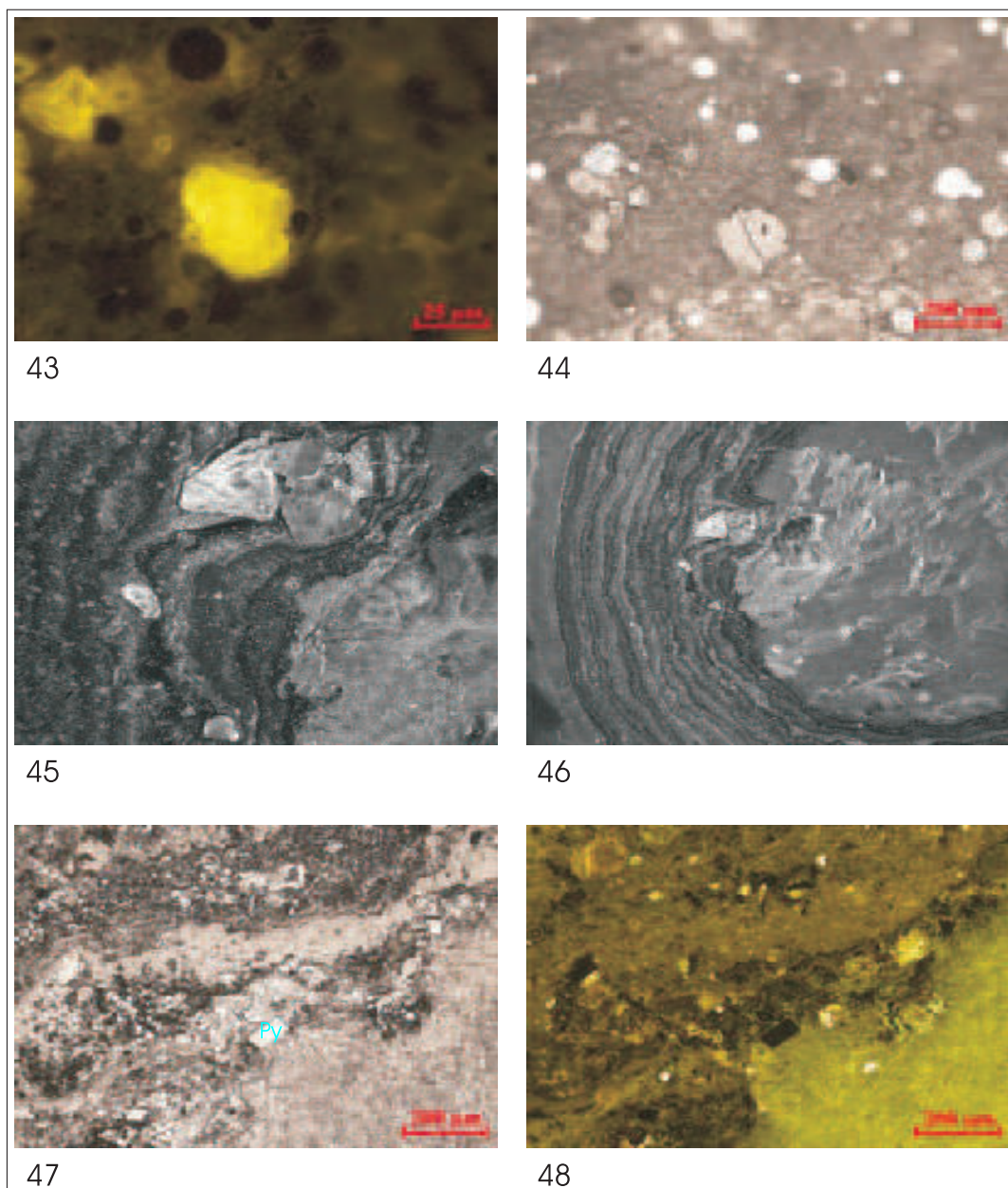


Photo H.12: Probe 1,00m u α , Aufsicht-Hellfeld. Abb. 43 unter Fluoreszenzbeleuchtung.

Danksagung

Die hier vorliegende Diplomarbeit entstand im ‚Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre ICG-V: Sedimentäre Systeme‘ des Forschungszentrum Jülich GmbH in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Brennstoffgeologie der TU Bergakademie Freiberg.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Dr. U. Mann vom Forschungszentrum Jülich und Herrn Prof. Dr. N. Volkmann für die Bereitstellung des Themas, die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit und den Anregungen und Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit entscheidend beigetragen haben.

Bei Herrn Dr. R.G. Schaefer für das Korrekturlesen der Arbeit und die daraus resultierenden Anregungen und Hinweise, die zum Gelingen der Arbeit entscheidend beitrugen.

Bei Herrn Dr. N. Micklich vom Hessischen LandesMuseum Darmstadt für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Bei Herrn Franz Leistner, der mich bei den pyrolytischen und Thermovaporisation-Gaschromatographie und Pyrolyse-Gaschromatographie Messungen unterstützt hat. Bei Herrn Willsch und Frau Richter für die Einführung und Unterstützung bei der Extraktion, MPLC und Gaschromatographie. Bei Herrn Disko und Herrn Dr. Fischer für die Einführung und Unterstützung bei der Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Bei Herrn Benders für die Unterstützung bei den mikroskopischen Analysen. Darüber hinaus bei allen technischen Angestellten und Wissenschaftlern des Forschungszentrum Jülich für die fachliche Beratung und Hinweise, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Besonderer Dank gilt auch den Doktoranden und Diplomanden des ICG-V des Forschungszentrum Jülich, namentlich Marina Kloppisch, Dr. Thomas Fischer und Dr. Antje Armstroff, für den persönlichen Gedankenaustausch, die sehr freundliche Arbeitsatmosphäre und vor allem die Einführung in und tatkräftige Unterstützung bei L^AT_EX-Problemen und Fragen.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und meiner Schwester, die mich unterstützt und ermuntert haben und so besonderen Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4172
April 2005
ISSN 0944-2952