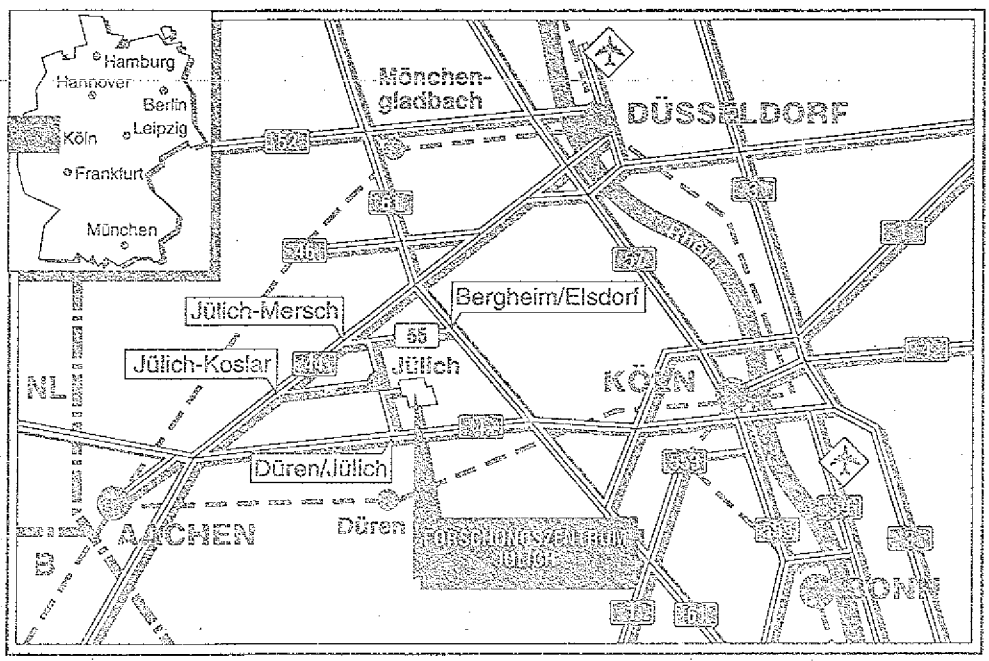
Institut für Chemie 5:
Erdöl und Organische Geochemie

Quantitative und qualitative Analyse von fossilen Kohlenwasserstoffen und ihren Umwandlungsprodukten in Böden aus Posidonienschiefer (Ith-Hils-Mulde)

Ralf Schramedei



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2496
ISSN 0366-0885
Institut für Chemie 5: Erdöl und Organische Geochemie Jül-2496
D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Quantitative und qualitative Analyse von fossilen Kohlenwasserstoffen und ihren Umwandlungsprodukten in Böden aus Posidonienschiefer (Ith-Hils-Mulde)

Ralf Schramedei

Kurzfassung

Durch die geologische Situation bedingt, streicht der Posidonienschiefer im Ith-Hils-Gebiet (NW-Deutschland) an die Oberfläche aus und ist bodenbildenden Prozessen unterworfen. In der Nähe dieser Ausbiße standen dem ICH-5 unverwitterte Proben des Posidonienschiefers aus Flachbohrungen zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben des unverwitterten Posidonienschiefers der Flachbohrungen mit denen des verwitterten Posidonienschiefers der Böden verglichen, um die Umsetzung des organischen Materials durch die Verwitterung und die Belastung von Böden durch geogene Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffreichen Gesteinen zu untersuchen. Der Einfluß der Maturität des organischen Materials auf das "Schicksal fossiler Kohlenwasserstoffe" wurde ebenfalls untersucht.
Die Gleichheit der bodenkundlichen und mikrobiologischen Parameter der Böden der Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode gewährleisten eine gute Vergleichbarkeit der Böden untereinander.

Die organischen Kohlenstoffgehalte der Böden erreichen in einer Teufe von ca. 1 m annähernd die Werte des unverwitterten Posidonienschiefers. Bis an die Oberfläche ist eine Abnahme der TOC-Werte um 1/2 bis 2/3 des ursprünglichen Wertes auf 3-4% zu verzeichnen. Die Karbonat-Gehalte folgen diesem Trend.
Die Wasserstoffindex-Werte (H_I) des organischen Materials der Böden zeigen eine Abreicherung um ca. 50% in 1 m Teufe im Vergleich zum unverwittertem Material der Bohrungen Dielmissen und Dohnsen (ca. 30-50 m). In Harderode beträgt die Abreicherung nahezu 2/3 des H_I-Wertes; zudem ist hier innerhalb des Bodenprofils nur ein schwacher Trend zur Oberfläche hin zu erkennen. Die größten Unterschiede in Veränderungen des organischen Materials sind zwischen Dohnsen und Harderode zu beobachten. Hierfür wird vor allem der thermische Einfluß des Massivs von Vlotho verantwortlich gemacht.
Proben aus Böden der Lokationen Dohnsen und Harderode und jeweils eine repräsentative unverwitterte Posidonienschieferprobe wurden extrahiert und einer flüssigkeitschromatographischen Auftrennung in Aliphaten, Aromaten, hochpolare Verbindungen, Säuren, Basen, Alkohole, Ketone, gebundene Säuren (Estersäuren) und gebundene Alkohole (Esteralkohole) unterzogen.
Die höchsten Abreicherungen der Fraktionen der Aliphaten und Aromaten konnten dabei zwischen dem Posidonienschiefer und dem C-Horizont des Bodens festgestellt werden. Die Verteilung der n-Alkane blieb dabei jedoch fast identisch.
Die dominierenden Verwitterungsprozesse sind vom Posidonienschiefer bis in den B-Horizont der Böden die chemische Oxidation. Im A- und teilweise im B-Horizont der Böden sind vor allem Wasserlösungsprozesse und Biodegradation für den Abbau des organischen Materials verantwortlich.
Die mit Dichlormethan extrahierten Proben zeigten in den Fraktionen der Säuren, Alkohole, Ketone, gebundenen Säuren und gebundenen Alkohole weitgehend rezentes Material. Dies deutet auf einen vollständigen Abbau der Kohlenwasserstoffe oder auf eine starke Adsorption der durch die Metabolisierung entstandenen Heterokomponenten an die Oberfläche des Sediments (Tonmineraloberflächen) hin. Mit Hilfe einer nachgeschalteten sauren und basischen Extraktion konnten Oxidationsprodukte der Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die saure Extraktion setzte dabei weitgehend adsorbierte Oxidationsprodukte frei, während die basische Extraktion durch ihre hydrolytische Wirkung hauptsächlich über Esterbindungen kovalent gebundene Komponenten freisetzte.

Die Hauptmenge an Oxidationsprodukten konnte in der Fraktion der Säuren nachgewiesen werden. Den größten Anteil stellten n-Carbonsäuren. Diese zeigen ein den Alkanen vergleichbares Verteilungsmuster. Desweiteren konnten aromatische Carbonsäuren identifiziert werden.

Untergeordnet wurden Ketone als Oxidationsprodukte von Alkanen nachgewiesen.
Die Fraktion der Alkohole und Ester sind hauptsächlich rezentes Herkunft. Sie sind demanch als Zwischenprodukte der Oxidation zu instabil bzw. werden als Oxidationsprodukte von Kohlenwasserstoffen nicht gebildet.
Die Hauptmenge an Oxidationsprodukten der Kohlenwasserstoffe wurde mit der basischen Hydrolyse gewonnen. Es wird daher die Bildung von Makromolekülen postuliert.

Abkürzungen und Definitionen

C_{org} organisch gebundener Kohlenstoff

CPI Carbon Preference Index

GC Gaschromatograph

GC/MS kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie

H_I Wasserstoffindex (Rock-Eval-Pyrolyse)

HPLC Hochdruckflüssigkeitschromatographie

KW Kohlenwasserstoffe

MPLC Mitteldruckflüssigkeitschromatographie

PAK Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Ph Phytan

P_I Produktionsindex (Rock-Eval-Pyrolyse)

Pr Pristan

Rm mittlere Reflexion des Vitrinits

S_1 Vorhandene Kohlenwasserstoffe (Rock-Eval-Pyrolyse; mg KW/g TOC)

S_2 Generierbare Kohlenwasserstoffe (Rock-Eval-Pyrolyse; mg KW/g TOC)

Tmax Temperatur maximaler Kohlenwasserstoffgenese (Rock-Eval-Pyrolyse)

TOC Total organic carbon - organisch gebundener Kohlenstoff (C_{org})

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung

Die Bundesstatistik über Unfälle bei Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe besagt, daß etwa 90 bis 95 % der erfaßten Unfälle solche mit Mineralöl und Mineralölprodukten sind. Dabei entfallen 80 % aller Unfälle mit einem Volumenanteil von nahezu 50 % auf das Mitteldestillat (Heizöl EL, Dieselkraftstoff). Die Zahl der Unfälle mit Rohöl, Flugkraftstoffen und schwerem Heizöl ist im Vergleich mit den Mitteldestillaten wesentlich geringer; der Mengenanteil liegt jedoch in der gleichen Größenordnung. Im Durchschnitt des Jahres 1985 konnten von 8.900 m^3 ausgelaufenem Mineralöl knapp 3.200 m^3 (36 %) nicht zurückgewonnen werden. Ein rundes Drittel der Kohlenwasserstoffmenge verbleibt demnach in der Umwelt (AD HOC-ARBEITSGRUPPE 1986). Meist besteht der erste Kontakt eines Mineralöls aus einem Unfallschaden mit der wasserungesättigten Zone des Bodens. Der Begriff "Boden" wird in der Bodenkunde, der Geologie sowie in der Land- und Forstwirtschaft für die oberste, stark belebte, mehr oder weniger humose Verwitterungsschicht der Gesteine, verwendet, die durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge entstanden ist.

Die verwitterungsbedingten chemischen Veränderungen der Kohlenwasserstoffe eines Mineralöls sind für eine Reihe von Fragestellungen bei der Bearbeitung von Kohlenwasserstoffschadensfällen von Interesse und sind ein Untersuchungsaspekt der vorliegenden Arbeit.

Bei einem Mineralölschadensfall ist eine Korrelation eines im Boden veränderten Mineralöles mit dem Ausgangsprodukt meist nicht möglich, da das unveränderte Mineralöl nicht mehr nachweisbar bzw. nicht mehr erhältlich ist.

Es galt daher, ein System zu finden, an dem die Verwitterungsprozesse in vergleichbarer Weise zu studieren sind.

Ein System, welches eine ähnliche Kohlenwasserstoffverteilung wie ein unverwittertes Mineralöl aufweist und an dem detaillierte Untersuchungen des unverwitterten sowie des verwitterten Zustandes vorgenommen werden können, ist ein der Bodenbildung ausgesetztes Erdölmuttergestein. Aufgrund der vorhandenen Ähnlichkeit in der Kohlenwasserstoffverteilung zwischen einem Erdölmuttergestein und einem unverwitterten Mineralöl wurden die verwitterungsbedingten Alterationen der Kohlenwasserstoffe an verschiedenartig verwitterten Erdölmuttergesteinen analysiert.

Durch die geologische Situation bedingt, streichen in tektonisch geprägten Gebieten Erdölmuttergesteine an die Erdoberfläche aus. Je nach Klima, der dadurch vorherrschenden Verwitterungsform und -intensität, der Erosion und

der Dauer der Einwirkung dieser Faktoren kommt es zu unterschiedlichen Verwitterungszuständen und Bodenbildungen dieser Gesteine. Ein Vergleich der Verwitterung/Bodenbildung unterliegenden Erdölmuttergesteine mit dem unverwitterten Gestein läßt eine Erfassung der das organische Material beeinflussenden Faktoren zu. Hierdurch sind Aussagen über die Veränderungen des organischen Materials durch die Verwitterung/Bodenbildung sowie die Erfassung von Umwandlungsprodukten der Kohlenwasserstoffe möglich. Des weiteren ist eine Zuordnung von biogenen Kohlenwasserstoffen aus dem Bodenbewuchs und geogenen Kohlenwasserstoffen aus dem Erdölmuttergestein erreichbar. Diese Kenntnisse sind bei Schadensfalluntersuchungen zur Erfassung der eigentlichen antropogenen Kontamination von Bedeutung.
Mineralölprodukte werden aus Erdölen gewonnen. Diese wiederum entstehen unter bestimmten geologischen Bedingungen aus Erdölmuttergesteinen. Ein Vergleich der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe aus diesen Gesteinen mit der Umsetzung von Erdölprodukten (Heizöl etc.), die letztendlich aus Erdölmuttergesteinen stammen, ist daher möglich.

I. 1 Problemstellung

Durch die geologische Situation bedingt, streicht der Posidonienschiefer im Ith-Hils-Gebiet (NW-Deutschland) an der Oberfläche aus und ist bodenbildenden Prozessen unterworfen. Die über diesen Ausbissen befindliche Verwitterungsschicht ist weitgehend eine quartäre Bodenbildung. Im Untersuchungsgebiet standen unverwitterte Proben des Posidonienschiefers aus Flachbohrungen als Referenzproben zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Proben des unverwitterten Posidonienschiefers der Flachbohrungen mit denen des verwitterten Posidonienschiefers der Böden verglichen werden, um die Umsetzung des organischen Materials durch die Verwitterung und die Belastung von Böden durch geogene Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffreichen Gesteinen zu untersuchen.

Einblick in den Abbau und die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe soll mit einer flüssigkeitschromatographischen Auftrennung der Umwandlungsprodukte erfolgen. Die molekulare Verteilung soll dabei Aufschluß geben, ob es sich um rezentes Material von Gräsern und Feldfrüchten oder um Umwandlungsprodukte des organischen Materials des Posidonienschiefers handelt, wodurch eine leichtere Abgrenzung biogen/geogen möglich sein sollte.

Da der meist oxidative Abbau von Kohlenwasserstoffen zu polaren Komponenten führt, ist mit der Adsorption und der Einbindung in Makromoleküle zu rechnen. Zur Erfassung dieser Vorgänge wurden die Proben einer sequentiellen Extraktion unterzogen.

Die Maturität des Posidonienschiefers steigt in der Reihenfolge der Bohrungen Dielmissen, Dohnsen und Harderode infolge des geothermischen Einflusses des Massivs von Vlotho an. Der Einfluß der Maturität des organischen Materials auf das "Schicksal fossiler Kohlenwasserstoffe" bei der Verwitterung/Bodenbildung ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Durch eine gezielte Geländekartierung konnten drei Lokationen ausfindig gemacht werden, in denen der Posidonienschiefer in nächster Nähe zu den abgeteuften Bohrungen des ICH-5 (Dielmissen, Dohnsen und Harderode) an der Oberfläche ausstreicht und bodenbildenden Prozessen unterworfen ist.

I. 2 Geologie der Hilsmulde und Lage der Bohrungen

Die Hilsmulde liegt ca. 50 km südlich von Hannover und ist Teil des Weserberglandes zwischen den Flüssen Weser und Leine. Morphologisch ist das Gebiet durch die harten Stufenbildner des Korallenooliths (Malm) und des Hilssandsteins (Unter-Alb) als Schichtstufenlandschaft ausgebildet (BRINKMANN 1977).
Die Bohrungen befinden sich an der SW-Flanke der Mulde, wo Tone und Mergel des Lias und Dogger ausstreichen (Abb. I.1).

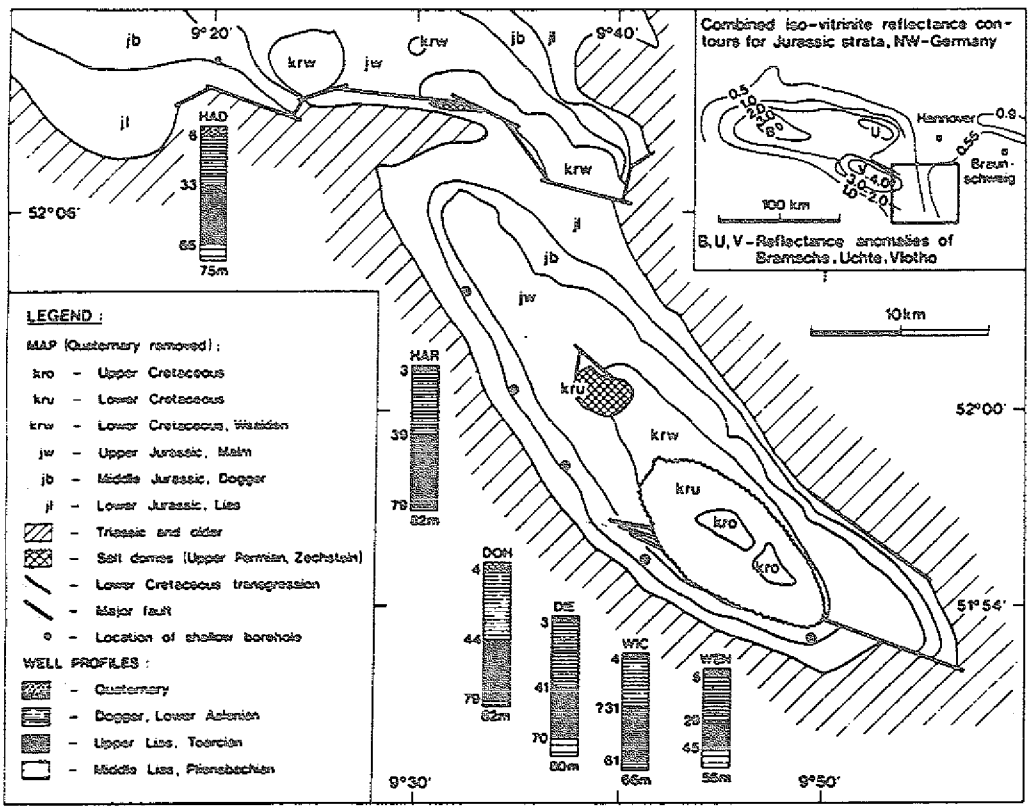


Abb. I.1: Geologische Karte der Hilsmulde, mit Lage des Untersuchungsgebietes im Bereich der Inkohlungsanomalien im Jura NW-Deutschlands (nach MANN 1987); Lokationen und Teufen der Flachbohrungen: WEN = Wenzen; WIC = Wickensen; DIE = Dielmissen; DOH = Dohnsen; HAR = Harderode; HAD = Hadessen

Geologisch wird die Hilsmulde dem südlichen Rand des Niedersächsischen Beckens, einer Senkungszone mit einer Länge von 300 km und einer Breite von 65 km, zugeordnet. Bei der Hilsmulde handelt es sich eigentlich um einen syngenetisch im Malm angelegten Halbgraben mit als Schollentreppen ausgebildeten Flanken (DORN & LOTZE 1971; KOCKEL 1987).

Die fazielle Entwicklung der Hilsmulde gleicht der des Niedersächsischen Beckens. Nach BOIGK (1981) wird das Niedersächsische Becken im Norden durch die Pompeckj'esche Schwelle, im Süden durch die Münsterlandplattform, im Osten durch den Gifhorner Trog und im Westen von der Ostholländischen Triasplattform begrenzt. Das Becken entwickelte sich aus der subvariskischen Saumsenke im Perm, wo es im Rotliegenden zur Ablagerung terrestrischer Sedimente kam, die im Zechstein infolge einer Transgression durch Evaporitabfolgen abgelöst wurden. Die Trias ist zunächst durch klastische, rotgefärbte, terrestrische Sedimente geprägt. Im Muschelkalk erfolgte mit einer erneuten Transgression die Ablagerung von Kalken, Mergeln und Evaporiten. Der Keuper ist hingegen durch limnisch-fluviatile bis brackische Sedimente gekennzeichnet.
Im Jura kam es infolge der Ingression des Jura-Meeres zur Ablagerung dunkler Tone. Durch die einsetzende Halokinese des Zechsteinsalzes bildeten sich örtlich Spezialtröge aus, in die bis zu 1400 m mächtige Tonfolgen zur Ablagerung kamen. Das Dogger ist vor allem durch Tonsteine und gröberklastische Sedimente (z. B. Dogger-Sandstein) geprägt, während es im Malm durch die während der jungkimmerischen Phase ablaufenden Umgestaltung des Beckens zur Ablagerung von karbonatischen Gesteinen kam.
Jungvariskisch angelegte Störungssysteme wurden durch Salztektonik reaktiviert und modifiziert. Durch die damit eingeleitete saxonische Bruchfaltung kam es vor allem im Malm und in der Unterkreide zu starker Absenkung mit einhergehender synsedimentärer Ablagerung (DORN & LOTZE 1971). Durch die Regression in der Unterkreide kam es im Bereich der Hilsmulde in flachen Brackwasserseen zur Ablagerung von Tonen und Sandsteinen mit Kohleflözen. Über diese Wealdenfazies folgen transgressiv Neocom-Tone und Hilssandsteine, welche wiederum von mächtigen Mergeln und Kalken überlagert werden. Vermutlich kam es zu einer erneuten saxonischen Bruchfaltung, die im gesamten Niedersächsischen Becken und in der Hilsmulde zu starken Inversionsvorgängen führte (ZIEGLER 1982). Durch diese wurden alte Grabenrandstörungen zu Überschiebungsbahnen umfunktioniert, der Grabeninhalt in die Höhe gepreßt und über die Grabenschulter überschoben (KOCKEL 1987). Mit diesen

Ereignissen waren magmatische Ereignisse verknüpft, wie das Aufdringen der Massive von Brahmsche, Vlotho und Uchte im Santon am Südrand des Niedersächsischen Beckens. Sie sind durch gravimetrische und magnetische Anomalien nachgewiesen (DEUTLOFF et al. 1980). Die Hilsmulde geriet zur Zeit ihrer tiefsten Versenkung während der Kreide in den Einfluß des Massivs von Vlotho. Die indirekte Wärmewirkung dieser Intrusion führte zu einer Reifung der kerogenreichen Sedimente des Posidonienschiefers. Diese erreichten bei einer Versenkung von 1500 - 2000 m das Erdölfenster (KOCKEL 1987). Die Reife des organischen Materials der Gesteine nimmt mit Annäherung an das Massiv von Vlotho zu (Abb. I.1). Der Posidonienschiefer hat hierdurch innerhalb von nur wenigen Dezikilometern bei einheitlicher Litho- und Organofazies eine unterschiedliche Reifung erfahren.

Am Ende der Kreide zog sich das Meer zurück. Die jüngsten Ablagerungen der Hilsmulde sind, wenn man vom Quartär absieht, die marinen oligozänen Sande von Duingen und die Braunkohlen von Wallensen.
Im Tertiär erreichte das Eozän nach der kühleren Epoche des Paläozäns nahezu tropische Temperaturen. Dies führte zur Bildung tiefgründiger Verwitterungsböden, wie sie auch heute noch für den Bereich der Tropen kennzeichnend sind (BRINKMANN 1977).
Im Quartär ist das Untersuchungsgebiet während der Elstereiszeit von Gletschereis bedeckt gewesen, in den anderen Eiszeiten war es periglaziales Gebiet mit bis in mehrere hundert Meter Tiefe reichenden Frostböden. In der obersten Schicht dieser Böden kam es im Wechsel von Gefrieren und Tauen zur Entstehung von Fließerden. Im Sommer glitten die Schuttmassen in die Täler. Vor allem in den Interglazialzeiten wurden diese Schuttmassen ausgeräumt. Durch den Wechsel von vorherrschend physikalischer Verwitterung in den Kaltzeiten und der chemischen und biologischen Verwitterung in den Warmzeiten kam es zu einer intensiven Abtragung. Seit dem Eozän soll der Hilskamm um maximal 3-4 km zurückverlegt worden sein (DORN 1951). Das heutige Bild des Arbeitsgebietes ist im wesentlichen durch das Quartär geprägt und die jetzige Bodenbildung holozänen Ursprungs (BRINKMANN 1977).

I. 3 Der Posidonienschiefer

Der Posidonienschiefer ist ein im Unteren Toarcium (Lias epsilon) abgelagertes feinlamelliertes, toniges bis mergeliges Sediment von schwarzgrauer bis dunkelbrauner Färbung. Aufgrund seines hohen organischen Kohlenstoffgehaltes von 5 - 15 % und der Zuordnung des organischen Materials zum Kerogentyp II ist der Posidonienschiefer eines der bedeutensten Erdölmuttergesteine mit weiter Verbreitung in Zentraleuropa (Abb. 2). Es handelt sich um die Ablagerungen eines flachen Binnenmeeres (SCHMITZ 1980) mit Wassertiefen von nur 15 - 30 m (HALLAM 1967) unter anoxischen Bedingungen. Die Pyritgehalte liegen zwischen 5 und 10 Gewichtsprozent (LITTKE et al. 1988); die vorherrschenden Tonminerale sind Illit und Kaolinit und untergeordnet Mixed-Layer-Minerale, Montmorillonit und Chlorit (MANN 1987). Die Mächtigkeit des Posidonienschiefers in der Hilsmulde beträgt durchschnittlich 30 m. Nach MANN (1987) ist der Lias epsilon in eine obere Tonsteinfazies mit einer Mächtigkeit von 11 - 31 m und eine untere Mergelsteinfazies von ca. 5 m gegliedert.

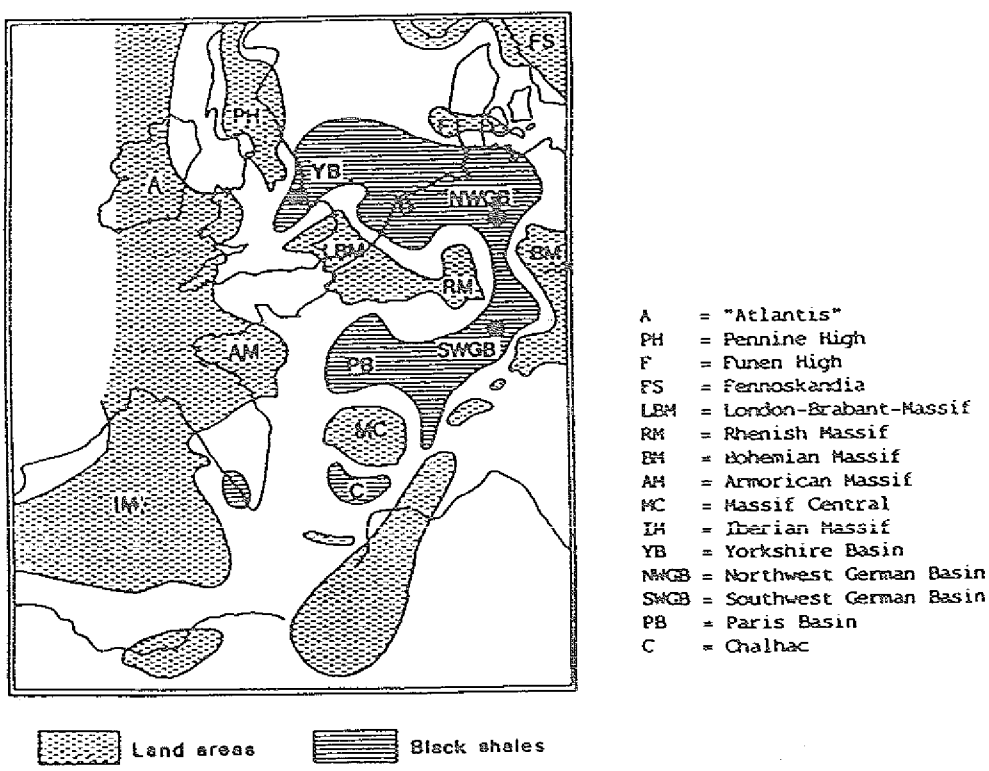


Abb. I.2: Verteilung von festländischen Bereichen und bituminöser Fazies im oberen Lias (Toarcium) von NW-Europa (nach HOFFMANN 1968; ZIEGLER 1982; RIEGEL et al. 1986).

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurden vom ICH 5 (Institut für Erdöl und Organische Geochemie) des Forschungszentrums Jülich (KFA) bis Ende 1987 sechs Flachbohrungen (Abb. I.1) im Bereich der Hilsmulde abgeteuft. Sie erfaßten neben kompletten Lias epsilon-Profilen auch hangenden Dogger alpha und liegenden Lias delta. Der Posidonienschiefer wurde dabei in unverwittertem Zustand erbohrt. Durch die besondere geologische Situation ist das Gestein infolge der Wärmeeinwirkung einer magmatischen Intrusion bei einheitlicher Organo- und Lithofazies auf kurze Distanz unterschiedlich gereift. So erfaßt das Probenmaterial den Bereich des "Ölfensters" (Vitrinitreflexion zwischen 0,5% und 1,3%) und ist geradezu ideal für Studien der Kohlenwasserstoffgenese (RULLKÖTTER et al. 1988), der primären Migration und Expulsion (LEYTHAEUSER et al. 1988; ROPERTZ 1989; MANN et al. 1989) und der Veränderung des Posidonienschiefers (MANN 1987; JOCHUM 1988) und seines organischen Materials (WITTE et al. 1988; LITTKE et al. 1988) mit zunehmender Reife.

I. 4 Lipide in Böden und fossilen Sedimenten

I. 4.1 Biogene organische Verbindungen in Böden

I. 4.1.1 Vorkommen biogener Substanzen

Unkontaminierte Böden enthalten an organischer Substanz im wesentlichen Huminstoffe. Diese entstehen aus Produkten des Streuabbaus. Diese Streu, vornehmlich das Produkt höherer Landpflanzen, besteht hauptsächlich aus Cellulose und Lignin (zusammen 50-70%). Die restlichen Streuprodukte, Lipide und Proteine sind anteilsmäßig von sekundärer Bedeutung. Gewisse Bestandteile höherer Pflanzen wie Borke, Blätter, Sporen, Pollen, Samen und Früchte enthalten hohe Konzentrationen an Lipiden, lipidähnlichen Substanzen (Wachse, Cutin, Suberin, etc.) und Lignin. Diese Pflanzenteile sind gegenüber der mechanischen, chemischen und biochemischen Degradation weitgehend resistent (TISSOT & WELTE 1984). Zu den Lipiden zählen Kohlenwasserstoffe und eine Vielzahl von polareren Komponenten die Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff in ihren molekularen Strukturen enthalten. Die wichtigsten und daher am intensivsten erforschten Untergruppen sind die Alkane, Alkohole , Säuren, Ketone und Ester (MAGGI-CHURIN 1986; AMBLES et al. 1983; EGLINTON & HAMILTON 1967).

Die Entstehung von Huminstoffen ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Dies liegt vor allem an der bisher noch ungenauen Kenntniss der molekularen Zusammensetzung dieser Makromoleküle. In der bodenkundlichen Literatur wird die Bildung von Huminstoffen folgendermaßen angenommen: Streuprodukte werden teilweise in einfachere Verbindungen zerlegt, Kohlenhydrate zu Monosacchariden, Eiweiße zu Peptiden oder Aminosäuren und aromatische Zellbestandteile wie Lignine zu einfachen phenolischen Verbindungen. Aus diesen Verbindungen entstehen durch Polykondensation und Polymerisation Biopolymere, wie Fulvosäuren, Huminsäuren und Humine. Auch einfachere Spaltprodukte wie Amine und Ammoniumsalze sind an der Huminstoffbildung beteiligt (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984). Nach TEGELAAR et al. (1989) entstehen diese "Geopolymere" aus nicht hydrolysierbaren Biomakromolekülen, welche in Organismen Schutzfunktionen ausüben (Lignin, Tannin, Sporopollenin etc.) und höchst resistent gegen (bio)chemische Degradation sind. Lösliche, nicht hydrolysierbare Biomakromoleküle sind ebenfalls an diesem Prozeß beteiligt. Mit zunehmender

Vernetzung werden die löslichen Biomakromoleküle zunehmend unlöslicher und in das "Geopolymer" integriert.

Die Kohlenwasserstoff-Analyse eines Bodens zeigt meist n-Alkane von C_{10} bis C_{40} mit einer strengen Bevorzugung der ungeradzahligen n-Alkane über die der geradzahligen n-Alkane (Faktor 10 und mehr). Dies ist besonders im Bereich n-C_{23} bis n-C_{35} zu beobachten mit einer klaren Dominanz der n-Alkane n-C_{27}, n-C_{29} und n-C_{31} (Abb.I.3). Diese n-Alkane stammen vornehmlich von Wachsen höherer Pflanzen. Kohlenwasserstoffe in Landpflanzen treten insbesondere in den Oberflächenwachsschichten von Blättern, Nadeln, Blüten, Früchten etc. auf (EGLINTON & HAMILTON 1967).
Wachse bestehen aus Estern von meist langkettigen, geradzahligen n-Alkoholen und n-Fettsäuren.

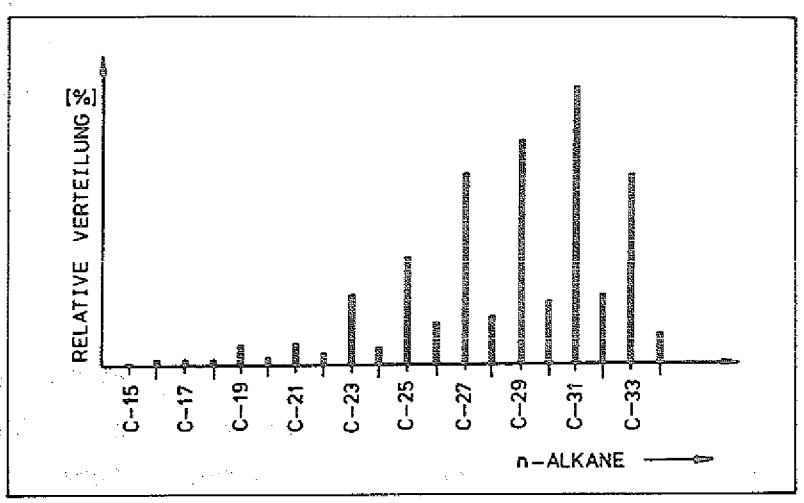


Abb. I.3: n-Alkanverteilung in einem rezenten Sediment mit hauptsächlich terrestrischem organischem Material (HOLLERBACH 1985)

Das Vorkommen aromatischer Verbindungen in unkontaminierten und von der Industrialisierung unbeeinflußten Böden ist gering (ERDMAN et al. 1958). Die Konzentration von polyaromatischen Verbindungen nimmt durch die fortschreitende Industrialisierung in den Profilen rezenter Sedimente der letzten 75-100 Jahren zu (MÜLLER et al. 1977, WAKEHAM et al. 1980) (s. Abb. I.4).
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe entstehen hauptsächlich bei durch den Menschen initiierten Verbrennungsprozessen oder durch Wald- und Feldbrände

(BLUMER & YOUNGBLOOD 1975). Eine wichtige Rolle für ihre ubiquitäre Verteilung spielt der Lufttransport.
Von Perylen (s. Abb. I.4), einem ebenfalls durch Pyrolyse entstehenden polyaromatische Kohlenwasserstoff, wird zudem eine frühdiagenetische Entstehung aus Pilz-Pigmenten des Chinon-Typs angenommen (LOUDA & BAKER 1984, KAWAMURA et al. 1987).

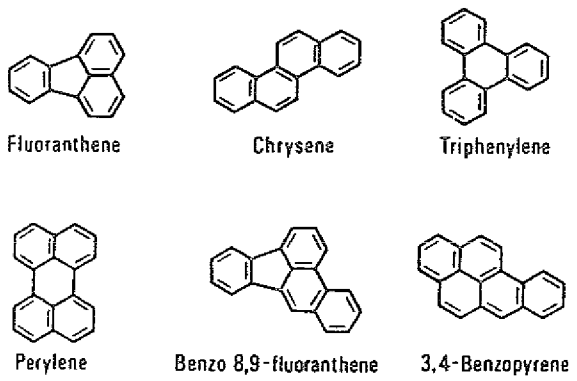


Abb. I.4: Polyaromatische Kohlenwasserstoffe aus einem nicht kontaminierten rezenten Sediment in der Bucht von Veye, Frankreich (TISSIER 1974)

Der Hauptteil der in Böden vorkommenden Fettsäuren wird von lebenden Organismen produziert und ist die quantitativ stärkste Gruppe der Lipide in der Natur. In biologischen Systemen kommen nur in geringen Mengen freie Säuren vor, da diese sehr schnell in komplexe Lipide z. B. als Ester von Glycerin, Sterolen, Zuckern, Sphingolipid-Basen und Hydroxy-Fettsäuren eingebaut werden.
Fettsäuren sind aliphatische monocarboxylische Säuren. Sie kommen in der Natur in homologen Serien von C_{10}-C_{36} vor, wobei der Bereich von C_{14}-C_{20} in den meisten Organismen mit geradzahligen Homologen vorherrscht. Die häufigsten Fettsäuren sind die C_{16}- und C_{18}-Fettsäuren. Ebenso kommen ungesättigte, mit Methyl-, Sauerstoff- (Keto, Epoxy) oder Hydroxylgruppen substituierte Säuren vor.
Das häufigste Produkt der Fettsäuresynthese in Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen ist die Stearinsäure (C_{16}). Die am meisten vorkommenden ungesättigten Säuren sind die Ölsäure ($C_{18:1}$), Linolsäure ($C_{18:2}$) und Linolensäure ($C_{18:3}$). In den Zellwänden von Bakterien der Familie *S. cerevisiae*

machen die $C_{16:1}$- und die $C_{18:1}$-Fettsäure fast 70% der Lipide aus (WEETE 1980).
Nach AMBLES et al. (1983) sind Lipide in Böden weitestgehend unverzweigte langkettige Substanzen. Eine Zuordnung der Herkunft der Fettsäuren ist über die Kohlenstoffkettenlänge möglich. Fettsäuren $<C_{20}$ wird eine vorwiegend mikrobielle Herkunft zugesprochen. Fettsäuren $>C_{20}$ sind im wesentlichen terrestrisch-pflanzlicher Herkunft (Abb. I.5) (SIMONEIT & MAZUREK 1982; AMBLES et al. 1983; MENDOZA et al. 1987).

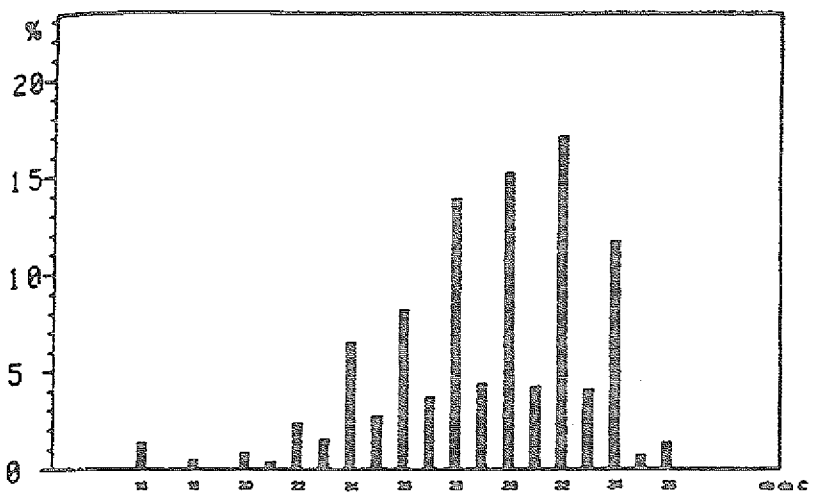


Abb. I.5: Fettsäureverteilung in einem Podsol (MAGGI-CHURIN 1986)

WEETE (1980) klassifizierte Fettsäuren nach ihren Herkunftsorganismen:

- Prokaryonte Bakterien produzieren meist homologe Serien von C_{10} - C_{20}, wobei keine mehrfach ungesättigten Fettsäuren auftreten. Vaccensäure (trans-11-Octadecensäure) ist die vorherrschende $C_{18:1}$-Säure. Die meisten Spezies produzieren relativ hohe Gehalte an iso- und anteiso-Verbindungen, meist wird die anteiso-C_{15}-Säure gebildet.
- Eukaryonten und Pilze zeigen homologe Serien von C_{10} - C_{24} mit eindeutig geradzahliger Bevorzugung. Die Zellwände sind meist aus der $C_{16:1}$- und der $C_{18:1}$-Säure aufgebaut.

- Höhere Pflanzen weisen homologe Serien von den hauptsächlich produzierten C_{14}- bis C_{20}-Säuren auf und des weiteren Säuren mit einer Kettenlänge $>C_{20}$.

- Moose und Farne zeigen im wesentlichen die gleiche Verteilung wie höhere Pflanzen. Moose weisen jedoch hohe Anteile an C_{20}-mehrfach ungesättigten

Säuren und homologe Reihen von C_{12} - C_{24} auf. Farne können auch langkettige Fettsäuren $>C_{20}$ enthalten.

Nach DE LEEUW (1986) sind Alkane im Bereich C_{23} - C_{33} mit einer ungeradzahligen Bevorzugung sowie Säuren und Alkohole von C_{20} - C_{30} mit einer geradzahligen Bevorzugung kennzeichnend für höhere Landpflanzen. Sie entstammen weitgehend epicuticularen Wachsen. Die Bodenmikroflora setzt über Enzyme die Blattwachse, die die Pflanzen vor Pilzen, Bakterien, Insekten, Austrocknung und zu hoher Lichtintensität schützen, zu Säuren, Methylketonen oder anderen Verbindungen um. Wachse sind komplexe Mischungen aus Alkanen, Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Acetalen, Estern und Säuren. Die Kettenlänge liegt gewöhnlich zwischen C_{21} und C_{37}. Ungeradzahlige Bevorzugung zeigen die Alkane, Mono- und Diketone und sekundäre Alkohole. Eine geradzahlige Bevorzugung zeigen hingegen die Säuren, primären Alkohole, Aldehyde, a,x-Diole, Hydroxysäuren und Dicarbonsäuren (Abb. I.6).

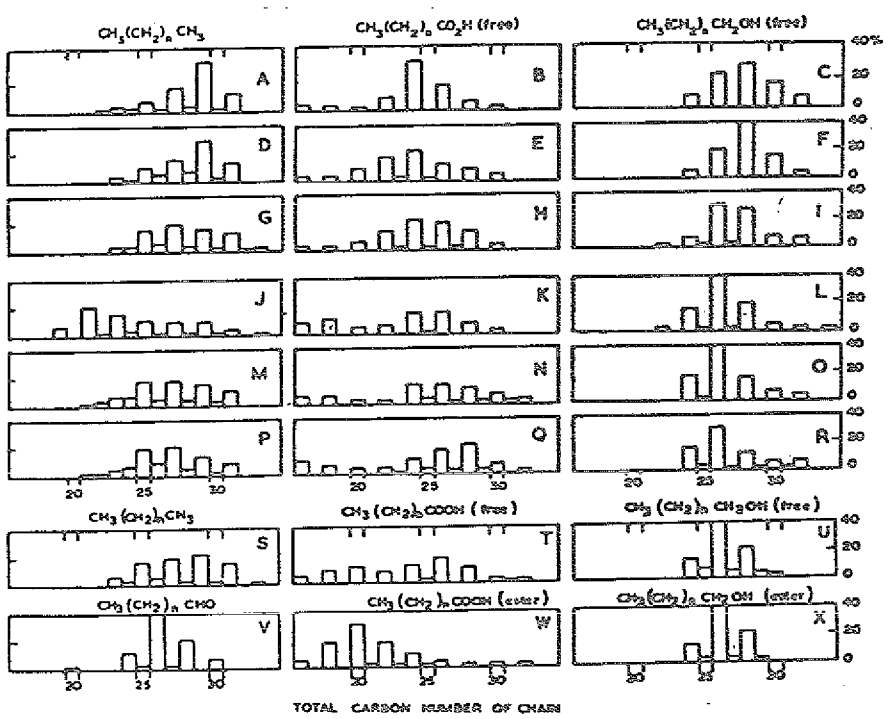


Abb. I.6: Histogramme der prozentualen Verteilung von pflanzlichen Oberflächenwachsen. (A-C Junge Blätter; (D-F) Ältere Blätter; (G-I) Stamm; (J-L) Junge Frucht; (M-O) Reife Frucht; (P-R) Getrocknete Frucht; (S-X) Verteilungsmuster verschiedener Fraktionen einer extrahierten frischen Frucht: (S) Alkane, (T) Freie Säuren, (U) Freie Alkohole, (V) Aldehyde, (W) Estersäuren, (X) Esteralkohole (EGLINTON & HAMILTON 1967)

Einfach ungesättigten Alkoholen wird ein terrigener Ursprung (GASKELL et al. 1975) und/oder eine Entstehung durch die bakterielle Reduktion von ungesättigten Fettsäuren zugeschrieben (COMET 1982).
Nach TEN HAVEN et al. (1989) sind Alkan-2-one diagenetische Umwandlungsprodukte von ß-Hydroxyfettsäuren.

Die Verteilung von Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren sowie die Position und Geometrie der Doppelbindungen ungesättigter Säuren werden auch als Faziesindikatoren genutzt (KLOK et al. 1988; GOOSSENS et al. 1986; BOON & DE LEEUW 1979; THOMPSON & EGLINTON 1978; CARDOSO et al. 1977; BOON et al. 1975)

I. 4.1.2 Abbau/Umbau primärer biogener Substanzen

Triacylglyceride sind die wichtigste Energiereserve in pro- und eucaryonten Organismen, auf die zurückgegriffen wird, falls die zur Deckung des Energiehaushalts in der Zelle benötigte Zuckerkonzentration abnimmt. Lipasen wandeln die Triacyglyceride in Fettsäuren und Glycerin um. Es sind im wesentlichen drei Abbauwege von Fettsäuren bekannt, die y-,ß- und δ-Oxidation. Die y-Oxidation führt zur Decarboxylierung unter Freisetzung von CO_2 und einer um ein Kohlenstoffatom verkürzten Fettsäure. Dieser Abbau ist weit verbreitet und vor allem in Pflanzen bekannt. Bei dieser Art des Abbaus können auch stabile y-Hydroxysäuren entstehen. Der Abbau in Blättern führt zum Beispiel unter Anlagerung von Sauerstoff zu D- und L-Hydroxyisomeren. Nur das L-Isomere wird weiter verarbeitet. Das D-Isomere akkumuliert und wird in Sphingolipide eingebaut.
Der wichtigste Abbauweg ist die ß-Oxidation (Abb. I.7). Dieser Prozeß führt zum sukzessiven Abbau von C_2-Einheiten aus einem Acyl-Coenzym-A-Substrat. Der Abbau von Palmitinsäure ist in ihrem Energiegewinn der Glucose vergleichbar.
Ungesättigte Säuren, die meist in cis-Konfiguration vorliegen, werden über eine Isomerase in die trans-Konfiguration überführt und sind dann einem weiteren Abbau zugänglich (WEETE 1980).

n-Alkane werden durch monoterminale Oxidation und anschließende ß-Oxidation in Fettsäuren umgesetzt und in die zelluläre Lipidmasse eingebaut. Die Fettsäureverteilung in den Bakterien hängt dabei vom n-Alkanangebot und zellulären Kontrollmechanismen ab (KING & PERRY 1975).

Die von Pflanzen und Mikroorganismen gebildeten Lipide und aus diesen wiederum gebildeten Makromoleküle unterliegen in Böden einer fortwährenden Degradation.
Untersuchungen über die Umwandlung von Lipiden in Böden führten MOUCAWI et al. (1981) durch. Die Zusammensetzung der Lipidfraktion wird von der Menge und Art des pflanzlichen Materials, der mikrobiellen Synthese und der Umwandlungsrate der Lipide durch Mikroorganismen beeinflußt. Zudem spielen die chemische Struktur (Kettenlänge und funktionelle Gruppen) und Faktoren wie der pH-Wert eine Rolle.

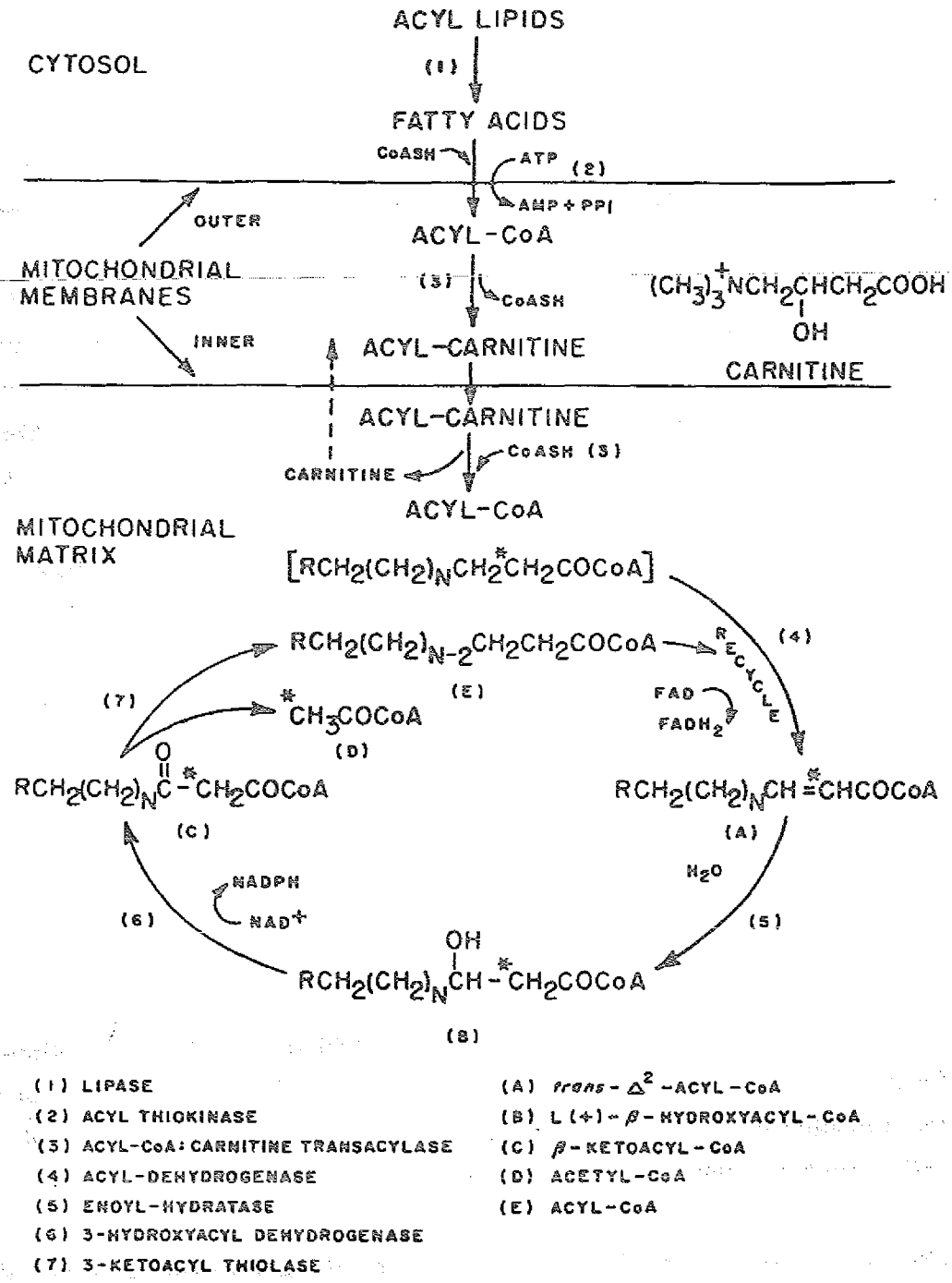


Abb. I.7: Transport von Acyl-Einheiten durch Mitochondrienmembrane und die ß-Oxidation der Fettsäuren (CoA-Derivate) nach WEETE (1980)

Die Umwandlungsrate für Lipide ist in Braunerden mit hoher mikrobiologischer Aktivität am höchsten. Kurzkettige Fettsäuren (n-C_{18}) werden wesentlich schneller abgebaut, als langkettige Fettsäuren (n-C_{28}). Die Octacosansäure (C_{28}) wird im Gegensatz zur Octadecansäure (C_{18}) nicht oder nur untergeordnet von den Zellen aufgenommen und daher wesentlich langsamer abgebaut.

Der Abbau freier Ketone (Octadecan-3-on; C_{18}) und Alkohole (Octadecan-1-ol; C_{18}) ist dem der Octadecansäure vergleichbar. Die Degradation des Heptacosanons (C_{27}) ist jedoch nicht wesentlich langsamer als die des Octadecanons (C_{18}), im Gegensatz zu den Säuren. Das gleiche gilt für die n-Alkane (Tab. I.1). Ester (Stearylstearat, Mono-, Di- und Triglyceride der Stearinsäure) zeigen Abbauraten vergleichbar denen der freien Säure.

Verhältnisse	Braunerde	Podsol
Alkane:		
(C-28)/(C-18)	0,75	0,15
Ketone:		
(C-27)/(C-18-3-on)	0,77	0,21
Säuren:		
(C-28)/(C-18)	0,03	0,04

Tab. I.1: Verhältnisse des prozentualen Abbaus von langkettigen zu kurzkettigen Lipiden in einer Braunerde und einem Podsol nach 4 Wochen bei 28°C

Allgemein werden längerkettige, hydrophobe Substanzen schlechter abgebaut. In Braunerden kam es zu einer schnelleren Umsetzung als in sauren Böden, wo die Kettenlänge eine noch größere Rolle spielt.
Lipide können die Entwicklung der mikrobiellen Population hemmen (RAYMOND et al. 1976; FUSTEC-MATHON et al. 1977). Bei MOUCAWI et al. (1981) wurde dies in bestimmten Böden bei der Zugabe von C_{28}-Säure, Di- und Tristearin und dem C_{27}-Keton beobachtet.
Untersuchungen von VAN VLEET & QUINN (1979) über Fettsäuren im frühen Stadium der Diagenese in Estuar- und Küstensedimenten zeigten, daß ungesättigte Säuren schneller als gesättigte und freie Säuren schneller als an Humine oder Tone gebundene Säuren abgebaut werden. Fettsäuren erfahren in oberflächennahen Sedimenten eine starke mikrobielle Umwandlung und Resynthese zu neuen Fettsäuren, die im Sediment erhalten bleiben. Das trans/cis-Verhältnis ungesättigter Fettsäuren nimmt mit zunehmender Teufe zu. Fettsäuren $<C_{20}$ werden schneller abgebaut als die längerkettigen gesättigten Verbindungen (C_{20-32}) terrestrischer Herkunft. Die ungesättigten Fettsäuren werden schneller degradiert oder polymerisiert als die gesättigten Verbindungen (KAWAMURA et al. 1987). Aus diesem Grund nutzten KOVACHEVA & KOVACHEV (1985) das Fettsäure/Kohlenwasserstoff-Verhältnis als Reifeindikator. Mit zunehmender Reife des Sediments nimmt die

Fettsäuremenge zugunsten der Alkane ab. Des weiteren ist eine Abnahme der geradzahligen Bevorzugung der Säuren feststellbar.

I. 4.1.3 Literaturdaten zur organischen Bodenanalytik

Die zur Thematik der vorliegenden Arbeit gesichtete Literatur gliedert sich in drei Zweige:

- Untersuchungen der Verwitterung des organischen Materials an Ausbissen von Erdölmuttergesteinen ohne Bodenbildung. Den meisten Autoren ging es dabei um die Frage der Nutzungsmöglichkeit von organisch-geochemischen Reifeparametern aus verwitterten Erdölmuttergesteinen.

- Prozesse, denen anthropogen eingebrachte Kohlenwasserstoffe (z. B. Mineralöle) in Böden unterliegen.

- Untersuchungen über die Zusammensetzung der Lipidfraktion und von Huminstoffen in Böden.

Die wesentlichen Untersuchungsergebnisse der aufgeführten Literaturzweige werden im folgenden in der obigen Reihenfolge kurz dargestellt:

KVENVOLDEN (1967) untersuchte verwitterte Ausbisse des Mowry Shale und des Thermopolis Shale in Wyoming (USA) auf Alkane und Fettsäuren. Die vom Autor ermittelte Übereinstimmung der Verteilungsmuster der Alkane und n-Festsäuren wurden als Umwandlung von Fettsäuren durch Decarboxylierung in Alkane diskutiert.

LEYTHAEUSER (1973) ermittelte in verwitterten Proben des Mancos Shale eine Abnahme des organischen Kohlenstoffs und des Extrakts um 50%, verbunden mit einer Zunahme der Heterokomponenten. Das ^{13}C-Isotop reicherte sich um 0,5 Promille an.

CLAYTON & SWETLAND (1978) stellten eine Verlust von ca. 60% des organischen Kohlenstoffs in den obersten sechzig Zentimetern des permischen Phosphoria Shale fest. Die Kohlenwasserstoffe zeigten im gleichen Intervall eine Reduktion um 50%. Das Verhältnis von Aliphaten zu Aromaten nahm mit

zunehmender Verwitterung stetig ab. Zudem zeigten oberflächennahe Proben einen stärkeren Verlust der n-Alkane relativ zu den Isoprenoiden.

Untersuchungen der Botneheia Formation (Svalbard) durch FORSBERG & BJOROY (1983) an Ausbissen und stratigraphisch äquivalenten unverwitterten Erdölmuttergesteinen ergaben eine Reduktion der Extrakte und der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff war wenig verändert. Die relativ zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtete stärkere Abreicherung der Aromaten wurde auf Oxidation zurückgeführt. Nur im stark geklüfteten Bereich wurde Biodegradation festgestellt.

JORDAN (1986) untersuchte die La Luna-Formation. Er beobachtete einen Anstieg der Porosität in Huminiten und Festbitumina, eine Reduktion der Reflexion dieser Macerale und eine Abnahme der Fluoreszenzintensität und -farbe der Liptinite.

KHAN (1987) stellte mit der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) an Kerogenen von verwitterten Ölschiefern eine Abnahme der Aliphaten- und eine Zunahme der C-O-Schwingungen fest. Der Autor führte dies auf die Bildung von "cross-linking"-Sauerstoffbindungen über radikalische Mechanismen zurück.

SAXBY et al. (1987) untersuchten die Veränderung des Bitumens und Kerogens von drei Erdölmuttergesteinen. Die Autoren setzten die aufgemahlenen Gesteine für die Dauer von 60 Wochen unterschiedlichen Verwitterungsbedingungen aus. ^{13}C-NMR-Analysen zeigten für die drastischsten Verwitterungsbedingungen eine Zunahme der Aromatizität und eine Erhöhung der Konzentration funktioneller Sauerstoffgruppen. Das H/C-Verhältnis wurde um 30% reduziert. Beim O/C-Verhältnis wurde eine Zunahme um 300% beobachtet.

CLAYTON & KING (1987) stellten Verwitterungseinflüsse auf Biomarker und Aromaten (Phenanthren) fest. Das 20S/20R-Diastereomer-Verhältnis der C_{29}-Sterane nimmt ab, des weiteren ist ein Verlust von niedermolekularen triaromatischen Steroiden zu verzeichnen. Die tricyclischen Terpene (C_{19}-C_{22}) werden relativ zu den C_{19}- bis C_{26}-Terpenen abgereichert. Methylphenanthrene werden stärker als Phenanthren reduziert.

KLUSSMANN (1990) untersuchte Proben des Posidonienschiefers aus Aufschlüssen und verglich diese mit unverwittertem Kernproben. Der Verwitterungseinfluß führte zu signifikanten Veränderungen von Gehalt und Zusammensetzung des Kerogens, des Bitumens, des Porenvolumens und des Schwefelgehaltes.

Die wichtigsten Arbeiten des zweiten Literaturzweigs sind die folgenden:

VERSTRAETE et al. (1976) untersuchten die Bedingungen für den Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bodenlysimetern. Die Autoren fanden eine Abhängigkeit des Abbaus von pH-Werten und C/N/P-Verhältnissen. Die Entwicklung der Bodenmikroflora ist pH-gesteuert. Mit zunehmenden pH-Werten nimmt die Anzahl an Bakterien zu und die von Pilzen ab. Aliphaten werden stärker reduziert als Aromaten. Mit zunehmender Biodegradation kommt es zum Auswaschen von Kohlenwasserstoffen durch die Bio-Emulgation.

RAYMOND et al. (1976) beobachteten den Abbau von verschiedenen Ölen in Böden (Freilandversuche) mit und ohne Dünger. Nach 9 Monaten Versuchsdauer wurde eine extreme Wachstumshemmung festgestellt. Die Autoren diskutierten die Ursache dieser Hemmung durch Restöl oder Oxidationsprodukte. Sie stellten zudem einen Abbau der Aliphaten und Aromaten mit einer relativen Anreicherung der Heterokomponenten fest.

MC GILL et al. (1981) untersuchten die Auswirkung von Ölunfällen auf das Pflanzenwachstum in verschiedenen Böden. Niedrig siedende Kohlenwasserstoffe wirken als Kontaktgifte auf die Lipidmembranen der Zellen ein. Die Toxizität steigt in der Reihenfolge: Monoaromaten > Olefine und Naphtalene > Alkane. Innerhalb jeder Fraktion steigt die Toxizität mit zunehmender Polarität und nimmt mit zunehmendem Molekulargewicht ab.

MILLE et al. (1988) beobachtete die Abhängigkeit des Abbaus von Kohlenwasserstoffen in Sedimenten vom Sauerstoffgehalt und Redoxpotential. Das Pristan/Phythan-Verhältnis erfuhr keine Veränderung, während das n-C_{17}/Pristan- und das n-C_{18}/Phytan-Verhältnis abnahmen.

Die Untersuchungen von ANTWORTH et al. (1989) befasten sich mit der Adsorption einer Reihe von organischen Substanzen unterschiedlicher Struktur und Polarität an organisches Bodenmaterial, Lipide und Humine. Die

Wechselwirkung wird vor allem durch den Octanol-Wasser-Koeffizienten beschrieben und ist hauptsächlich durch die Huminfraktion bestimmt.

Die wesentlichen Arbeiten des dritten Literaturzweigs sind die folgenden:

STEVENSON (1966) beschrieb Lipide in Böden. So weisen n-Alkane C-Kettenlängen von C_{23}-C_{31} mit ungeradzahliger Bevorzugung auf. Die Hauptquelle dieser Verbindungen ist in Pflanzenwachsen zu sehen. Die dominanten n-Alkane sind n-C_{29} und n-C_{31}. Säuren und desgleichen Alkohole sind von C_{12} bis C_{30} mit geradzahliger Bevorzugung nachweisbar.

SCHNITZER & NEYGROUD (1975) unterzogen Humin- und Fulvosäuren einer sequentiellen Extraktion. Die erhaltenen Fettsäuren zeigten eine eindeutige Bevorzugung der geradzahligen Fettsäuren von C_{12-38}. Die Hauptmenge lag im Bereich C_{14-22}, wobei C_{16} und C_{18} mit bis zu 80% der Gesamtsäurefraktion dominierten. Die Alkane zeigten eine Verteilung von C_{12-38} ohne Kohlenstoffbevorzugung.
Die meisten Fettsäuren wurden durch eine basische Extraktion freigesetzt. Die von den Autoren mit anderen Lösungsmitteln- und Extraktionsmethoden erhaltenen Fettsäuren wurden als physikalisch gebunden betrachtet. Für die mit Basen freigesetzten Säuren wurden zwei Bindungsmöglichkeiten diskutiert:
a) Die Fettsäuren sind über Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals-Kräfte an der Oberfläche oder in internen Strukturen des Fulvo- und Huminsäurepolymers sorbiert oder
b) die Fettsäuren sind mit Phenolsäuren verestert, welche als Fulvo- und Huminsäurebausteine gelten.
Durch Freisetzung großer Phenolsäuremengen bei der basischen Extraktion wird b) als die wahrscheinlichere Möglichkeit angesehen und eine kovalente Bindung der Fettsäuren postuliert.

AMBLES et al. (1983) konnten in ihrer Untersuchung über die Herkunft und Dynamik von Lipiden in Podsolen zwischen Lipiden hauptsächlich pflanzlicher und solchen mikrobieller Herkunft unterscheiden. Fettsäuren $<C_{20}$ sind im wesentlichen mikrobiellen Ursprungs, gut wasserlöslich und damit auswaschbar. Längerkettige Fettsäuren ($>C_{20}$) mit geringer Wasserlöslichkeit sind hauptsächlich pflanzlicher Herkunft und akkumulieren im Boden.

JAMBU et al. (1985) verglichen die Lipidzusammensetzung einer Rendzina mit der in einem Podsol. In allen Säure-Fraktionen (C_{14}-C_{32}) lag eine klare geradzahlige Bevorzugung vor. Die Säuren der Rendzina sind meist an Triglyceride, die des Podsols an n-Alkohole gebunden. Die Anreicherung von Lipiden ist in sauren Böden (Podsol) stärker als in basischen Böden (Rendzina).

MAGGI-CHURIN (1986) setzte eine sequentielle Extraktion mit nachgeschalteter selektiver Trennung von Ether- und Esterbindungen sowie einer Oxidation mit Kaliumpermanganat zur Untersuchung der Lipide in Podsol- und Anmoor-Böden ein.
Die Untersuchungen zeigen, daß einfache Lipide über Esterbindungen komplexe Lipide bilden. Die Bildung dieser komplexen Lipide erfolgt entweder direkt über die Fettsäuren und Sterole etc. oder indirekt nach Transformation zu Fettalkoholen und Disäuren. Die entstandenen komplexen Lipide werden von den Autoren als "Proto-Kerogen" bezeichnet, da sie Polymethylen-Brückenbindungen nachweisen konnten, wie sie aus Kerogenuntersuchungen bekannt sind. Die Einbindung der einfachen Lipide in das "Proto-Kerogen" wird in biologisch aktiven Böden als reversibel angenommen.

RIES-KAUTT et al. (1988) wiesen in Moorböden die neue Lipidklasse der Feruloxysäuren nach.

GRIMALT & SAIZ-JIMENEZ (1989) und GRIMALT et al. (1989) untersuchten die in organischen Lösungsmitteln löslichen Lipide von Hymatomelansäure und Huminsäuren verschiedener Böden. Die wichtigsten Lipidklassen waren die der Fettsäuren und Alkohole.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Verbindung der vorgestellten Literaturrichtungen dar, da sie Verwitterungsprozesse an Ausbissen von Erdölmuttergesteinen mit Bodenbildung und die Veränderung der diesen Prozessen unterliegenden Kohlenwasserstoffe untersucht. Die Kenntnis der Lipidfraktion rezenter Böden ist zur Unterscheidung geogener und biogener Lipide sowie zur Erkennung von Umwandlungsprodukten fossiler Kohlenwasserstoffe unerläßlich.

I. 4.2 Lipide in fossilen Sedimenten

Mit fortschreitender Diagenese ist das organische Material in Sedimenten Polymerisations- und Kondensationsreaktionen ausgesetzt. Es kommt zur Bildung von Huminsäuren, Fulvosäuren und Huminen, Makromolekülen, die sich durch ihre unterschiedliche Löslichkeit in Säuren und Basen unterscheiden. Die Fulvosäuren bestehen haupsächlich aus Polysacchariden und/oder Kohlenhydraten und Polyphenolen; die Huminsäuren und Humine bestehen aus einer komplexen Verbindung von Polysacchariden, partiell degradierten Ligninen, Peptiden und Lipiden (SAIZ-JIMENEZ & DE LEEUW 1986). Unter normalen oxischen Bedingungen werden diese Stoffe dem Kohlenstoffkreislauf wieder zugeführt. Bleiben sie hingegen unter anoxischen Bedingungen erhalten, entsteht zu Beginn der Katagenese ein "Geopolymer", welches in anorganischen und organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und als Kerogen bezeichnet wird. Aus diesem entstehen durch Thermokatalyse im Bereich des Erdölfensters Kohlenwasserstoffe und Heterokomponenten (TISSOT & WELTE 1984). Der thermokatalytische Effekt führt zur Crackung des Kerogens und resultiert mit zunehmender Reife in einer Defunktionalisierung des Kerogens und der Bildung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe. Die Bevorzugung von Kohlenstoffzahlen (CPI, Carbon Preference Index) nimmt ebenfalls mit zunehmender Reife des Sediments ab. Reife Sedimente weisen im allgemeinen einen CPI um 1 auf.

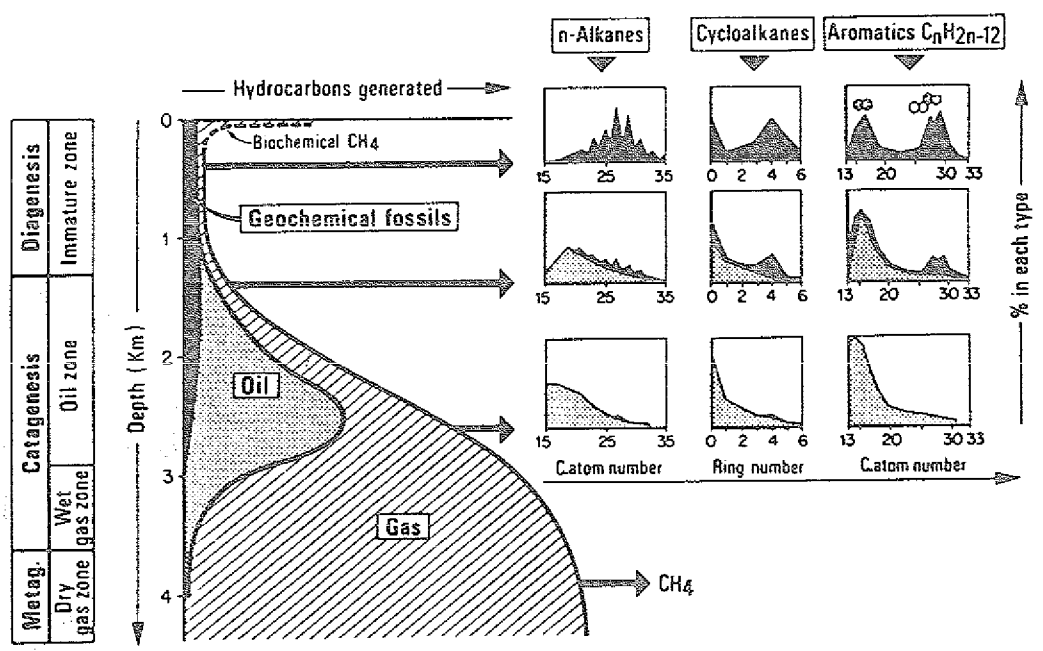


Abb. I.8: Generelles Schema der Kohlenwasserstoffbildung aus Kerogen (TISSOT & WELTE 1984)

Dies ist im wesentlichen auf die Verdünnung der im Sediment enthaltenen biogenen Lipide mit ungerader Kohlenstoffbevorzugung durch die neugebildeten thermogenen Lipide bedingt, die keine Bevorzugung der Kohlenstoffzahl beinhalten (Abb. I.8).

Studien von COOPER (1962) und KVENVOLDEN (1967) in rezenten und fossilen Sedimenten zeigten, daß die Fettsäureverteilung in reifen Sedimenten sich deutlich von der rezenter Sedimente und lebender Organismen unterscheidet. Der CPI der Fettsäuren in reifen Sedimenten ist ebenfalls niedriger als in rezenten Sedimenten.

NORIYUKI & TAGUCHI (1984) untersuchten Sedimente der Kaanagi-Formation im Bereich des Erdölfensters. Die Fettsäureverteilung ist im wesentlichen durch die C_{16}- und C_{18}-Säure dominiert. Die Bandbreite reicht von der C_{14}- bis zur C_{20}-Fettsäure, welche, abgesehen von den C_{16}- und C_{18}-Säuren, keine klare Kohlenstoffzahlbevorzugung (CPI) zeigen (Abb. I.9). Die Autoren führen die Fettsäureverteilung eher auf die Fazies zur Zeit der Ablagerung als auf diagenetische Veränderungen zurück. Als ein weiterer Faktor für die Fettsäureverteilung in Sedimenten wird die schnelle Einbindung von höhermolekularen Fettsäuren in Asphaltene oder N,S,O-Komponenten diskutiert.

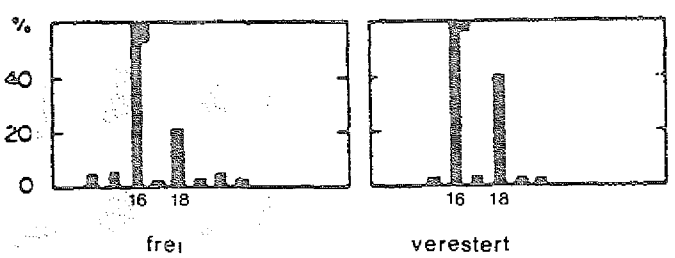


Abb. I.9: Prozentuale Verteilung von freien und veresterten Fettsäuren, nach SUZUKI & TAGUCHI (1984)

CYR & STRAUSZ (1984) schreiben im Gegensatz zu NORRIYUKI & TAGUCHI (1984) die Dominanz der C_{16}- und C_{18}-Säuren in fossilen Ölen und Sedimenten rezenten Mikroorganismen zu.

I. 5 Abbau von Kohlenwasserstoffen

I. 5.1 Mikrobieller Abbau

Die Fähigkeit aerober Mikroorganismen, organische Verbindungen als Energiequelle zu nutzen, ist weit verbreitet. Kohlenwasserstoffe können dabei sowohl von aeroben Bakterien, als auch von Pilzen durch Oxygenasen angegriffen und verarbeitet werden (ATLAS 1981).
Dient Sauerstoff nicht als Elektronenakzeptor, können Nitrat, Sulfat und Kohlendioxid diese Rolle übernehmen (SCHINK 1989).
EVANS (1977) unterteilt dissimilatorische Abbauvorgänge im Stoff- und Energiewechsel von Lebewesen in:

1. die aerobe Respiration; organisches Material wird mit molekularem Sauerstoff oxidiert;
2. die anaerobe Respiration; Mikroorganismen nutzen anorganische Elektronen-Akzeptoren wie Nitrat, Sulfat und Kohlendioxid, die zu Stickstoff, Sulfid und Methan veratmet werden;
3. die Fermentation, bei der kein externer Elektronenakzeptor erforderlich ist, da das organische Material selbst als solcher fungiert.

Die genannten Prozesse sind redoxpotentialabhängig (BERRY et al. 1987) (Tab. I.2). Der anaerobe Abbau ist im Vergleich zum aeroben Abbau nach GUNDLACH et al. (1983) um den Faktor 40-300 mal langsamer.

Prozeß	Reaktion	physiologischer Typ	Redox-P. (mV)
Respiration	$OM+O_2$ -- CO_2	Aerobier	700-500
Denitrifikation	$OM+NO_2$ -- N_2+CO_2	fakultative Anaerobier	300
Fermentation	OM -- org. Säuren	obligatorische Anaerobier	
Sulfatreduktion	$OM+SO_4^{2-}$ -- H_2S+CO_2	obligatorische Anaerobier	-200
Methanogenese	CO_2+H_2 -- CH_4	obligatorische Anaerobier	<-200
	Acetat -- CO_2+CH_4		<-200

Tab. I.2: Beziehung zwischen mikrobiellem Prozeß und Redoxpotential nach BERRY et al. (1987). (OM = organisches Material)

Das Ausmaß der Biodegradation hängt von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches, das als Energiequelle zur Verfügung steht, und von den physikalischen und chemischen Milieufaktoren ab (ATLAS 1981; FLOODGATE 1984; CLAYTON & SWETLAND 1978).
Unter oxidierenden Bedingungen bauen Mikroorganismen Kohlenwasserstoffe selektiv nach folgender Sequenz ab: n-Alkane (unter C_{25}) > Alkylcyclohexane > acyclische Isoprenoide > Cycloalkane und Aromaten (Abb. I.10) (CONNAN 1984; TISSOT & WELTE 1984; ALEXANDER et al. 1983). In Ölen, die einer moderaten Biodegradation ausgesetzt waren, sind Sterane und Triterpane oft unbeeinflußt (WELTE et al. 1982). Sterane werden bei weitergehender Degradation zerstört (SEIFERT & MOLDOWAN 1979), wohingegen die Triterpane durch Demethylierung und Ringöffnung spezifisch verändert werden (RULLKÖTTER & WENDISCH 1982). Polyaromatische Kohlenwasserstoffe und Thiophene sind der Degradation noch weniger zugänglich als polycyclische Naphthene (Sterane, Terpane) (TISSOT & WELTE 1984).

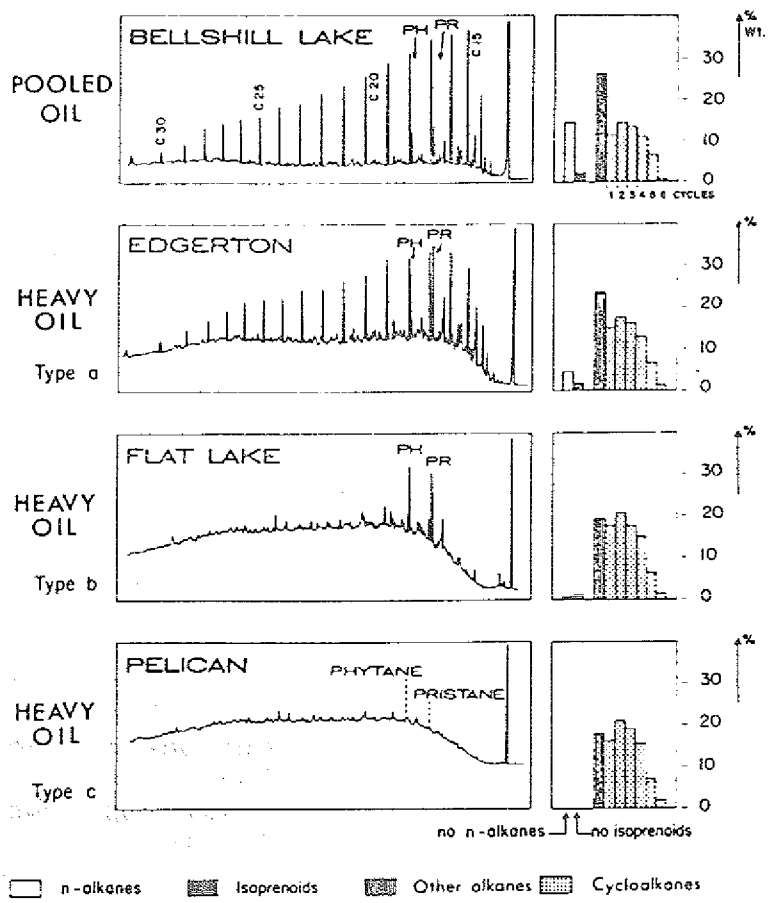


Abb. I.10: Biodegradation von n-Alkanen, i-Alkanen, Cycloalkanen und Isoprenoiden im Westkanadischen Sedimentbecken (nach DEROO et al. 1974)

Der mikrobielle Abbau der n-Alkane erfolgt entweder über eine terminale Oxidation über den primären Alkohol zur Carbonsäure (Abb. I.11a) (ATLAS 1984) oder über die Oxidation einer ß-ständigen CH_2-Gruppe zum Methylketon, welches durch eine enzymatische Oxydation zu einem Essigsäureester umgewandelt wird, der durch Hydrolyse den primären Alkohol und Essigsäure ergibt (Abb. I.11b) (REHM & REIFF 1981; KLUG & MARKOVETZ 1971). Ein, wenn auch sehr geringer, anaerober Abbau der n-Alkane scheint über eine Dehydrierung zu einem 1-Alken und nachfolgende Hydroxylierung zum Alkohol möglich (HOLLERBACH 1985).

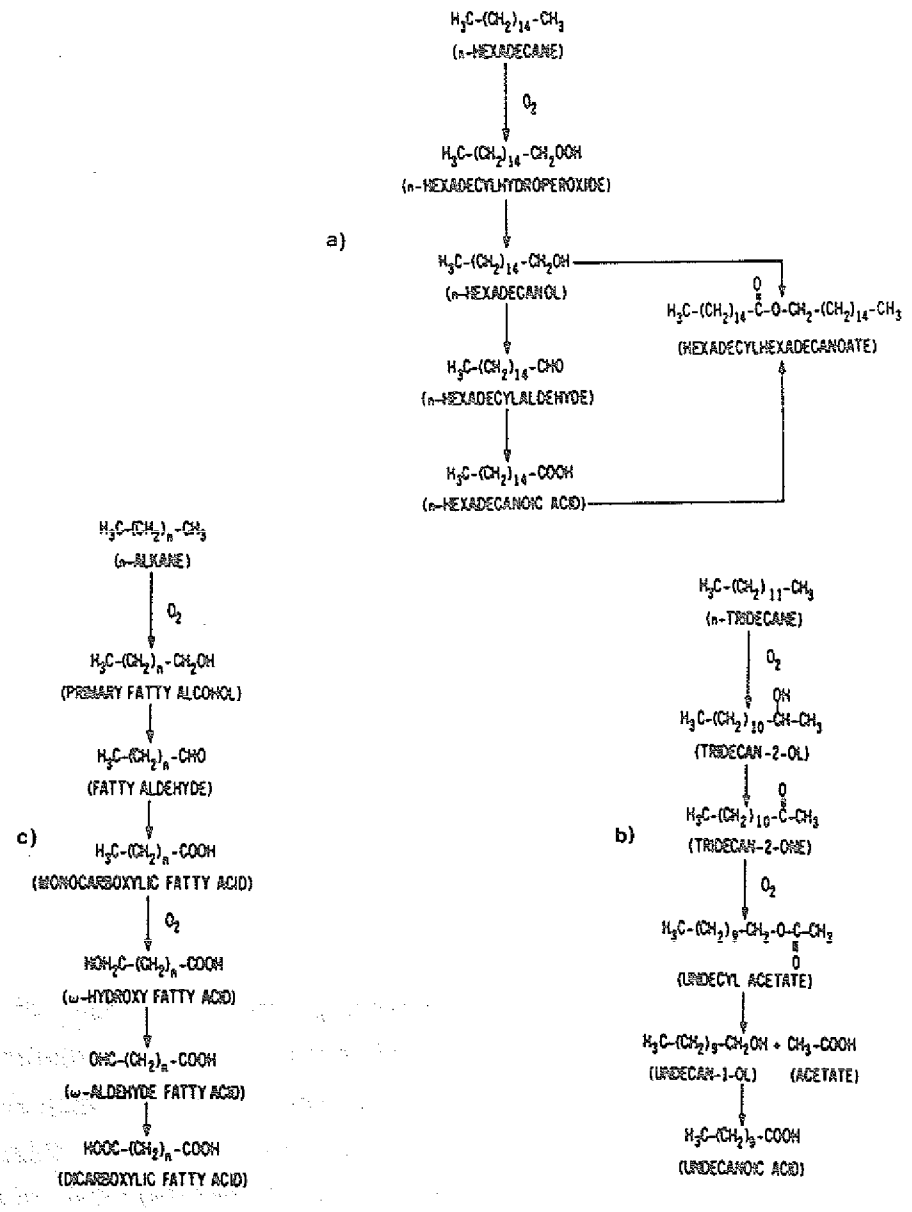


Abb. I.11:Abbauwege der a) terminalen Alkanoxidation in *Actinobacter* sp. HO1-N (ATLAS 1984); b)subterminalen Alkanoxidation in *Pseudomonas* (KLUG & MARKOVETZ 1971); c) diterminale Alkanoxidation (REHM & REIFF 1981)

Isoprenoide und Isoalkane werden weniger bevorzugt abgebaut, weil an der Verzweigungsstelle ein normaler Fettsäure-Abbau über die ß-Oxidation nicht möglich ist (Abb. I.12).

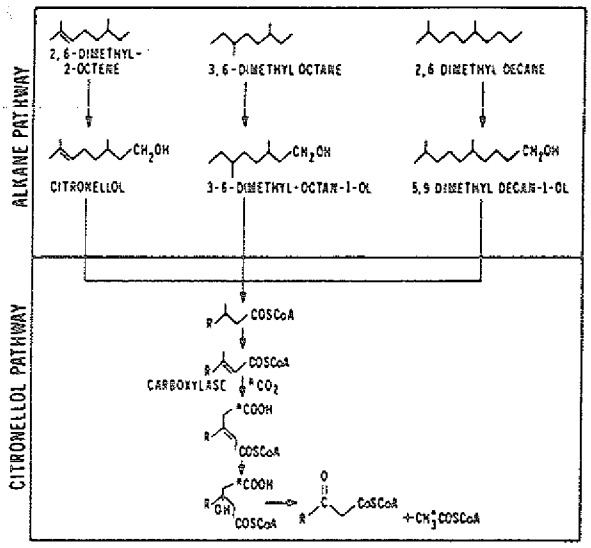


Abb. I.12: Degradation von verzweigten Alkanen durch *Pseudomonas citronellolis* (nach FALL et al. 1979)

Der Abbau cyclischer Alkane erfolgt über die Oxidation des Ringsystems, Bildung eines Lactons und anschließende Ringspaltung zur Disäure (Abb. I.13). Der Abbau alkylierter Naphthene erfolgt über die Seitenketten.

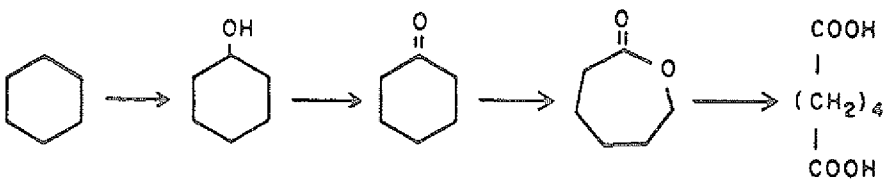


Abb. I.13: Postulierter Abbauweg für Cyclohexane durch *Norcardia* (ATLAS 1984)

Sowohl prokaryote, als auch eukaryote Mikroorganismen, haben die enzymatische Fähigkeit, aromatische Systeme zu oxidieren. Bakterien oxidieren aromatische Kohlenwasserstoffe über den Einbau von zwei Sauerstoffatomen zu cis-Diolen (GIBSON 1977), die zu Katecholen weiter oxidiert werden. Pilze oxidieren Aromaten über mit Cytochrom P-450 katalysierte Monooxygenase und Epoxyhydroxylase zu trans-Diolen (CERNIGLIA 1981), die weiter zu Katecholen verarbeitet werden. Katechole werden über ortho-Spaltung zu cis-cis-Dicarbonsäuren oder über die meta-Spaltung zu Aldehyd-Hydroxycarbonsäuren abgebaut (Abb. I.14)(ATLAS 1984).

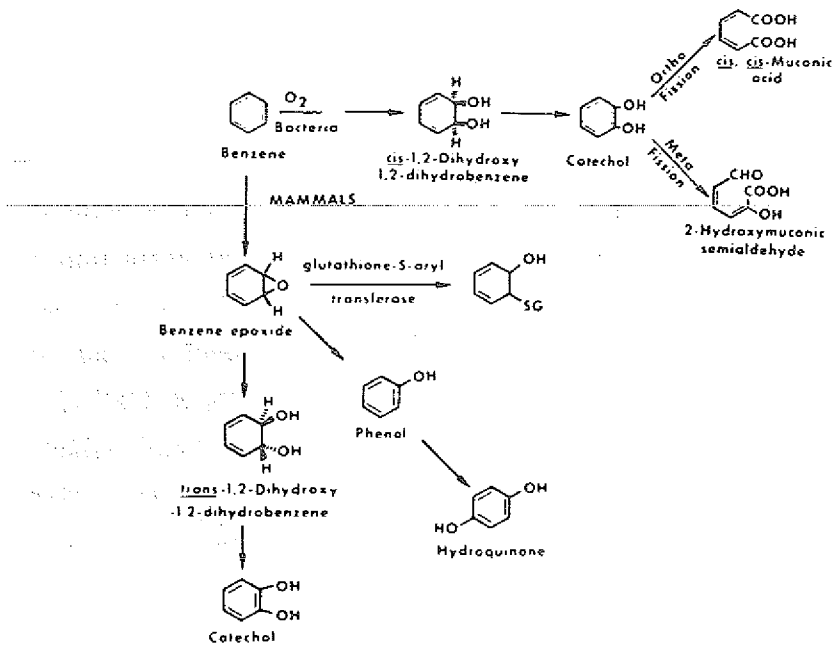


Abb. I.14: Alternative Abbauwege durch prokaryote (Pilze) und eukaryote (Bakterien) Mikroorganismen bei der Oxidation von Benzol

I. 5.2 Abbau durch chemische Oxidation

Der Abbau von Kohlenwasserstoffen durch Mikroorganismen ist vor allem durch die Tankerunfälle der 70er Jahre ein gut untersuchtes Forschungsgebiet.

Der rein chemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, welche in der englischsprachigen Literatur als 'weathering' bezeichnet wird (WAPLES 1985), wurde im Vergleich dazu relativ wenig Aufmerksamkeit gewidmet.

LEYTHAEUSER (1973) untersuchte den Einfluß der Verwitterung auf das organische Material des oberkretazischen Mancos Shale in Utah (USA). Er stellte eine Reduzierung des organischen Materials um 25% und der Extraktgehalte der Kohlenwasserstoffe um 50% fest.

Weitergehende Untersuchungen von CLAYTON & SWETLAND (1978) und FORSBERG & BJOROY (1983) stellten eine stärkere Abnahme der Aromaten relativ zu der der Aliphaten fest.

Die zur Reduzierung der Kohlenwasserstoffe in Sedimenten und Böden führenden Reaktionen sind noch weitgehend unerforscht, ebenso die Degradationsprodukte.

DRAGUN & HELLING (1985) diskutieren die boden- und tonkatalysierte radikalische Oxidation von aromatischen Verbindungen. Die Reaktivität der Verbindungen ist dabei im wesentlichen durch ihre chemische Struktur und das Donor- und Akzeptorverhalten ihrer Substituenten sowie die Wasserlöslichkeit bestimmt. Allgemein reagieren substituierte Aromaten leichter als die nichtsubstituierten Aromaten. Aliphaten sollen nach DRAGUN & HELLING (1985) keiner radikalischen Oxidation an Boden- oder Tonoberflächen unterliegen. Eisen (PAGE 1941), Aluminium (SOLOMON 1968), Spurenmetalle in Schichtsilikaten (THENG 1974) und adsorbierter Sauerstoff (FURUKAWA & BRINDLEY 1973) werden als Katalysatoren dieser Reaktion beschrieben.

Die radikalische Oxidation kann zur Entstehung von Makromolekülen führen. So berichten MORTLAND & HALLORAN (1976) von der Polymerisation von Benzol und Phenol über eine radikalische Oxidation an mit Übergangsmetallen gesättigten Smectitoberflächen.

In der chemischen Literatur wird zudem der Begriff der Autoxidation (ORGANIKUM 1977) verwandt. Sauerstoff ist ein Diradikal. Es kann daher mit gewissen organischen Verbindungen nach einem Radikalmechanismus reagieren, wobei zunächst Hydroperoxide entstehen.

$$RH + O_2 - ROOH$$

Solche Reaktionen verlaufen oft bereits unter milden Bedingungen, z. B. bei Zimmertemperatur, ab. Die Oxidation wird durch Peroxide, Belichtung und Spuren von Schwermetallionen beschleunigt. Da Peroxide im Verlauf der Reaktion gebildet werden, verläuft diese autokatalytisch. Die katalytische Wirkung von Schwermetallionen beruht auf der Bildung von Radikalen aus den Peroxiden. Das entstehende Peroxidradikal ist wenig reaktiv und daher sehr selektiv. Dies führt zum bevorzugten Angriff von C-H-Bindungen hoher Reaktivität (in Nachbarstellung zum aromatischen Kern, in Allylstellung, tertiäre C-H-Bindungen, C-H-Bindungen in Nachbarstellung zu Sauerstoff). Autoxidation von Alkanen ist erst bei höheren Temperaturen in Gegenwart von Peroxiden und Schwermetallsalzen bekannt. Hierauf beruht eine technisch wichtige Oxidation von Paraffinen (C_{20} bis C_{25}) zum Zwecke der Fettsäuregewinnung (ORGANIKUM 1977).

II. Probendokumentation

Zeitpunkt der Probennahme war April 1988. An den Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode wurden je drei Bohrungen mit einer 50mm Sonde und einem 'Pionjär'-Motorhammer niedergebracht. Das Kernrohr wurde vor der Probennahme zur Vermeidung einer Kontamination mit Wasser und Dichlormethan gereinigt. Die Probenentnahme erfolgte nur in der Mitte des Kernrohres, um verschlepptes Bodenmaterial aus dem Oberboden (A-Horizont) in der Teufenprobe auszuschließen. Die Proben wurden in Stücken von je 10 cm entnommen. Die Proben für organisch-geochemische Untersuchungen wurden in Blechdosen mit Springdeckeln, die für anorganisch-geochemische Untersuchungen in Glasbehälter mit Plastikdeckel überführt.
Die Entfernung der Bohrungen voneinander beträgt maximal 25m (s. Skizze II.1-3).
Die Cv-Horizonte weisen, über den Kern betrachtet, eine unterschiedlich starke Verwitterung auf. So sind verwitterte Lagen von nicht so stark verwitterten Lagen umgeben. Dies ist auf das unterschiedlich starke Eingreifen der Verwitterung in den stark geklüfteten und damit inhomogenen Lias epsilon zurückzuführen.
Die untersten Bereiche der C-Horizonte weisen einen deutlichen Kohlenwasserstoff-Geruch auf.

DIELMISSEN (s. Abb. II.1)
Ehemalige Obstplantage, jetzt als Viehweide genutzt.
Hangneigung 3-4%.

Dielmissen 1
0,00 - 0,15m Ap dkbn-schwgr U,t
0,15 - 0,25m Bt schwgr T,u
0,25 - 1,15m Cv schwgr

Dielmissen 2
0,00 - 0,15m Ap dkbn-schwgr U,t
0,15 - 0,22m Bt schwgr T,u
0,22 - 1,10m Cv schwgr

Dielmissen 3
0,00 - 0,15m Ap dkbn-schwgr U,t
0,15 - 0,30m Bt schwgr T,u
0,30 - 1,10m Cv schwgr

DOHNSEN (s. Abb. II.2)
Acker mit ca. 2%. Hangneigung. Der Acker ist mit Wintergerste bestellt. Eine organische Düngung ist daher auszuschließen. Kurz vor der Probennahme wurde allerdings mit flüssigem Mineraldünger (N, P, Ca) gedüngt.

Dohnsen 1
0,00 - 0,30m Ap dkbn U,t
0,30 - 0,40m Bt dkbn-grschw T,u
0,40 - 1,15m Cv bnligrschw

Dohnsen 2
0,00 - 0,30m Ap dkbn U,t
0,30 - 0,55m Bt dkbn-grschw T,u
0,55 - 1,10m Cv bnligrschw

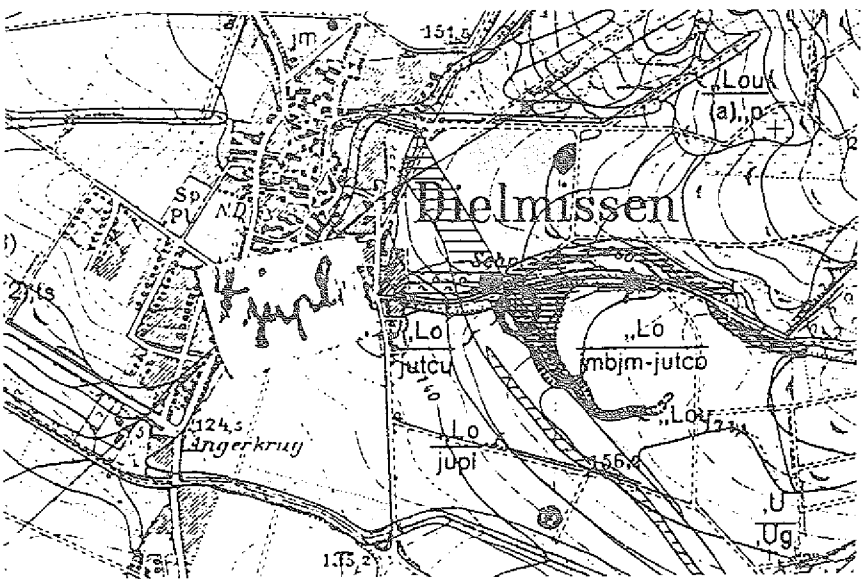
Dohnsen 3
0,00 - 0,30m Ap dkbn
0,30 - 1,00m Bt dkbn-grschw (0,80-1,00m schw. Schlieren)
1,00 - 1,10m Cv bnligrschw

HARDERODE (s. Abb. II.3)
Acker mit ca. 2%. Hangneigung. Anbau von Wintergerste und Mineraldüngung (N, P, Ca). Die letzte Gülledüngung erfolgte vor 2 Jahren.

Harderode 1
0,00 - 0,30m Ap dkbn-grschw T,u
0,30 - 1,00m Bt grschw T,u
1,00 - 1,15m Cv grschw

Harderode 2
0,00 - 0,30m Ap dkbn-grschw T,u (ehemaliger Ah-Bt-Horizont wird
0,30 - 1,10m Cv grschw durch Ackerbau zum Ap-Horizont)

Harderode 3
0,00 - 0,30m Ap dkbn-grschw T,u
0,30 - 0,55m Bt grschw T,u'
0,55 - 1,10m Cv grschw



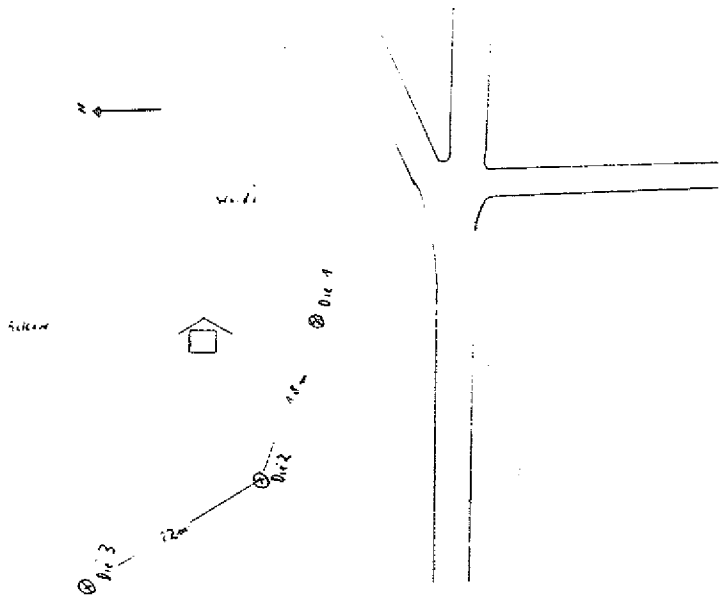
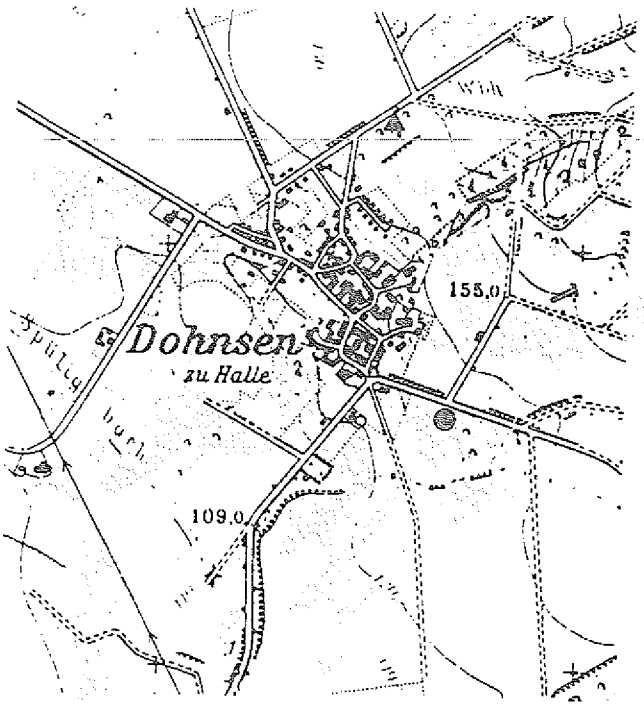


Abb. II.1: Lageplan der Lokation Dielmissen mit Skizze der Bohrungen
(Ausschnitt aus Geol. Karte v. NS, 4023 Eschershausen)

▲ : Flachbohrung

● : Rammkernsondierungen



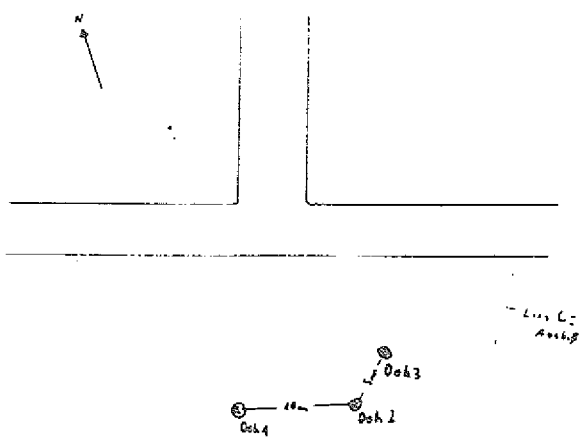
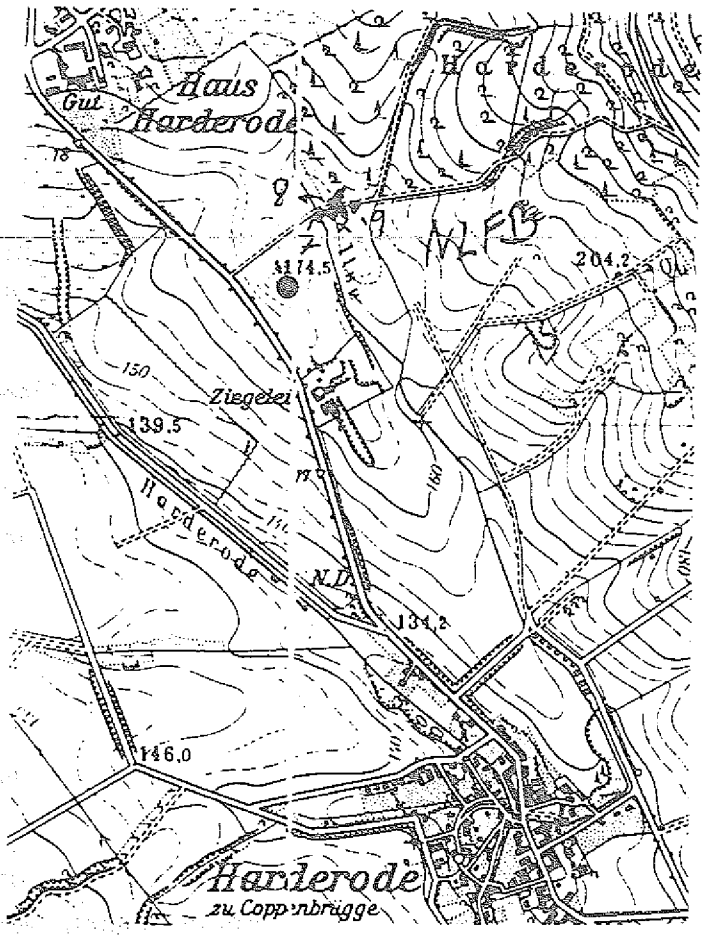


Abb. II.2: Lageplan der Lokation Dohnsen mit Skizze der Bohrungen
(Ausschnitt aus Geol. Karte v. NS, 3923 Salzhemmendorf)

▲: Flachbohrung

●: Rammkernsondierungen



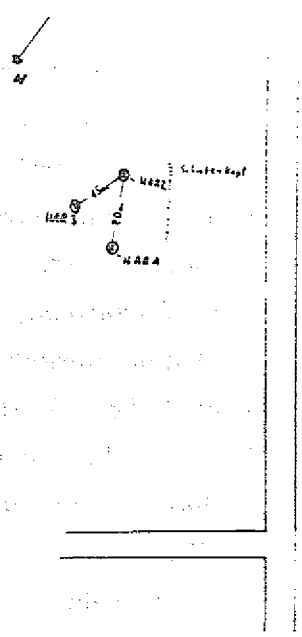


Abb. II.3: Lageplan der Lokation Harderode mit Skizze der Bohrungen
(Ausschnitt aus Geol. Karte v. NS, 3923 Salzhemmendorf)

▲: Flachbohrung

●: Rammkernsondierungen

III Untersuchungsmethoden

III. 1 Methodischer Ansatz

Die Boden- und Referenzproben der drei Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode wurden mit bodenkundlichen und sedimentpetrographischen Methoden analysiert, um eine Klassifizierung vornehmen und den Einfluß der erfaßten Parameter auf die Kohlenwasserstoffe verfolgen zu können. Ausgewählte Boden und Gesteinsproben wurden einer Schlämm- und Korngrößenanalyse und die Kornfraktion < 2 µm mittels Röntgendiffraktometrie (RDA) einer Tonmineraluntersuchung unterzogen. Zudem wurde an entkarbonatisierten Proben eine RDA-Analyse vorgenommen. Zur bodenkundlichen Charakterisierung wurden Redoxpotential, pH-Wert und Stickstoffparameter bestimmt.

Zur Charakterisierung der in den Böden und Gesteinen vorhandenen Kohlenwasserstoffe und ihrer Metabolisierungsprodukte wurden die Proben einer sequentiellen Extraktion unterzogen.
Im ersten Extraktionsschritt wurde Dichlormethan, ein mittelpolares organisches Lösungsmittel, eingesetzt. Mit diesem Lösungsmittel sollten vornehmlich Komponenten extrahiert werden, die über van-der-Waals-Kräfte gebunden sind (MEYER 1984).
Im zweiten Extraktionsschritt kam eine HCl-saure Chloroform/Aceton-Mischung, anschließend eine HCl/Aceton-Lösung zur Anwendung. Die saure Extraktion bewirkt neben der Lösung der an Mineraloberflächen gebundenen Kationen und der damit verbundenen Freisetzung von an diese gebundenen anionischen Komplexen und Molekülen (MORTLAND 1986) eine Protonierung von organischen Molekülen. So werden Carboxylate in ihre Carbonsäuren, Basen in ihre quartären Ammoniumsalze überführt und Wasserstoffbrückenbindungen von organischen Verbindungen gelöst. Die verwendeten organischen Lösungsmittel bewirken in erster Linie durch ihre höhere Polarität, im Vergleich zu Dichlormethan, eine Lösung physikalisch adsorbierter polarer Substanzen. Die Wirkung der HCl dürfte durch den Karbonatgehalt der Proben erheblich reduziert sein.
Im dritten und letzten Schritt erfolgte eine Verseifung mit einem Gemisch von methanolischer KOH/Toluol/H_2O. Durch die basische Extraktion kommt es zur Bildung von Kaliumsalzen der Carbonsäuren aufgrund der Hydrolyse von Estern. Zudem kommt es durch die basische Hydrolyse zur Freisetzung von Komponenten, die in organische Makromoleküle eingebunden sind. Toluol hat

die Funktion, in methanolischer KOH nur schwer lösliche Komponenten aufzunehmen (FENDEL 1989).

Die von der Boden- und Gesteinsmatrix abgetrennten Extrakte wurden mit einem flüssigkeitschromatographischen Trennverfahren in chemisch definierte Fraktionen aufgetrennt und mittels Gaschromatographie (GC) und gekoppelter Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) auf ihre qualitative und quantitative Zusammensetzung untersucht.

III. 2 Methoden

III. 2.1 Sedimentpetrographische, bodenkundliche und mikrobiologische Untersuchungen

Die Ton- und Gesamtmineralanalyse sowie die Sieb- und Schlämmanalysen an entkarbonatisierten Proben wurden von der Fa. SEWA, Essen, durchgeführt.

Für die **Schlämm- und Korgrößenanalyse** wurden die Bodenproben mit Natriumdithionat-Lösung dispergiert (MÜLLER 1967) und mit einer anschließenden gravimetrischen Sedimentation in die Kornfraktionen < 2 µm (Ton), 2-6,3 µm (Feinschluff), 6,3-20 µm (Mittelschluff) und 20-63 µm (Grobschluff) getrennt. Die Sand- und Kiesfraktion wurde mittels Naßsiebung unterteilt.
An entkarbonatisierten Proben wurde eine Siebanalyse nach DIN 4022 für Partikel >63 µm und ein Laserpartikelmeßverfahren mit einem Master Sizer der Fa. MALVERN (England) für Partikel <63 µm durchgeführt.

Für die **Tonfraktionsanalyse** (Korngröße < 2 µm) wurden die Proben mit Essigsäure (10 %) entkarbonatisiert, und von der Kornfraktion < 2 µm wurden lufttrockene, bei 375°C und 550°C getemperte sowie glykolisierte Texturpräparate erstellt. Die Messung wurde an einem Röntgendiffraktometer der Fa. PHILIPS PW 1710/PW 1729/PW 1820 mit Cu_{Ka}-Röhre und Monochromator (Detektorblende 0,05 Grad, Aperturblende 1 Grad) durchgeführt. Die Texturpräparate wurden in dem Bereich 2θ 3-35 Grad mit einer Schrittweite von 2θ 0,2 Grad geröntgt. Die Quantifizierung erfolgte durch Planimetrieren der Diffraktogrammpeaks der glykolisierten Proben. Zur Auswertung wurde die Methodik von BISCAYE (1965) benutzt.

Die **Gesamtmineralanalyse** wurde an entkarbonatisierten Proben vorgenommen. Diese wurden als Pulverpräparate von 2θ 3-60 Grad mit einer Schrittweite von 2θ 0,2 Grad geröntgt.

pH-Wert und **Redoxpotential** wurden potentiometrisch gemessen. Die Bodenproben (50 g) wurden mit destilliertem Wasser (100g) suspendiert. Nach 15 min wurde das Redox-Potential mit einer Platin-Einstabmeßkette nach Einstellung eines konstanten Wertes ermittelt. Die pH-Messung erfolgte mit einem Thalamid- und Kalomel-Bezugssystem bei gerührtem Gemisch. Nach ca. 15 sec wurde der konstante Wert abgelesen.

Ammonium, Nitrat und Nitrit wurden nach Extraktion der Proben mit KCl-Lösung über Ionenchromatographie gemessen. Die **Gesamt-Stickstoff-Bestimmung** erfolgte durch Heißextraktion im Heliumgasstrom mit anschließender Wärmeleitfähigkeitsdetektion.

Für die **mikrobiologischen Bestimmungen** wurden im Institut für Biotechnologie (IBT 3, Forschungszentrum Jülich) 1,5g erdfeuchter Boden mit 9ml Ringer-Lösung (physiologische Kochsalz-Lösung) versetzt und geschüttelt. Nach Absetzen des Bodenmaterials wurde die Lösung auf Konzentrationen von 10^{-1} bis 10^{-5} verdünnt und jeweils 1 ml dieser Lösungen auf Petrischalen mit Nährboden gegeben. Die Bebrütung erfolgte bei 30°C im Brutschrank.

III. 2.2 Untersuchungen des Gehaltes an organischem Kohlenstoff und Rock-Eval-Pyrolyse

Die für die Kohlenstoffbestimmung und die Rock-Eval-Pyrolyse ausgewählten Proben wurden bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und in einer Schwingscheibenmühle analysenfein aufgemahlen.
Die **Kohlenstoffbestimmung** erfolgte an nicht entkarbonatisierten und entkarbonatisierten Gesteins- und Bodenproben. Zur Messung des Kohlenstoffgehaltes wurden die Proben bei 1100°C in einem Induktionsofen im

Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete CO_2 mit einem Infrarot-Detektor (LECO IR 112) bestimmt. Aus der Differenz zwischen entkarbonatisierter und nicht entkarbonatisierter Probe wurde der Carbonatgehalt errechnet.

Die **Rock-Eval-Pyrolyse** wird in der Organischen Geochemie als schnelle Übersichtsmethode zur Charakterisierung des Kerogentyps und zur Bestimmung der Reife des organischen Materials verwendet (ESPITALIE et al. 1977). Die Messungen wurden an einem Rock-Eval II-Gerät der Firma GEOCOM durchgeführt. Die Proben werden in einer Heliumatmosphäre mittels eines festgelegten Temperaturprogramms in der ersten Stufe auf 300°C aufgeheizt. Die hierdurch freigesetzten freien und adsorptiv gebundenen Kohlenwasserstoffe und kohlenwasserstoffähnlichen Verbindungen werden mit einem Flammenionsations-Detektor (FID) quanitativ bestimmt (= S1-Peak, mg KW/g Gestein). Im zweiten Temperaturintervall (300°C - 550°C) wird das Kerogen pyrolysiert und die dabei gebildeten Kohlenwasserstoffe und kohlenwasserstoffähnlichen Verbindungen quantitativ erfaßt (= S2-Peak, mg KW/g Gestein). Die Temperatur bei maximaler Intensität des S2-Peaks wird als Tmax-Wert registriert. Das bei der Pyrolyse bis 310°C entstehende CO_2 wird in einem Molekularsieb gespeichert und anschließend über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) quantitativ bestimmt (= S3-Peak, mg CO_2/g Gestein). H_I- und O_I-Werte werden aus den S2- bzw. S3-Werten errechnet (H_I = S2 * 100/TOC; O_I = S3 * 100/TOC). Das Verhältnis des S1- zum S2-Peak wird als Produktionsindex (S1/(S1 + S2)) ausgedrückt. Eine detaillierte Beschreibung der Methode und deren Anwendung findet sich in ESPITALIE et al. (1985).

III. 2.3 Extraktion

Die Extraktion der Böden und Sedimente erfolgte mit Dichlormethan nach dem 'flow-blending'-Verfahren (RADKE et al. 1978) in 5 Minuten bei 2000 U/min. Ein rotierender Dispergierstab führt zu einer innigen Durchmischung des Lösungsmittel mit der Probe. Nach Zentrifugation wurde der Extrakt filtriert und am Rotationsverdampfer bei 40°C eingeengt. Der erhaltene Extrakt wurde anschließend gewogen und wird im weiteren als **Dichlormethan-Extrakt** bezeichnet.

Die vom Extrakt getrennte Probe wurde im zweiten Extraktionsschritt erst mit Chloroform/Aceton/HClaq (69,7:29,9:0,4 Vol%), dann mit einem Aceton/HClaq

(99,6:0,4 Vol%) jeweils zwei Tage lang im Rückfluß extrahiert. Die Aufarbeitung der Extrakte ist in FENDEL (1989) ausführlich beschrieben. Die Extrakte wurden vereinigt und werden im weiteren als **saurer Extrakt** bezeichnet.

Im dritten und letzten Extraktionsschritt wurde zur Extraktion der Proben ein Gemisch von 1 M KOH in Methanol/$H_2O_{pentadest.}$/Toluol (62,6:11,7:25,7 Vol%) verwendet. Die Extraktionsdauer unter Rückfluß betrug 16 Stunden. Anschließend wurde die Probe nach Waschen mit 1 M methanolischer KOH-Lösung nochmals zwei Stunden unter Rückfluß mit Toluol extrahiert. Der Rückstand wurde mit Toluol gewaschen. Alle Waschlösungen und Extrakte wurden vereinigt, filtriert (0,02 µm; Merck) und auf ca. 100ml am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Extrakt wurde daraufhin mit HCl auf einen pH um 2 eingestellt und mit Dichlormethan im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die getrocknete und erneut filtrierte (0,02 µm-Filter) CH_2Cl_2-Lösung stellt den **basischen Extrakt** dar (FENDEL 1989).

III. 2.4 Flüssigkeitschromatographie

Die gewonnenen Extrakte wurden einer Fraktionierung nach einem semi-präparativen flüssigkeitschromatographischen Verfahren zur Heterokomponententrennung (RADKE & WILLSCH 1985) unterzogen; im forgenden Text als HPLC bezeichnet. Als mobile Phase wurde Dichlormethan mit 1% Methanol verwandt. Die erste Fraktionierung erfolgte mit einer in Reihe geschalteten Säulenanordnung, beginnend mit einer Säule aus desaktiviertem Silicagel (Merck 100, 62-100 ; Desaktivierung bei 600°C für 2 Stunden, Säule 100*10mm i.d.) für die Abtrennung der hochpolaren Fraktion. Die zweite Säule, gefüllt mit KOH belegtem desaktiviertem Kieselgel, hielt die Säuren als Carboxylate zurück. In der dritten Säule, die mit HCl modifiziertem Kieselgel gefüllt war, wurden die Basen als quartäre Ammoniumsalze zurückgehalten. Der aufgefangene Durchlauf der Trennung beinhaltet die sogenannte neutrale Fraktion die hauptsächlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ketonen und Estern besteht. Nach 13 Minuten mit einem Fluß von 5,6 ml/min und einem Druck von ca. 3 bar war die Trennung beendet. Mit ca. 60ml Methanol und einem Druck von 1 bar wurden die als hochpolare Verbindungen bezeichneten makromolekularen Substanzen und die Basen von der Säule eluiert. Zur Regenerierung der freien Basen wird der HCl-modifizierten Säule eine KOH-Silicagel-Säule nachgeschaltet. Die Carbonsäuren werden mit ca. 60 ml CH_2Cl_2/HCOOH (99:1 Vol%) und einem Druck von 1 bar

von der Säule eluiert. Die Säuren wurden nach Ausschütteln mit $H_2O_{pentadest.}$ im Scheidetrichter zur Abtrennung der Ameisensäure erhalten.

Mittels der von RADKE et al. (1980) entwickelten Methode der automatisierten Mitteldruckflüssigkeits-chromatographie (MPLC) wurden die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe aus der neutralen Fraktion abgetrennt.

Die in dieser Fraktion enthaltenen Alkohole konnten über eine Merck Silicagel-Säule (Lichroprep Si60 (40-63 µm) Größe A) mit einem Fluß von 8 ml/min und einem Druck von ca. 3 bar in 8 Minuten abgetrennt werden (Detektor: Refraktometer). Als mobile Phase diente ebenfalls Dichlormethan mit 1% Methanol. Die verbleibenden Ester und Ketone wurden eine Stunde lang in einer 5%igen methanolischen KOH-Lösung unter Rückfluß verseift. Die so erhaltenen Ester-Alkohole und Ester-Säuren wurden in derselben Weise wie die Säuren und Alkohole aufgetrennt. Die basischen Extrakte wurden dieser Prozedur nicht mehr unterzogen, da die Verseifung schon bei der Extraktion erfolgte.

III. 3.5 Gaschromatographie (GC) und gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, aromatischen Kohlenwasserstoffe, Säuren, Alkohole, Ketone, Ester-Säuren und Ester-Alkohole wurden durch GC und GC/MS näher charakterisiert. Die Säuren wurden vor der Messung mit Diazomethan methyliert. Zur besseren Charakterisierung der Hydroxysäuren wurde nach der Methylierung eine Silylierung mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoracetat-amid (MSTFA) vorgenommen. Die Alkohole wurden ebenfalls mit MSTFA silyliert. Als interner Standard für die Aliphatenfraktionen wurde Squalan, für alle übrigen Fraktionen ßß-Binaphthyl verwendet.
Die qualitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte über Retentionszeitvergleich mit Standards sowie über GC/MS.

Die Messung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde unter folgenden analytischen Bedingungen mit einem GC der Firma Hewlett Packard (HP 5890) vorgenommen:

-Quarzkapillarsäule (HP):
Länge: 25 m
Innendurchmesser: 0,31 mm
Filmdicke: 0,17 µm
Filmmaterial: FS Methyl-Phenyl (5%)
-Temperaturprogramm:
Starttemperatur: 80°C
Aufheizrate: 4°C/min
Endtemperatur: 300°C
-Injektor: Kaltaufgabesystem: Gerstel 503
Temperaturprogramm: 30-300°C mit 5°C/min und 2 min bei 300°C
-Detektortemperatur: 325°C
-Split: 1:100

Die Analyse der aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte mit einem GC der Firma Varian (Typ 3700):

-Quarzkapillarsäule (HP):
Länge: 25 m
Innendurchmesser: 0,31 mm
Filmdicke: 0,52 µm
Filmmaterial: Ultra II
-Temperaturprogramm:
Starttemperatur: 120°C
Aufheizrate: 3°C/min
Endtemperatur: 300°C
-Injektor: Kaltaufgabesystem :Gerstel 503
Temperaturprogramm: 2min bei -50°C; -50°C bis 350°C mit 12°C/sec;
2 min bei 350°C
-Detektortemperatur: 270°C
-Split: 1:1

Die Säuren, Alkohole und Ketone wurden auf einem GC der Firma Varian (Typ 3700) unter folgenden analytischen Bedingungen gemessen:

-Quarzkapillarsäule (Chrompack):
Länge: 50 m
Innendurchmesser: 0,25 mm
Filmdicke: 0,23 µm
Filmmaterial: CP-SIL 8
-Temperaturprogramm:
Starttemperatur: 120°C
Aufheizrate: 3°C/min
Endtemperatur: 300°C
-Injektortemperatur: 300°C
-Detektortemperatur: 270°C
-Split: 1:10

Die kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie wurde auf einem Finnigan 5100 SP durchgeführt.
Die Messungen wurden unter folgenden analytischen Bedingungen durchgeführt:

-Gaschromatograph:
Quarzkapillare (Chrompack):
Länge: 50 m
Innendurchmesser: 0,25 mm
Filmdicke: 0,40 µm
Temperaturprogramm:
Starttemperatur: 120°C
Aufheizrate: 3°C/min
Endtemperatur: 300°C
Injektortemperatur: 280°C
Split: 1:5

-Massenspektrometer:
Ionisationsenergie: 70 eV
Quellentemperatur: 160°C

IV. Untersuchungsergebnisse und Diskussion

IV. 1 Ergebnisse der sedimentpetrographischen, bodenkundlichen und mikrobiologischen Untersuchungen

Die Korngrößenverteilung der Ober(Ap)- und Unterböden (Bt) der drei Lokationen ist in Abb. IV.1 dargestellt. In allen Böden zeigt sich eine Korngrößenzunahme vom Ap- zum Bt-Horizont. Die Korngrößenfraktionen Ton und Schluff dominieren die Kornzusammensetzung dieser Böden. Die untersuchten Böden der Lokation Harderode weisen gegenüber den Böden der Lokationen Dielmissen und Dohnsen erhöhte Tongehalte auf. Diese nehmen von 14,1 % in Dielmissen, 22,5 % in Dohnsen bis 27,8 % in Harderode zu, wobei die Zunahme von Dielmissen nach Dohnsen größer ist als die von Dohnsen nach Harderode. Die dominante Tongröße der Oberböden ist der Schluff mit 65,6 % in Dielmissen, 57,8 % in Dohnsen und 64,5 % in Harderode.

Die für Dohnsen ermittelte Korngrößenverteilung an entkarbonatisierten Proben (Abb. IV.2) zeigt im Vergleich zur nicht entkarbonatisierten Probe eine Zunahme der Schlufffraktion sowie das Fehlen der Mittelsand- bis Kiesfraktion. Der prozentuale Anteil der Tonfraktion wird durch eingewehten Löß mit der Hauptkornfraktion Grobschluff um fast 50 % in der entkarbonatisierten Probe reduziert.

Der Vergleich der entkarbonatisierten Probe (Abb. IV.2) in 1 m Tiefe mit der des unverwitterten Posidonienschiefers zeigt mit zunehmender Oberflächennähe ein Anwachsen der Ton- und Feinschlufffraktion sowie eine Abnahme der Mittel- und Grobschlufffraktion. Die Oberflächenprobe zeigt wieder eine deutliche Zunahme der Mittel- und Grobschlufffraktion. Aufgrund der geringen Anzahl der analysierten Proben sind diese Aussagen nicht überzubewerten.

Mit Hilfe der Korngrößenverteilung, der Bodenhorizontierung und der effektiven Lagerungsdichte der Böden lassen sich das Gesamtporenvolumen, die Feldkapazität, die nutzbare Feldkapazität, die Luftkapazität und die Wasserdurchlässigkeit bestimmen (AG BODENKUNDE 1982). Das Gesamtporenvolumen beträgt 40-50 %. Die nutzbare Feldkapazität ist die Menge an Wasser, die ein Boden entgegen der Schwerkraft halten kann und für die Pflanzen verfügbar ist. Sie beträgt ca. 110 mm/dm. Die Feldkapazität beträgt ca. 190 mm/dm und die Luftkapazität, der Porenraum, der bei Feldkapazität mit

Luft gefüllt ist, weist Werte von ca. 36 mm/dm auf. Die Wasserdurchlässigkeit beträgt ca. $1*10^{-4}$ bis $5*10^{-4}$ cm/s.

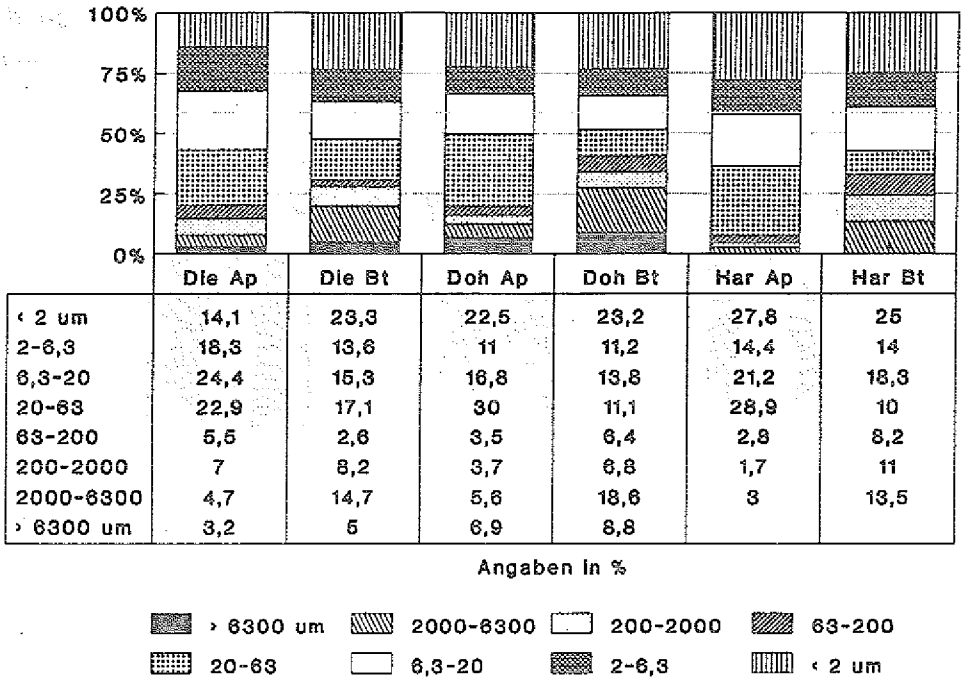


Abb. IV.1: Korngrößenhistogramme

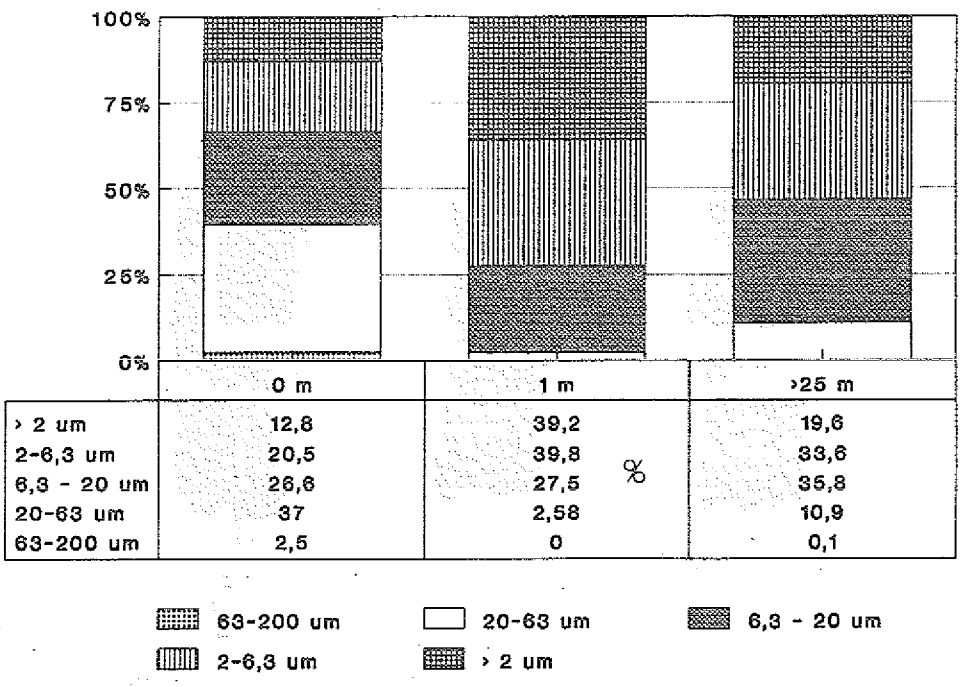
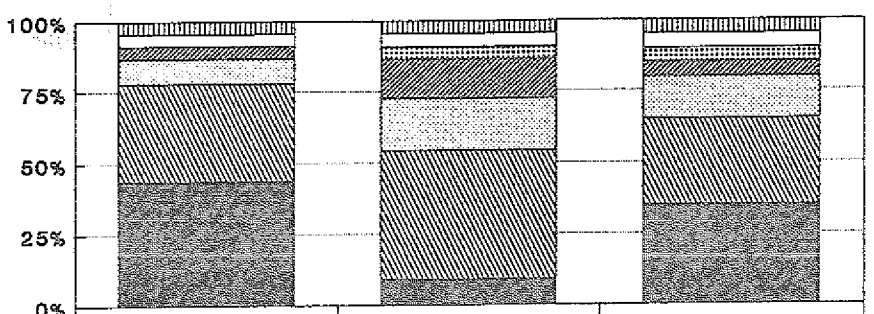


Abb. IV.2: Korngrößenhistogramm von entkarbonatisierten Proben der Lokation Dohnsen

Die Gesammtmineral-Übersicht (Abb. IV.3) zeigt als dominante Minerale Quarz, Illit/Muskovit und Kaolinit. Für die Illit/Muskovit- und die Mixed-Layer-Minerale (Smectite) ist mit zunehmender Oberflächennähe eine Zunahme der Konzentrationen zu beobachten. Quarz weist mit Gehalten von 50 % an der Oberfläche im Vergleich zur tieferen Probe in 1 m Teufe eine sehr starke Zunahme auf.

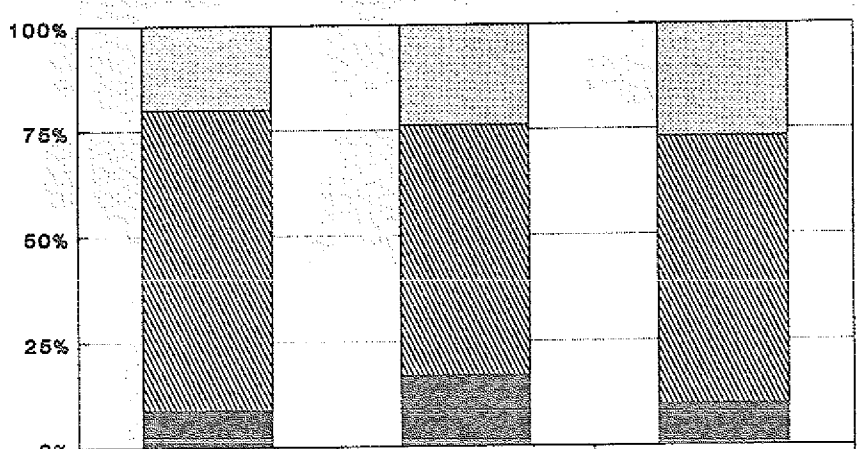


	0 m	1 m	>25 m
Sonstige	5	5	5
Feldspat	5	5	5
Dolomit		5	5
Mixed-Layer	5	15	5
Kaolinit	10	20	15
Illit/Mu.	39	50	30
Quarz	50	10	35

Angaben in %

Quarz, Illit/Mu., Kaolinit, Mixed-Layer, Dolomit, Feldspat, Sonstige

Abb. IV. 3: Gesamtmineralübersicht (Dohnsen)



	0 m	1 m	> 25 m
Kaolinit	20	24	27
Illit/Muscovit	71	59	63
Mixed-Layer	9	17	10

Angaben in %

Mixed-Layer, Illit/Muscovit, Kaolinit

Abb. IV.4: Tonmineralanalysen (Dohnsen)

Bei den Tonmineralanalysen (Abb. IV.4) ist mit abnehmender Teufe der Proben eine Abnahme des Kaolinits und eine Zunahme des Illit/Muskovits zu verzeichnen. Die Mixed-Layer-Minerale zeigen starke Schwankungen.

Die Böden der drei Lokationen zeigen pH-Werte von 8 und Redox-Potentiale von 200-230 mV (Tab. IV.1).

Probenbezeichnung		pH-Wert	Redox-Potential in mV
Dielmissen	0,0-0,1	7,84	210-215
	0,1-0,2	7,91	220-225
	0,2-0,3	7,99	220-225
Dohnsen	0,0-0,1	8,00	225-230
	0,1-0,2	8,08	215-220
	0,2-0,3	7,96	220-225
Harderode	0,0-0,1	8,05	215-220
	0,1-0,2	7,91	205-210
	0,2-0,3	7,89	200-205

Tab. IV.1: pH- und Redox-Werte

Die Ammomium-Werte (Tab. IV.2) in Harderode zeigen keinen eindeutigen Trend, hingegen ist in Dohnsen eine Abnahme von 26,8 ppm im Oberboden auf 18,9 ppm in 1 m Tiefe zu verzeichnen. Die Nitritwerte sind in beiden Böden sehr gering und ohne Tendenz. Beim Nitrat ist in beiden Böden eine Abnahme vom Oberboden zum verwitterten Ausgangsgestein (Cv) feststellbar. Die Gesamtstickstoffwerte zeigen nur in Dohnsen einen schwachen Trend von 0,154 Gew.-% im Oberboden nach 0,114-0,124 Gew.-% im verwitterten Ausgangsgestein.

Probenb. m	Ammonium in ppm	Nitrit in ppm	Nitrat in ppm	Gesamt-N in Gew.-%
Dohnsen				
0,0-0,1	26,8	< 0,2	67,0	0,154+/-0,007
0,2-0,3	24,5	0,2	19,0	0,143+/-0,007
0,4-0,5	16,7	0,3	10,5	0,136+/-0,007
0,6-0,7	19,3	0,3	15,0	0,141+/-0,003
0,8-0,9	18,6	0,2	14,7	0,114+/-0,005
1,0-1,1	18,9	0,3	11,8	0,124+/-0,006
Harderode				
0,0-0,1	36,1	< 0,2	61,7	0,124+/-0,004
0,2-0,3	25,4	< 0,2	16,5	0,136+/-0,008
0,4-0,5	28,3	< 0,2	21,2	0,146+/-0,006
0,6-0,7	30,0	0,3	10,4	0,135+/-0,006
0,8-0,9	31,1	0,2	7,1	0,121+/-0,005
1,0-1,1	32,8	0,3	7,8	0,126+/-0,01

Tab. IV.2: Stickstoff-Parameter

Die Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen sind die folgenden: Petrischalen mit der Verdünnung 10^{-5} waren auswertbar, und die Ergebnisse sind in Tabelle IV.3 aufgeführt. Die Petrischale der Verdünnung 10^{-4} einer Bodenprobe aus der Lokation Harderode war durch *Bacillus mycoides*, einem schwärmenden Bakterium, überwuchert.

Probenort	Anz. d. Bakterientypen	Anz. d. Pilztypen
Dielmissen	8	1
Dohnsen	4-5	0
Harderode	7-8	3

Tab. IV.3: Ergebnisse der Petrischalen der Verdünnung 10^{-5}

In Dielmissen wurden die Gattungen *Actinomycetes*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, in Dohnsen *Actinomycetes* und *Bacillus*, in Harderode *Actinomycetes*, *Pseudomonas* und *Bacillus* bestimmt (WEBB, persönl. Mitt. 1989)

IV. 1.1 Diskussion

Boden ist das mit Wasser, Luft und Lebewesen durchsetzte, unter dem Einfluß der Umweltfaktoren an der Erdoberfläche entstandene und im Ablauf der Zeit sich weiterentwickelnde Umwandlungsprodukt mineralischer und organischer Substanzen mit eigener morphologischer Organisation, das in der Lage ist, höheren Pflanzen als Standort zu dienen und die Lebensgrundlage für Tiere und Menschen zu bilden. Als Raum-Zeit-Struktur ist der Boden ein vierdimensionales System (SCHROEDER 1978).

Der horizontale Aufbau der in dieser Arbeit untersuchten Böden zeigt alle Entwicklungsstufen von der Renzina mit Ah-Cv-Horizontierung über die Rendzina-Braunerde (Ah-AhBv-Cv) zur Braunerde (Ah-Bt-Cv) (Abb. IV.5). Nach der Bodendefinition von SCHROEDER (1978) sind diese unterschiedlichen Entwicklungsstufen der Böden jedoch nicht das Produkt einer unterschiedlichen zeitlichen Einwirkung der Atmospherilien, sondern der jeweiligen Exposition und der Klüftigkeit des Ausgangsgesteins. Schon geringe Expositionsunterschiede können unterschiedliche Abtragleistungen vor allem von ackerbaulich genutzten Böden bedingen. Im Arbeitsgebiet wären unter Waldbewuchs voll entwickelte Braunerden typisch. Die geringer entwickelten Böden sind demnach degradierte Braunerden.

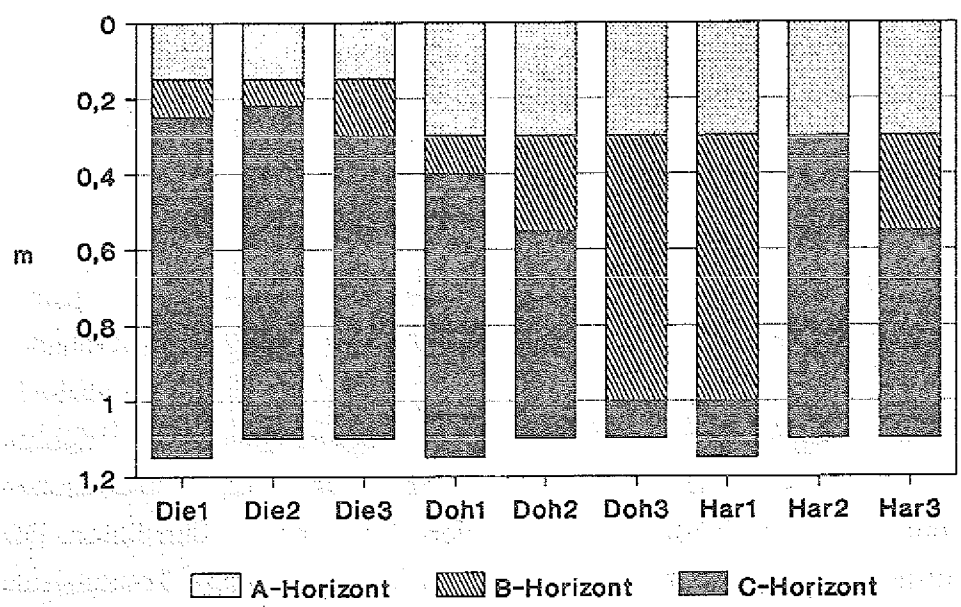


Abb. IV.5: Bodenprofile der untersuchten Böden

Die Böden sind aufgrund der Korngrößenverteilung als stark tonige Schluffe (Ut4) zu bezeichnen.

pH- und Redox-Werte um 8 bzw. 215 mV weisen die Böden als alkalisch mit schwach oxidierendem Potential aus.

Die Zunahme der Tonfraktion in Dohnsen vom unverwitterten Posidonienschiefer zum verwitterten Cv ist ein Resultat der Verwitterung. Der prozentuale Anstieg der Grob- und Mittelschlufffraktion in der Oberflächenprobe ist auf Lößeintrag zurückzuführen, hierfür spricht die Zunahme des Quarzes in der Gesammtmineralübersicht auf 50 %.

Das Verschwinden der Korngrößenfraktion Mittelsand bis Kies in der entkarbonatisierten Probe ist darauf zurückzuführen, daß diese Fraktionen in der nicht entkarbonatisierten Probe durch angewittertes, scherbiges Material des Posidonienschiefers vertreten ist. Dieses stammt aus Schieferköpfen und wird durch Pflugarbeit über den Acker verbreitet.

Bei der karbonatfreien Gesamtmineralübersicht sind die Tonminerale und Quarz dominierend. Die Abreicherung des Quarzes von der Posidonienschieferprobe zur Bodenprobe in 1 m Tiefe könnte auf seine hohe Wasserlöslichkeit im alkalischen Milieu zurückzuführen sein (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984). Die Klüftigkeit des Posidonienschiefers, verursacht durch die Dekompression bei der Hebung des Gesteinsverbandes in der Oberkreide, ist hoch.
Die Zunahme des Quarzes in der Oberflächenprobe ist durch Lößeintrag bedingt. Daraus ergibt sich ein reduzierter Relativanteil der anderen Minerale (Abb. IV.3).

Die Tonmineralfraktion (Abb. IV.4) des Posidonienschiefers besteht aus Kaolinit, Mixed-Layer und Illit/Muscovit. Die Zunahme des Illit/Muskovit-Gehaltes und der Mixed-Layer-Minerale von der unverwitterten Probe zur Bodenprobe in 1 m Tiefe ist auf Tonmineralneubildung durch die Verwitterung zurückzuführen (FÜCHTBAUER 1988; KLUSSMANN 1990). Mixed-Layer-Minerale entstehen durch Austausch der Kalium-Ionen durch andere Kationen aus den Illiten. Die über die mittleren Kationenaustauschkapazitäten (KAK) einzelner Tonminerale (nach AG BODENKUNDE 1982) zu errechnende Gesamt-KAK ergibt für die Böden aus Posidonienschiefer einen Wert von ca. 42 mval/z/100g Ton. Nach ei-

ner Einstufung der Kationenaustauschkapazität in mitteleuropäischen Böden handelt es sich dabei um einen mittleren Wert (AG BODENKUNDE 1982)

Die Mikrobiologie weist in den Böden der drei Lokationen vergleichbare Populationsdichten und -aktivitäten auf.
Die aufgeführten Gattungen sind in der Lage, Kohlenwasserstoffe abzubauen (ATLAS 1984; AD HOC-ARBEITSGRUPPE 1986).

IV. 2 Organisch-geochemische Untersuchungen

IV. 2.1 Ergebnisse der Untersuchung der Gehalte an organischem Kohlenstoff und der Rock-Eval-Pyrolyse

Für die Untersuchungen des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) und der Rock-Eval-Pyrolyse wurden drei Bohrungen der Lokationen Dielmissen (Die-1, Die-2, Die-3), drei in Dohnsen (Doh-1, Doh-2, Doh-3)) und drei in Harderode (Har-1, Har-2, Har-3) aufbereitet. Die Daten dieser Böden sind in den Tabellen IV.4-6 dargestellt. Ergebnisse repräsentativer unverwitterter Proben aus den Flachbohrungen sind in Tabelle IV.7 aufgeführt. Weitere Daten sind der Veröffentlichung von RULLKÖTTER et al. (1988) entnommen.

Die Daten des Gehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) der Gesteins-/Bodenproben in Dielmissen zeigen eine Abnahme von der unverwitterten Posidonienschieferprobe zur Oberfläche. Die Oberflächenproben der Böden Die-1 und Die-2 zeigen erhöhte Werte aufgrund der Einbringung frischen Gesteinsmaterials.
Die prozentuale Abreicherung im Vergleich der untersten gemessenen Bodenprobe zur unverwitterten Probe beträgt in Dielmissen ca. 13 - 42 %. Innerhalb der Bodenprofile in Dielmissen ist nur bei Die-3 ein abnehmender Trend um ca. 52 % von der tiefsten Bodenprobe zur Oberfläche festzustellen, die anderen beiden Bohrungen zeigen keine bis gegenläufige Trends.
Die Trends der TOC- Werte in Dohnsen (Abb. IV.7) sind ähnlich denen in Dielmissen (Abb. IV.6). Die tiefsten Bodenproben entsprechen fast den Werten des unverwitterten Schiefers, Doh-2 zeigt eine Reduzierung um 20 %. Die Abreicherung innerhalb der Böden beträgt in Doh-1 ca. 57 % und bei Doh-2 ca. 50 %.
In Harderode (Abb. IV.8) sind starke TOC-Schwankungen von 2,3 bis 5,4 % in den unteren Bodenhorizonten zu verzeichnen. Im Oberboden ist eine Abreicherung auf 3,1-3,3 % TOC bei den untersuchten Böden festzustellen. Die Abreicherung der TOC-Gehalte des Posidonienschiefers zur Oberfläche beträgt durchschnittlich ca. 55 %.

Die Karbonat-Gehalte der untersten Bodenproben in den Bohrungen der drei Lokationen (Abb. IV.6-8) sind meist mit denen des unverwitterten Posidonienschiefers vergleichbar. Hierbei ist jedoch zwischen karbonatärmerem

DIELMISSEN

Boden	Teufe m	TOC	TC	S-1 mg HC/g	S-2 mg HC/g	S-3 mg CO2/g	T MAX C	PI	HI mg HC / g TOC	OI mg CO2 / g TOC	CaCO3 %
Die-1	0.10	7.48	8.77	1.87	18.74	10.72	436	0.09	251	143	10.75
Die-1	0.30	5.05	6.29	0.43	12.22	5.37	440	0.03	242	106	10.33
Die-1	0.50	5.34	6.38	0.40	12.04	5.45	438	0.03	225	102	8.66
Die-1	0.70	7.03	9.68	1.08	23.26	3.28	437	0.04	331	47	22.07
Die-1	1.00	6.26	6.98	0.42	14.42	4.81	437	0.03	230	77	6.00
Die-2	0.10	6.95	8.40	1.70	15.52	12.20	436	0.10	223	176	12.08
Die-2	0.30	5.47	6.76	0.32	14.77	4.05	438	0.02	270	74	10.75
Die-2	0.50	5.77	8.00	0.28	16.23	3.99	437	0.02	281	69	18.58
Die-2	0.70	5.68	6.97	0.26	13.82	3.86	437	0.02	243	68	10.75
Die-2	0.80	5.19	12.25	1.34	19.82	2.34	434	0.06	382	45	58.81
Die-3	0.10	4.07	4.35	0.83	7.85	7.13	437	0.10	193	175	2.33
Die-3	0.30	4.96	8.27	0.67	15.33	5.02	437	0.04	309	101	27.57
Die-3	0.50	5.74	11.30	0.78	20.92	3.28	436	0.04	364	57	46.31
Die-3	0.70	6.63	12.05	0.82	22.25	3.93	436	0.04	336	59	45.15
Die-3	0.90	7.00	13.20	1.14	25.76	3.42	436	0.04	368	49	51.65
Die-3	1.10	7.85	12.55	1.29	30.08	3.49	435	0.04	383	44	39.15

- = not analyzed
* = off-scale value

Tab. IV.4: Ergebnisse der Kohlenstoff-Untersuchung und Rock-Eval-Pyrolyse für die Böden in Dielmissen

DOHNSEN

Boden	Teufe m	TOC	TC	S-1 mg HC/g	S-2 mg HC/g	S-3 mg CO2/g	T MAX C	PI	HI mg HC / g TOC	OI mg CO2 / g TOC	CaCO3 %
Doh-1	0.10	3.33	4.51	0.32	5.58	5.24	436	0.05	168	157	9.83
Doh-1	0.20	3.21	4.57	0.31	5.44	4.95	437	0.05	169	154	11.33
Doh-1	0.30	2.66	3.63	0.23	3.91	4.36	437	0.06	147	164	8.08
Doh-1	0.40	4.35	7.80	0.28	10.05	4.08	436	0.03	231	94	28.74
Doh-1	0.50	6.28	11.45	0.38	19.04	3.87	436	0.02	303	62	43.07
Doh-1	0.60	6.33	12.25	0.41	18.65	3.45	438	0.02	295	55	49.31
Doh-1	0.70	6.86	12.50	0.49	21.94	3.40	437	0.02	320	50	46.98
Doh-1	0.80	6.17	10.65	0.27	16.32	3.73	438	0.02	265	60	37.32
Doh-1	0.90	7.10	13.00	0.58	22.77	3.27	439	0.02	321	46	49.15
Doh-1	1.00	8.05	12.30	0.54	25.23	3.69	439	0.02	313	46	35.40
Doh-1	1.15	7.79	11.25	0.35	22.87	4.28	440	0.01	294	55	28.82
Doh-2	0.10	3.14	4.02	0.18	3.93	-	445	0.04	125	-	7.33
Doh-2	0.20	2.91	3.79	0.23	4.03	5.07	437	0.05	138	174	7.33
Doh-2	0.30	3.72	5.53	0.24	7.23	-	443	0.03	194	-	15.08
Doh-2	0.40	5.59	10.15	0.20	10.72	4.61	439	0.02	192	82	37.98
Doh-2	0.50	6.45	11.10	0.34	17.07	-	441	0.02	265	-	38.73
Doh-2	0.60	5.73	9.37	0.18	9.60	5.31	441	0.02	168	93	30.32
Doh-2	0.70	6.17	10.20	0.30	15.16	-	441	0.02	246	-	33.57
Doh-2	0.80	5.75	9.22	0.17	10.06	4.65	440	0.02	175	81	28.90
Doh-2	0.90	5.34	11.10	0.24	13.94	-	444	0.02	261	-	47.98
Doh-2	1.00	5.59	11.75	0.31	13.29	3.09	440	0.02	238	55	51.31
Doh-2	1.10	6.45	12.10	0.47	20.45	-	442	0.02	317	-	47.06
Doh-3	0.10	2.18	2.47	0.22	2.85	4.29	434	0.07	131	197	2.42
Doh-3	0.30	2.29	3.04	0.18	3.23	3.88	434	0.05	141	169	6.25
Doh-3	0.50	3.51	3.63	0.09	4.71	4.32	434	0.02	134	123	1.00
Doh-3	0.70	2.59	2.74	0.11	3.28	4.35	434	0.03	127	168	1.25
Doh-3	0.90	4.78	4.94	0.05	6.13	4.81	439	0.01	128	101	1.33
Doh-3	1.10	6.11	13.10	0.57	21.44	2.46	436	0.03	351	40	58.23

- = not analyzed
* = off-scale value

Tab. IV.5: Ergebnisse der Kohlenstoff-Untersuchung und Rock-Eval-Pyrolyse für die Böden in Dohnsen

HARDERODE

Boden	Teufe m	TOC	TC	S-1 mg HC/g	S-2 mg HC/g	S-3 mg CO2/g	T MAX C	PI	HI mg HC / g TOC	OI mg CO2 / g TOC	CaCO3 %
Har-1	0.10	3.31	4.31	0.21	3.76	-	444	0.05	114	-	8.33
Har-1	0.30	4.03	4.16	0.12	3.40	8.27	443	0.03	84	205	1.08
Har-1	0.50	3.69	3.80	0.04	2.40	7.18	444	0.02	65	195	0.92
Har-1	0.70	4.03	4.14	0.11	2.85	8.13	443	0.04	71	202	0.92
Har-1	0.90	4.43	4.56	0.08	3.27	-	448	0.02	74	-	1.08
Har-1	1.10	2.34	8.61	0.03	1.15	-	447	0.02	49	-	52.23
Har-2	0.10	3.10	4.08	0.10	1.86	-	446	0.05	60	-	8.16
Har-2	0.20	3.15	4.32	0.25	3.14	5.68	439	0.07	100	180	9.75
Har-2	0.30	3.60	8.44	0.05	3.01	5.21	444	0.02	84	145	40.32
Har-2	0.40	3.66	7.09	0.04	2.63	5.05	441	0.01	72	138	28.57
Har-2	0.50	4.26	9.52	0.04	4.31	4.54	443	0.01	101	107	43.82
Har-2	0.60	5.42	7.37	0.06	4.68	6.60	442	0.01	86	122	16.24
Har-2	0.70	3.63	10.15	0.04	3.55	3.61	444	0.01	98	99	54.31
Har-2	0.80	2.60	9.80	0.02	1.88	2.86	441	0.01	72	110	59.98
Har-2	0.90	2.26	10.60	0.04	1.36	-	446	0.03	60	-	69.47
Har-2	1.00	4.09	9.54	0.06	4.51	3.72	439	0.01	110	91	45.40
Har-2	1.10	4.68	11.15	0.12	7.28	-	442	0.02	156	-	53.89
Har-3	0.10	3.15	3.29	0.15	2.93	-	445	0.05	93	-	1.17
Har-3	0.20	3.40	3.71	0.18	3.16	5.86	440	0.05	93	172	2.58
Har-3	0.30	4.63	4.55	0.07	4.25	-	449	0.02	92	-	*
Har-3	0.40	5.06	4.96	0.06	4.57	5.29	441	0.01	90	105	*
Har-3	0.50	5.11	5.12	0.07	5.30	-	448	0.01	104	-	0.08
Har-3	0.60	5.39	6.50	0.03	5.14	5.09	445	0.01	95	94	9.25
Har-3	0.70	4.67	7.90	0.08	5.30	-	450	0.01	113	-	26.91
Har-3	0.80	5.16	8.59	0.08	6.72	4.22	442	0.01	130	82	28.57
Har-3	0.90	5.27	9.86	0.11	8.13	-	450	0.01	154	-	38.23
Har-3	1.00	4.61	8.40	0.07	4.56	4.14	443	0.01	99	90	31.57
Har-3	1.10	4.34	7.89	0.07	4.12	-	447	0.02	95	-	29.57

- = not analyzed
* = off-scale value

Tab. IV.6: Ergebnisse der Kohlenstoff-Untersuchung und Rock-Eval-Pyrolyse für die Böden in Harderode

E-No.	Kennung	Depth m	TOC	TC	S-1 mg HC/g	S-2 mg HC/g	S-3 mg CO2/g	T MAX C	PI	HI mg HC / g TOC	OI mg CO2 / g TOC	CaCO3 %
21597	3A1	51.60	8.39	12.95	4.37	44.21	0.59	442	0.09	527	7	37.98
25218	2A1	74.40	7.18	14.90	3.16	31.71	0.75	445	0.09	442	10	64.31
20669	2A1	73.10	7.45	13.85	2.51	24.70	0.78	447	0.09	332	10	53.31

- = not analyzed
* = off-scale value

E21597 = DIELMISSEN
E25218 = DOHNSEN
E20669 = HARDERODE

Tab. IV.7: Ergebnisse der Kohlenstoff-Untersuchung und Rock-Eval-Pyrolyse von repräsentativen Posidonienschieferproben

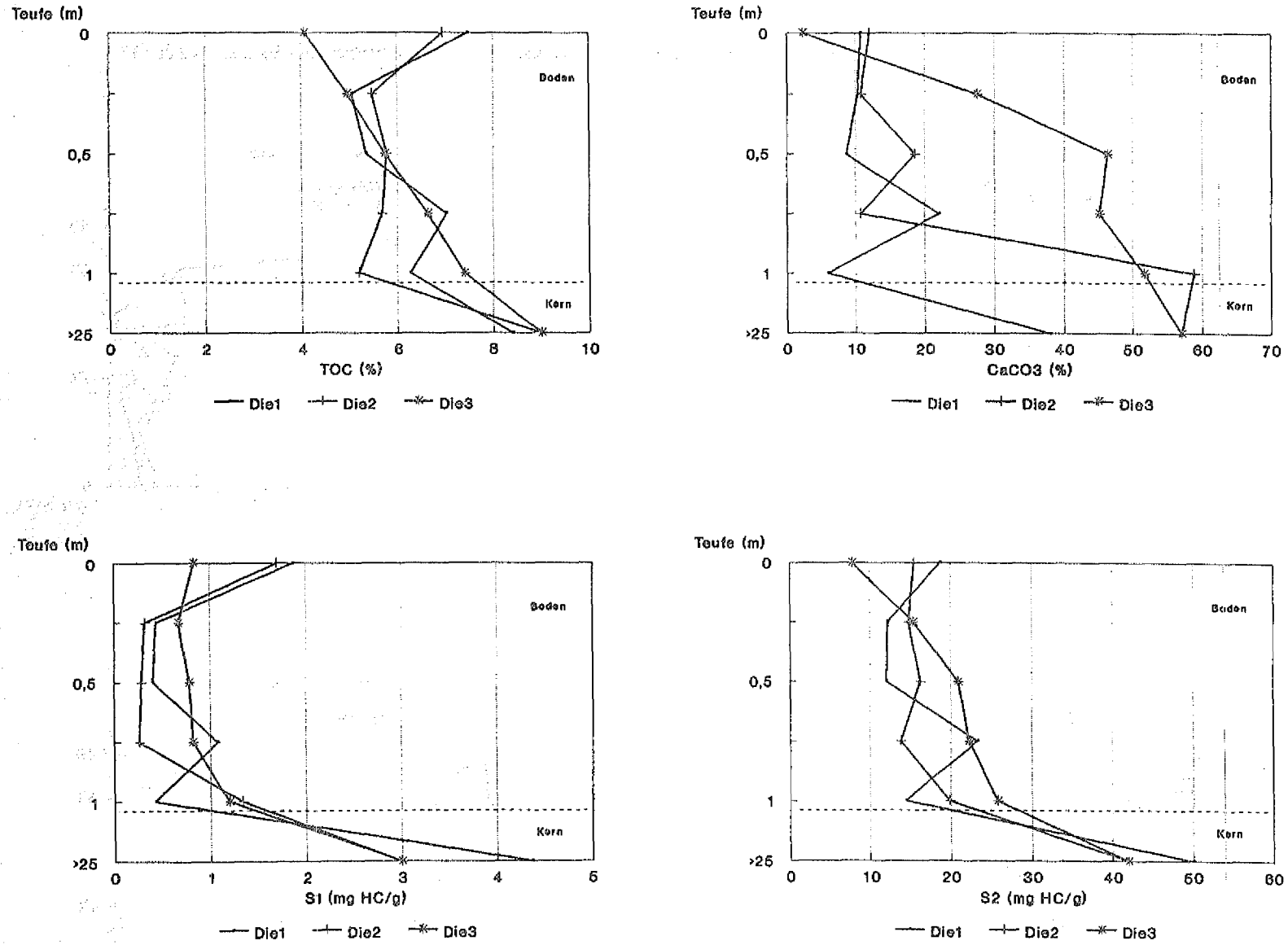


Abb. IV.6: TOC-, Karbonat-, S1- und S2-Werte der Lokation Dielmissen

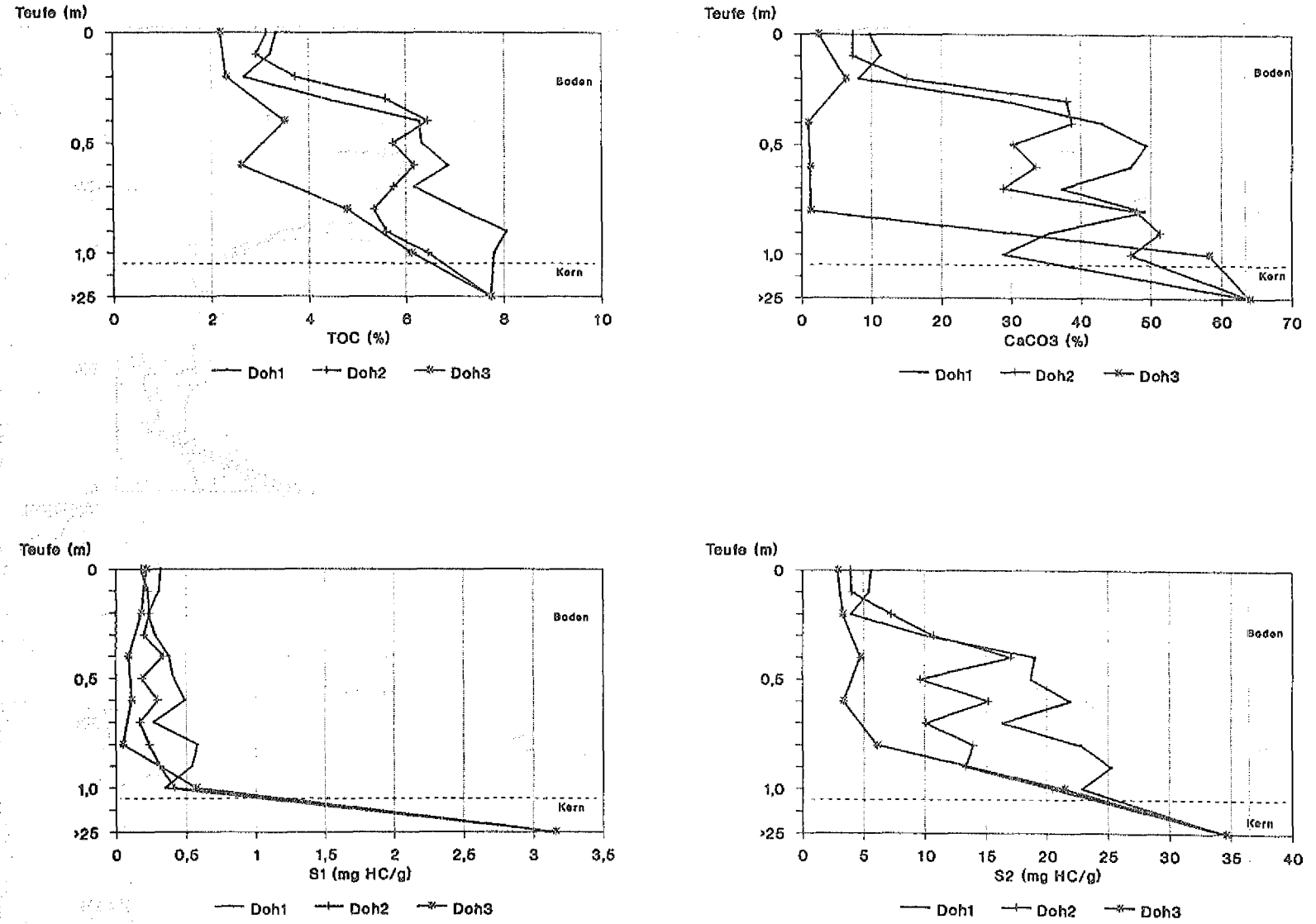


Abb. IV.7: TOC-, Karbonat-, S1- und S2-Werte der Lokation Dohnsen

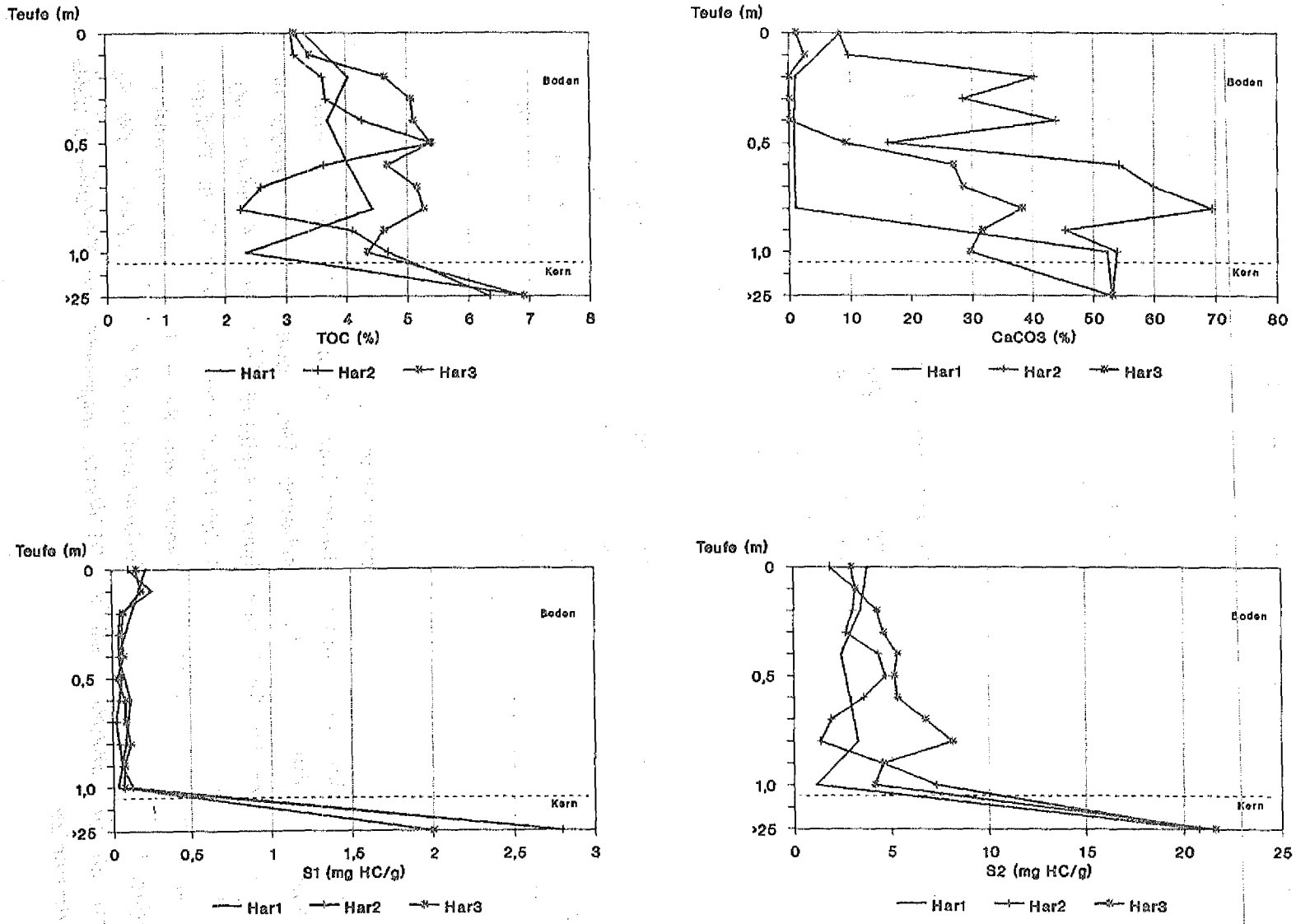


Abb. IV.8: TOC-, Karbonat-, S1- und S2-Werte der Lokation Harderode

oberem Tonstein und liegendem Mergel zu unterscheiden. Der Posidonienschiefer ist faziell in diese Bereiche
gegliedert. Aus den Karbonatwerten der C-Horizonte wurde auf das unverwitterte Ausgangsgestein, Mergel oder Tonstein, geschlossen. Dies war für den Vergleich der Bodenproben mit dem unverwitterten Posidonienschiefer zur Ausschließung von Faziesdifferenzen von Bedeutung. Schwankungen der Daten innerhalb dieser Fazies sind für die Beurteilung der Tendenz nicht von Bedeutung.
In den Bodenprofilen (Abb. IV.6-8) zeigt sich meist eine erhebliche Reduzierung des Karbonatgehaltes um maximal 80-100 %. Die Bohrung Die-1 weist starke Schwankungen der Karbonatgehalte auf. So besitzt die tiefste Bodenprobe nur einen Karbonatgehalt von 6 %.

Der Vergleich der Karbonat- und der TOC-Werte (Abb. IV.8) mit zunehmender Verwitterung (Oberflächennähe) zeigt für Har-2 gegensätzliche Tendenzen. Bei hohen Karbonatwerten treten entsprechend niedrige Gehalte an organischem Kohlenstoff auf und umgekehrt. In Doh-2 (Abb. IV.7), wie auch in allen übrigen Böden, ist die Abnahme der Karbonatgehalte mit einer gleichzeitigen Reduzierung des Gehaltes an organischem Kohlenstoff verbunden.

Die S1-Werte (Abb. IV.6-8) der Böden in allen drei Lokationen zeigen keinen oder nur einen schwachen Trend. Der Vergleich der Böden untereinander zeigt eine deutliche Abnahme der S1-Werte von Dielmissen über Dohnsen nach Harderode. Eine Abreicherung um ca. 67-77 % für Dielmissen, ca. 85 % für Dohnsen und von ca. 95 % in Harderode ergibt der Vergleich der Böden mit den Kernproben.

Die S2-Werte verhalten sich allgemein ähnlich den S1-Werten. In den Böden von Dohnsen (Abb. IV.7) und dem Boden Har-3 ist eine starke Reduzierung des S2-Wertes im Oberboden kennzeichnend. Der Vergleich der S2-Werte der Böden mit denen des Posidonienschiefers ergibt für Dielmissen Abreicherungen von 30-70 % im C-Horizont und für den Oberboden von 63-81 %, für Dohnsen von ca. 28-41 % im C-Horizont sowie von 85 % im Oberboden und für Harderode von ca. 62-93 % im C-Horizont und ca. 85 % im Oberboden. Die S2-Werte nehmen ebenfalls, wie die S1-Werte, insgesamt von Dielmissen nach Harderode ab.

S3-Werte kennzeichnen den Oxidationsgrad des organischen Materials. In den Böden von Dielmissen (Abb. IV.9) zeigt sich erst im Oberboden eine deutliche

Zunahme der Werte. In den Böden von Dohnsen und Harderode ist ein positiver Trend innerhalb der Böden mit zunehmender Oberflächennähe feststellbar. Der Vergleich der Mittelwerte der tiefsten Bodenproben (ca. 3,5) mit den Werten des unverwitterten Gesteins zeigt eine Zunahme der S3-Werte um den Faktor 4 in Dielmissen, 4-5,8 in Dohnsen und 5-6 in Harderode.

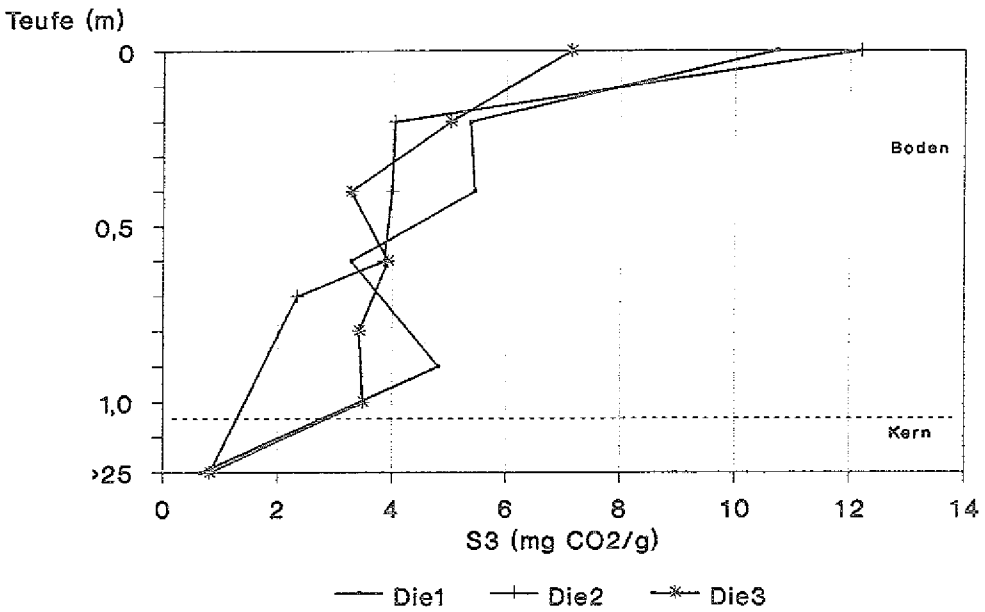


Abb. IV.9: S3-Werte der Lokation Dielmissen

Der P_I-Wert (S1/S1+S2) zeigt in allen Böden relativ einheitliche Werte in den C- und B-Horizonten (Abb. IV.10), während im Oberboden eine deutliche Zunahme zu verzeichnen ist. In Dielmissen beinhaltet die Reduzierung der P_I-Werte, im Vergleich der Bodenproben des B- und C-Horizontes mit den unverwitterten Proben, den Faktor ca. 2, in Dohnsen ca. 5 und in Harderode ca. 6-7.

Die H_I- und O_I-Daten errechnen sich aus den S2- und S3-Werten; diese werden auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff normiert. Die Tendenzen der Daten spiegeln im wesentlichen den bei den S2- und S3-Werten schon beschriebenen Verlauf wieder (Abb. IV.11).

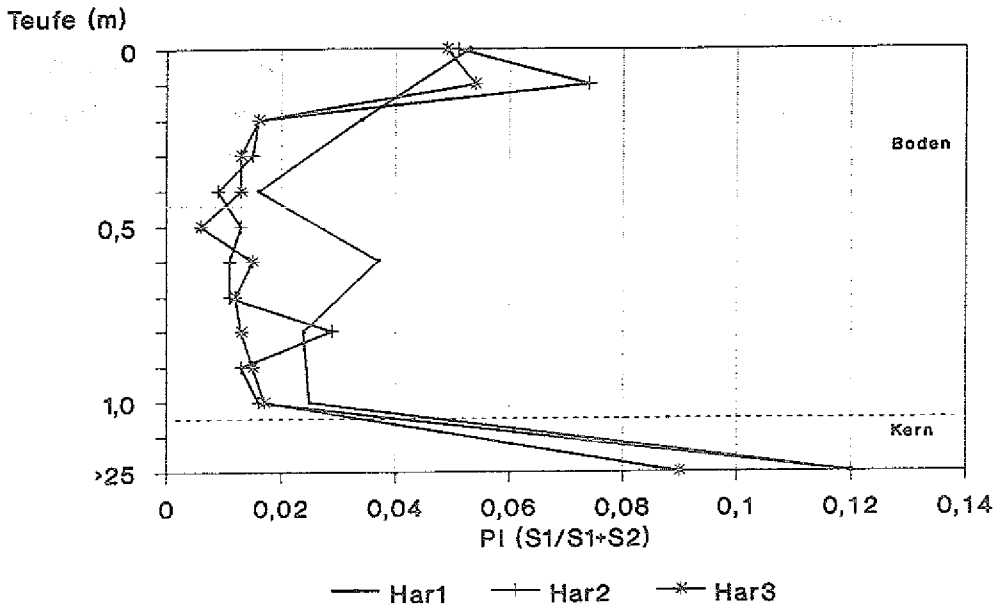


Abb. IV. 10: P_I-Werte der Lokation Harderode

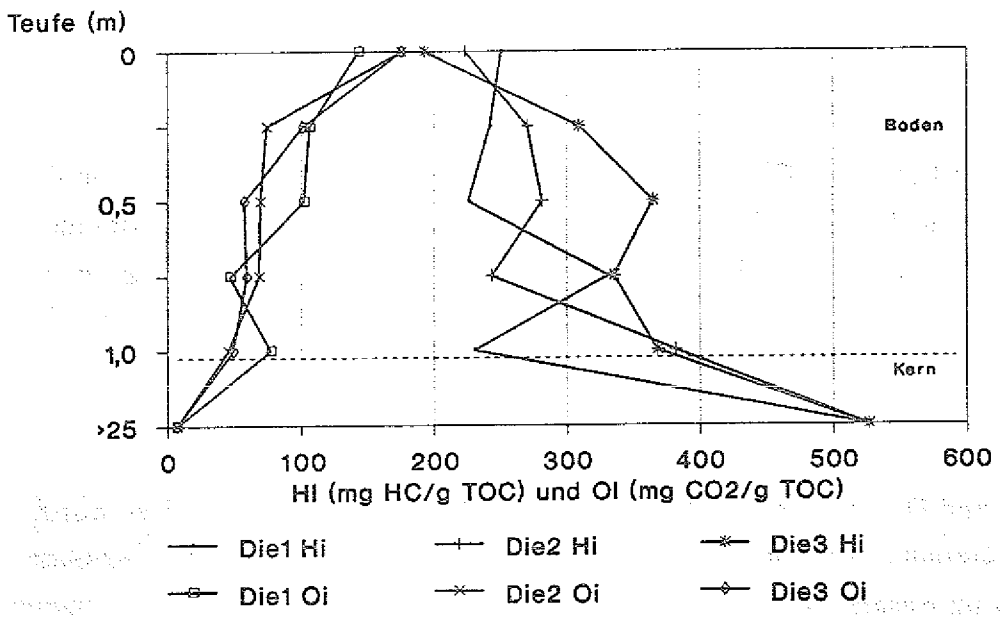


Abb. IV. 11: H_I- und O_I-Werte der Lokation Dielmissen

IV. 2.1.1 Diskussion

Die Reife des organischen Materials der Gesteine steigt mit zunehmender Nähe des Massivs von Vlotho in der Reihenfolge der Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode. Die hierdurch bedingte Reifung des organischen Materials führte zur Produktion und anschließenden Expulsion von Kohlenwasserstoffen. So ist in Harderode mit 0,88 %Rm eine Expulsionseffizienz der Kohlenwasserstoffe von 86 % erreicht (RULLKÖTTER et al. 1988). Hieraus resultiert eine Abnahme der TOC-, S1-, S2- und H_I-Werte sowie eine Zunahme der Tmax-Werte. Dieser Trend ist in den Böden bei den oben genannten Parametern ebenfalls zu beobachten.

Innerhalb der Böden zeigen die Parameter TOC, $CaCO_3$ und S2 im Bereich des Oberbodens eine starke Reduzierung ihrer Gehalte. Dies dürfte auf die ackerbauliche Tätigkeit und mikrobiologische Aktivität und Verwitterung zurückzuführen sein.

Der gegensetzliche Trend der Karbonat- und TOC-Gehalte des Bodens Har-2 könnte durch die Bodenentwicklung beeinflußt sein. Der Boden Har-2 ist im Entwicklungsstadium einer Rendzina (s. Abb. IV.5) ausgebildet. Die Entwicklung der Karbonat- und TOC-Gehalte könnte daher in diesen Böden noch stärker faziell beeinflußt sein, als in den anderen Böden, die als Kalkbraunerden entwickelt sind.
Die S1- und S2-Werte sind hingegen in ihrer Entwicklung mit denen der anderen Böden vergleichbar und folgen dem Verlauf der Gehalte an organischem Kohlenstoff.

Der Einfluß der Bodenentwicklung zeigt sich im Vergleich der TOC-Werte der Kalkbraunerde Har-1 mit der Rendzina Har-2 und der geringer entwickelten Kalkbraunerde Har-3. Har-1 weist im Vergleich zu den beiden anderen Böden geringere TOC-Gehalte auf.
Eine ähnliche Beeinflußung durch die Bodenentwicklung zeigen die TOC-, Karbonat-, S1- und S2-Werte der Böden der Lokation Dohnsen an. Der Boden Doh-3 ist als Kalkbraunerde (s. Abb. IV.5) mit einem mächtigen B-Horizont ausgebildet und im Vergleich zu den beiden Böden Doh-1 und Doh-2 am weitesten bodenmäßig entwickelt. Dies führt im Vergleich zu den anderen beiden Böden zu einer Reduzierung der oben aufgeführten Parameter im Boden Doh-3 (Abb. IV.7).

Innerhalb der Böden treten im C- und B-Horizont nur geringe Schwankungen der S1- und S2-Werte auf. Die in den Oberböden der Lokationen Harderode und Dielmissen sowie im Boden Doh-1 feststellbare Erhöhung der S1-Werte beruht auf der Einbringung rezenten pflanzlichen und tierischen organischen Materials. Dies zeigt sich ebenfalls im erhöhten P_I-Wert des Oberbodens (Abb. IV.10).
Schwankungen innerhalb des allgemeinen Trends sind auf unterschiedliche Verwitterungseinflüsse zurückzuführen. Der Posidonienschiefer streicht in Winkeln von 10-15° an der Oberfläche aus. Die Schichtflächen sind für die Verwitterung besonders leicht gangbar, so daß die Verwitterung teilweise schräg in den Boden eingreift und zu den beobachteten Effekten führen.

Die Böden in Harderode zeigen eine stärkere Karbonatreduktion, als die Böden in Dielmissen und Dohnsen. Dies läßt ein stärkeres Eingreifen der Verwitterung in diesen Böden vermuten. Die Reduktion der S1- und S2- sowie der H_I-Werte unterstützen dies. Der Anstieg der Karbonat-Werte im A-Horizont der Böden in Harderode ist durch das Einbringen frischeren Posidonienschiefer-Materials aus Schieferköpfen durch die Pflugarbeit bedingt.

Die untersten Bereiche des C-Horizont lassen visuell den Eindruck eines fast unverwitterten Gesteins entstehen. Die hohen $CaCO_3$-Werte, die teils die Werte des unverwitterten Gesteins erreichen, und der Kohlenwasserstoff-Geruch dieser Proben stützen diese Beobachtung.
Bemerkenswert ist daher die starke Reduzierung der S1-Werte, die den Gehalt an adsorptiv im Gestein gebundenen Kohlenwasserstoffen wiedergeben, vom unverwitterten Posidonienschiefer zum untersten C-Horizont.

Ebenfalls große Reduzierungen zeigen S2- und H_I-Werte, die den Gehalt an Kohlenwasserstoffen und kohlenwasserstoffähnlichen Verbindungen wiedergeben, welche aus dem Kerogen mit zunehmender Reife gebildet werden könnten.

Diese hohe Abreicherung der Werte kann auf der chemischen Oxidation des organischen Materials beruhen. Nach LEYTHAEUSER (1973) verändert die Verwitterung das organische Material selbst in Teufen von 3 m unter der Oberfläche, in Bereichen also, in denen man unveränderte Gesteine erwarten würde. CLAYTON & SWETLAND (1978) dokumentierten Verluste des TOC um 60 % in oberflächennahen Gesteinen. Für geringe Verluste des organischen

Materials dürften weiterhin physikalische Effekte verantwortlich sein; wie z. B. der bevorzugte Verlust leichtflüchtiger Komponenten durch Diffusion (TISSOT & WELTE 1984, RULLKÖTTER et al. 1988).

Die S2- und H_I-Werte zeigen eine starke Beeinflussung des Kerogens an. Ein weiteres Indiz dafür sind die bei allen Böden festgestellten hohen S3-Werte, die auf eine starke Oxidation des organischen Materials schließen lassen. Die TOC-Werte tragen diesen Veränderungen des organischen Materials kaum Rechnung, da sie in den untersten Bodenschichten vielfach die Werte des unverwitterten Gesteins erreichen.

In der organischen Geochemie sind Normierungen auf Gestein und organischen Kohlenstoff gebräuchlich. Dies erlaubt den Vergleich der Daten unterschiedlicher Publikationen untereinander, da normalerweise beide Normierungsgrößen als konstant betrachten werden können. Die in dieser Arbeit untersuchten Verwitterungseffekte an Muttergesteinen führen innerhalb geringer Distanzen zu Reduzierungen des Karbonat- und organischen Kohlenstoffgehaltes. Eine Normierung auf das Gesammtgestein (Mineralmatrix + Karbonat) bei konstanten organischen Kohlenstoffgehalten würde daher eine Aufkonzentrierung der Gehalte für die obersten Bodenhorizonte bedeuten, da hier die Karbonatlösung am größten ist.

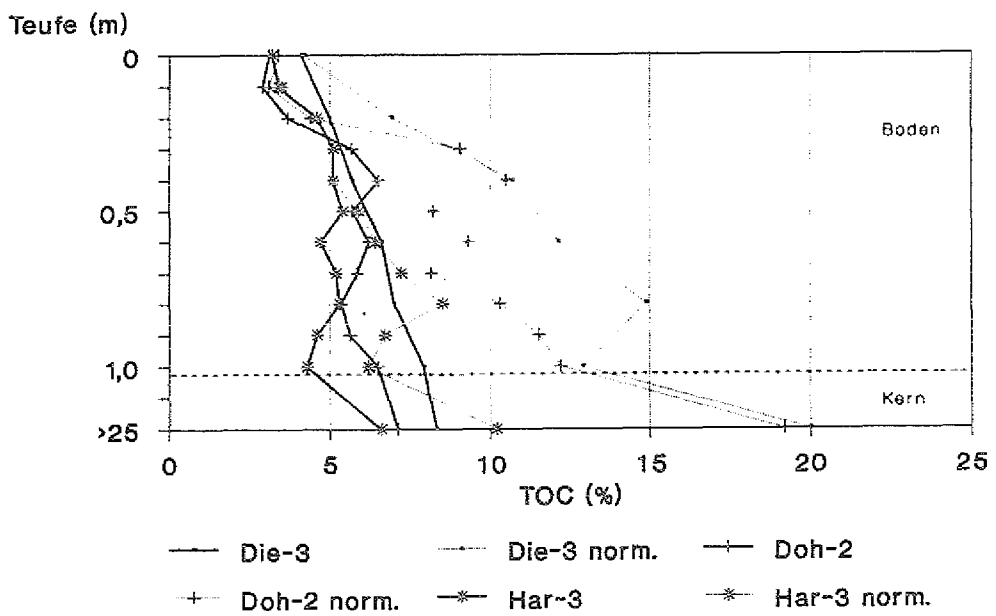


Abb. IV.12: Vergleich von auf Gesamtgestein und karbonat- freies Gestein normierte TOC-Werte

Eine Normierung auf organischen Kohlenstoff ist durch die Reduzierung der Gehalte mit zunehmender Oberflächennähe ebenfalls problematisch.
Die einzig annähernd konstante Größe des untersuchten Systems ist die des karbonatfreien Gesteins. Diese weist, wie in Kapitel IV. 1.1 beschrieben, Veränderungen in Korngröße und Mineralbestand auf. Diese sind gegenüber den Karbonat- und Kohlenstoff-Änderungen zu vernachlässigen.
Der Vergleich der Kohlenstoffwerte (Abb. IV.12), normiert auf Gesamtgestein, mit den auf karbonatfreies Gestein normierten Werten, läßt bei letzteren deutlichere Tendenzen erkennen. Dies zeigt sich ebenfalls bei den in gleicher Weise normierten S1- und S2-Daten des Bodens Doh-2 (Abb. IV.13). Die Aussage der Werte bleibt hingegen unverändert. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Daten mit denen früherer Publikationen werden die Daten auf Gestein und organischen Kohlenstoff normiert.

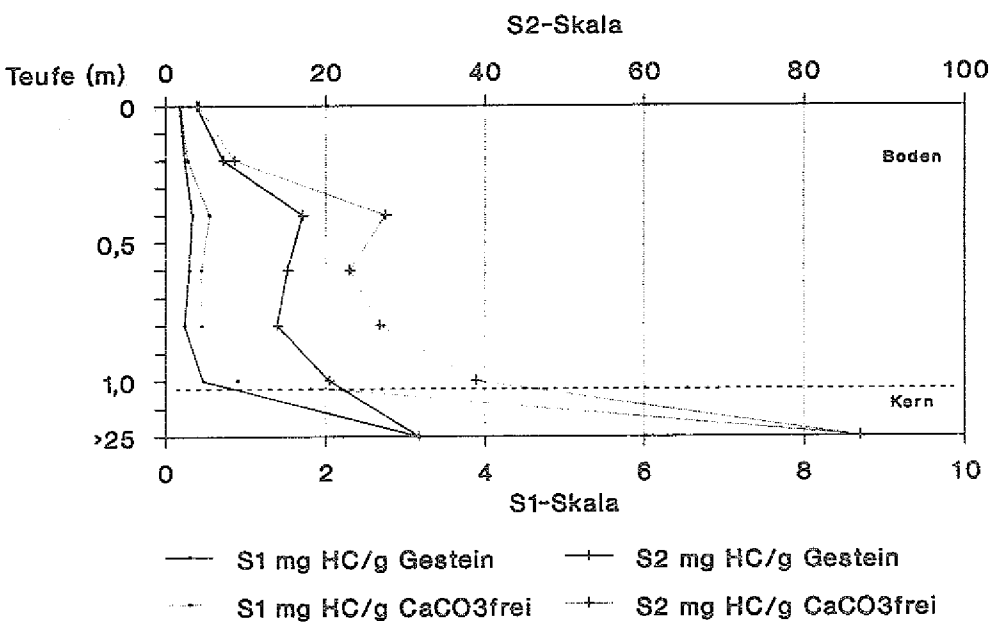


Abb. IV.13: Vergleich unterschiedlich normierter S1- und S2-Werte

IV. 2.2 Molekulare Analytik

Aufgrund der Ergebnisse der Voruntersuchungen (s. Kapitel IV. 2.1.1) wurden Böden aus Dohnsen und Harderode einer detaillierteren Untersuchung unterzogen. Zwischen Dohnsen und Harderode zeigten die Parameter der Voruntersuchungen die größten Unterschiede. Zur weiteren Klärung dieses Sachverhaltes wurden die Böden der Lokationen Dielmissen vom weiteren Analysengang ausgeschlossen.
Wie in Kapitel IV. 1.1 (Probendokumentation) aufgeführt, sind die Böden Doh-1 und Har-2 sowie Doh-2 und Har-3 aufgrund ihres fast identischen Bodenaufbaues miteinander vergleichbar. Die erstgenannten Böden weisen keine bis geringe B-Horizonte auf, während Doh-2 und Har-3 einen deutlichen B-Horizont zeigen und demnach in der Bodenentwicklung weiter fortgeschritten sind. Bei beiden Lokationen handelt es sich zudem um ackerbaulich genutzte Flächen; die untersuchten Böden in Dielmissen werden als Grünland genutzt.
Die Böden Doh-1 und Har-2 sowie je 5 Proben der Böden Doh-2 und Har-3 wurden nach der Extraktion mit Dichlormethan einer MPLC-Auftrennung in Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten unterzogen (Abb. IV.14a).

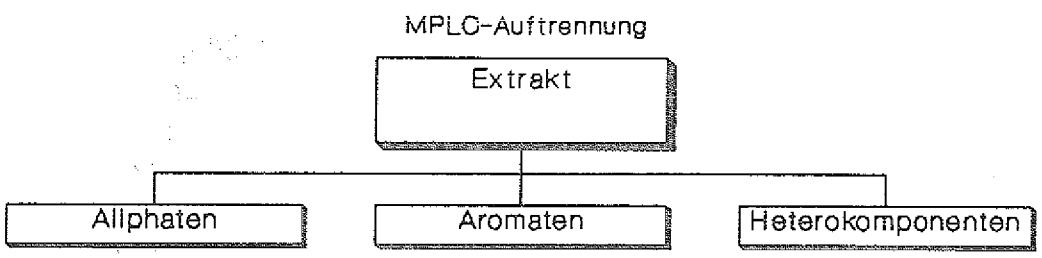


Abb. IV 14 a: MPLC-Auftrennung der Extrakte

Die Dichlormethan-Extrakte von je 6 Bodenproben der Böden Doh-2 und Har-3 sowie die Referenzproben aus den Flachbohrungen wurden in die Aliphaten, Aromaten, sog. Hochpolaren, Säuren, Basen, Alkohole, Ketone, Estersäuren und Esteralkohole (Abb.IV.14b) getrennt.

Ausgesuchte Proben der Lokationen Dohnsen wurden des weiteren einer sequentiellen Extraktion - saure und basische Extraktion - unterzogen.
Die Referenzproben wurden aufgrund der durch die Karbonatbestimmung der C-Horizonte der Böden ermittelten Fazies (Tonstein oder Mergel) ausgesucht. Eine genaue Zuordnung innerhalb einer Fazies zwischen der verwitterten Probe

und der unverwitterten Kernprobe konnte nicht eindeutig erfolgen. Es wurden daher aus den im Institut für Erdöl und Organische Geochemie (ICH-5, Forschungszentrum Jülich) zur Verfügung stehenden Kernproben anhand der Ergebnisse der Voruntersuchungen (TOC, Rock-Eval) solche ausgewählt, die in ihren TOC-, Karbonat- und Rock-Eval-Werten zu den im C-Horizont der Böden ermittelten Daten weitgehendst vergleichbare Werte aufweisen.

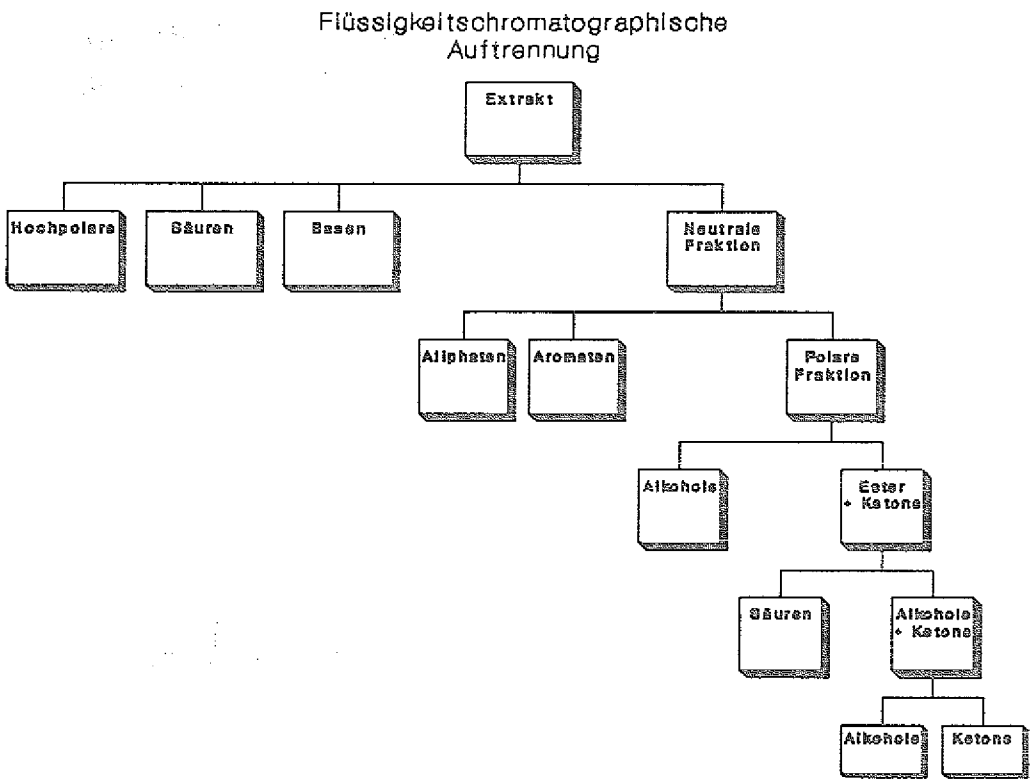


Abb. IV.14 b: Flüssigkeitschromatographische Auftrennung

VI. 2.2.1 Ergebnisse der Gruppentrennung

Im folgenden werden die Böden Doh-1 (Tab. IV.8) und Har-2 (Tab. IV.9) aufgrund ihres vergleichbaren Horizontaufbaus miteinander verglichen. Die normierten Extraktgehalte, Aliphaten-, Aromaten- und Heterokomponenten-Konzentrationen nehmen in beiden Böden vom unverwitterten Posidonienschiefer zum Oberboden hin ab. Die drastischsten Reduzierungen treten bei den genannten Parametern zwischen den unverwitterten Gesteinen und dem C-Horizont der Böden auf. So beträgt die Abreicherung des auf den organischen Kohlenstoffgehalt normierten Extraktgehaltes bei Doh-1 ca. 77 %, während in Har-2 ca. 89 % erreicht werden.

Der Vergleich der Werte der Extrakte mit der Summe der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten sollte keine Differenz aufzeigen. Die bei allen Proben feststellbare Differenz zwischen diesen beiden Werten beruht auf der Zurückhaltung von wahrscheinlich hochmolekularen und -polaren Verbindungen in den zur Auftrennung des Extraktes benutzten Säulen.

Boden		Abreicherung (%)	
		Posidonienschiefer/C-Horizont	C-Horizont/A-Horizont
Doh-1	Extrakt:	77 %	31 %
	Aliphaten:	69 %	51 %
	Aromaten:	81 %	61 %
	Heterokomponenten:	78 %	17 %
Doh-2	Extrakt:	58 %	64 %
	Aliphaten:	69 %	62 %
	Aromaten:	83 %	73 %
	Heterokomponenten:	58 %	37 %
Har-2	Extrakt:	89 %	53 %
	Aliphaten:	87 %	39 %
	Aromaten:	96 %	59 %
	Heterokomponenten:	87 %	58 %
Har-3	Extrakt:	91 %	5-52 %
	Aliphaten:	93 %	17-41 %
	Aromaten:	98 %	*-32 %
	Heterokomponenten:	87 %	*-47 %

Tab. IV.10: Prozentuale Abreicherung der Dichlormethan-Extrakte, Aliphaten, Aromaten und Heterokomonenten in Böden der Lokationen Dohnsen und Harderode; * = negative Abreicherung

Bei den Aliphaten,- Aromaten- und Heterokomponenten-Konzentrationen betragen beim Vergleich der tiefsten Probe des C-Horizontes mit dem Posidonienschiefer (Tab. IV.10) im Boden Har-2 die Reduzierungen der Aliphaten 87 %, der Aromaten 96 % und der Heterokomponenten 87 %. Der Boden Doh-2 weist hingegen für diese Fraktionen geringere Reduzierungen auf. So betragen diese für Aliphaten 69 %, Aromaten 81 % und Heterokomponenten 78 %.

Innerhalb dieser Böden ist bei den Extrakten im Vergleich der tiefsten und der obersten Bodenprobe des Bodens Har-2 eine Reduzierung um 53 % und in Doh-1 um 31 % festzustellen. Bei den Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten betragen die prozentualen Abreicherungen jeweils 39 %, 59 % und 58 % für Har-2 sowie 51 %, 61 % und 17 % für Doh-1.

Die prozentuale Verteilung der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten der untersuchten Böden sind in Abbildung IV.14c dargestellt.
Im Boden Doh-1 ist bei den Aliphaten eine Zunahme der Prozentgehalte vom Posidonienschiefer zum untersten C-Horizont (1,0 m) zu verzeichnen. Mit zunehmender Oberflächennähe ist eine Reduzierung bis auf 23 % feststellbar.
Die Aromaten zeigen eine kontinuierliche Abnahme ihres prozentualen Anteils, während die Heterokomponenten zuerst eine Abnahme und mit zunehmender Oberflächennähe eine Zunahme zeigen.

Die Prozentgehalte der Aliphaten des Bodens Har-2 weisen, verglichen mit dem Referenzwert, meist höhere Werte auf, ebenso die Heterokomponenten. Die Aromaten zeigen mit abnehmender Teufe eine deutliche Verringerung, während die Heterokomponenten deutliche Zuwächse zeigen.

Im Vergleich zum Boden Doh-1 weist die prozentuale Verteilung der Komponenten im Boden Har-2 deutliche Schwankungen auf.
Die Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffe (Aliphaten plus Aromaten in ppm = mg/kg Trockensubstanz) ist in Doh-1 vom Posidonienschiefer zur tiefsten Probe aus dem C-Horizont um 73 % sowie im Oberboden um 95 % reduziert worden. Im Boden Har-2 betragen die Reduzierungen dagegen 94 % bzw. 98 % (Tab. IV.10).

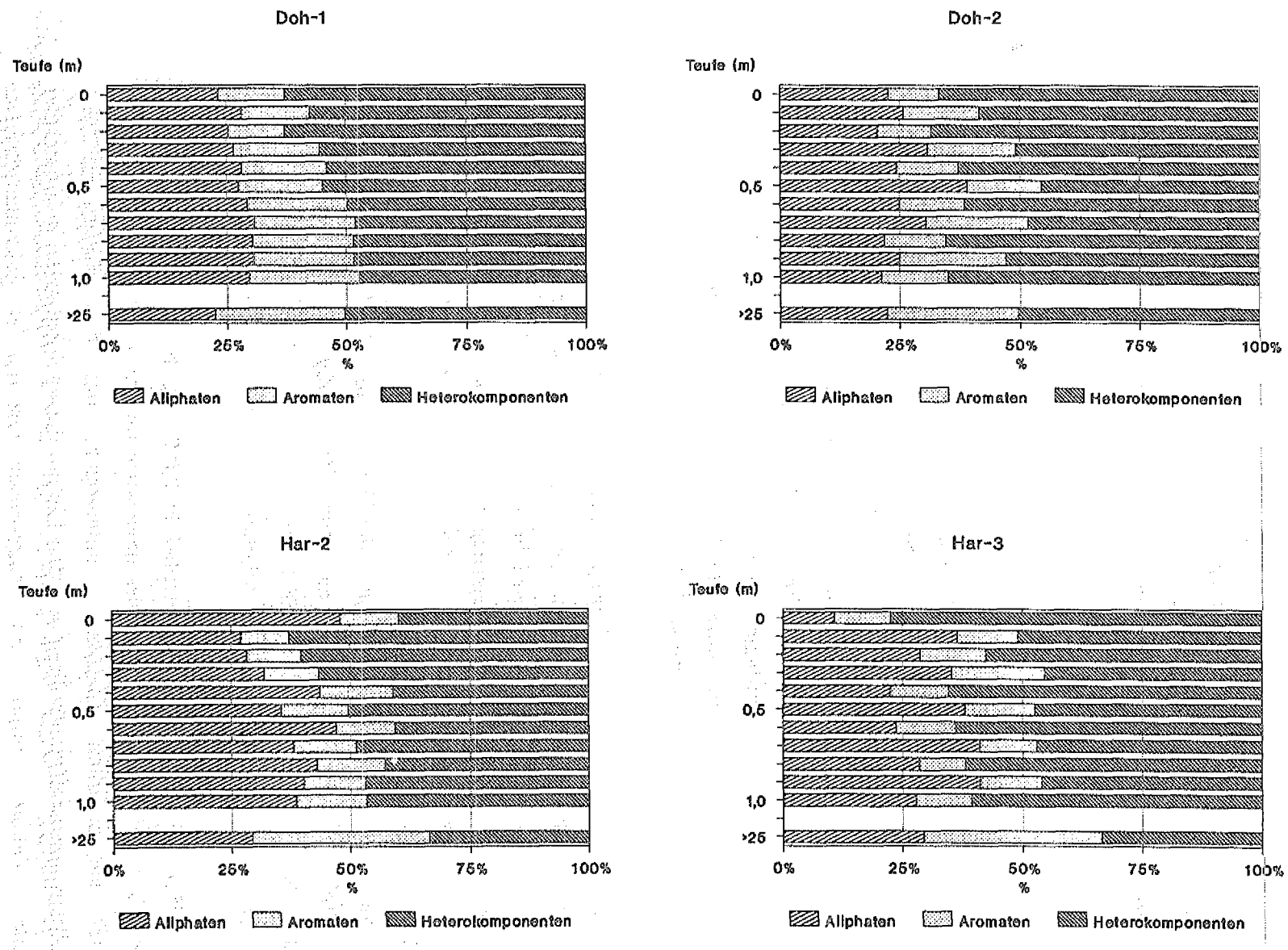


Abb. IV.14c: Prozentuale Verteilung der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten in Böden der Lokationen Dohnsen und Harderode

Betrachtet man die Proben der Böden Doh-2 (Tab. IV.11) und Har-3 (Tab. IV.12), so ist tendenziell kein großer Unterschied zu den beiden vorgehend beschriebenen Böden und Parametern erkennbar. Exakt zu vergleichen sind allerdings nur die Proben, die über die MPLC getrennt wurden. Dies sind die Proben der Teufen 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 und 0,9 m. Die Proben, die zusätzlich einer Heterokomponentenauftrennung unterzogen wurden, weisen höhere Heterokomponentengehalte und geringere Aliphaten- und Aromatengehalte auf. Die Heterokomponenten-Auftrennung erfolgt über die HPLC mit den Dichlormethan-Extrakten. Die Auftrennung in Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten erfolgt über die MPLC mit dem in n-Hexan löslichen Teil des Dichlormethan-Extraktes. Es kommt daher zu einer Diskriminierung der polaren Komponenten.

Die auf Gestein normierten Kohlenwasserstoff-Konzentrationen der Böden mit A-B-C-Horizonten (Kalkbraunerde; Doh-2 und Har-3) weisen geringere Werte und damit höhere Abreicherungen auf, als die der Böden mit A-C- (Rendzina) und A-(B)-C-Horizonten (Rendzina-Kalkbranunerde) (Doh-1 und Har-2). Die normierten Extraktgehalte des Bodens Doh-2 zeigen im Vergleich zum Boden Doh-1 ebenfalls eine deutlichere Abnahme zur Oberfläche hin. In Böden der Lokation Harderode mit unterschiedlicher Bodenentwicklung sind die für Dohnsen beschriebenen Unterschiede nicht so deutlich ausgeprägt.

Die Fraktionen der Basen, Säuren, Hochpolaren, Ester+Ketone, Alkohole, Ketone, gebundenen Säuren und gebundenen Alkohole folgen der für die Heterokomponentenfraktion beschriebenen Tendenz. Mit abnehmender Teufe erfolgt im allgemeinen eine Reduzierung der Fraktionen.
Generell liegen die Werte der Heterofraktionen in Dohnsen höher als die Werte in Harderode.
In beiden Böden sind die Fraktionen der Hochpolaren, der Ester+Ketone, der Alkohole und der Ketone die mengenmäßig wichtigsten. Die Fraktion der Ester+Ketone besteht hauptsächlich aus Ketonen, erst im Oberboden nehmen die Ester (gebundene Säuren und Alkohole) einen größeren Anteil ein.

Drei Bodenproben des Bodens Doh-2 in 0,0-0,1 m, 0,3-0,4 m und 1,0-1,1 m Teufe sowie die Referenzprobe des unverwitterten Posidonienschiefers wurden einer sequentiellen Extraktion unterzogen, um die Adsorption von Kohlenwasserstoffmetaboliten und den Einbau dieser Substanzen in organische Makromoleküle (Humine etc.) nachzuweisen. Die mit "H" gekennzeichneten Proben wurden nach der Dichlormethanextraktion mit einem

HCl/Aceton/Chloroform-Gemisch und anschließend mit einem HCl/Aceton-Gemisch im Soxhlet extrahiert. Die extrahierte Probe wurde anschließend mit methanolischer KOH/H_2O/Toluol sowie mit Toluol extrahiert und als "OH" gekennzeichnet (Tab. IV.13).

Ist im folgenden von Abnahme oder Zunahme eines Wertes die Rede, so ist damit die Tendenz mit fortschreitender Extraktion gemeint.

Die TOC-Werte aller Proben nehmen mit fortschreitender Extraktion ab. Die normierten Extraktgehalte (Abb.IV.15) weisen in den obersten zwei Proben eine Zunahme auf, während die Probe in 1,0 m Teufe im sauren Extrakt eine Reduktion von über 50 % aufweist, um dann im basischen Extrakt mit 54 mg/gTOC fast den Wert des Dichlormethan-Extraktes zu erreichen. Die Referenzprobe zeigt hingegen eine drastische Abnahme der Extraktwerte in der Sequenz.

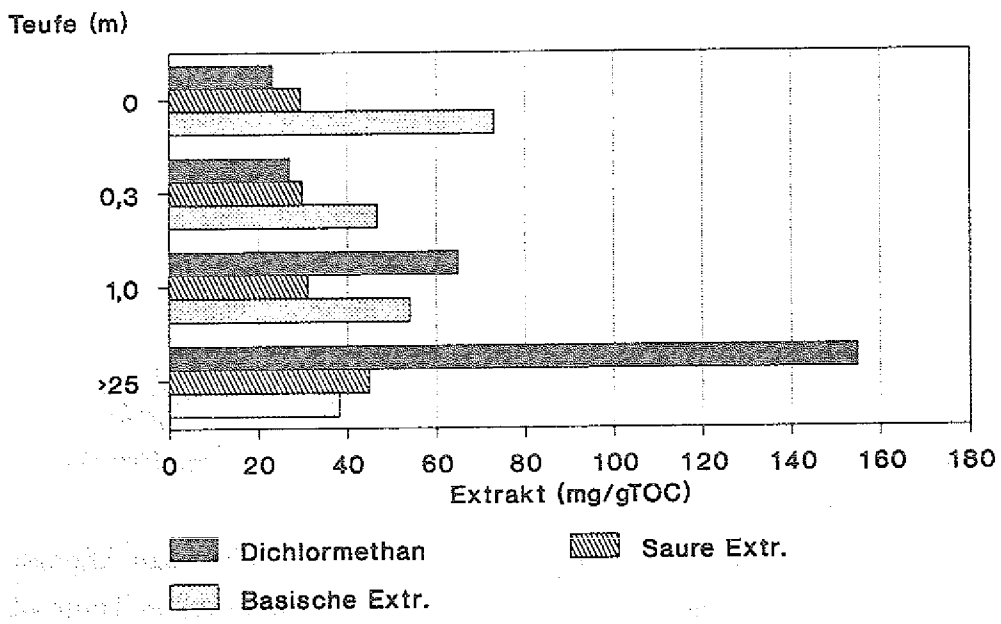


Abb. IV.15: Extraktgehalte der sequentiellen Extraktion

Die Prozentgehalte (Abb.IV.16) der Aliphaten und Aromaten zeigen in fast allen Proben eine Abnahme. Bei den Aliphaten ist dies besonders drastisch beim Wechsel der sauren auf die basische Extraktion. In der Referenzprobe hingegen ist ein Anstieg der Aliphaten von 23,3 % auf 41,1 % zu verzeichen.

Die Heterokomponenten weisen den entgegengesetzten Trend auf. Mit der sauren (H) und der basischen Extraktion (OH) werden fast nur noch polare Komponenten freigesetzt.

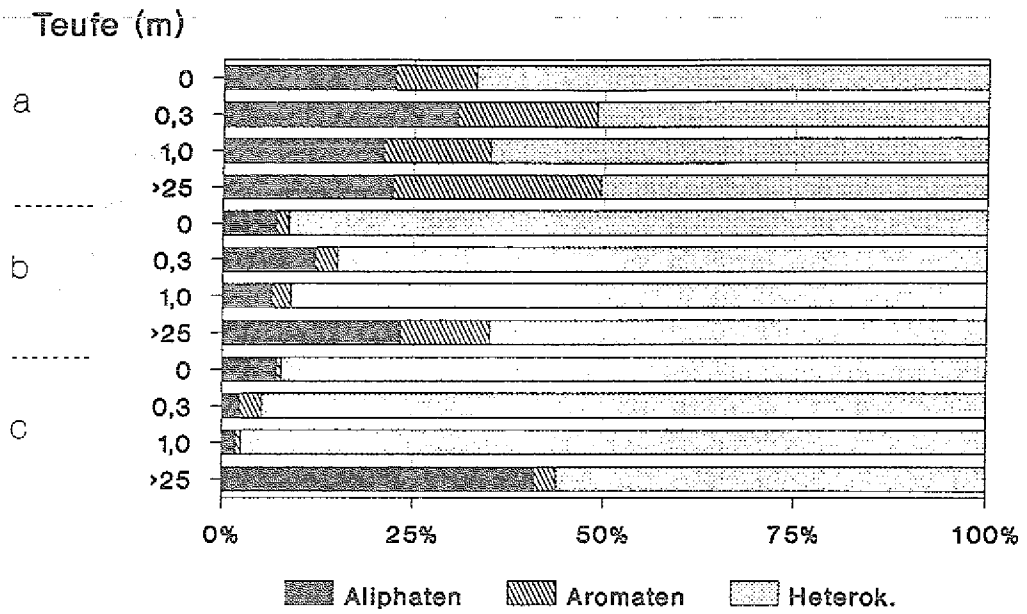


Abb. IV.16: Prozentuale Verteilung der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten der sequentiellen Extraktion

Die Kohlenwasserstoffe (ppm) zeigen bis auf die oberste Bodenprobe eine deutliche Abnahme von der Dichlormethan- zur basischen Extraktion. Im Oberboden ist im basischen Extrakt, im Vergleich zum sauren Extrakt, eine Zunahme von über 100 % auszumachen.
Die gleiche Tendenz zeigen die auf mg/gTOC normierten Gehalte an Aliphaten. Die normierten Aromatengehalte zeigen bis auf die Probe in 0,3 m Teufe eine drastische Reduktion. In der Probe in 0,3 m Tiefe ist hingegen wieder ein Anstieg der Gehalte von 0,7 mg/gTOC im sauren Extrakt auf 0,9 mg/gTOC im basischen Extrakt zu verzeichnen.

Die Heterokomponenten (mg/gTOC) weisen in den obersten Bodenproben eine Zunahme der Werte auf, während die Referenzprobe eine Abnahme der Werte zeigt. Die Heterokomponenten (mg/gTOC) der Probe in 1,0 m Tiefe sind zum

sauren Extrakt von 29 mg/gTOC (Dichlormethan) auf 18,7 mg/gTOC reduziert und steigen im basischen Extrakt auf 38,9 mg/gTOC an.

Die Basen-Konzentrationen nehmen in den untersten Bodenproben und in der Referenzprobe mit steigender Extraktion ab, während die oberste Bodenprobe zunehmende Konzentrationen aufweist. Die Freisetzung von Basen durch die Dichlormethan-Extraktion ist hier mit 0,6 mg/gTOC sehr gering. Die Probe in 0,3 m Tiefe erzielt mit 1,4 mg/gTOC die höchsten Basengehalte im sauren Extrakt.

Die Konzentrationen der Säuren zeigen in den Bodenproben eine Zunahme der Werte von der Dichlormethan- zur sauren Extraktion. Von der sauren zur basischen Extraktion nehmen die Säuremengen drastisch zu. Die Referenzprobe weist hingegen den entgegengesetzten Trend auf.

Die Fraktion der Hochpolaren zeigt in allen Proben eine Zunahme der Gehalte mit der sequentiellen Extraktion.

Die Konzentrationen der Ester+Ketone weisen hingegen jeweils geringere Gehalte von der Dichlormethan- zur basischen Extraktion auf. Die Konzentrationsabnahme der Probe in 0,3 m Teufe beinhaltet den Faktor 5,3 von der Dichlormethan- zur sauren Extraktion.

Die Alkohole folgen dem für die Ester+Ketone beschriebenen Trend, außer in den beiden oberen Bodenproben. Die Oberflächenprobe zeigt einen höheren Alkoholgehalt in der sauren Extraktion als in der mit Dichlormethan durchgeführten Extraktion. Die Probe in 0,3 m Tiefe zeigt keine großen Konzentrationsunterschiede in den jeweiligen Extrakten.

Die Verseifung und Auftrennung der Fraktion der Ester+Ketone zeigt, daß diese hauptsächlich aus Ketonen besteht.

Teufe m	TOC %	Proben-gew. (g)	Extrakt mg	Extrakt mg/gTOC	Aliph. mg/gTOC	Arom. mg/gTOC	Heterok. mg/gTOC	Aliph. %	Arom. %	Heterok. %	KW ppm
0,0	3,3	100,0	81,3	24,4	4,6	2,8	12,4	23,2	14,0	62,8	246
0,1	3,2	100,0	81,9	25,5	5,1	2,6	10,5	28,2	14,3	57,6	248
0,2	2,7	100,0	62,1	23,4	4,4	2,0	10,8	25,4	11,8	62,8	170
0,3	4,4	100,0	140,3	32,3	7,1	4,9	15,0	26,4	18,0	55,6	521
0,4	6,3	100,0	228,3	36,4	8,5	5,4	16,4	28,1	17,8	54,1	876
0,5	6,3	100,0	239,1	37,8	8,9	5,8	17,9	27,4	17,7	54,9	930
0,6	6,9	100,0	244,6	35,7	9,6	6,9	16,3	29,3	21,0	49,7	1132
0,7	6,2	100,0	176,4	28,6	8,1	5,6	12,7	30,6	21,2	48,1	845
0,8	7,1	100,0	253,5	35,7	9,7	6,8	15,6	30,3	21,1	48,6	1171
0,9	8,1	100,0	252,5	31,4	8,7	6,0	13,9	30,6	21,0	48,5	1186
1,0	7,8	100,0	276,5	35,5	9,3	7,2	14,9	29,6	22,9	47,5	1283
74,4	7,1	50,0	549,3	155,0	30,3	36,8	68,3	22,4	27,2	50,4	4758

Tab. IV.8: Ergebnisse der Extraktion und MPLC-Auftrennung des Bodens Dohl; KW = Kohlenwasserstoffe

Teufe m	TOC %	Proben-gew. (g)	Extrakt mg	Extrakt mg/gTOC	Aliph. mg/gTOC	Arom. mg/gTOC	Heterok. mg/gTOC	Aliph. %	Arom. %	Heterok. %	KW ppm
0,0	3,1	100,0	16,6	5,4	2,3	0,6	1,9	47,9	12,3	39,8	90
0,1	3,2	90,0	22,8	8,0	1,9	0,7	4,3	27,1	10,2	62,8	80
0,2	3,6	41,5	14,0	9,4	2,0	0,8	4,3	28,4	11,4	60,2	102
0,3	3,7	90,0	20,4	6,2	1,4	0,5	2,5	32,0	11,5	56,6	71
0,4	4,3	85,0	24,3	6,7	2,5	0,9	2,4	43,6	15,3	41,1	145
0,5	3,6	70,0	32,8	12,9	3,2	1,3	4,6	35,4	14,1	50,4	164
0,6	3,6	75,0	28,0	10,8	4,1	1,1	3,5	47,0	12,3	40,7	187
0,7	2,6	100,0	35,2	13,5	3,8	1,3	4,9	38,1	13,1	48,9	133
0,8	2,3	100,0	31,8	14,1	5,0	1,7	5,0	43,0	14,2	42,8	150
0,9	4,1	100,0	35,2	8,6	3,0	1,0	3,5	40,4	12,8	46,9	162
1,0	4,7	100,0	54,6	11,7	3,8	1,5	4,6	38,6	14,7	46,7	264
67,3	6,6	50,0	358,3	108,6	30,3	38,2	34,6	29,4	37,1	33,6	4516

Tab. IV.9: Ergebnisse der Extraktion und MPLC-Auftrennung des Bodens Har2; KW = Kohlenwasserstoffe

Teufe m	Proben-. gew. (g)	Extrakt mg/gTOC	Aliph. %	Arom. %	Heterok. %	KW ppm	Aliphaten mg/gTOC	Aromaten mg/gTOC	Heterok. mg/gTOC	Basen mg/gTOC	Säuren mg/gTOC
0,0	150,0	23,3	22,6	10,6	66,9	167	3,6	1,7	10,8	0,6	0,9
0,1	100,0	16,9	25,7	15,8	58,5	166	3,5	2,2	8,0		
0,2	130,0	31,3	20,3	11,2	68,4	261	4,5	2,5	15,2	0,5	1,1
0,3	100,0	26,8	30,7	18,3	51,0	641	7,2	4,3	11,9		
0,4	150,0	34,5	24,3	12,9	62,9	639	6,5	3,4	16,8	0,9	1,1
0,5	100,0	28,0	39,0	15,4	45,6	843	10,6	4,2	12,3		
0,6	150,0	39,1	24,9	13,7	61,3	640	6,7	3,7	16,5	0,9	1,1
0,7	100,0	27,9	30,4	21,2	48,4	710	7,3	5,1	11,6		
0,8	120,0	58,2	21,7	12,8	65,5	717	8,4	5,0	25,5	1,3	1,5
0,9	100,0	49,4	25,0	22,0	53,0	1050	10,0	8,8	21,2		
1,0	130,0	64,9	21,1	14,0	64,9	1012	9,4	6,3	29,0	1,5	1,8
74,6	50,0	155,0	22,4	27,2	50,4	4758	30,3	36,8	68,3	8,3	1,8

Teufe m	Hochp. mg/gTOC	Es.+Ket. mg/g/TOC	Alkohole mg/gTOC	Ketone mg/gTOC	Geb. Säuren mg/gTOC	Geb. Alkohole mg/gTOC
0,0	1,7	2,7	4,9	1,8	0,2	0,2
0,2	1,3	4,2	8,1	3,1	0,1	0,2
0,4	2,1	4,1	8,6	3,2	0,1	0,2
0,6	2,1	4,3	8,2	3,6	0,1	0,2
0,8	3,6	8,8	10,3	6,8	0,2	0,4
1,0	4,8	8,2	12,8	9,0	0,3	0,6
74,6	3,1	41,3	13,9			

Tab. IV.11: Ergebnisse der Extraktion sowie der MPLC- und HPLC-Auftrennung der Extrakte des Bodens Doh2; KW = Kohlenwasserstoffe

Teufe m	Proben-. gew. (g)	Extrakt mg/gTOC	Aliph. %	Arom. %	Heterok. %	KW ppm	Aliphaten mg/gTOC	Aromaten mg/gTOC	Heterok. mg/gTOC	Basen mg/gTOC	Säuren mg/gTOC
0,0	85,0	9,7	10,8	11,8	77,4	78	1,2	1,3	8,5	0,4	0,8
0,1	100,0	4,9	36,4	12,6	51,0	76	1,7	0,6	2,3		
0,2	75,0	7,8	20,1	9,5	70,4	102	1,5	0,7	5,2	0,3	0,4
0,3	80,0	4,8	35,3	19,2	45,5	108	1,4	0,8	1,8		
0,4	66,0	8,0	22,4	12,3	65,4	110	1,4	0,8	4,0	0,2	0,2
0,5	60,0	9,6	37,9	14,5	47,6	218	2,9	1,1	3,7		
0,6	75,0	9,7	23,7	12,3	64,0	121	1,7	0,9	4,6	0,2	0,4
0,7	100,0	7,1	41,0	11,8	47,3	164	2,5	0,7	2,8		
0,8	80,0	11,5	28,5	9,5	62,0	195	2,8	0,9	6,0	0,1	1,0
0,9	100,0	6,9	41,2	12,8	46,0	154	2,6	0,8	2,8		
1,0	80,0	10,2	27,7	11,6	60,7	123	2,0	0,8	4,4	0,2	0,3
67,3	50,0	108,6	29,4	37,1	33,6	4516	30,3	38,2	34,6		

Teufe m	Hochp. mg/gTOC	Es.+Ket. mg/g/TOC	Alkohole mg/gTOC	Ketone mg/gTOC	Geb. Säuren mg/gTOC	Geb. Alkohole mg/gTOC
0,0	1,4	1,2	3,6	0,4	0,5	0,2
0,2	0,8	1,1	2,6	1,0	0,1	0,1
0,4	1,0	1,1	1,6	1,0	0,1	0,2
0,6	1,2	0,9	2,0	0,9	0,1	0,1
0,8	1,4	0,9	2,7	0,7	0,1	0,1
1,0	0,9	0,9	2,1	0,6	0,1	0,1
67,3						

Tab. IV.12: Ergebnisse der Extraktion sowie der MPLC- und HPLC-Auftrennung der Extrakte des Bodens Har3; KW = Kohlenwasserstoffe

Teufe m		Proben-. gew.(g)	Extrakt mg/gTOC	Aliphaten %	Aromaten. %	Heterok. %	KW ppm	Aliphaten mg/gTOC	Aromaten mg/gTOC	Heterok. mg/gTOC	Basen mg/gTOC	Säuren mg/gTOC
0,0		150,0	23,3	22,6	10,6	66,9	167,3	3,6	1,7	10,8	0,6	0,9
0,0	H	50,0	29,5	7,1	1,6	91,3	62,6	1,7	0,4	21,9	3,6	2,8
0,0	OH	50,0	73,0	7,3	0,5	92,2	129,6	4,0	0,3	50,2	4,4	31,6
0,3		100,0	27,0	30,7	18,3	51,0	640,7	7,2	4,3	11,9	1,4	0,7
0,3	H	50,0	29,8	12,2	2,9	85,0	179,2	2,8	0,7	19,6	1,7	2,6
0,3	OH	50,0	46,7	2,3	2,9	94,8	79,2	0,7	0,9	30,08	1,3	7,6
1,0		130,0	65,0	21,1	14,0	64,9	1011,8	9,4	6,3	29,0	1,5	1,8
1,0	H	50,0	31,1	6,6	2,4	91,0	115,6	1,4	0,5	18,7	1,4	2,4
1,0	OH	50,0	54,0	1,9	0,6	97,5	58,0	0,8	0,2	38,9	0,4	21,0
74,6		50,0	155,0	22,4	27,2	50,4	4758,0	30,4	36,8	68,3	8,3	1,8
74,6	H	50,0	44,9	23,4	11,7	65,0	799,6	8,3	4,1	23,0	2,4	1,3
74,6	OH	50,0	38,1	41,1	2,9	56,1	582,0	8,7	0,6	12,0	1,2	0,5

Teufe m		Hochp. mg/gTOC	Es.+Ket. mg/g/TOC	Alkohole mg/gTOC	Ketone mg/gTOC	Geb. Säuren mg/gTOC	Geb. Alkohole mg/gTOC
0,0		1,7	2,7	4,9	1,8	0,2	0,2
0,0	H	9,0	1,3	5,3	0,9	0,4	0,1
0,0	OH	10,8	1,2	2,2			
0,3		0,9	14,3	3,5	9,1	0,7	0,1
0,3	H	8,9	2,7	3,7	2,1	0,2	0,1
0,3	OH	16,7	1,2	3,2			
1,0		4,8	8,3	12,8	9,0	0,3	0,6
1,0	H	5,4	2,8	6,7	2,3	0,2	0,1
1,0	OH	15,2	1,0	1,3			
74,6		3,1	41,3	13,9	30,6	1,5	1,5
74,6	H	4,9	7,2	7,1	0,6	0,1	0,1
74,6	OH	4,7	3,2	2,4			

Tab. IV.13: Ergebnisse der sequentiellen Extraktion sowie der MPLC- und HPLC-Auftrennung dieser Extrakte des Bodens Doh2; KW = Kohlenwasserstoffe

IV. 2.2.1.1 Diskussion

Die Mechanismen der Verwitterung, die zu einer Verarmung der Proben an organischem Kohlenstoff, Extrakt etc. führen können, sind als Biodegradation, Auswasch- und Oxidationsprozesse klassifiziert worden (TISSOT & WELTE 1984; CLAYTON & SWETLAND 1978). Das Ausmaß der Verwitterung des organischen Materials hängt dabei von einer Vielzahl von physikalischen und chemischen Faktoren, wie der Mineralogie, der Porosität und Permeabilität des Gesteins, dem Gesteins-Typ, der Reife des organischen Materials, dem Klima, der biologischen Aktivität, der tektonischen Geschichte und der Einwirkungsdauer der Atmospherilien ab (CLAYTON & SWETLAND 1978).

Die Biodegradation führt zu einem vornehmlichen Abbau der Alkane mit daraus resultierender relativer Zunahme der Aromaten und Heterokomponenten. Letztere werden durch die Biooxidation der Kohlenwasserstoffe zudem neu gebildet. Die Biodegradation ist vornehmlich über die Wasserlöslichkeit gesteuert, da die Mikroorganismen an der Grenzfläche Sediment/Wasser tätig sind (WEETE 1980).

Generell werden Kohlenwasserstoffe und Heterokomponenten mit geringerem Molekulargewicht leichter gelöst und abgebaut als solche mit höherem Molekulargewicht (TISSOT & WELTE 1984). Die Löslichkeit bei gleicher Kohlenstoffzahl nimmt in der Reihenfolge Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten zu. Zudem erhöht die Anwesenheit von Heterokomponenten die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe bei steigender Temperatur drastisch (PRICE 1973). Nach PALMER (1984) ist bei Lösungsprozessen ein genereller Verlust an Aromaten zu beobachten.
In der Literatur werden des weiteren Oxidationsprozesse diskutiert. So beschreiben DRAGUN & HELLING (1985) die radikalische Oxidation von organischen Komponenten an Boden- und Tonmineraloberflächen. Aliphaten unterliegen dabei keiner Oxidation, während Aromaten, vor allem substituierte, diesen Prozessen unterworfen sind. Die Untersuchungen von KHAN (1987) an oxidierten Ölschiefern ergaben den Einbau von Sauerstoffbrückenbindungen in die organische Struktur. Mit zunehmender Oxidation war ein Abbau der Alkane und Aromaten und eine Zunahme der Heterokomponenten zu verzeichnen.
PÜTTMANN et al. (1987) führen neben der Oxidation von Kohlenwasserstoffen für die Zunahme der Heterokomponenten auch die oxidative Freisetzung von kurzkettigen, löslichen polaren Komponenten aus der makromolekularen organischen Substanz an.

Untersuchungen am polnischen Kupferschiefer (PÜTTMAN et al. 1989) zeigten, daß die Oxidation des löslichen organischen Materials des Kupferschiefers nur in geringem Umfang durch mikrobiellen Abbau und Wasserlösungsprozesse erfolgte. Die Abnahme der Aliphaten, verbunden mit einer Zunahme der Aromaten und Heterokomponenten im Extrakt interpretierten die Autoren als Oxidation des löslichen organischen Materials durch sauerstoffhaltige Wässer verbunden mit der Einbringung des für den Kupferschiefer typischen Metallgehaltes.

Von CLAYTON & SWETLAND (1978) und FORSBERG & BJOROY (1983) wird die Erhöhung des Aliphaten/Aromaten-Verhältnisses als Verwitterungs-Indikator angesehen. Zudem stellten sie eine Reduzierung des TOC, des Extraktes und der Kohlenwasserstoffmenge fest. LEYTHAEUSER (1973) untersuchte am oberkretazischen Mancos Shale (Utah) den Einfluß der Verwitterung auf das organische Material. So wurde der TOC um 25% und die Extraktgehalte um 50% reduziert.

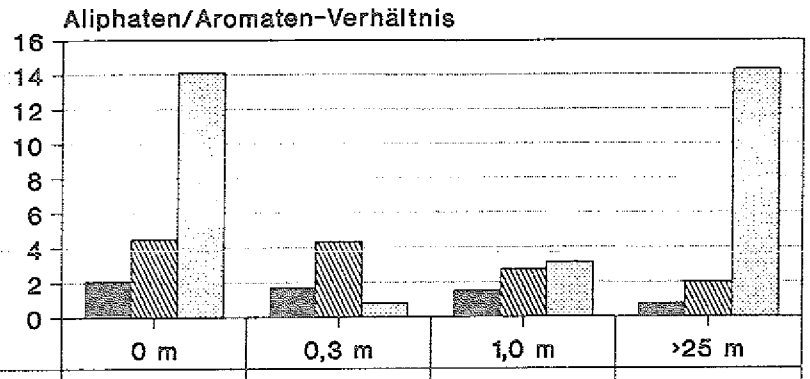
Die Abnahme der Gehalte an Extrakt, Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten (mg/gTOC) und der Kohlenwasserstoffe (ppm) beruht demnach auf Verwitterungseinflüssen, die auf ein den Atmospherilien ausgesetztes Gestein einwirken.
Die drastischsten Reduzierungen erfolgen jedoch zwischen dem unverwitterten Posidonienschiefer und den Bodenproben des C-Horizonts. In der Bodenkunde (AG BODENKUNDE 1982) wird der C-Horizont als Ausgangsgestein bezeichnet, welches bodenbildenden Prozessen unterworfen ist und aus dem A- bzw. B-Horizonte resultieren. Das Gestein des C-Horizontes macht makroskopisch den Eindruck eines fast unveränderten Posidonienschiefers. Die hohen Karbonatwerte in diesem Horizont bekräftigen diese Annahme. Seine hohe Klüftigkeit und die entlang dieser Klüfte feststellbare Grusigkeit des Schiefers ist in der bodenkundlichen Ansprache durch den Terminus Cv, für verwitterten C-Horizont, Rechnung getragen.
Die größten Unterschiede der aufgeführten Parameter treten demzufolge in einer Zone auf, die nicht unmittelbar der Bodenbildungszone zugerechnet wird. Durch die natürliche Klüftigkeit des Posidonienschiefers ist mit einer Gängigkeit für Wasser und Sauerstoff jedoch zu rechnen. Das organische Material des Posidonienschiefers ist demnach schon beeinflußt, bevor es die Oberfläche erreicht. Dies belegen vor allem die S2- und H_I-Werte (s. Kapitel VI.2.1.1). Das organische Netzwerk des Kerogens dürfte wegen seiner Verteilung im feinkörnigen Gestein für Mikroorganismen nur schwer zugänglich sein. Vor

allem ihre ausreichende Versorgung mit Sauerstoff und Nährstoffen dürfte bei den gegebenen Porositäten und Permeabilitäten nur unzureichend möglich sein. Hier ist die chemische Oxidation des organischen Materials mit diffusiv transportiertem molekularem Sauerstoff aufgrund der obigen Aussagen wahrscheinlich.

Die S1-Werte und Extraktgehalte geben die Menge des im Gestein vorhandenen Bitumens an. Die Minderung der Extraktgehalte bezogen auf den Posidonienschiefer sind im C-Horizont von Doh-1 mit ca. 77%, in Doh-2 mit ca. 58% und im Boden Har-2 mit 89% sowie 91% für Har-3 beträchtlich. Des weiteren ist eine Reduzierung aller Stoffgruppen feststellbar. Die prozentuale Verteilung der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten belegen eine stärkere Abreicherung der Aromaten vor den Aliphaten (Abb.IV.14) und eine Anreicherung der Heterokomponenten.
Die enormen Reduzierungen der Fraktionen sind auf Kontakte des Bitumens mit sauerstoffhaltigem Oberflächenwasser in den Porenräumen zurückzuführen. Die chemische Oxidation durch molekularen Sauerstoff ist wahrscheinlich der dominante Prozeß, da ein großer Teil des Bitumens im feinkörnigen Posidonienschiefer wäßrigen Lösungen nicht zugänglich sein dürfte. In klüftigen Zonen und Bereichen erhöhter Permeabilität kann es hingegen zu Lösungsprozessen und durch Einschleppung von Mikroorganismen zur Biodegradation kommen. Bei vorherrschender Biodegradation wäre allerdings eine stärkere Reduzierung der Aliphaten vor den Aromaten zu erwarten (TISSOT & WELTE 1984, CONNAN 1984).

Im Boden ist eine stetige Zunahme des prozentualen Anteils der Heterokomponenten zu beobachten. Diese ist auf die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in polarere Komponenten und durch Einbringung rezenten pflanzlichen und tierischen Materials in dieser Zone der Bodenbildung bedingt. Des weiteren werden die Heterokomponenten, als die noch stärker wasserlösliche Fraktion, nicht so stark abgereichert wie die Aromaten (RAYMOND et al. 1976). Hierfür scheinen vor allem Wechselwirkungen mit Tonmineraloberflächen (THENG 1974, MORTLAND 1986) verantwortlich zu sein.

Das von CLAYTON & SWETLAND (1978) als Verwitterungsindikator ermittelte Aliphaten/Aromatenverhältnis zeigt eine deutliche Zunahme vom Posidonienschiefer zum Boden in allen untersuchten Böden (Abb.IV.17). Innerhalb der Böden treten Schwankungen bedingt durch unterschiedlichen

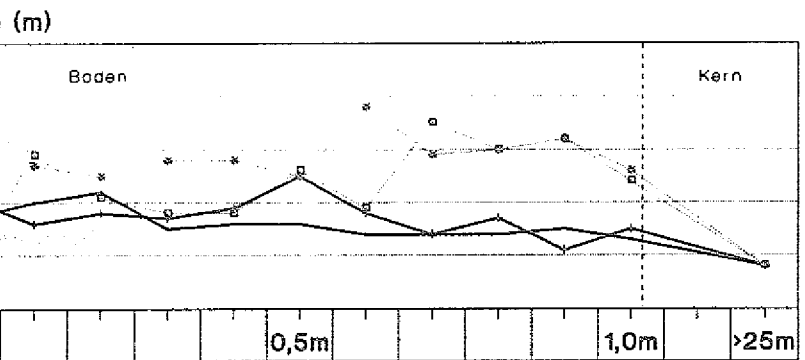


	0 m	0,3 m	1,0 m	>25 m
Dichlormethan	2,1	1,7	1,5	0,8
Saure Extr.	4,5	4,3	2,7	2
Basische Extr.	14,1	0,8	3,1	14,3

Dichlormethan Saure Extr.
Basische Extr.

Abb. IV.17: Aliphaten/Aromaten-Verhältnis

Verwitterungseinfluß auf. Die oberste Bodenprobe des Bodens Har-3 zeigt aufgrund von frisch eingepflügtem Posidonienschiefermaterial einen Wert von 0,91.
Die Werte der Aliphaten/Aromaten-Verhältnisse in den Böden von Harderode sind allgemein höher als die in Dohnsen (Abb.IV.18).



	0m					0,5m					1,0m		>25m
Doh1	1,7	2	2,2	1,5	1,6	1,6	1,4	1,4	1,4	1,5	1,3		0,8
Doh2	2,1	1,6	1,8	1,7	1,9	2,5	1,8	1,4	1,7	1,1	1,5		0,8
Har2	3,9	2,7	2,5	2,8	2,8	2,5	3,8	2,9	3	3,2	2,6		0,8
Har3	0,9	2,9	2,1	1,8	1,8	2,6	1,9	3,5	3	3,2	2,4		0,8

Aliphaten/Aromaten-Verhältnis

Doh1 Doh2 Har2 Har3

Abb. IV.18: Aliphaten/Aromaten-Verhältnis der Dichlormethan-Extraktion

Die absoluten Konzentrationen der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten zeigen in den Böden von Dohnsen eine klare Abreicherung, während in Harderode fast keine Trends auszumachen sind.
Diese Unterschiede zwischen Dohnsen und Harderode werden durch die Steigerung der Maturität des organischen Materials des Posidonienschiefers von 0,73% Rm in Dohnsen auf 0,88% Rm in Harderode erklärt. Mikroskopische Studien (LITTKE et al. 1988, JOCHUM 1988) zeigten, daß zwischen Dohnsen und Harderode der zweite Inkohlungssprung mit starker Veränderung der Liptinite stattfindet. Die damit verbundene hohe Kohlenwasserstoffgeneserate führt zur Klüftung des Gesteins, was eine erhöhte Expulsion bedingt. Nach JOCHUM (1988) steigt von Dohnsen nach Harderode die Zahl der Mikro- und Makroklüfte drastisch an. Bei der tektonischen Hebung des Gesteinsverbandes an die Oberfläche stellen diese mit Kalzit verheilten Klüfte infolge der Druckentlastung Schwächezonen für den Angriff der Verwitterung dar.
Des weiteren könnte die hohe Klüftigkeit in Harderode durch die tektonische Entwicklung der Halbgrabenstruktur der Hils-Mulde bedingt sein.

Die Böden mit A-B-C-Horizontierung (Doh-1 u.Har-2) weisen allgemein niedrigere Werte (Extrakt, Kohlenwasserstoffe (ppm) etc.) als die Böden mit A-(B)-C-Horizontierung (Doh-2 u. Har-3) auf. Die Entwicklung der Bodenprofile verdeutlicht den zeitlichen Faktor des Verwitterungseinflusses und die Exposition des Bodens gegenüber Abtragungsprozessen. Daher ist mit fortschreitender Bodenentwicklung eine höhere Verwitterung des organischen Materials der Böden verbunden.

Die Fraktionen der Heterokomponenten zeigen eine Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Oberflächennähe. Dies wird auf Abbau, Auswaschprozesse, Adsorption an organischen und anorganischen Oberflächen und den Einbau in organische Makromoleküle (Humine etc.) zurückgeführt. Mit zunehmender Oberflächennähe nehmen die beiden letztgenannten Faktoren an Einfluß zu, da die aktive Oberfläche mit zunehmender Verwitterung ansteigt (KLUSSMANN 1990) und die oberste Bodenzone den größten Gehalt an Huminstoffen, Huminsäuren etc. beinhaltet.

Betrachtet man die Ergebnisse der sequentiellen Extraktion, so ist innerhalb der Dichlormethan- und der sauren Extraktion mit der Abnahme des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) in den Bodenproben eine Abnahme des Extraktgehalts verbunden. Der basische Extrakt zeigt hingegen eine Zunahme

der Extraktgehalte mit zunehmender Oberflächennähe. Dies ist hauptsächlich auf die die Hydrolyse von rezenten Huminstoffen zurückzuführen (Abb. IV.15).

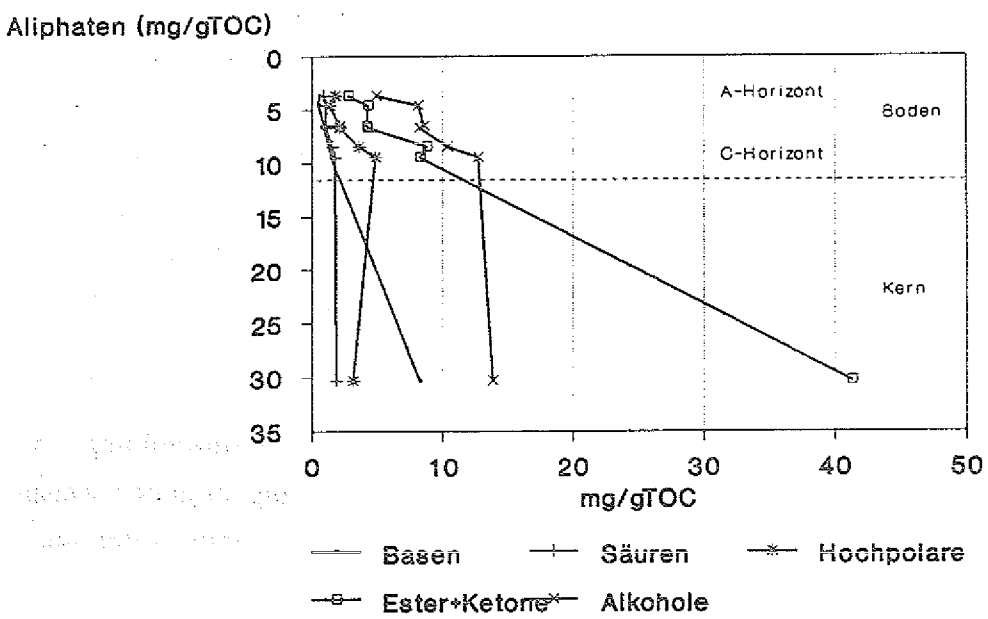
Die Hauptmenge der Heterokomponenten wird durch die saure und basische Extraktion freigesetzt, die Kohlenwasserstoffe werden hingegen weitestgehend in der Dichlormethan-Extraktion erfaßt (Abb.IV.16). Im Oberboden werden durch die basische Extraktion mehr Kohlenwasserstoffe freigesetzt als durch die Saure. Die Verseifung der Estergruppen der Huminstoffe bewirkt demnach auch die Freisetzung von in ihnen gelösten Kohlenwasserstoffen (DEL RIO et al. 1989).
Das Aliphaten/Aromaten-Verhältnis (Abb.IV. 17) steigt, außer in 0,3 m Teufe, mit der Extraktionssequenz hin an. Es werden demnach immer mehr Aliphaten als Aromaten freigesetzt. Die Verhältnisse in den Dichlormethan- und den sauren Extrakten steigen vom Posidonienschiefer zum A-Horizont des Bodens an. Die basische Extraktion zeigt hingegen die höchsten Werte im Posidonienschiefer und nimmt zu den unteren Bodenproben hin ab und weist im Oberboden wieder ein ähnliches Verhältnis wie im Posidonienschiefer auf. Das Aliphaten/Aromaten-Verhältnis des Posidoneinschiefers ist wahrscheinlich auf die basische Hydrolyse des Kerogens zurückzuführen oder auf die Extraktion von Kohlenwasserstoffen in Mikroporen (ROPERTZ 1989). Der Wert von 14,1 im Oberboden ist entweder auf die Extraktion von eingepflügtem frischem Posidoneinschiefermaterial oder durch die Freisetzung von in Huminstoffen gebundenen Kohlenwasserstoffen zu erklären.

Die Zunahme der Basenkonzentration (Tab. IV.13) mit der Extraktionsfolge im Oberboden wird ebenfalls den Huminstoffen zugeschrieben, da viele Stickstoffverbindungen im Oberboden aus dem Abbau rezenter Eiweiße und Peptide stammen und in das Geopolymer eingebaut werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984).

Die Menge der Säuren nimmt mit fortlaufender Extraktionssequenz zu. Die durch die saure Extraktion erhaltenen Säuren sind physikalisch an Oberflächen (Tone, Ton-Humuskomplexe) gebunden.
Die durch die basische Hydrolyse erhaltenen hohen Säuremengen stammen wahrscheinlich aus Huminstoffen bzw. dem Protokerogen (AMBLES et al. 1983), da die Verseifung zur Spaltung von Esterbindungen und Freisetzung von Alkoholen und Carboxylationen führt, welche durch Ansäuern des Extrakts in die freien Säuren überführt werden.

Für die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe werden in den untersuchten Böden hauptsächlich tonmineralkatalysierte Oxidationsreaktionen angenommen. Die Produkte dieser Reaktionen dürften daher sauerstoffhaltige Heterokomponenten sein.
Zur Ermittlung der Zusammenhänge bezüglich der Abnahme der Kohlenwasserstoffe und der Konzentrationsänderungen der Fraktionen der sauerstoffhaltigen Heterokomponenten wurden deshalb die Konzentrationen der Aliphaten bzw. der Aromaten des Dichlormethanextraktes gegen die der Säuren, Hochpolaren, Ketone und Alkohole der Dichlormethan-, sauren und basischen Extraktion aufgetragen.

Die mit Dichlormethan extrahierten Proben (Abb.IV.19) zeigen mit der Reduzierung der Kohlenwasserstoffmenge eine gleichzeitige Reduzierung der Heterokomponenten. Eine postulierte Neubildung von Heterokomponenten aus Kohlenwasserstoffen ist daher nicht wahrscheinlich.



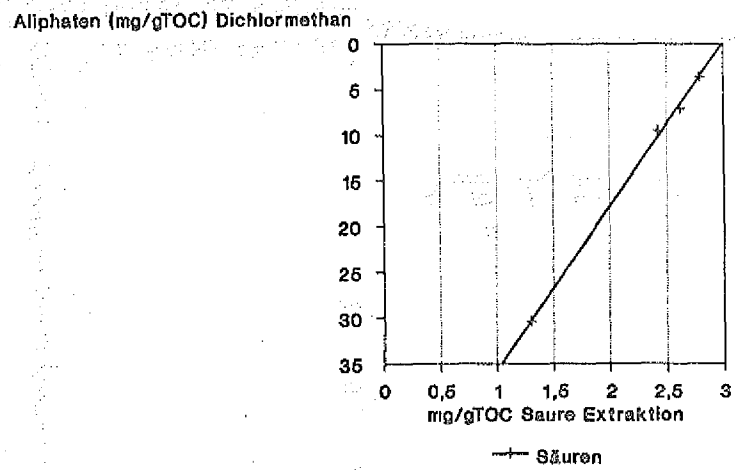
Abbb. IV.19: Korrelation der Aliphaten zu den Fraktionen der Heterokomponenten im Dichlormethan-Extrakt

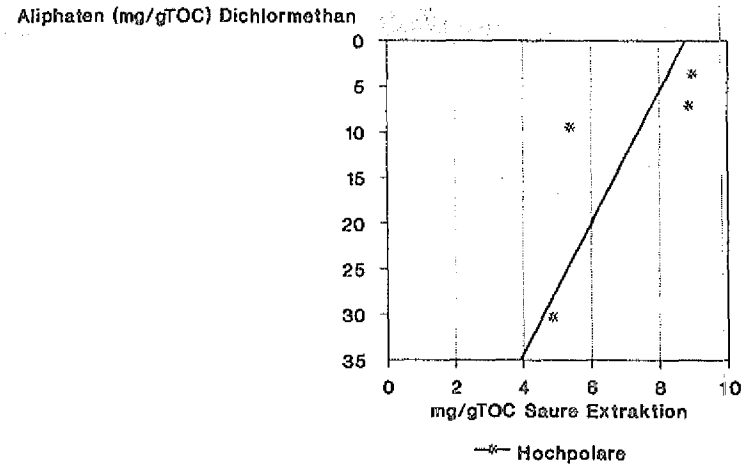
Mit der sauren Extraktion werden vornehmlich physikalisch an Oberflächen gebundene Substanzen freigesetzt, während die Verseifung (basische Extraktion) Makromoleküle spaltet, wodurch kovalent gebundene Moleküle erhalten werden.

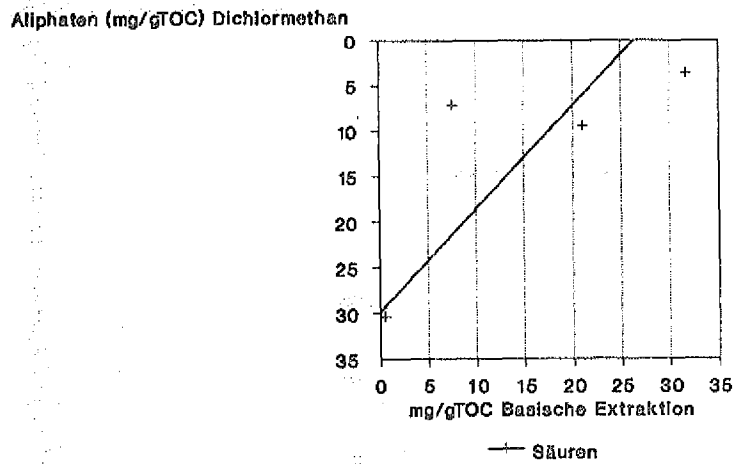
Geht man davon aus, daß aus Kohlenwasserstoffen gebildete Metabolite eine höhere Affinität zur Adsorption an aktive Oberflächen (z. B. Tonminerale etc.) und zum Einbau in organische Makromoleküle zeigen, so ist eine Beziehung zwischen den in Dichlormethan löslichen Kohlenwasserstoffen und den durch die saure und basische Extraktion freigesetzten polaren Verbindungen denkbar. Es werden nur die in Dichlormethan löslichen Kohlenwasserstoffe einbezogen, da diese den Hauptanteil der in allen drei Extraktionen erhaltenen Kohlenwasserstoffe ausmachen.

Die in Abb. IV.20 dargestellten Beziehungen zwischen den Aliphatenkonzentrationen im Dichlormethanextrakt und den Säuren sowie hochpolaren Komponenten im sauren und basischen Extrakt zeigen eine positive Korrelation (d. h. Abnahme der Aliphaten, verbunden mit einer Zunahme der polaren Komponenten). Nur im sauren Extrakt gilt dies ebenfalls für Ketone.
Bei den Aromaten (Abb. IV.21) zeigen sich bei den Säuren und Hochpolaren ähnliche Beziehungen.
Sowohl für Aliphaten als auch für Aromaten weist die Korrelation des Dichlormethan-Extrakts dieser Substanzen zu den Heterokomponenten des sauren Extrakts die besten Trendwerte auf. Innerhalb der Heterokomponenten fallen vor allem die Säuren durch eine gute Korrelation der Abnahme der Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Oberflächennähe mit gleichzeitiger Zunahme der Säuremengen auf.
Die Alkohole scheinen diesbezüglich keine Rolle zu spielen, da mit Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentrationen ebenfalls eine Reduzierung der Alkoholkonzentrationen verbunden ist.

Aufgrund der Korrelationsergebnisse kann eine Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Säuren, Ketone und Hochpolare angenommen werden. Dies scheint vor allem für die physikalisch adsorbierten Substanzen des sauren Extrakts zu gelten.
Erst die molekulare Untersuchungen der einzelnen Fraktionen wird Aufschluß darüber geben, ob Umwandlungsprodukte von Kohlenwasserstoffen in diesen enthalten sind und die erfaßten Korrelationen bestätigt werden können.







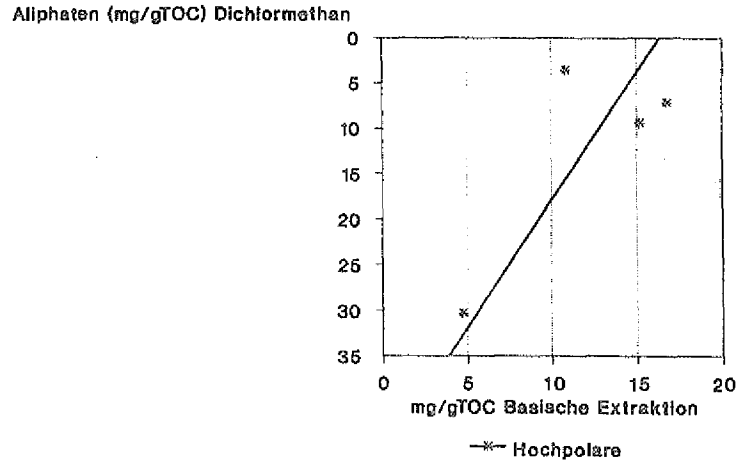
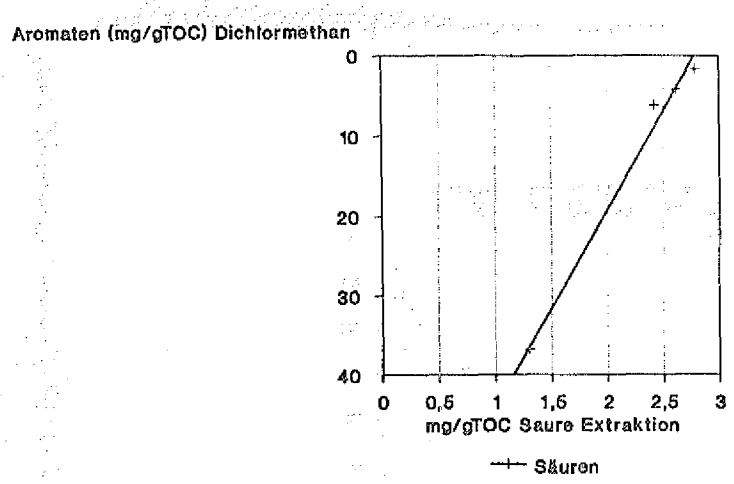
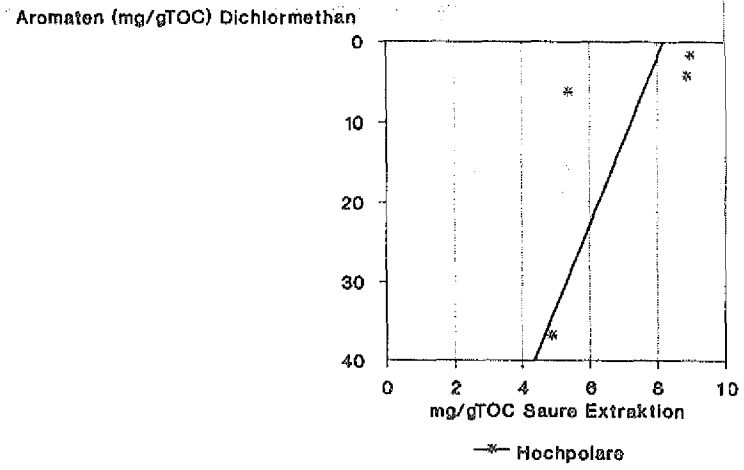
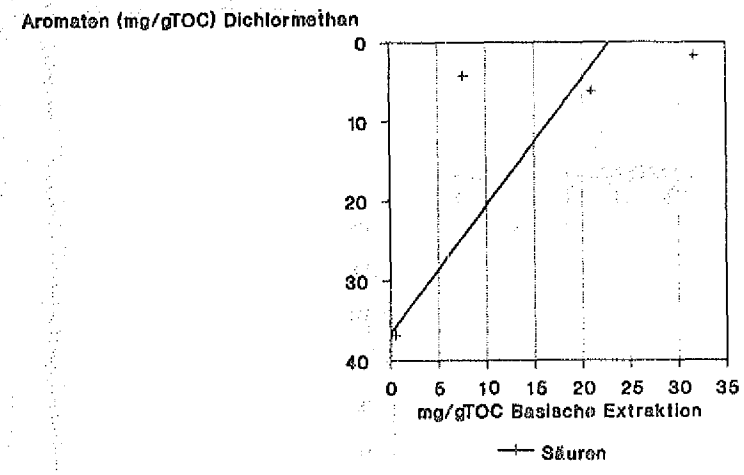


Abb. IV.20: Korrelation zwischen Aliphaten und ausgesuchten Heterokomponentenfraktionen der sauren und basischen Extraktion







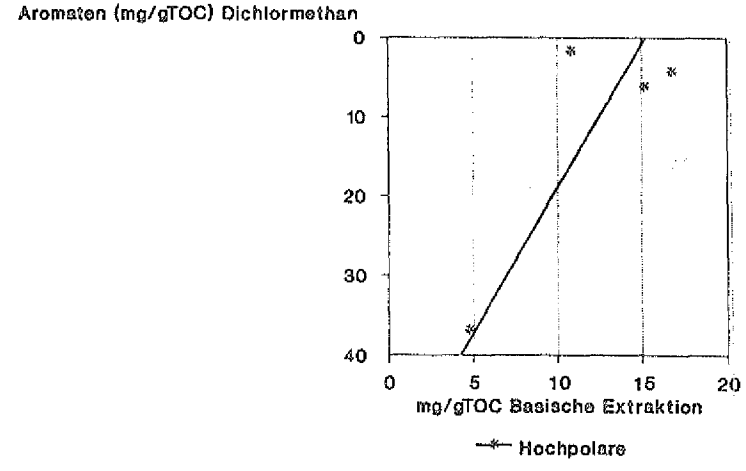


Abb. IV.20: Korrelation zwischen Aromaten und ausgesuchten Heterokomponentenfraktionen der sauren und basischen Extraktion

IV. 2.2.2 Kohlenwasserstoffe

IV. 2.2.2.1 Aliphaten

Sechs Aliphaten-Fraktionen der Dichlormethan-Extraktion der Böden Doh-2 und Har-3, im Abstand von 0,2 m, wurden gaschromatographisch untersucht. Die in den Abb. IV.22 und IV.23 dargestellten Verteilungsmuster zeigen die obersten und untersten Bodenproben im Vergleich zum unverwitterten Referenzgestein. Das Verteilungsmuster der n-Alkane des C-Horizonts in 1 m Teufe zeigt im Vergleich zum Posidonienschiefer in beiden Böden keinen signifikanten Unterschied. Die obersten Bodenproben weisen dagegen Abreicherungen im mittelmolekularen Bereich (C_{15-21}) und Eintrag von höhermolekularen n-Alkanen mit ungeradzahliger Bevorzugung auf. Vom Ausgangsgestein zur Oberfläche sind drastische Reduzierungen der n-Alkan-Konzentrationen zu verzeichnen. So reduzieren sich die n-Alkan-Konzentrationen in Doh-2 vom Posidonienschiefer zur untersten Bodenprobe des C-Horizonts um den Faktor 5, in Har-3 hingegen um den Faktor 8. Vom C-Horizont zum A-Horizont des Bodens werden die Alkane im Boden Doh-2 um den Faktor 4 und in Har-3 um den Faktor 2 abgereichert. Die größten quantitativen Differenzen treten demnach zwischen dem Posidonienschiefer und den Proben in 1 m Teufe auf. Des weiteren zeigt der Boden in Harderode geringere n-Alkan-Konzentrationen als der in Dohnsen.
Der Vergleich der A-Horizonte der beiden untersuchten Böden zeigt für Har-3 ein Überwiegen der rezenten zu den fossilen Alkanen um den Faktor 4. In Doh-2 beträgt dieser Faktor hingegen nur 1,7.
Im Chromatogramm der Posidonienschieferprobe der Lokation Dohnsen konnten im Bereich größer C_{27} die Konzentrationen der Alkane nicht mehr zweifelsfrei ermittelt werden, da Sterane und Hopane teilweise die Alkane überlagerten. Es wurde daher auf die Konzentrationsberechnung der Alkane in diesem Kohlenstoffzahlbereich verzichtet.

Die Kohlenstoffzahl-Bevorzugung (CPI) und die Pristan/Heptadecan (ISO 1)- sowie die Phytan/Octadecan (ISO 2)-Werte der Böden sind in Tabelle IV.14 aufgeführt. Die Werte der untersten Bodenproben unterscheiden sich kaum von denen des unverwitterten Gesteins. Mit zunehmender Oberflächennähe ist bei den CPI 1-4-Werten ein Anstieg zu beobachten. Dieser ist in den Proben des Oberbodens von Harderode höher als in Dohnsen.

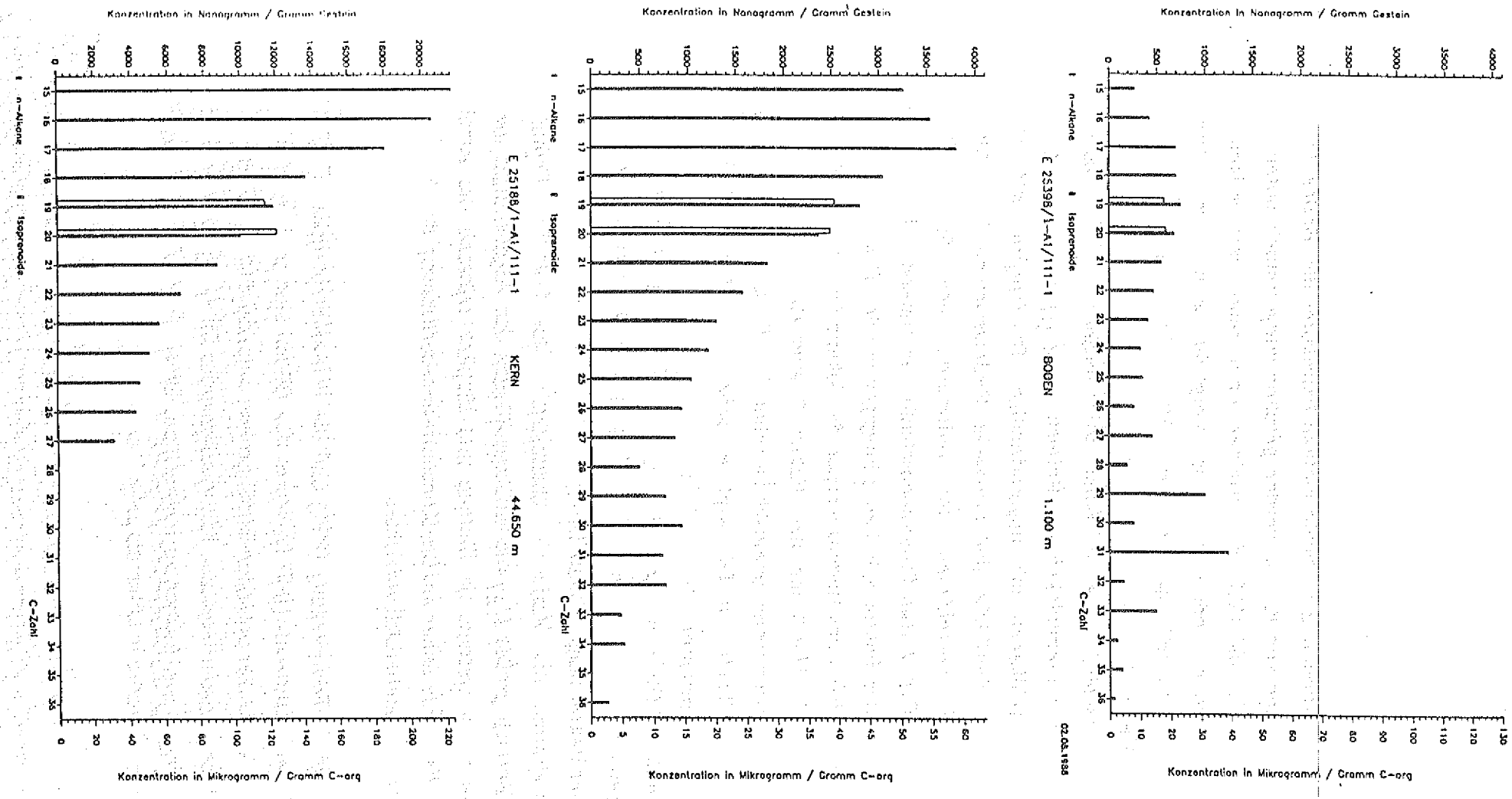


Abb. IV.22: Aliphatenverteilung in A- (oben) und C-Horizont (mitte) sowie dem unverwitterten Posidonienschiefer (unten) der Lokation Dohnsen

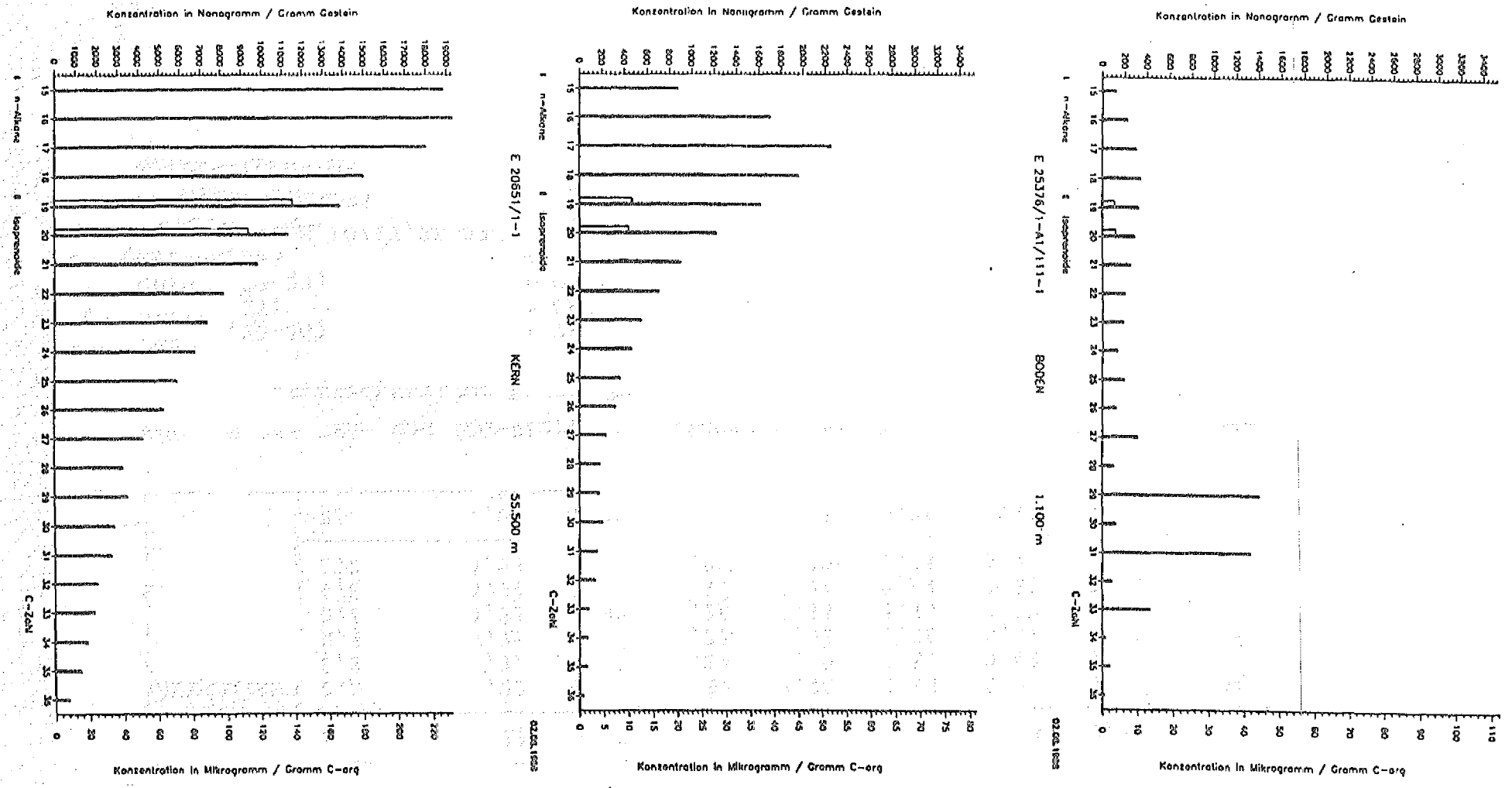


Abb. IV.23: Aliphatenverteilung in A- (oben) und C-Horizont (mitte) sowie dem unverwitterten Posidonienschiefer (unten) der Lokation Harderode

	Teufe (m)	CPI 1	CPI 2	CPI 3	CPI 4	LHCPI	ISO 1	ISO 2	ISO 3
Dohnsen	0,0	1,09	2,00	3,24	4,47	1,31	0,83	0,85	0,97
	0,2	1,01	1,56	2,07	2,55	2,21	0,81	0,86	0,95
	0,4	0,98	1,13	1,10	1,07	5,30	0,68	0,79	1,01
	0,6	0,95	1,14	1,11	1,08	5,84	0,75	0,73	1,10
	0,8	0,95	1,09	1,08	1,07	4,51	0,71	0,81	1,00
	1,0	0,95	1,21	1,14	1,06	4,52	0,67	0,82	1,02
	>25	0,98	0,95	0,91	0,84	6,27	0,74	0,85	1,10
Harderode	0,0	1,29	2,77	7,52	12,30	0,53	0,37	0,35	0,93
	0,2	1,01	1,02	1,14	1,29	3,51	0,48	0,47	0,81
	0,4	0,95	1,01	1,03	1,06	6,56	0,31	0,29	1,01
	0,6	0,93	0,89	0,88	0,86	13,48	0,27	0,20	1,51
	0,8	0,94	1,01	0,97	0,91	10,14	0,20	0,23	1,09
	1,0	0,93	0,93	0,92	0,90	9,74	0,21	0,22	1,08
	>25	1,03	1,06	1,15	1,06	4,06	0,64	0,62	1,23

Tab. IV.14: CPI- und ISO-Werte der Aliphaten der Böden Doh-2 und Har-3 sowie repräsentativer Kernproben des unverwitterten Posidoneinschiefers.

CPI (23-25) = CPI 1
CPI (27) = CPI 2
CPI (27-29) = CPI 3
CPI (29) = CPI 4
LHCPI (17,18,19/27,28,29) = LHCPI
Pristan/n-$C_{17}H_{36}$ = ISO 1
Phytan/n-$C_{18}H_{38}$ = ISO 2
Pristan/Phytan = ISO 3

Der LHCPI nimmt von den Posidonienschieferproben zu den Proben des C- und B-Horizonts ab, während die A-Horizonte die LHCPI-Werte der Posidonienschieferproben erreichen. Dieses Verhältnis zeigt die relative Abnahme der mittelkettigen (C_{17}, C_{18}, C_{19}) zu den langkettigen n-Alkanen (C_{27}, C_{28}, C_{29}) an. Vom Posidonienschiefer zum C- und B-Horizont ist eine Abnahme zu verzeichnen. Im Oberboden nimmt dieses Verhältnis durch die hohen Konzentrationen an rezenten Alkanen (C_{27}, C_{29}) wieder zu.
Die Pristan/n-C_{17}- (ISO 1) (Abb. IV.24) und Phytan/n-C_{18}- (ISO 2) Werte steigen zur Oberfläche leicht an. Die Proben aus Dohnsen zeigen allgemein höhere Werte. Das Pristan/Phytan-Verhältnis (ISO 3) bleibt in beiden Böden konstant.

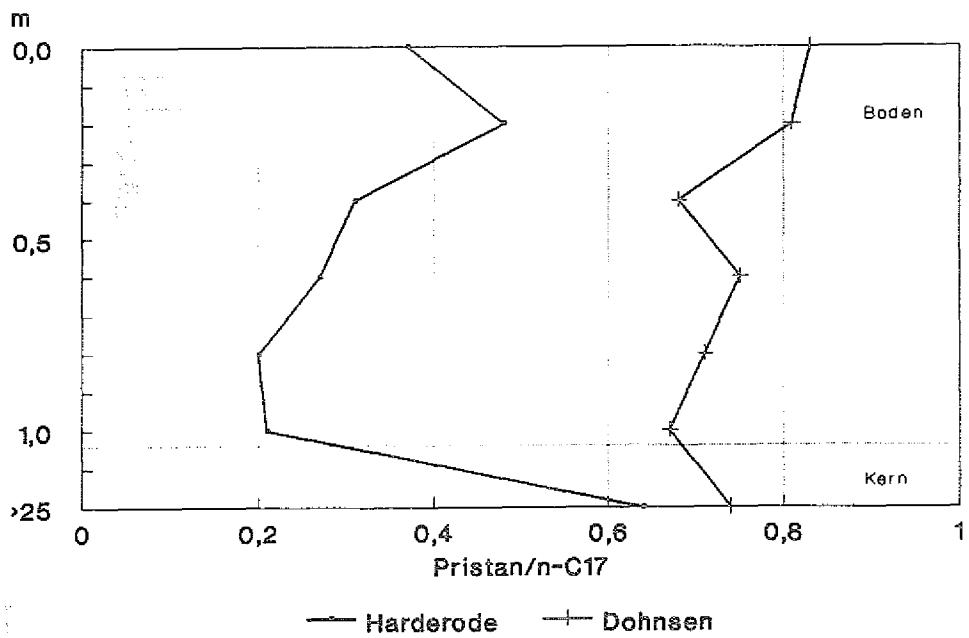


Abb. IV.24: Pristan/n-C17-Verhältnis

Die Aliphatenfraktionen der Proben der Lokation Dohnsen, die einer sequentiellen Extraktion unterzogen wurden (Abb.IV.25-27), zeigen in den sauren Extrakten, vor allem in der Probe in 0,4 m Teufe, ein Zunahme von Iso- und Cycloalkanen. In dieser Probe ist zudem ein Anstieg der Basislinie durch gaschromatographisch nicht auflösbare Aliphaten zu erkennen. In der englischsprachigen Literatur werden diese Erscheinungen als "unresolved carbon mixture" (UCM) bezeichnet. REVILL et al. (1990) konnte die Zusammensetzung des UCM aus T-förmig verzweigten Alkanen nachweisen. Bemerkenswert ist die Höhe des C_{16}-Alkans im Vergleich zu den übrigen Alkanen.

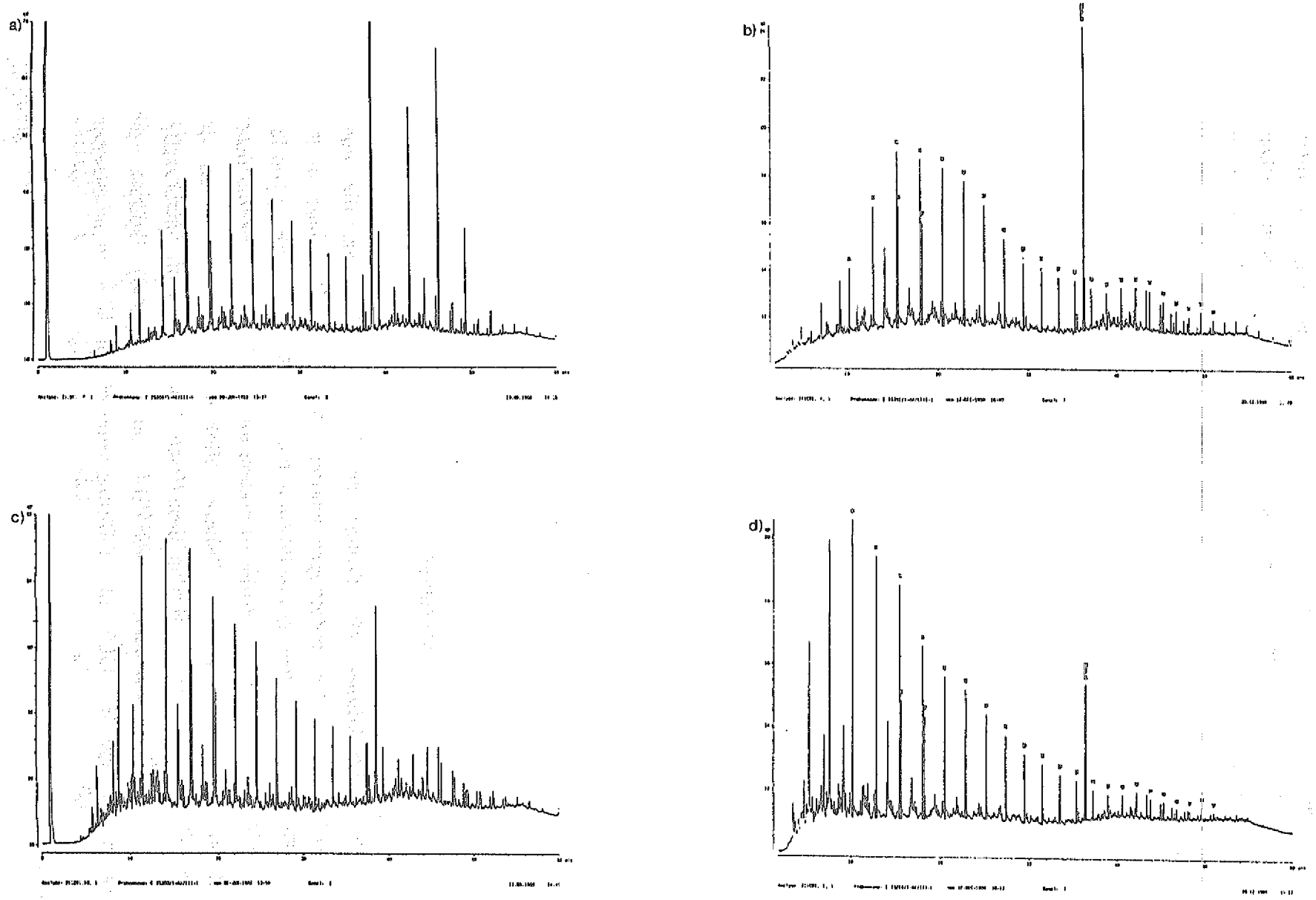


Abb. IV.25: Aliphaten-Verteilung des Dichlormethan-Extrakts; a) A-Horizont, b) B-Horizont, c) C-Horizont d) Posidonienschiefer

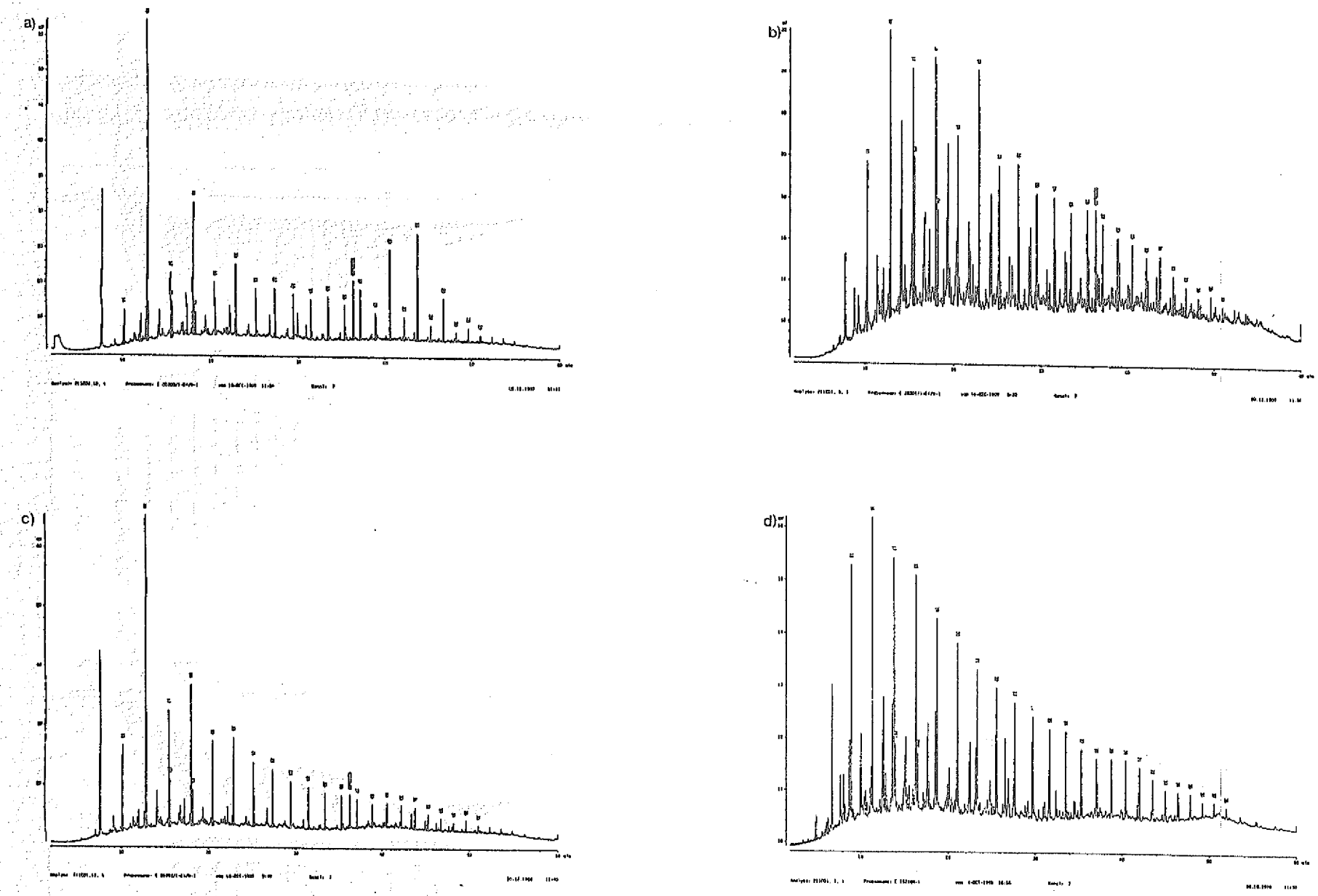


Abb. IV.26: Aliphaten-Verteilung des sauren Extrakts; a) A-Horizont, b) B-Horizont, c) C-Horizont d) Posidonienschiefer

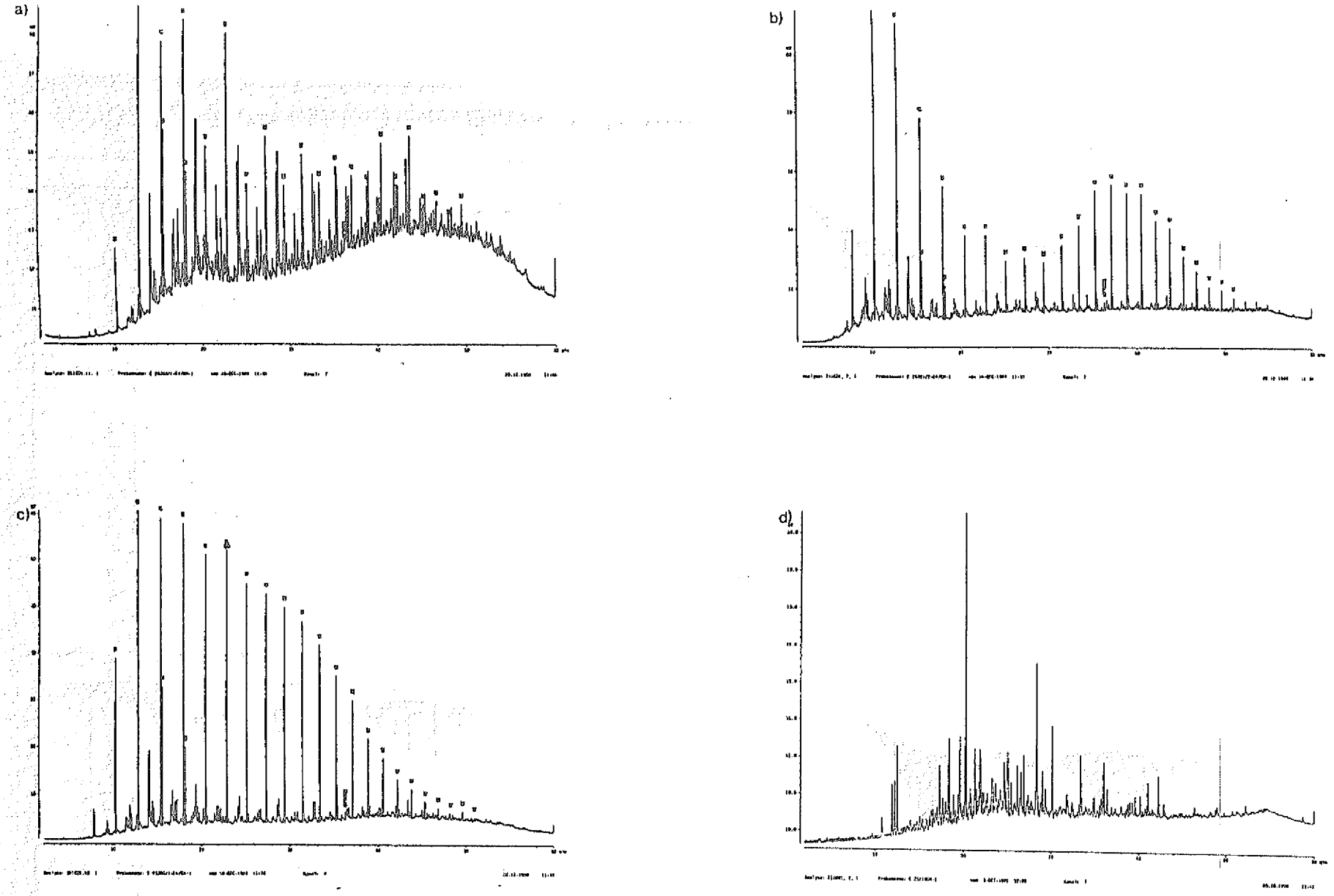


Abb. IV.27: Aliphaten-Verteilung des basischen Extrakts; a) A-Horizont, b) B-Horizont, c) C-Horizont d) Posidonienschiefer

Dohnsen	Teufe (m)	CPI 1	CPI 2	CPI 3	CPI 4	LHCPI	ISO 1	ISO 2	ISO 3
CH_2Cl_2	0,0	1,09	2,00	3,24	4,47	1,31	0,83	0,85	0,97
	0,4	0,98	1,13	1,10	1,07	5,30	0,68	0,79	1,01
	1,0	0,95	1,21	1,14	1,06	4,52	0,67	0,82	1,02
	>25	0,98	0,95	0,91	0,84	6,27	0,74	0,85	1,10
H^+	0,0	1,01	1,70	2,49	3,39	1,43	0,82	0,24	1,71
	0,4	0,92	1,11	1,13	1,17	2,54	0,88	0,50	1,43
	1,0	0,91	1,26	1,19	1,11	4,09	0,58	0,39	1,18
	>25	0,97	1,21	0,93	0,87	6,13	0,49	0,36	1,44
OH^-	0,0	0,82	1,07	1,33	1,66	2,58	0,98	0,59	1,30
	0,4	0,93	1,06	1,06	1,07	1,21	0,45	0,35	1,64
	1,0	1,01	1,08	1,03	0,95	3,48	0,56	0,36	1,50
	>25								

Tab. IV.15: CPI- und ISO-Werte der Aliphaten der sequentiellen Extraktion des Bodens Doh-2 sowie der repräsentativen Kernprobe des unverwitterten Posidonienschiefers.

CPI (23-25) = CPI 1
CPI (27) = CPI 2
CPI (27-29) = CPI 3
CPI (29) = CPI 4
LHCPI (17,18,19/27,28,29) = LHCPI
Pristan/n-$C_{17}H_{36}$ = ISO 1
Phytan/n-$C_{18}H_{38}$ = ISO 2
Pristan/Phytan = ISO 3

Die Alkane der basischen Extraktion sind vor allem in der obersten Bodenprobe durch hohe Iso- und Cycloalkane sowie UCM's charakterisiert. Der Posidonienschiefer setzt hingegen nur noch geringe Mengen an Iso- und Cycloalkanen frei.
Die oberste Bodenprobe der sauren Extraktion (Abb.IV.26) weist wie die Proben der basischen Extraktion in 0 m und 0,4 m Teufe höhere Gehalte an langkettigen n-Alkanen (C_{25-30}) auf.
Die CPI- und ISO-Werte (Tab. IV.15) zeigen starke Schwankungen. Eine Beziehung zu den eingesetzten Lösungsmitteln bzw. -gemischen ist nicht zu erkennen.

IV. 2.2.2.2 Aromaten

Bei den Aromaten wurden die Konzentrationen von zwei nicht substituierten polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit den höchsten Gehalten in der Referenzprobe (Phenanthren und Chrysen) sowie die von Fluoranthen und der Methylphenanthrene bestimmt. Für Phenanthren und Chrysen liegen Angaben über zulässige Grenzwerte in Böden vor (LEIDRAAD BODEMSANERING 1988). Die Einordnung der in den Böden vorhandenen Konzentrationen dieser Substanzen hinsichtlich dieser Grenzwerte erfolgte zur Abschätzung der Hintergrund-Belastung. Fluoranthen ist ein bei unvollständiger Verbrennung entstehender PAK, der das Spektrum der Polyaromaten in vielen Verbrennungsprozessen dominiert (HOLLERBACH 1985). Die Methylphenanthrene werden mit dem Phenanthren zur Ermittlung einer Reihe von organisch-geochemischen Reifeparametern genutzt (Radke et al. 1982a,b) Die in dieser Arbeit genutzten Verhältnisse des MPI 1 (1,5*(2-MP+3-MP)/(Phen+1-MP+9-MP); Abkürzungen s. Tab. IV.16) und des MPR (2-/1-Methylphenanthren) zeigen innerhalb gewisser Reifebereiche eine gute Korrelation mit Vitrinitreflexionsmessungen und dienen in Gesteinen mit geringeren Vitrinitkonzentrationen zur Reifebestimmung des organischen Materials.

Alle Werte (Tab. IV.16), bis auf die des Fluoranthens, fallen vom unverwitterten Gestein zur Oberfläche hin drastisch ab. Die größten Differenzen treten zwischen dem C-Horizont und dem unverwitterten Posidonienschiefer auf.
Fluoranthen ist nur im A-Horizont nachweisbar, in den tieferen Proben eluiert im Gaschromatogramm mit gleicher Retentionszeit ein Trimethylphenanthren. Dieses wurde durch GC-MS-Messungen belegt.

Teufe (m)	Phen	3-MP	2-MP	9-MP	1-MP	Fluo	Chry	MPI 1	MPR	Phen/MP
					(µg/g)					
0,0	0,11	0,02	0,02	0,04	0,03	0,07	0,21	0,28	0,61	1,02
0,1	0,08	0,02	0,02	0,03	0,03	0,05	0,19	0,34	0,76	0,85
0,3	0,75	0,09	0,08	0,12	0,12		1,03	0,21	0,70	1,85
0,9	1,21	0,16	0,17	0,31	0,28		1,12	0,23	0,58	1,32
1,0	1,53	0,19	0,23	0,43	0,40		1,39	0,23	0,57	1,24
74,4	10,75	6,45	4,77	8,19	8,08		3,63	0,50	0,59	0,39
O,0 H	0,45	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,39	0,92	0,88
0,3 H	0,24	0,05	0,04	0,07	0,06		0,18	0,31	0,67	1,02
1,0 H	0,14	0,04	0,03	0,06	0,16		0,11	0,24	0,21	0,49
74,4 H	0,71	0,41	0,29	0,65	0,50		0,20	0,46	0,59	0,38
0,0 OH	0,11	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02	0,04	1,10	0,89
0,3 OH	0,03	0,03	0,06	0,06	0,04		0,08	0,96	1,38	1,43
1,0 OH	0,07	0,02	0,02	0,03	0,02		0,03	0,35	0,80	0,82
74,4 OH	0,12	0,06	0,05	0,09	0,07		0,05	0,49	0,68	0,46

Tab. IV.16: Konzentrationen der Aromaten in µg/g Trockensubstanz (ppm);
Abbkürzungen: Phen = Phenanthren, MP = Methylphenanthren,
Fluo = Fluoranthen, Chry = Chrysen,
MPI 1 = 1,5*(2-MP+3-MP)/(Phen+1-MP+9-MP), MPR = 2-MP/1-MP ,
H = saure Extraktion, OH = basische Extraktion

Die MPI 1-Werte zeigen eine deutliche Abnahme, während das 2-Methylphenanthren (2-MP) gegenüber dem 1-MP (MPR-Verhältnis) zur Oberfläche hin zunimmt. Das Verhältnis Phenanthren zur Summe der Methylphenanthrene (Phen/MP) zeigt bis in den B-Horizont (0,3-0,4 m) eine Zunahme und damit eine relative Abreicherung der Methylphenanthrene gegenüber dem Phenanthren an. Im A-Horizont (0,0-0,3 m) ist hingegen, im Vergleich zum B-Horizont, eine Abnahme des Verhältnisses zu verzeichnen. Im Boden Har-3 sind die Maxima und Minima des Verhältnisses im Boden wesentlich ausgeprägter als im Boden Doh-2.

Betrachtet man die Ergebnisse der sauren Extraktion (Tab. IV.16), so weisen die Referenzprobe und die Bodenproben des C- und B-Horizontes geringere Konzentrationen auf als die mit Dichlormethan gewonnenen. Die Werte des A-Horizonts zeigen hingegen, betrachtet man die Differenz zwischen Dichlormethan- und saurer Extraktion, geringere Unterschiede. Beim Phenanthren liegt die Konzentration der Werte des sauren Extrakts gar über der des Dichlormethan-Extrakts. Die Tendenz der MPI 1-Werte ist vergleichbar, ebenso der MPR- und Phen/MP-Trend.

Die basische Extraktion (Tab. IV.16) zeigt bei den Einzelkomponenten von der Referenzprobe zur Oberfläche meist einen Rückgang der Konzentrationen. Die Differenz der Konzentrationen zur Dichlormethan-Extraktion wird hingegen von oben nach unten immer größer. Die Werte der Oberflächenprobe erreichen die mit Dichlormethan erhaltenen Konzentrationen. Der MPI 1 weist in der Referenzprobe den Wert der Dichlormethan-Extraktion auf. Die Daten des MPR-Verhältnisses steigen, verglichen mit dem ersten Extrakt, zur Oberfläche hin deutlicher an. Die Tendenz des Phen/MP-Verhältnisses ist dem der beiden vorhergehenden Extrakte vergleichbar.

IV. 2.2.2.3 Diskussion

Das Verteilungsmuster der n-Alkane ist mit zunehmender Verwitterung keinen großen Änderungen unterworfen. Zu erwarten wäre eine Reduzierung der n-Alkane mit gleichzeitiger Zunahme der Iso- und Cycloalkane sowie der Ausbildung eines UCM von chromatographisch nicht auflösbaren gesättigten Kohlenwasserstoffen (TISSOT & WELTE 1984). Die n-Alkane der obersten Bodenproben sind auf gröberes, fast unverwittertes Posidonienschiefermaterial zurückzuführen, welches durch Pflugarbeit eingebracht wurde. Zudem ist ein Eintrag an rezentem pflanzlichem Material durch hochmolekulare, ungeradzahlige n-Alkane belegt.
Die Veränderung der CPI-Werte (Tab.IV.14) ist vor allem durch dieses rezente pflanzliche Material bedingt. Die obersten Bodenwerte geben das Verhältnis "Fossiles organisches Material/Eintrag rezenten organischen Materials" wieder. Da die Verwitterung in Harderode stärkeren Einfluß nehmen konnte (Kapitel IV. 2.1.1) als in Dohnsen, ist das Verhältnis in höherem Maße durch rezentes organisches Material geprägt. Dies zeigt sich auch im LHCPI.
Der Anstieg der Pristan/n-C_{17}- und Phytan/n-C_{18}-Verhältnisse ist auf die Bevorzugung der n-Alkane beim mikrobiellen Abbau zurückzuführen (CONNAN 1984). Ein Boden mit hoher Biodegradationsrate sollte weit höhere Werte dieser Verhältnisse zeigen (TISSOT & WELTE 1984). Die erhaltenen Werte können zum einen durch immer wieder neu mittels Pflugarbeit eingebrachtes frischeres Posidonienschiefermaterial aus Schieferköpfen bedingt sein, welches zu einer Reduzierung der tatsächlichen Pristan/n-C_{17}- und Phytan/n-C_{18}-Verhältnisse führt. Eine weitere Möglichkeit ist die, daß in den untersuchten Böden die Biodegradation an der Umsetzung der Aliphaten nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die saure und basische Extraktion setzt vor allem in den obersten Proben mehr Iso- und Cycloalkane frei. Diese scheinen demnach bevorzugt adsorbiert oder in organische Makromoleküle eingebaut zu sein.

Betrachtet man die Konzentrationsänderungen der Aromaten, so ist eine stärkere Wirkung der schon in Kapitel IV. 2.2.1.1 diskutierten Verwitterungseinflüße feststellbar. Diese ist besonders deutlich zwischen der Referenzprobe und den Proben im C-Horizont des Bodens. Hierbei werden Methylphenanthrene stärker betroffen als das Phenanthren (Abb. IV.28) und diese wiederum stärker als das

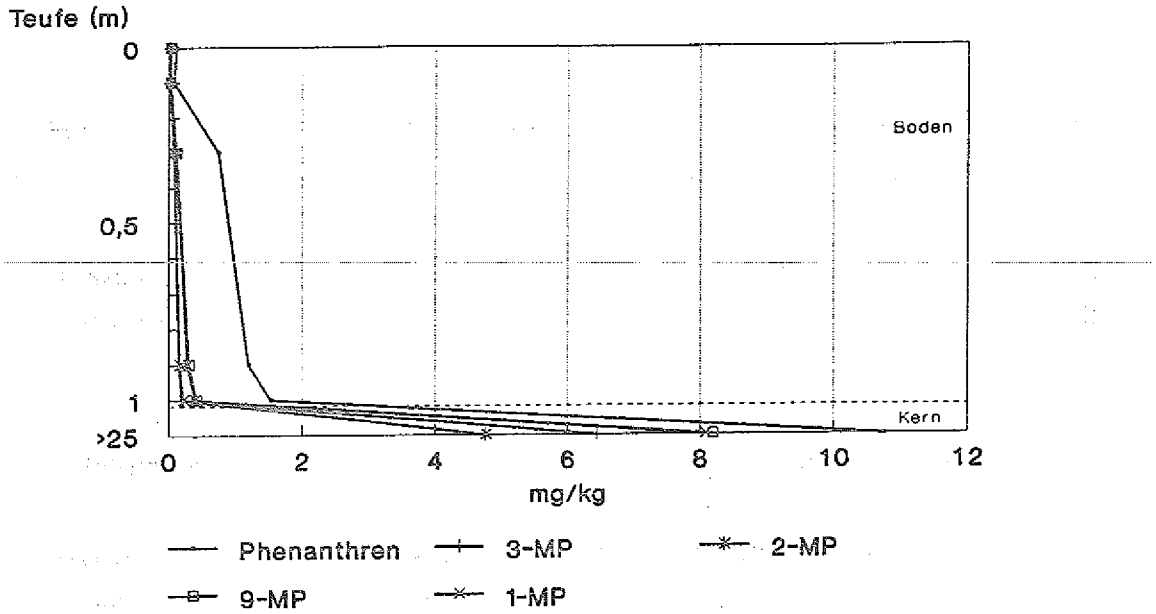


Abb. IV.28: Konzentrationen des Phenanthrens und der Methylphenanthrene vom unverwitterten Posidonienschiefer zum A-Horizont

höherkondensierte Chrysen (Abb. IV.29). Mit zunehmender Kondensation nimmt die Resistenz der untersuchten Substanzen gegenüber Verwitterungseinflüßen zu. Desgleichen sind methylierte Aromaten reaktionsfähiger als nichtmethylierte. Dies wirkt sich auf Reifeparameter, wie den MPI 1 und MPR aus, die daher für Gesteine unter Verwitterungseinfluß nur mit Vorbehalt interpretiert werden sollten.

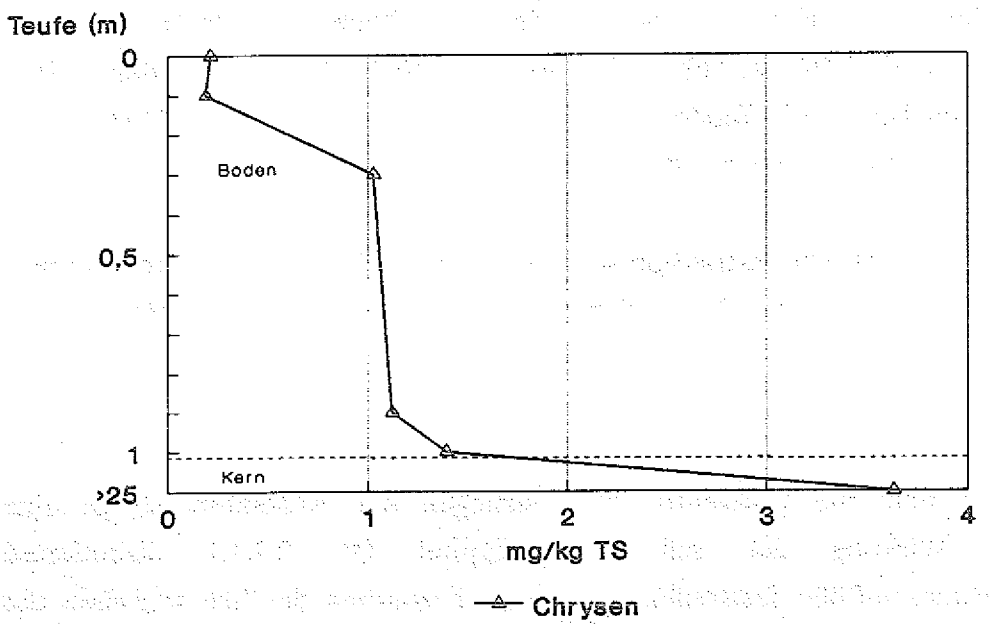


Abb. IV.29: Konzentrationsänderung des Chrysens

Der Anstieg des Verhältnisses des Phenanthrens zur Summe der Methylphenanthrene (Phen/MP) (Abb. IV.30) bis in den B-Horizont, belegt nach PÜTTMANN et al. (1989) vorherrschend oxidative Verwitterungseinflüsse. Methylphenanthrene werden leichter oxidiert und über Decarboxylierungsreaktionen u. U. in Phenanthren umgewandelt. Im Oberboden ist der gegenteilige Effekt zu verzeichnen; hier wird das Phenanthren aufgrund seiner 3-4mal höheren Löslichkeit (MAY et al. 1978) stärker abgereichert. Die Wasserlöslichkeit der Aromaten ist demnach im Oberboden ein dominierender Faktor. Erst hier scheinen sich, durch die hohe Auflockerung und die Wassergängigkeit des Bodens, Wasserlösungs-Effekte voll auszuwirken. Die Abnahme des Phen/MP-Verhältnisses könnte auch durch die Biodegradation bedingt sein, da diese vornehmlich über die Wasserlöslichkeit der Aromaten gesteuert ist (ROWLAND et al. 1986; GROENEWEGEN & STOLP 1976). Das Phen/MP-Verhältnis ist in Harderode (Har-3) im Vergleich zu Dohnsen (Doh-2) wesentlich ausgeprägter. Die höheren Werte im unteren C-Horizont könnten auf eine stärkere Oxidation des organischen Materials zurückzuführen sein. Die oberen Werte zeigen hingegen, im Vergleich zu Dohnsen, ein stärkeres Eingreifen von Wasserlösungsprozessen und Biodegradation an.

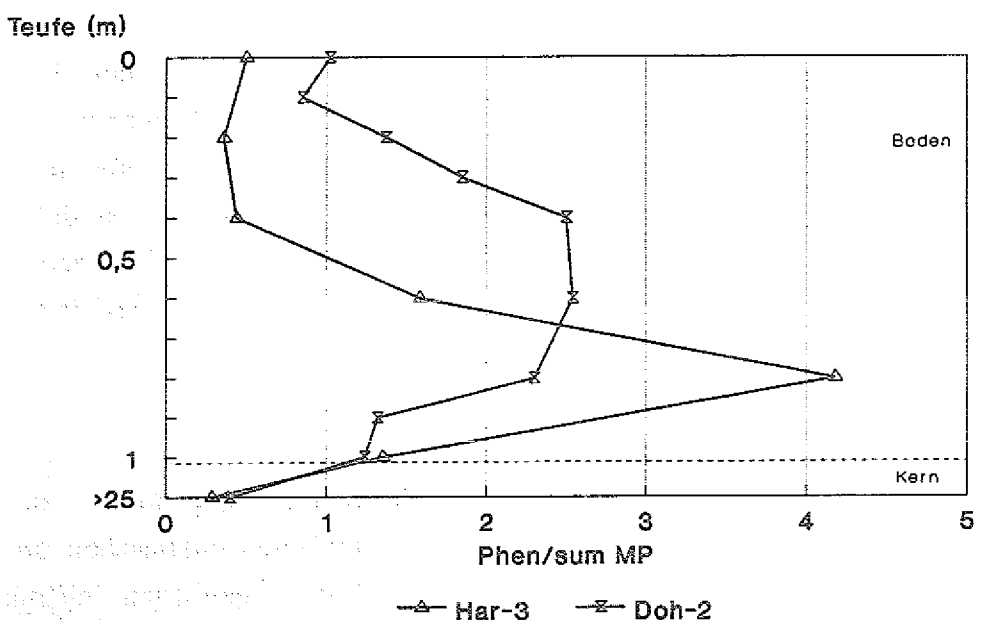


Abb. IV.30: Verhältnis des Phenanthrens (Phen) zur Summe der Methylphenanthrene (sum MP)

Gegen die Annahme eines dominierenden Biodegradationsprozesses spricht das 9-/1-Methylphenanthren-Verhältnis. Nach ROWLAND et al. (1986) ist das 9-

Methylphenanthren persistenter gegenüber mikrobiellen Angriffen als die anderen Methylphenanthrene. Das hier dargestellte Verhältnis der 9-/1-Methylphenanthrene (Abb. IV.31) zeigt erst im Oberboden Veränderungen, die auf Biodegradation hindeuten.

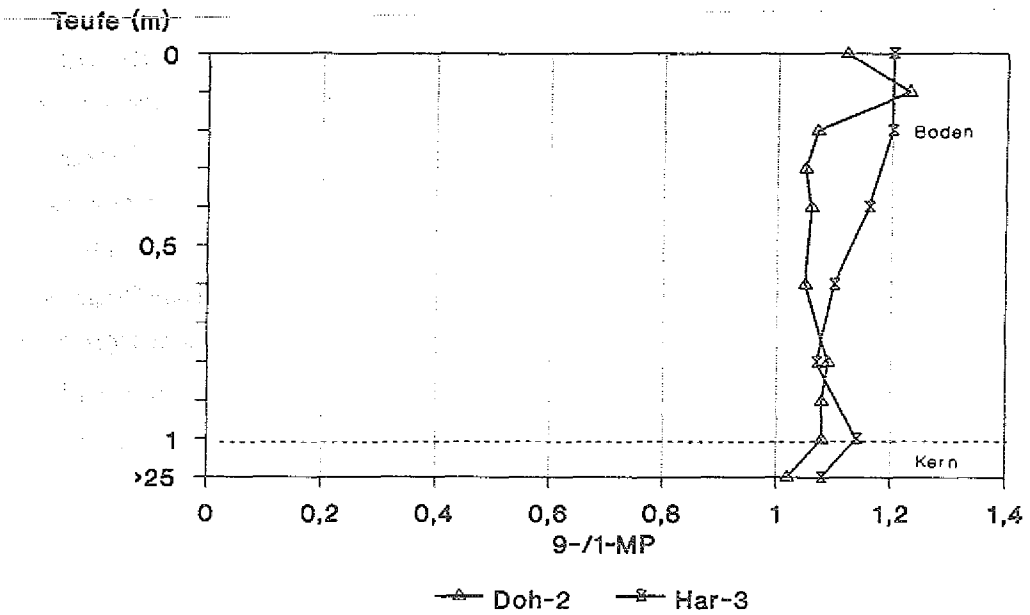


Abb. IV.31: 9-/1-Methylphenanthren (MP)-Verhältnis

Aufgrund der Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnisse (ISO 1,2) und des 9-/1-Methylphenanthren-Verhältnisses ist im Oberboden eine Dominanz der Biodegradation bei der Umsetzung der fossilen Kohlenwasserstoffe nicht wahrscheinlich. Die Abnahme der Phen/MP-Werte im Oberboden ist daher weitgehendst auf Löslichkeitseffekte zurückzuführen. Innerhalb des C-Horizonts bis in den B-Horizont ist aufgrund der betrachteten Aliphaten- und Aromaten-Verhältnisse die Oxidation dominant an der Umsetzung der fossilen Kohlenwasserstoffe des Posidonienschiefers beteiligt.

Die Unterschiede der Aliphaten und Aromaten gegenüber den Verwitterungseinflüssen beruhen auf ihren unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Aliphaten sind für Mikroorganismen leichter verfügbar als Aromaten, aber aufgrund ihrer geringeren Wasserlöslichkeit nicht den Lösungs-Effekten ausgesetzt, denen Aromaten unterliegen. Aliphaten sind zudem resistenter in Bezug auf die chemische oder radikalische Oxidation, da sie im Vergleich zu Aromaten geringere ionische bzw. radikalische Stabilisierungsmöglichkeiten haben.

Die mit der sequentiellen Extraktion erhaltenen Konzentrationen der Referenz- und untersten Bodenproben belegen die Effektivität der Dichlormethan-Extraktion für Aromaten. Mit zunehmender Oberflächennähe und Verwitterung nimmt die Oberfläche des extrahierten Materials und die Menge an makromolekularem organischem Material (Humine etc.) zu. Dies bedingt eine stärkere Adsorption z. B an Tonmineral- und Huminoberflächen und den Einbau in Makromoleküle. Die größere Bedeutung hat hier sicherlich die Adsorption, wie aus den höheren Konzentrationen der Aromaten des sauren Extrakts hervorgeht. Eine Dichlormethan-Extraktion des Oberbodens setzt nur ca. 16% an Phenanthren frei, bezogen auf die Gesamtmenge der drei Extraktionen, während die Referenzprobe ca. 93% des Phenanthrens bei der Extraktion mit Dichlormethan freisetzt.

IV. 2.3 Heterokomponenten

IV. 2.3.1 Säuren

Die Säureverteilung der Dichlormethan-Extraktion (Abb. IV.32) zeigt im Oberboden (0,0-0,1 m) eine bimodale Verteilung mit geradzahliger Bevorzugung der unverzweigten Carbonsäuren (n-Säuren) und Konzentrationen bis 20 µg/gCorg. Der Bt-Horizont (0,3-0,4 m) und der unverwitterte Posidonienschiefer (>25 m) weisen nur geringe Gehalte von maximal 2,5 µg/gCorg mit einer Säureverteilung von C_{10-20} sowie der Dominanz der Hexadecan- (C_{16}) und Octadecansäure (C_{18}) auf. Das Verteilungsmuster des verwitterten Posidonienschiefers des C-Horizontes (1,0-1,1 m) ist ebenfalls durch die Dominanz dieser beiden Säuren geprägt. Die Konzentrationen betragen hier maximal 20 µg/gCorg.

Zur Klärung der Adsorptions- und Bindungsverhältnisse wurden die oben besprochenen Proben weiteren Extraktionsschritten, einer sauren und basischen Extraktion, zugeführt.

Diese ergaben für die Referenzprobe des unverwitterten Schiefers (Abb. IV.32, rechts unten) im sauren Extrakt nur geringe Gehalte bis 2,5 µg/gCorg an Säuren im Bereich C_{10-20} mit Vorherrschaft der C_{16}- und C_{18}-Säuren.
Der A-Horizont weist ein bimodales Säuremuster, vergleichbar dem des Dichlormethan-Extrakts auf. Die Konzentrationen liegen mit maximal 37 µg/gCorg jedoch deutlich höher.
Der Extrakt der Probe des B-Horizontes mit Konzentationen bis 8 µg/gCorg zeigt keine klare Bevorzugung der gradzahligen Säuren. Die n-C_{16}-, n-C_{18}-, n-C_{28}- und n-C_{30}-Säuren weisen jedoch nach wie vor die höchsten Konzentrationen auf. Dies äußert sich in den CPI-Werten (Tab.IV.17). Zudem zeichnet sich der saure Extrakt des B-Horizontes durch ein Maximum im Bereich C_{22-28} aus (Abb. IV.32, rechts oben).
Die Probe des C-Horizonts zeigt eine unimodale Verteilung mit Säurekonzentrationen bis zu 55 µg/gCorg. Dominant sind die Hexadecan- und Octadecansäure. Die CPI-Werte (Tab. IV.17) im Bereich C_{24-26} und C_{22-30} mit 0,87 und 1,13 zeigen hingegen keine ausgeprägte Kohlenstoffzahl-Bevorzugung an. Das Verteilungsmuster der n-Carbonsäuren entspricht nahezu der der n-Alkan-Verteilung.

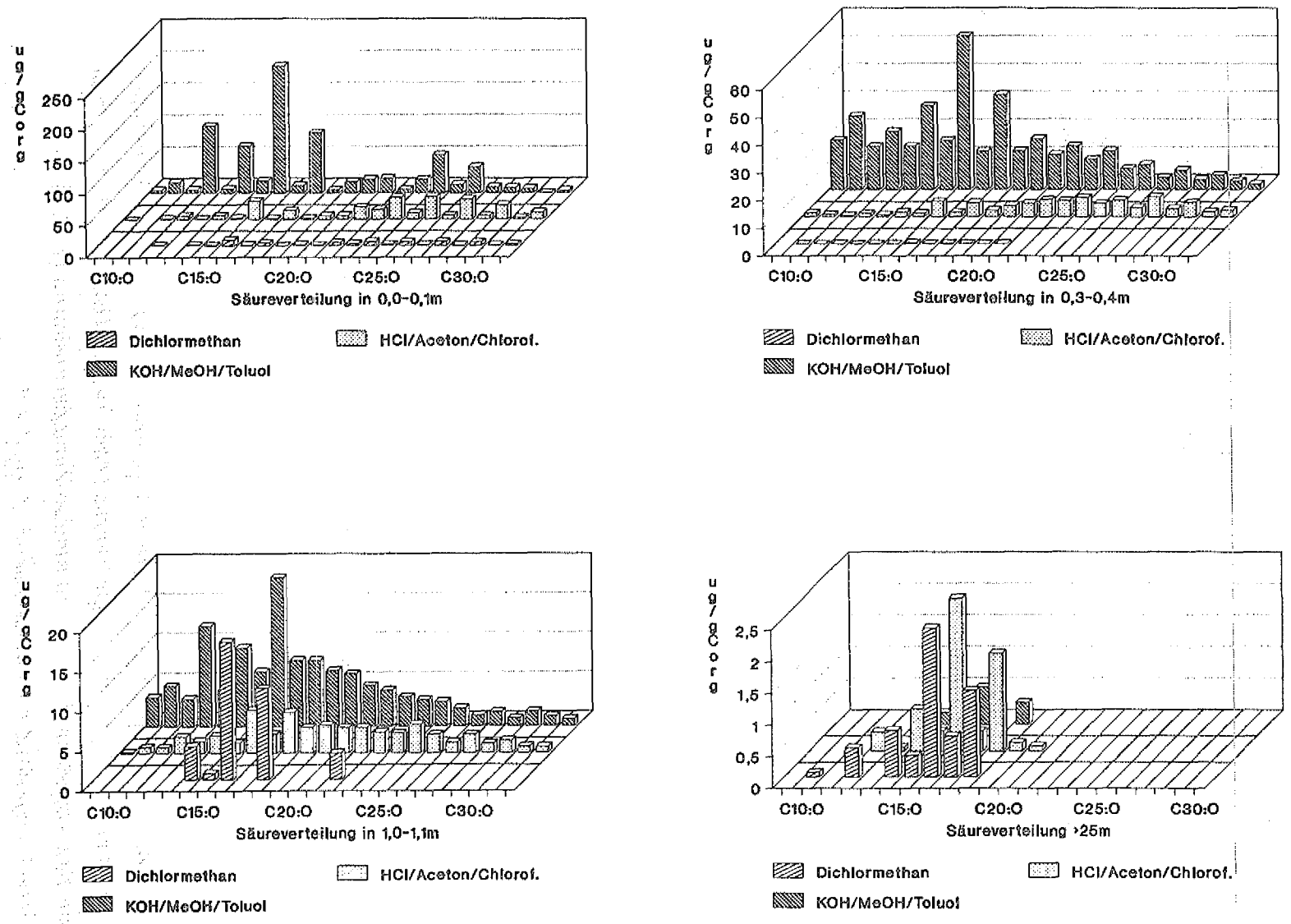


Abb. IV.32: Säureverteilung

Der basische Extrakt der Probe des A-Horizonts zeigt eine bimodale Verteilung mit Maxima im Bereich C_{16-18} und C_{26-28} (Abb. IV.32). Die höchsten Konzentrationen liegen hier bei 200 µg/gCorg.
Die Carbonsäure-Verteilungsmuster des B- und C-Horizontes der basischen Extraktion zeigen demgegenüber unimodale Verteilungsmuster (Abb. IV.32) mit Maxima im mittelkettigen Bereich. Die Säurekonzentrationen nehmen drastisch ab auf 50 µg/gCorg im B- und 20 µg/gCorg im C-Horizont. Die CPI-Werte (Tab. IV.17) zeigen ebenfalls keine Bevorzugung der Kohlenstoffzahl.
In der unverwitterten Posidonienschieferprobe konnten nur die Hexadecan- und Octadecansäuren in Konzentrationen unter 0,5 µg/gCorg bestimmt werden. Diese Säuren wurden in vergleichbaren Konzentrationen auch in Blindproben aller drei Extrakte ermittelt. Es ist daher nicht auszuschließen, daß es sich bei den ermittelten Säuren der unverwitterten Posidonienschieferprobe um Blindwerte handelt.

Mit zunehmender Oberflächennähe nimmt, mit Ausnahme des Dichlormethan-Extraktes des C-Horizontes, die Menge an freigesetzten n-Carbonsäuren von der Dichlormethan- zur basischen Extraktion zu (Abb. IV.32).

Teufe (m)	CPI (24-26)			CPI (22-30)		
	CH_2Cl_2	H^+	OH^-	CH_2Cl_2	H^+	OH^-
0,0-0,1	2,75	3,45	0,44	3,00	3,38	0,59
0,3-0,4	-	1,41	1,56	-	1,55	1,50
1,0-1,1	-	0,87	1,03	-	1,13	1,13
>25	-	-	-	-	-	-

Tab. IV.17: CPI-Werte der sequentiellen Extraktion (H^+ = HCl/Aceton/Chloroform; OH^- = KOH/MeOH/Toluol)

Die GC-MS-Analysen zeigen im Bereich C_{15} bis C_{18} verzweigte Carbonsäuren (i-Säuren) und einfach ungesättigte Säuren (Abb. IV.33). Hohe Konzentrationen weisen hier vor allem die iso- und anteiso-Pentadecansäuren (i- u. ai-C_{15}) und die einfach ungesättigte Octadecansäure ($C_{18:1}$) auf.

Im Spektrum der sauren Extraktion des B-Horizontes (0,3-0,4m) treten zudem i-Säuren von C_{14} bis C_{30} auf (Abb. IV.34).

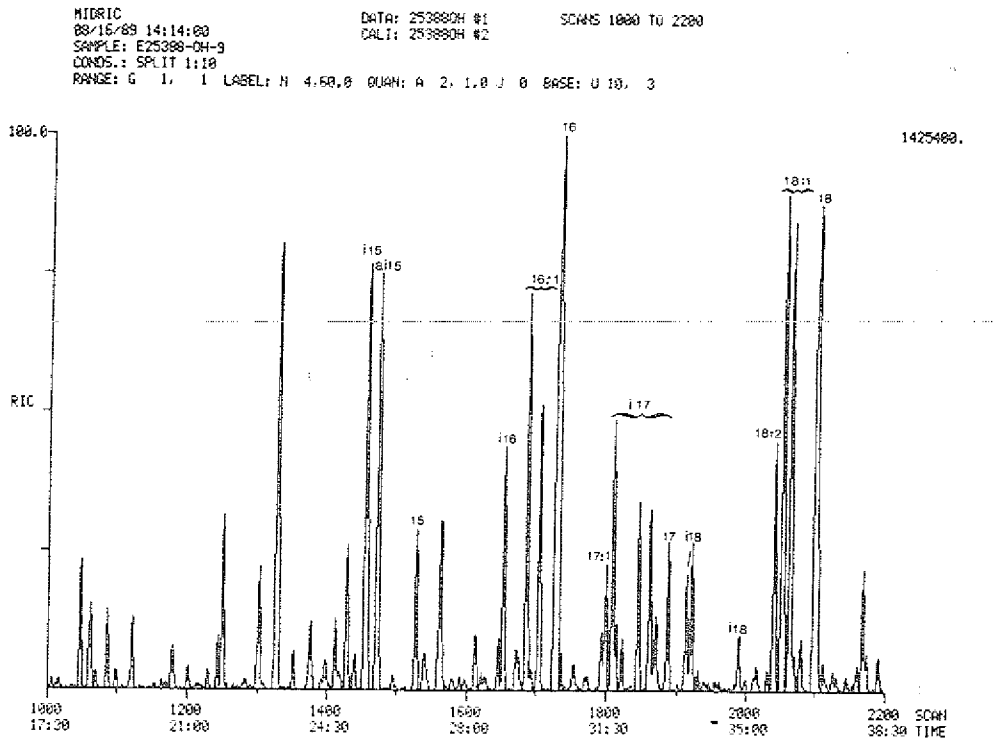


Abb. IV.33: Iso- und anteiso-Säuren im sauren Extrakt des A-Horizonts (Doh-2); i = iso, ai = anteiso, 18:1 = einfach ungesättigte C_{18}-Säure, 18:2 = zweifach ungesättigt

Die Konzentrationsverhältnisse zwischen den n- und i-Säuren weisen je nach Kettenlänge den Faktor 4-9 auf. Mit zunehmender Kettenlänge nehmen die Konzentrationsunterschiede zu.

Die basische Extraktion setzt im Oberboden (Abb. IV.35) und B-Horizont (Abb. IV.36), zusätzlich zu den schon oben beschriebenen Säuren, Dicarbonsäuren von C_{18} bis C_{27} frei. Die ω-8-C_{21}- und ω-3-C_{24}-Hydroxycarbonsäure finden sich zudem in der Probe des B-Horizonts. Das Konzentrations-Verhältnis der Eicosansäure (C_{20}) zur Eicosandisäure beträgt im Oberboden nahezu 2, während es im B-Horizont bereits 7 erreicht. Die Konzentrationsabschätzungen erfolgten auf der Basis der charakteristischen Fragmentionen; diese sind für Carbonsäuren das Fragmention m/z 74 und für Dicarbonsäuren das Fragment der Masse 98. Die Dicarbonsäuren sind in ihrer Retention um drei Kohlenstoffzahlen verschoben. Die C_{23}-Dicarbonsäure eluiert in Höhe der C_{20}-Fettsäure.
Im C-Horizont (Abb. IV.37) konnten hingegen ω-1-Hydroxycarbonsäuren im Bereich C_{11-24} nachgewiesen werden. Diese zeigen ein Maximum im Bereich C_{14-16} und fallen dann in ihren Konzentrationen kontinuierlich bis C_{24} ab. Das Verteilungsmuster entspricht nahezu dem der n-Säuren, mit um den Faktor 2 (C_{20}) reduzierten Konzentrationen. Die charakteristischen Fragmentionen

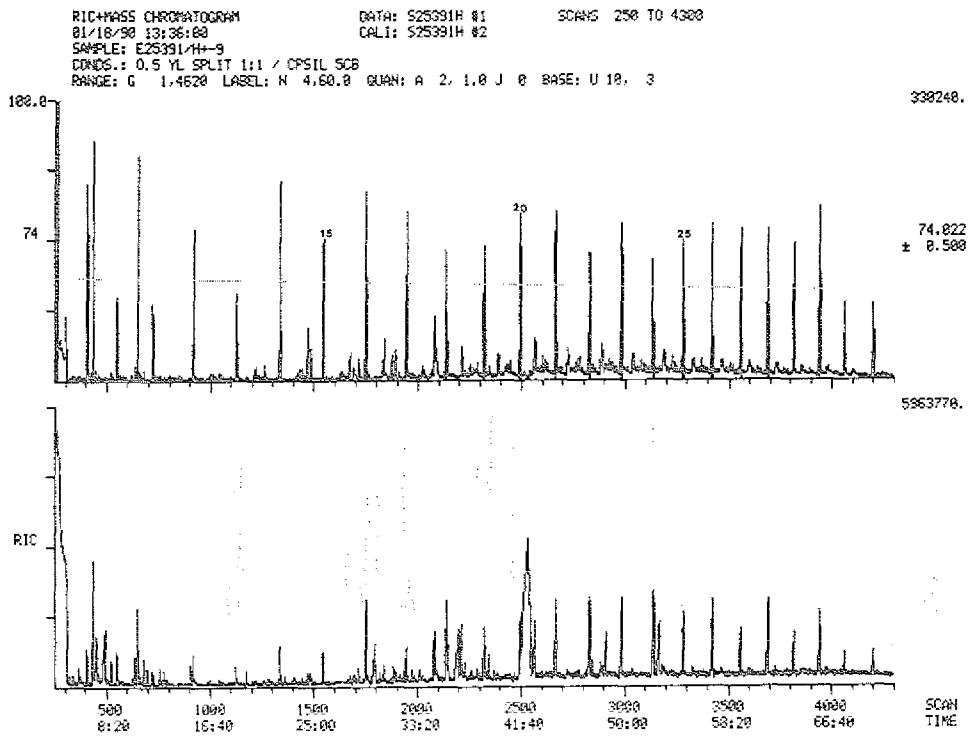


Abb. IV.34: Totalionenstrom (RIC) und Säuren (m/z 74) des sauren Extrakts des B-Horizontes (Doh-2); Zahlen = Kohlenstoffzahl

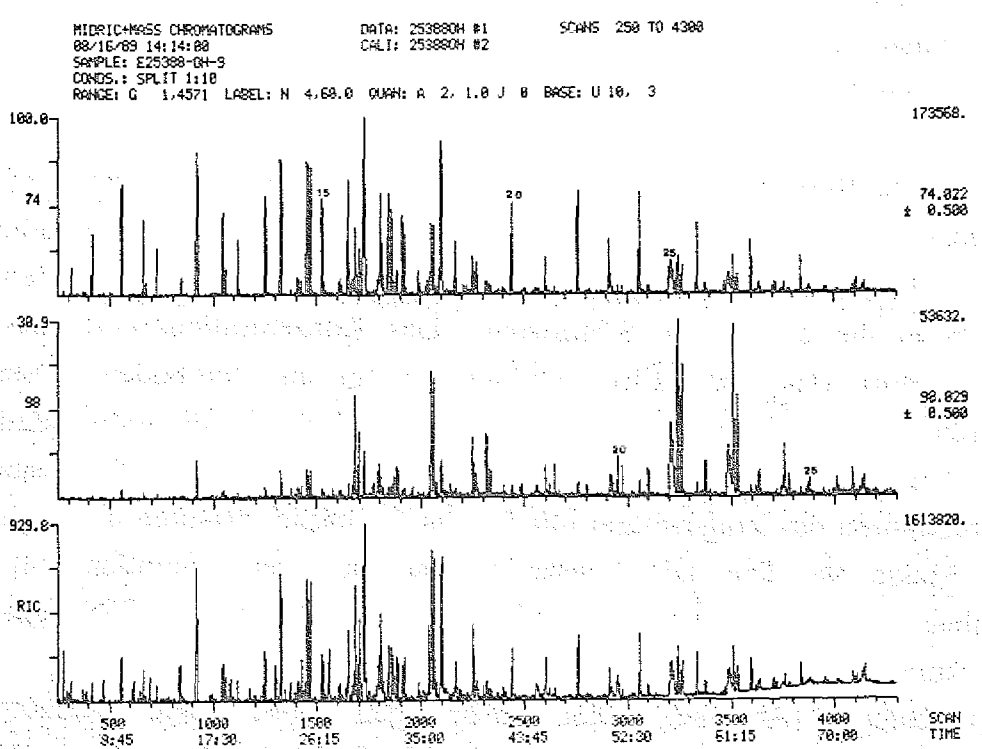


Abb. IV.35: Totalionenstrom (RIC), Säuren (m/z 74) und Disäuren (m/z 98) im basischen Extrakt des A-Horizonts (Doh-2)

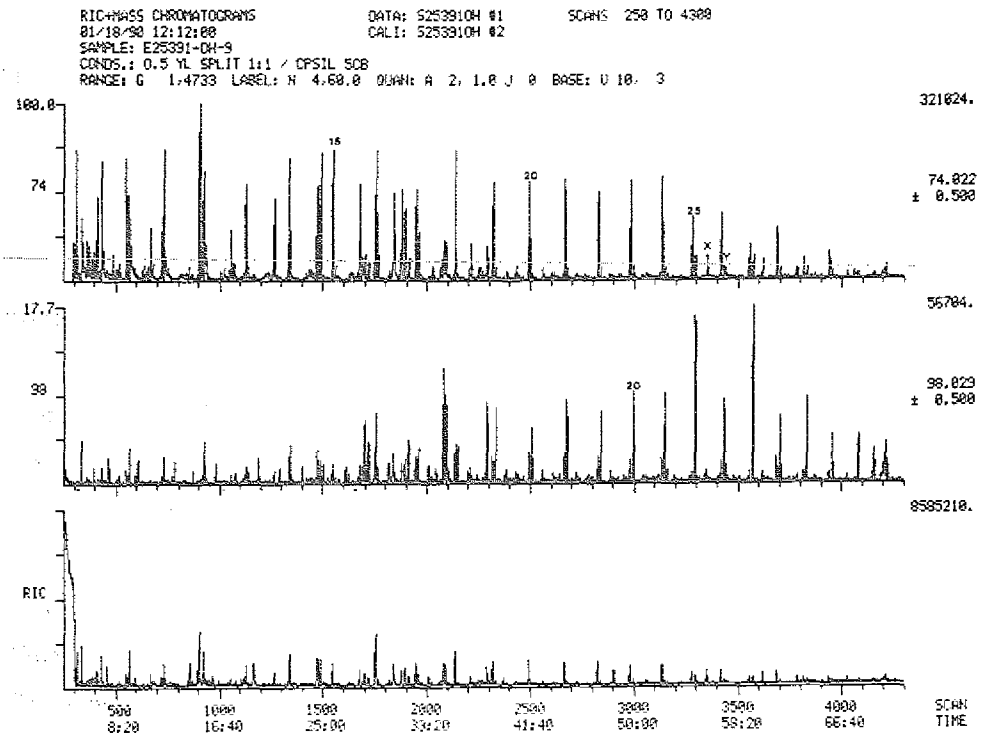


Abb. IV.36: Totalionenstrom (RIC), Säuren (m/z 74) und Disäuren (m/z 98) im basischen Extrakt des B-Horizonts (Doh-2); x = ω-8-C_{21}-Hydroxycarbonsäure, y = ω-3-C_{24}-Hydroxycarbonsäure

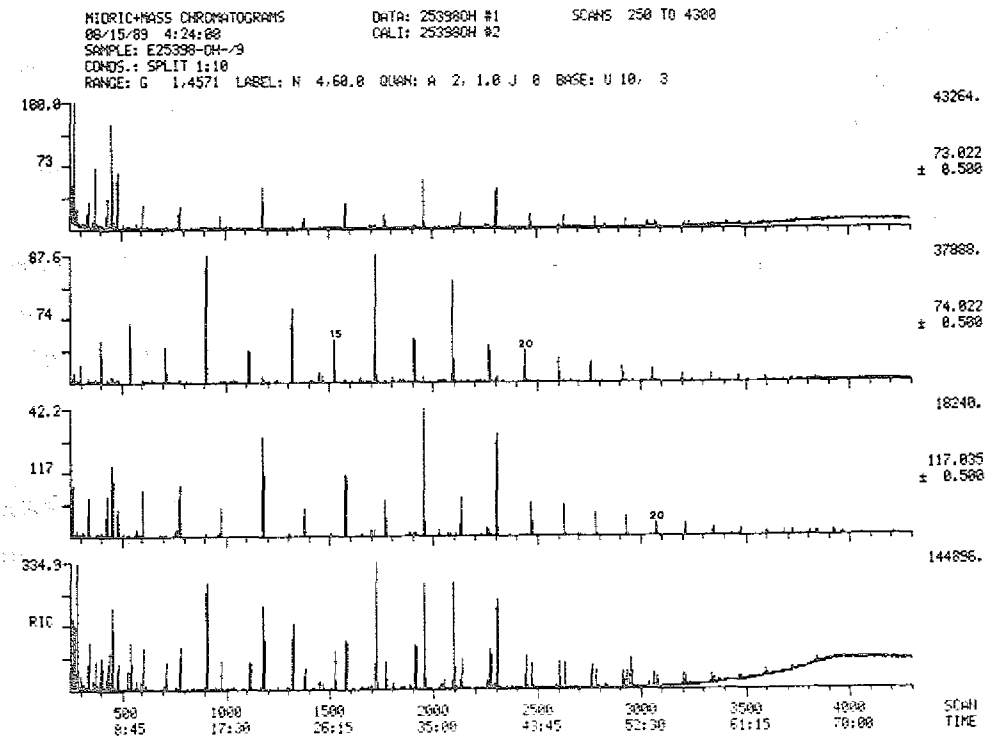
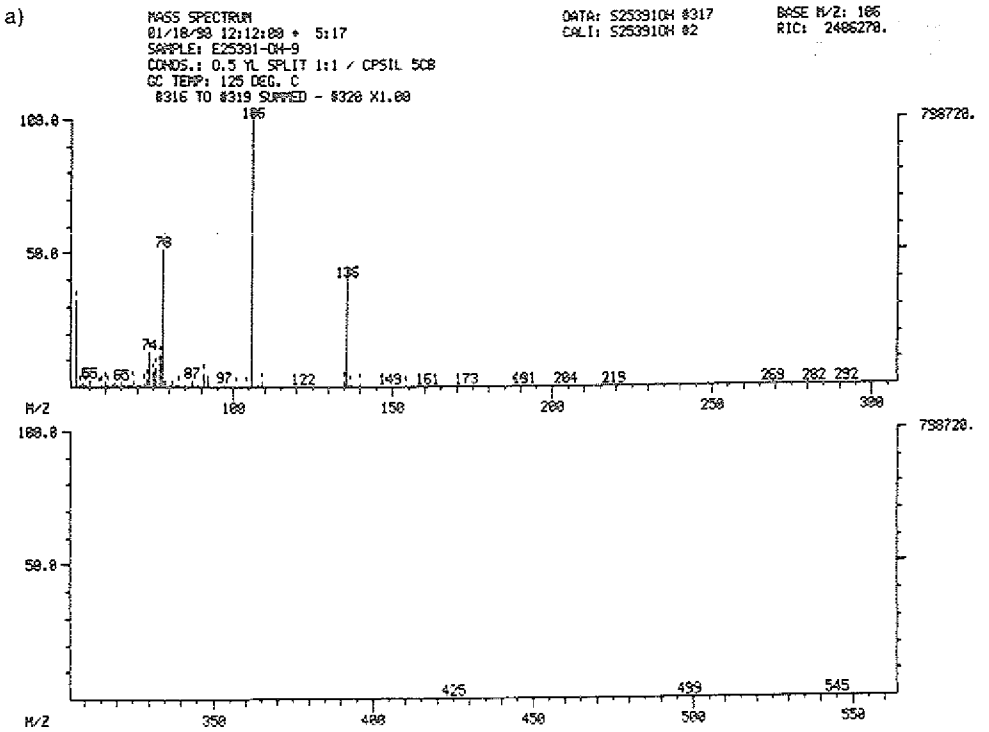


Abb. IV.37: Totalionenstrom (RIC), Säuren (m/z 74) und ω-1-Hydroxycarbonsäuren (m/z 73 u. m/z 117) des basischen Extrakts des C-Horizonts (Doh-2)

dieser ω-1-Hydroxycarbonsäuren sind m/z 73 für die Silylgruppe des Alkoholethers und m/z 117 für das Fragment $(CH_3)_3$-SiO-CH-CH_3. Die Elutionszeit der ω-1-Hydroxycarbonsäuren ist gegenüber den n-Carbonsäuren um vier Kohlenstoffzahlen verschoben.

Der saure und basische Extrakt der Probe aus 0,3-0,4 m Teufe (B-Horizont) wurde auf aromatische Säuren hin untersucht. Bei den im folgenden für die aromatischen Säuren aufgeführten Konzentrationen handelt es sich um abgeschätzte Werte aus dem Vergleich der Intensitäten der Aromatensäuren zu denen der n-Carbonsäuren. Die Konzentrationen der n-Carbonsäuren wurden GC-FID-Messungen der gleichen Probe entnommen.
Die Säuren aus der angenommenen Oxidation des Methylbenzols, des Methylnaphthalins, des Methylphenanthrens und des Methyltriphenylens konnten nachgewiesen werden (Abb. IV.38 u. IV.39). Von der Benzoesäure wurde allerdings nur ein Isomeres mit einer Konzentration von ca. 70 µg/gCorg gefunden. Bei den Naphthalin- und Phenanthrensäuren konnten hingegen eine Reihe von Isomeren bestimmt werden (Abb. IV.40). Die Konzentrationen der höchsten Isomere liegen bei den Naphthalinsäuren bei ca. 19 µg/gCorg und bei den Phenanthrensäuren bei ca. 18 µg/gCorg. Die Triphenylensäure weist hingegen eine Konzentration von ca. 31 µg/gCorg auf.
Dicarbonsäuren der Aromaten wurden nur vom Benzol in einer Konzentration von ca. 25 µg/gCorg festgestellt (Abb. IV.41). Die Herkunft aus Phtalaten ist hier nicht auszuschließen. Alle anderen Dicarbonsäuren wurden nur in Spurenkonzentrationen festgestellt.
Zudem wurden Methoxy-Benzaldehyde nachgewiesen (Abb. IV.42). Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um mit Diazomethan methylierte Phenole die bei der Trennung der Extrakte auf der mit Kaliumhydroxid belegten Kieselgelsäule zurückgehalten werden.

Im sauren Extrakt der Probe des B-Horizonts konnten die im basischen Extrakt in nachweisbaren Konzentrationen enthaltenen Säuren nur noch in Spuren ermittelt werden.



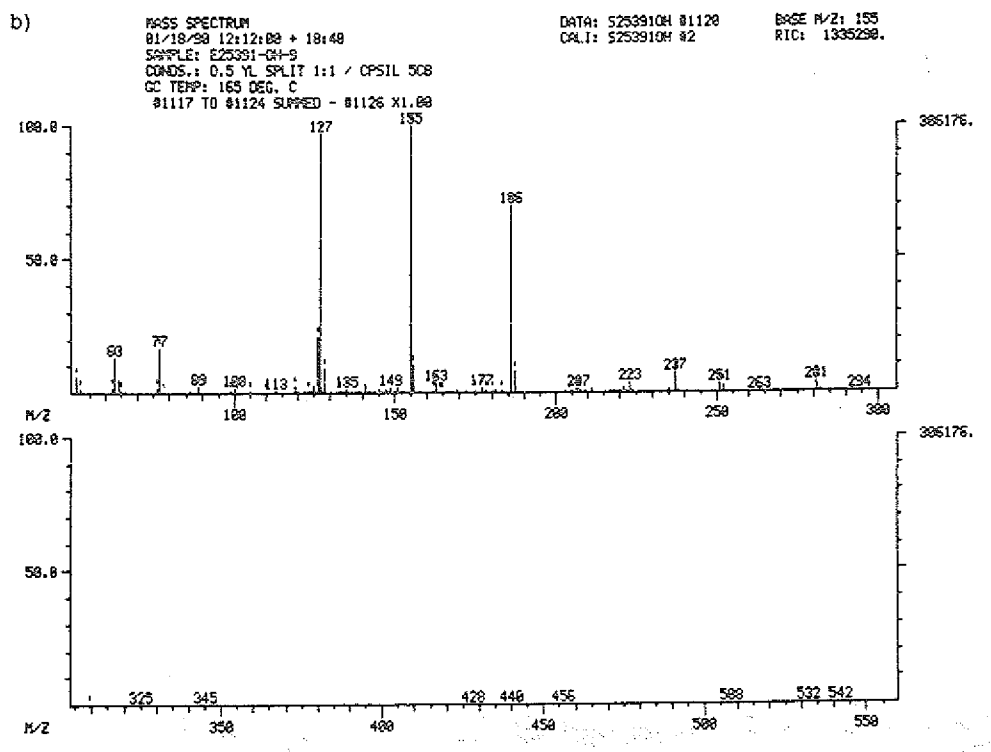
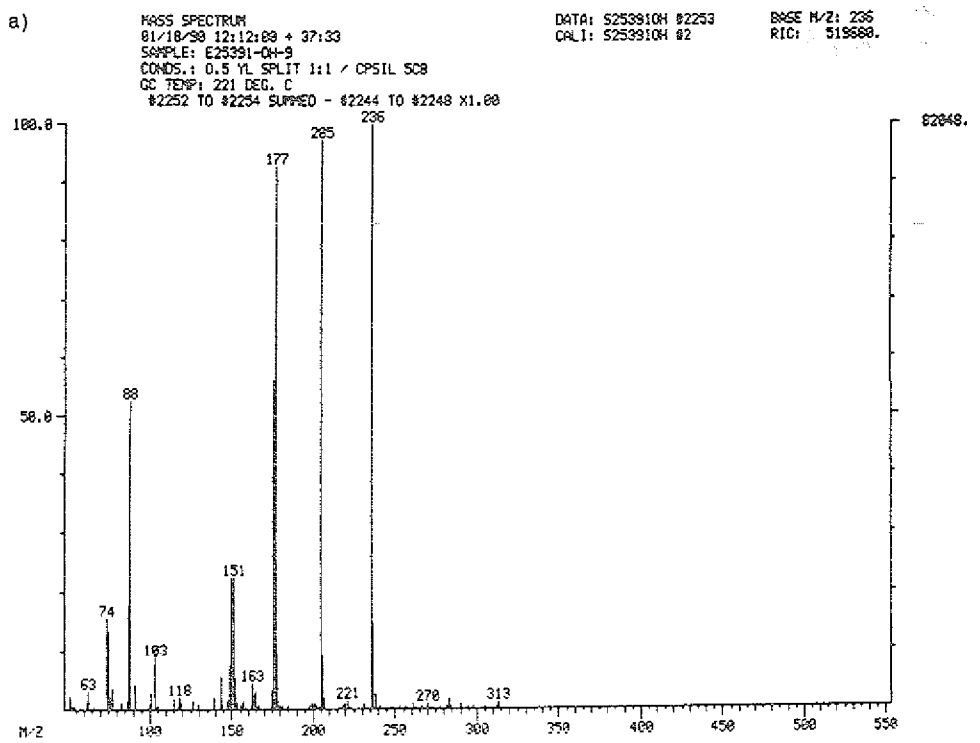


Abb. IV.38: Fragmentogramme des Benzoesäuremethylesters (a) und des Naphthalincarbonsäuremethylesters (b)



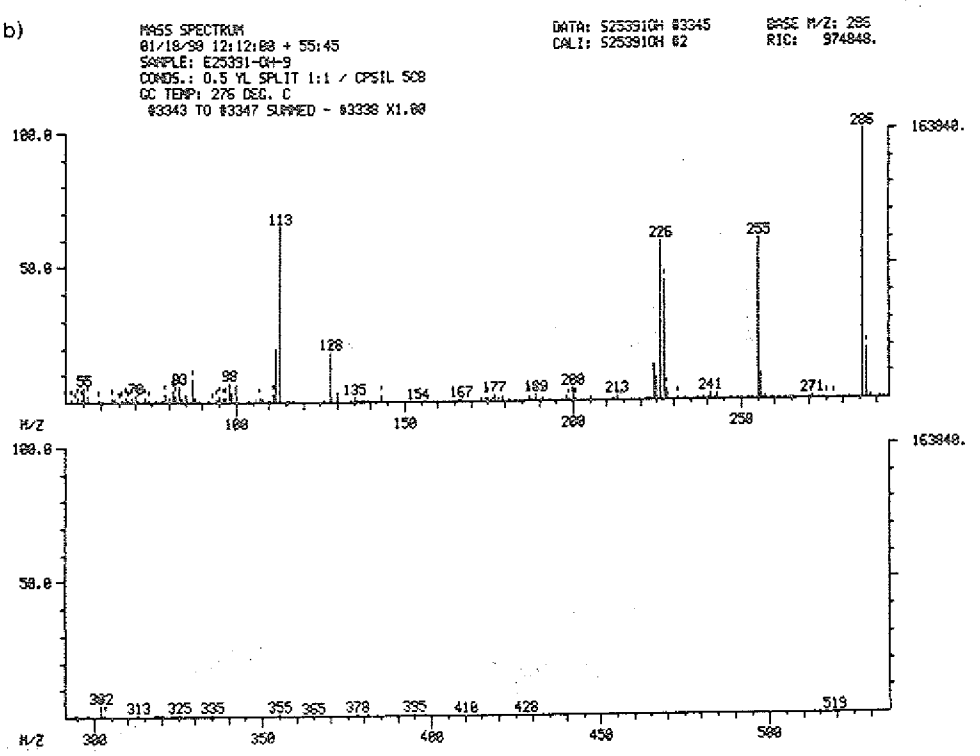
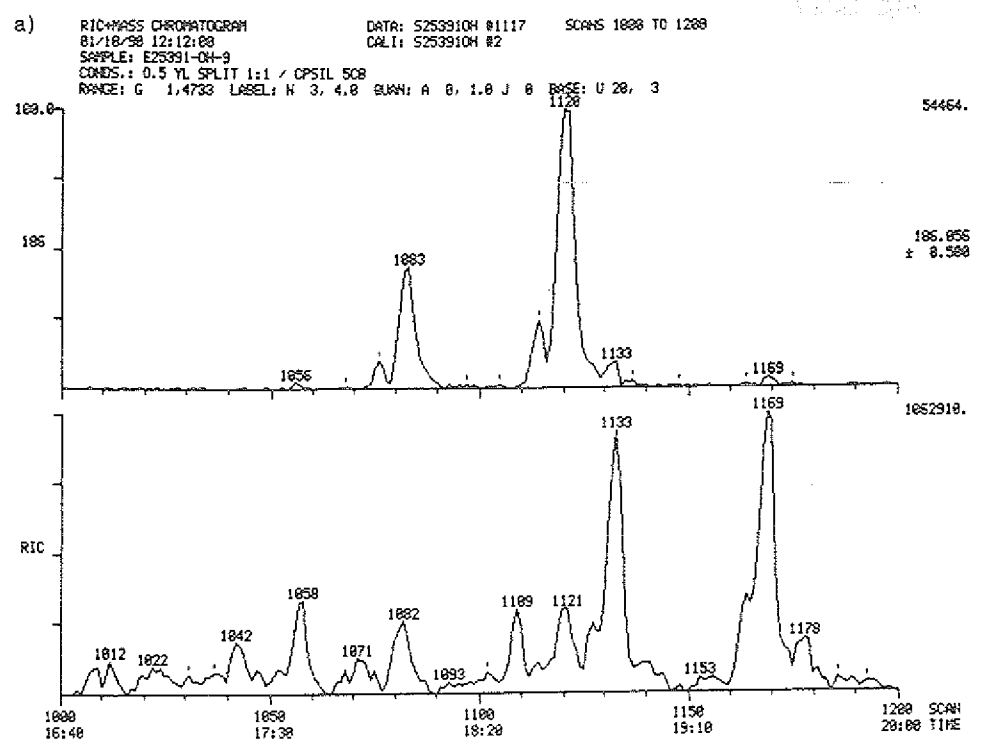


Abb. IV.39: Fragmentogramme des Phenanthrencarbonsäuremethylesters (a) und des Triphenylencarbonsäuremethylesters (b)



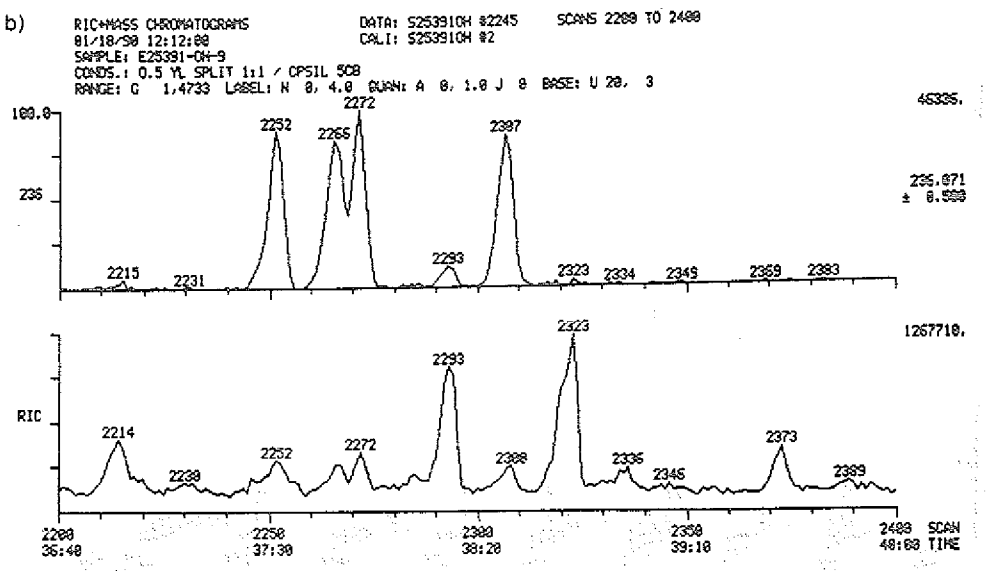


Abb. IV.40: Isomere der Naphthalincarbonsäuremethylester (a) und der Phenanthrencarbonsäuremethylester (b)

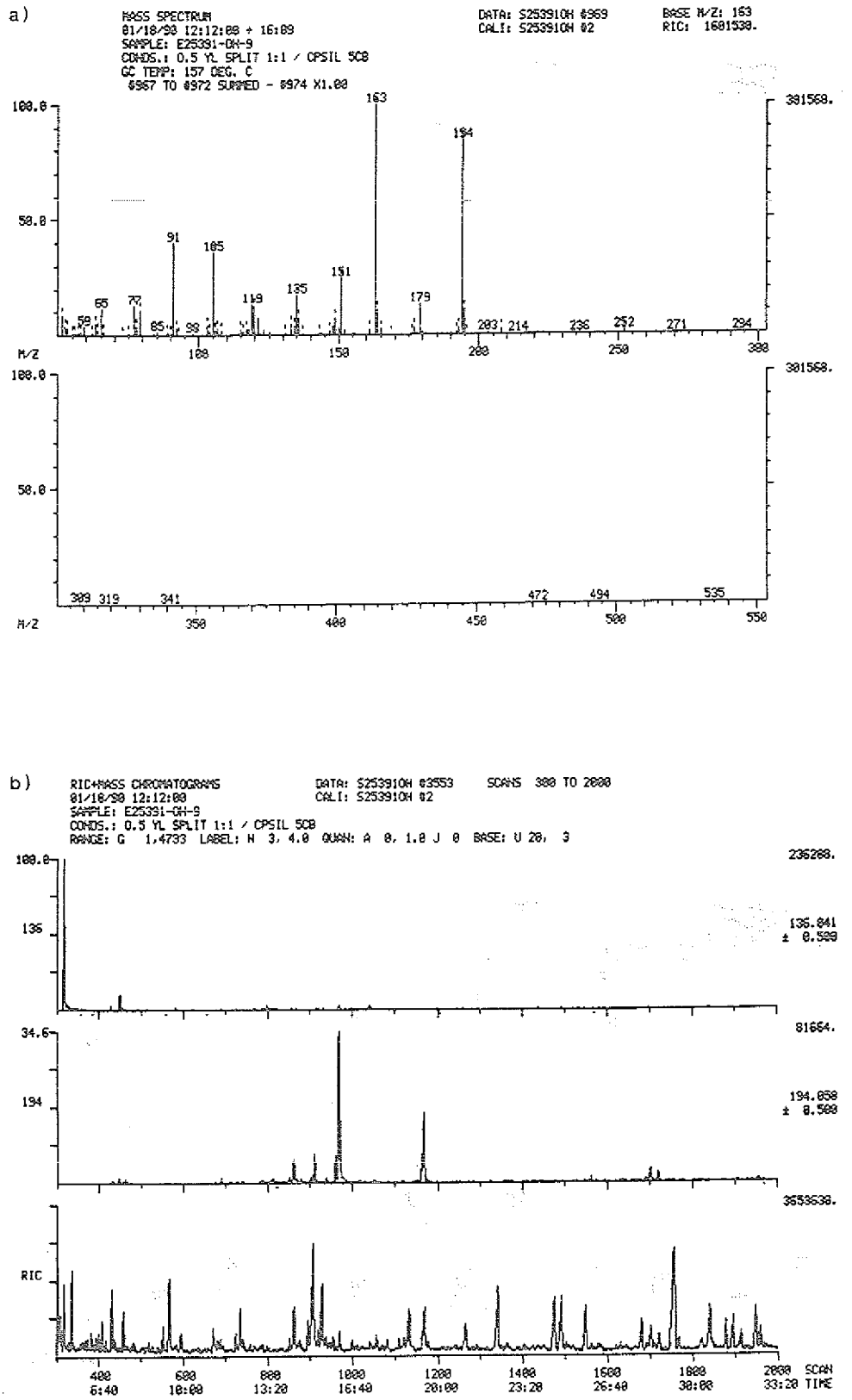


Abb. IV.41: Fragmentogramm der Benzoedicarbonsäuremethylester (a) und der Isomerenverteilung (m/z 194) (b)

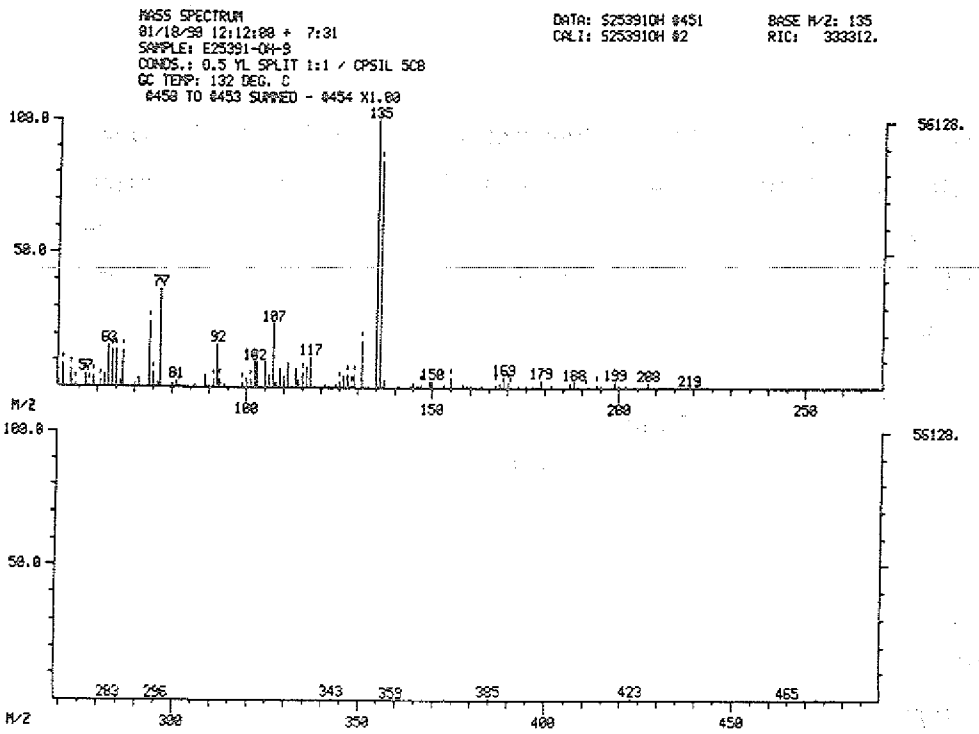


Abb. IV.42: Fragmentogramm des Methoxybenzaldehyds

IV. 2.3.2 Ketone

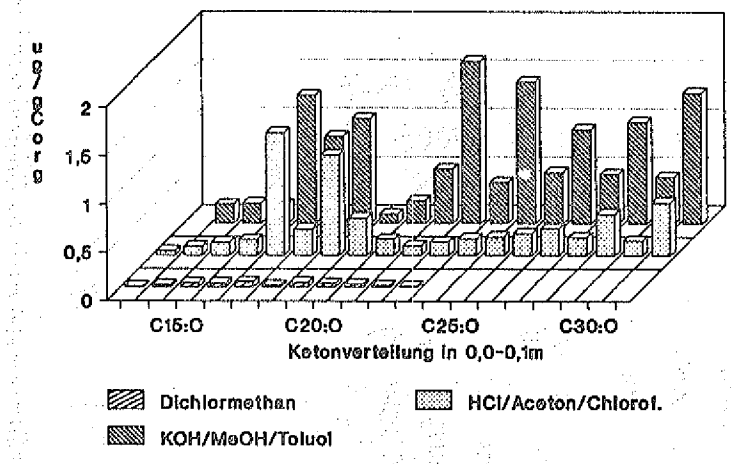
Die Ketonverteilung der Dichlormethan-Extraktion (Abb. IV.43) zeigt im Oberboden (0,0-0,1 m) nur geringe Gehalte an Ketonen mit einer Verteilung von C_{13} bis C_{23}. Die Probe des B-Horizontes (0,3-0,4m) weist die höchsten Gehalte von Ketonen unter den mit Dichlormethan extrahierten Proben auf. Die Verteilung zeigt zwei Maxima im mittel- und langkettigem Bereich. Die Proben des C-Horizontes (1,0-1,1 m) und die Referenzprobe enthalten nur sehr geringe Mengen an Ketonen bzw. keine Ketone.
Der saure Extrakt des unverwitterten Posidonienschiefers enthält nur geringe Menge an Ketonen mit einer Verteilung von C_{13} bis C_{24} und einer klaren Bevorzugung der ungeradzahligen Ketone. Der basische Extrakt weist hingegen keine Ketone auf.
Die Ketonverteilung des sauren und basischen Extraktes der Probe des C-Horizontes zeigt keinen CPI.
Im sauren Extrakt des B-Horizontes ist demgegenüber eine Dominanz der ungeradzahligen Ketone zu beobachten. Der basische Extrakt dieser Probe ist hingegen der des C-Horizontes vergleichbar.

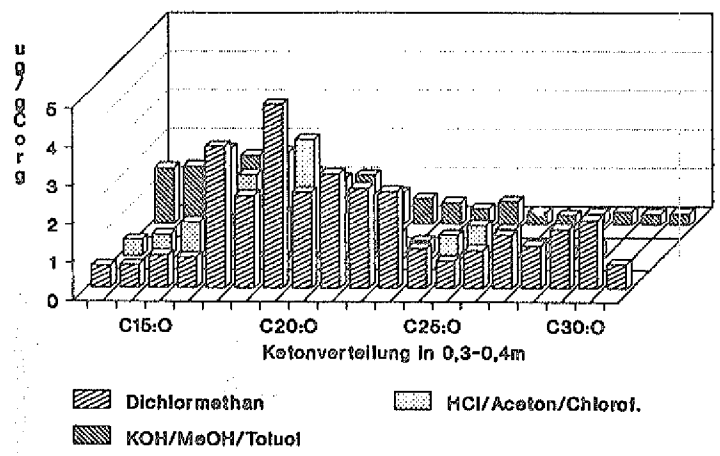
Die Extrakte des Oberbodens (A-Horizont) weisen eine bimodale Verteilung mit Maxima im mittel- und langkettigen Bereich und einer Bevorzugung der ungeradzahligen Ketone auf. Der basische Extrakt zeigt im Gegensatz zum sauren Extrakt die höchsten Konzentrationen im langkettigen Bereich ab C_{23}. Im niedrigeren C-Zahl-Bereich dominieren in beiden Extrakten das C_{17}- und C_{19}-Keton.

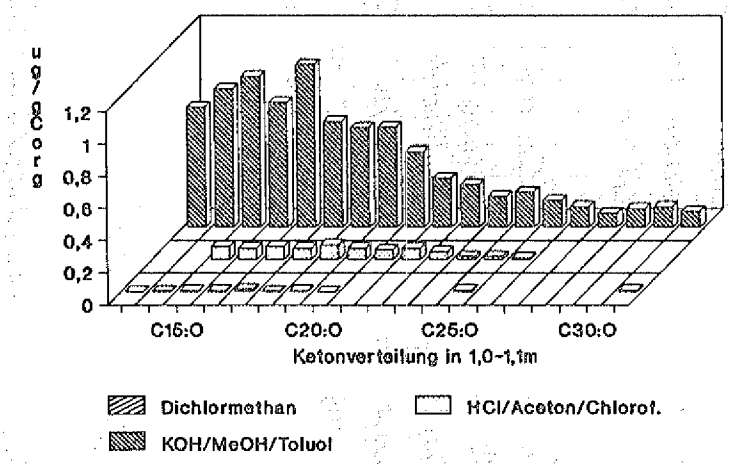
Mit steigender Extraktionssequenz nimmt, bis auf die Probe des B-Horizontes, die Menge an Ketonen zu.

IV. 2.3.3 Alkohole

Die Alkoholfraktion wurde silyliert und über GC-MS gemessen. Die Alkohole der Dichlormethan-Extraktion zeigen im Oberboden (Abb. IV.44) eine hochgradige Bevorzugung der geradzahligen Alkohole mit einem Maximum bei C_{26}. Zudem treten im hohen Siedebereich Sterole auf. Dieses Verteilungsmuster ist auf den Oberboden beschränkt. Im C-Horizont ist nur noch ein C_{14}-Alkohol nachweisbar. Die Referenzprobe des unverwitterten Posidonienschiefers enthält keine freien Alkohole.







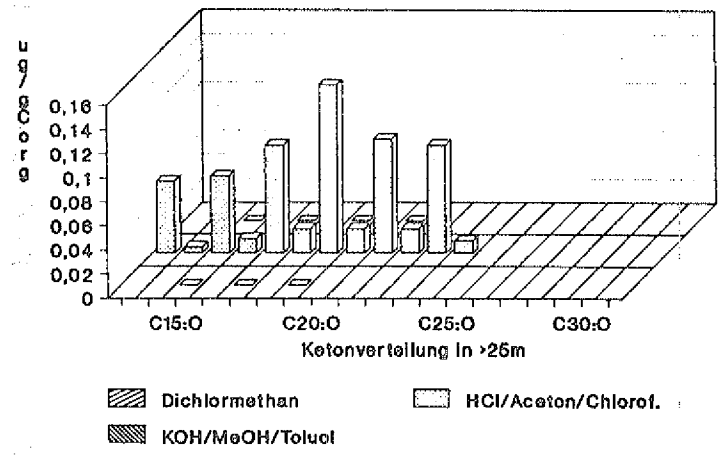


Abb. IV.43: Ketonverteilung

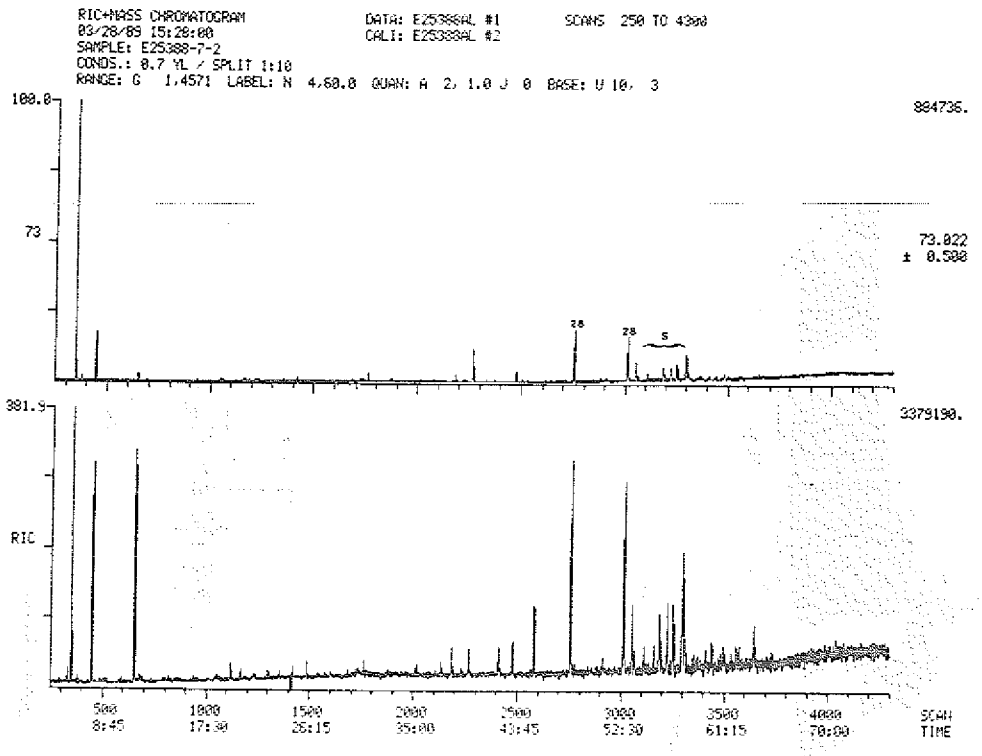


Abb. IV.44: Totalionenstrom (RIC) und Alkoholverteilung (m/z 73) des Dichlormethan-Extraktes des A-Horizonts (Doh-2); S = Sterole

Die saure Extraktion vermittelt ähnliche Verteilungsmuster wie die Dichlormethan-Extraktion. Die im Oberboden (Abb. IV.44) vorhandenen Sterole sind im Vergleich zur Dichlormethan-Extraktion stark reduziert.

Die basische Extraktion setzt im Oberboden eine bimodale Verteilung mit Maxima im Bereich C_{14-16} und C_{26} frei. Im Bereich ab C_{28} treten Sterole auf. Der Trend mit zunehmender Teufe ist entsprechend den schon oben beschriebenen Extraktionen. Im C-Horizont bei 1,0-1,1m Teufe sind nur noch geringe Alkoholkonzentrationen vorhanden. Das Maximum der bimodalen Verteilung liegt hier allerdings im mittleren C-Bereich.

IV. 2.3.4 Ester

Die Ester der Fraktion Ester+Ketone wurden verseift und in die Fraktionen der Ester-Säuren und Ester-Alkohole getrennt.

IV. 2.3.4.1 Ester-Säuren

Die Estersäuren der Dichlormethan-Extraktion des Oberbodens (Abb. IV.45) bestehen im wesentlichen aus der Dodecan (C_{12})-, Tetradecan (C_{14})-, Hexadecan (C_{16})- , Octadecen ($C_{18:1}$)-, Octadecan (C_{18})-, Eicosan (C_{20})- und Docosansäure (C_{22}). Im höheren Siedebereich wurde zudem eine Hopansäure identifiziert. Mit zunehmender Teufe sind nur die C_{16}- und C_{18}-Säuren zu identifizieren.

Die saure Extraktion setzt in allen Proben nur geringe Mengen dieser beiden Säuren (C_{16} u. C_{18}) frei. Ebenfalls geringe Mengen dieser Säuren finden sich in den Blindproben.

Mit der basischen Extraktion ist eine Gewinnung von Estern aufgrund der Hydrolyse dieser Verbindungen bereits bei der Extraktion unmöglich.

IV. 2.3.4.2 Ester-Alkohole

Die Ester-Alkohole der Dichlormethan-Extraktion des Oberbodens (Abb. IV.46) zeigen ein Verteilungsmuster mit einem Maximun bei C_{26} und einer klaren Bevorzugung der gradzahligen Alkohole. Im hochsiedenden Bereich treten zudem Sterole auf. Im Bereich des C-Horizontes sind nur noch geringe Konzentrationen der gradzahligen Alkohole von C_{14} bis C_{20} nachweisbar.
Die Ester-Alkoholfraktion des sauren Extraktes weist im Oberboden geradzahlige Alkohole von C_{14} bis C_{20} auf, die im C-Horizont und im Posidonienschiefer nicht mehr nachweisbar sind.

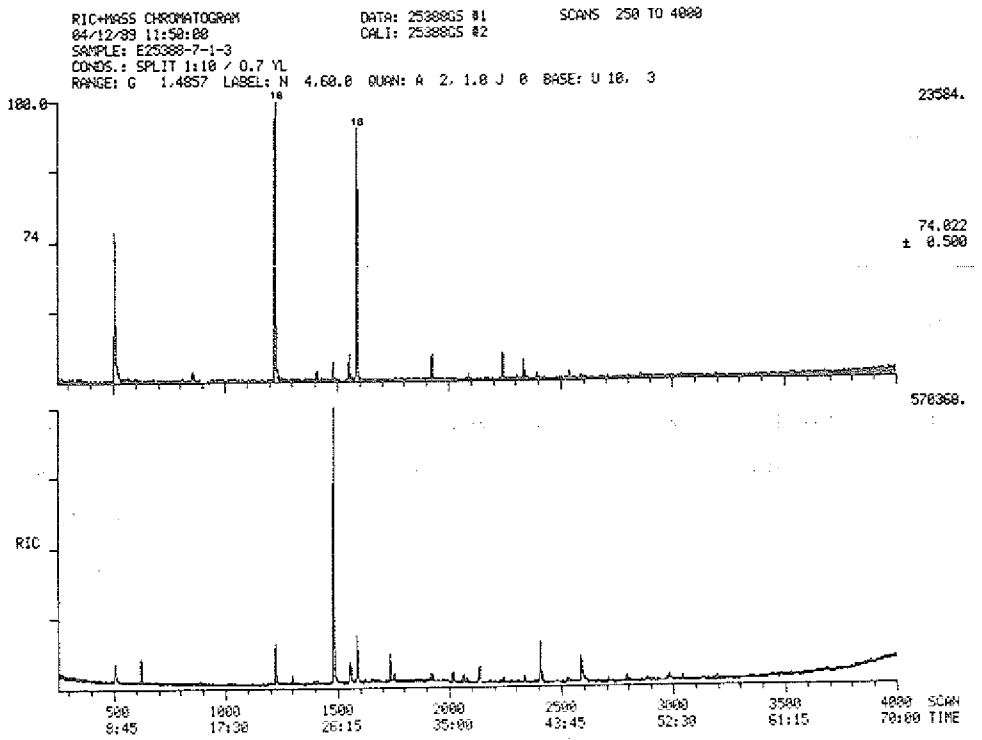


Abb. IV.45: Totalionenstrom (RIC) und Säuren (m/z 74) der Fraktion der Estersäuren des Dichlormethan-Extrakts des A-Horizonts (Doh-2)

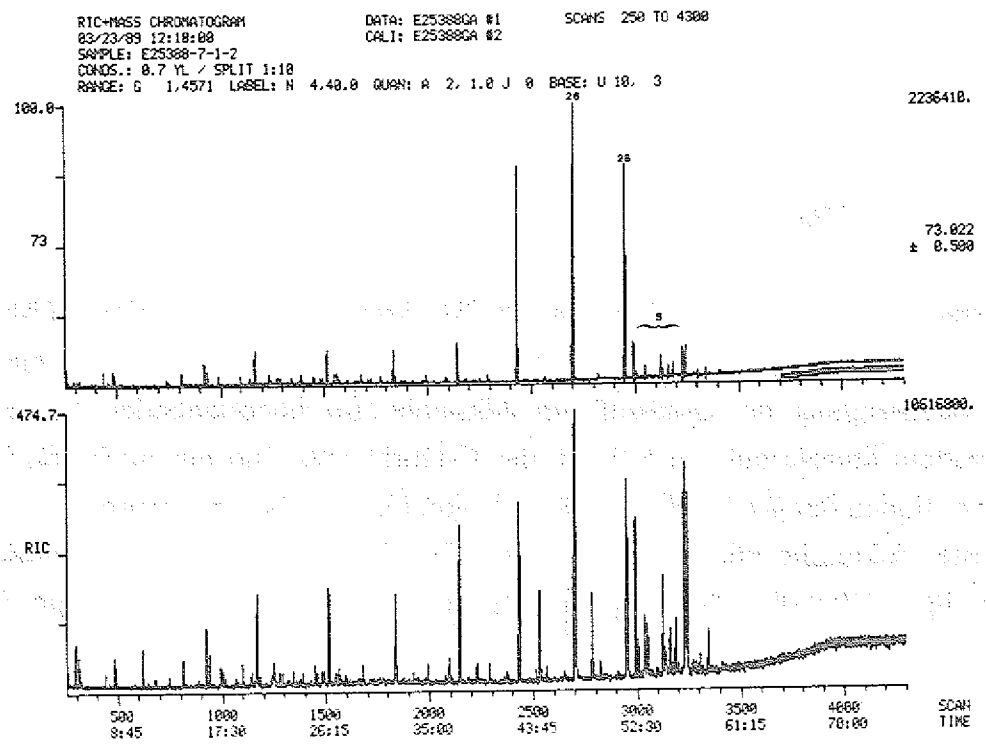


Abb. IV.46: Totalionenstrom (RIC) und Alkohole (m/z 73) der Fraktion der Ester-Alkohole des Dichlormethan-Extrakts des A-Horizonts (Doh-2); S = Sterole

IV. 2.3.5 Diskussion

Der unverwitterte Posidonienschiefer enthält nur geringe Mengen an Carbonsäuren mit einer Dominanz der Hexa- und Octadecansäuren. Da in Blindproben ähnliche Verteilungsmuster und Konzentrationen vorgefunden wurden, wird das Fehlen von Carbonsäuren im unverwitterten Posidonienschiefer postuliert. Dies ist auch aus einem weiteren Grund wahrscheinlich. Der für die sequentielle Extraktion eingesetzte Posidonienschiefer der Lokation Dohnsen hat eine Reife des organischen Materials von 0,73 Rm (LITTKE, persönl. Mitt.). Mit fortschreitender Reife verliert das organische Material eines unreifen Erdölmuttergesteins vor allem polare Gruppen durch Abgabe von CO_2 etc. (TISSOT & WELTE 1984). Das organische Material des Posidonienschiefers der Bohrung Dohnsen befindet sich mitten im "Erdölfenster"; eine hohe Konzentration von Sauerstoff innerhalb des organischen Materials ist daher nicht wahrscheinlich und wird durch die geringen S3-Werte (Kapitel IV. 2.1.1) bestätigt.

Die Fraktion der Säuren der Dichlormethan-Extraktion enthält hauptsächlich rezente Säuren (MENDOZA et al. 1987), die im C-Bereich bis C_{20} vorwiegend mikrobieller Herkunft und im Bereich $>C_{20}$ weitgehend pflanzlicher Herkunft zugesprochen werden (AMBLES et al. 1983). Für einen hohen mikrobiellen Anteil an den Fettsäuren im Bereich $<C_{20}$ sprechen vor allem die iso-Carbonsäuren und die einfach ungesättigten Säuren (VOLKMAN et al. 1980; GRIMALT et al. 1989).

Die sauren und basischen Extraktionen setzten im Oberboden auch weiterhin ähnliche Verteilungsmuster wie im ersten Extrakt mit Dichlormethan frei. Die stete Zunahme der Säuremenge mit der Extraktionssequenz läßt auf die starke Adsorption der Säuren an Oberflächen von Ton bzw. Ton-Humus-Kompexen und den wiederum stärkeren Einbau in organische Makromoleküle (Humine etc.) schließen.

Die Carbonsäureverteilung der sauren und basischen Extraktion des B-Horizonts des Bodens Doh-2 der Lokation Dohnsen ist vor allem durch eine weit geringere Kohlenstoffzahl-Bevorzugung gekennzeichnet. Dominante Säuren des A-Horizontes derselben Extrakte sind aber auch hier in hohen Konzentrationen feststellbar.

Die sauren und basischen Extrakte des C-Horizontes zeigen dagegen ein Verteilungsmuster, das dem der n-Alkane der gleichen Probe entspricht. Die n-Alkan-Verteilungen des C-Horizontes und des unverwitterten Posidoneinschiefers sind nahezu identisch (s. Kapitel IV. 2.2.2.3). Die Säuren sind demnach wahrscheinlich Oxidationsprodukte der fossilen Kohlenwasserstoffe des Posidonienschiefers. Die Säureverteilung und -konzentration der Vergleichsproben des Posidonienschiefers belegen dies.

AMBLES et al. (1983) stellten in ihrer Untersuchung über die Herkunft und Dynamik von Lipiden in Podsolen die leichte Verlagerung von Fettsäuren mit einer Kohlenstoffkettenlänge unter C_{20} aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit fest. Fettsäuren mit einer Kettenlänge über C_{20} akkumuliern im Boden.
Die vom Oberboden zum B-Horizont (Abb. IV.32) feststellbare Reduktion langkettiger pflanzlicher Säuren läßt daher auf einen schnellen Abbau oder die Adsorption (DEL RIO et al. 1989; MORTLAND 1986) bzw. Einbau in organische Makromoleküle (SCHNITZER & NEYGROUD 1975; MAGGI-CHURIN 1986) bereits im A-Horizont schließen.
Der in allen Säurefraktionen feststellbare hohe Gehalt an Hexa- und Octadecansäure könnte demnach durch ihre gute Wasserlöslichkeit und Verlagerung in der Bodensäule bedingt sein. Mit zunehmender Teufe unterliegen diese Säuren dann allerdings ebenfalls der Adsorption bzw. dem Einbau in Makromoleküle. Diese, hauptsächlich durch Polymerisation und Polykondensation entstandenen Makromoleküle, scheinen der weiteren Oxidation weitgehendst entzogen zu sein.

Die im B- und C-Horizont ebenfalls wie im A-Horizont festellbare Zunahme der Säuregehalte mit steigender Extraktion läßt beim sauren Extrakt den Schluß auf die Adsorption an Oberflächen zu. Die basische Extraktion hydrolysiert mit hoher Wahrscheinlichkeit Makromoleküle.
MORTLAND & HALLORAN (1976) beschreiben die Polymerisation von Heterokompenenten an Tonmineraloberflächen. Die Untersuchungen der Lipide verschiedener Böden von MAGGI-CHURIN (1986) zeigen, daß einfache Lipide über Esterbindungen komplexe Lipide bilden können. Großen Anteil an der Bildung dieser komplexen Lipide haben nachweislich die Fettsäuren.
Im basischen Extrakt ist aufgrund der Hydrolyse von Esterbindungen mit einer Aufspaltung von Makromolekülen und Freisetzung von Molekülen derselben zu rechnen.
Vor allem im C-Horizont ist die Freisetzung aus solchen Makromolekülen durch die basische Hydrolyse wahrscheinlich, da das erhaltene Verteilungsmuster vor

allem im hochmolekularen Bereich aus oben diskutierten Gründen nicht von der Oberfläche stammen kann.

Eine weitere Möglichkeit der Herkunft der Fettsäuren der sauren und basischen Extraktion des B- und C-Horizontes könnte die der mikrobiologischen Entstehung dieser Fettsäuren in diesen Horizonten sein. Hiergegen sprechen allerdings die schon in Kapitel IV.2.2.2.3 diskutierten Aliphaten/Isoprenoid- und Phenanthren/Summe der Methylphenanthrene-Verhältnisse.

Die im basischen Extrakt des Oberbodens auftretenden Dicarbonsäuren (C_{18} bis C_{27}) sowie die C_{21}- und C_{23}-Hydroxycarbonsäuren werden von REHM & REIFF (1981) und GRIMALT & SAIZ-JIMENEZ (1989) als mikrobielle Oxidationsprodukte beschrieben. Als Quelle dieser Säuren könnten sowohl die n-Alkane, als auch die n-Carbonsäuren dienen.
Die im Bereich C_{11} bis C_{24} vorkommenden ω-1-Hydroxycarbonsäuren im basischen Extrakt des C-Horizontes (Abb. IV.37) werden in der Literatur (FULCO 1974; MIURA & FULCO 1975; GRIMALT et al. 1989) als mikrobielle Oxidationsprodukte von n-Carbonsäuren bzw. von anderen Lipiden diskutiert. Ihre geringe Konzentration und ihr Vorkommen ausschließlich im basischen Extrakt des C-Horizontes deuten bei Ausschluß einer mikrobiellen Tätigkeit in diesen Teufen auf Produkte hin, die aus den Fettsäuren bei weitergehender Oxidation oder während der Polymerisation entstehen. Letzteres ist wahrscheinlicher, da diese ω-1-Hydroxycarbonsäuren im sauren Extrakt der Probe nicht nachweisbar sind.

Die geringe Menge an oxidierten Aromaten könnte zum einen durch die Vielzahl der entstehenden Oxidationsprodukte, zum anderen durch die Instabilität dieser Oxidationsprodukte bedingt sein. Des weiteren sind die gefundenen Carbonsäuren der Aromaten um ein Vielfaches löslicher, als das Kohlenstoffzahl-Äquivalent der Fettsäuren.
Dies würde die nur in Spuren nachweisbaren Aromatensäuren des sauren Extraktes erklären. Die hohe Waserlöslichkeit führt zu einer geringeren Adsorption an Tone bzw. Ton-Makromolekül-Komplexe. Die Möglichkeit der Bildung von Polymerysaten ist aufgrund der aromatischen Struktur hingegen ausgeprägt (DRAGUN & HELLING 1985) und erklärt die im basischen Extrakt nachgewiesenen Konzentrationen der aromatischen Carbonsäuren. Die meist geringeren Konzentrationen der aromatischen Dicarbonsäuren im Vergleich zu

denen der Monocarbonsäuren könnte durch ihre höhere Wasserlöslichkeit erklärt werden.

Die Ketone folgen im wesentlichen dem schon oben diskutierten Bild der Fettsäuren und stützen die obigen Aussagen. Ihre geringeren Konzentrationen, im Vergleich zu den Fettsäuren, lassen eine Bevorzugung der Oxidation der Kohlenwasserstoffe zur Säure erkennen.

Die Alkohole, wie auch die Ester und aus ihnen resultierende Ester-Alkohole und Ester-Fettsäuren, sind rezenter Herkunft (EGLINTON & HAMILTON 1967; ALBRO 1976; DEL RIO et al. 1989; GRIMALT et al. 1989).
Bei vorherrschender Biodegradation wären auch Alkohole als Oxidationsprodukte der Kohlenwasserstoffe (REHM & REIFF 1981) zu erwarten gewesen. Die Abwesenheit dieser Verbindungen bestätigt das Vorherrschen der chemischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe. Zudem scheinen Alkohole, sofern sie überhaupt als Zwischenprodukte dieser chemischen Oxidation auftreten, instabil zu sein, da Säuren und untergeordnet Ketone als Hauptprodukte dieser Umsetzung nachgewiesen werden konnten.

V Zusammenfassende Diskussion

Durch Verwitterung erfolgt die Bereitstellung des Ausgangsmaterials für Prozesse der Bodenbildung. Vorraussetzung ist, daß die Abtragung des aufbereiteten Gesteins geringer ist als die durch Verwitterung zur Verfügung gestellte Menge an Material. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Verwitterungsprozesse, die physikalische und die chemische Verwitterung.
Die physikalische Verwitterung führt zu einer mechanischen Zertrümmerung des Gesteins ohne stoffliche Veränderung der Mineralbestandteile. Man unterscheidet die Hitzesprengung (Insolation), Salzsprengung und die Frostverwitterung (Spaltenfrost).
Die chemische Verwitterung führt zur Auflösung wasserlöslicher Minerale oder zur Umwandlung wasserunlöslicher Minerale in weitgehend lösliche Substanzen bzw. zur Neubildung von Mineralien wie Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden. Die Hauptagenzien sind Wasser, Wärme sowie anorganische und organische Säuren.
Der Wirkungsanteil der physikalischen und chemischen Verwitterung ist klimaabhängig. In humiden Klimaten ist die chemische Verwitterung vorherrschend (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984).
Als Boden wird die oberste lockere, von Wasser, Luft und Organismen durchsetzte Erdschicht, die gewöhnlich in farblich differenzierte Horizonte gegliedert ist, bezeichnet.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Böden zeigen in ihrem horizontalen Aufbau alle Entwicklungsstufen von der Renzina mit Ah-Cv-Horizontierung über die Rendzina-Braunerde (Ah-AhBv-Cv) zur Braunerde (Ah-Bt-Cv). Die Böden sind aufgrund der Korngrößenverteilung als stark tonige Schluffe (Ut4) mit einer mittleren Wasserdurchlässigkeit ($1{,}16*10^{-4}$ bis $4{,}63*10^{-4}$ cm/s) zu bezeichnen. Der C-Horizont ist stark geklüftet und weist entlang dieser Klüfte eine hohe Wasserdurchlässigkeit auf. Alle untersuchten Böden sind alkalisch mit schwach oxidierenden Redoxverhältnissen. Desgleichen zeigen die drei Lokationen vergleichbare mikrobiologische Populationen und Aktivitäten.

Die mineralogische Zusammensetzung des unverwitterten Posidonienschiefers der drei Lokationen zeigt nach MANN (1987) weitgehend einheitliche Werte. Mit zunehmender Oberflächennähe der Proben kommt es zu einer Reduzierung der Karbonatgehalte, vornehmlich durch Lösung bedingt, und einer Zunahme

der Tonfraktion (Kapitel IV. 1.1). Damit einhergehend ist eine Zunahme des Illit/Muskovit-Gehaltes und der Mixed-Layer-Minerale verbunden.
Im Oberboden ist zum einen ein Lößeintrag feststellbar, welcher sich im Anstieg der Grob- und Mittelschlufffraktion und des hohen Quarzanteiles in der Gesamtmineralübersicht widerspiegelt, und zum anderen ein Eintrag scherbigen Materials des Posidonienschiefers durch Pflugarbeit, das aus Schieferköpfen stammt. Die mineralogische Entwicklung mit zunehmender Verwitterung ist für die untersuchten Lokationen als weitgehend identisch anzunehmen. Die Böden der verschiedenen Lokationen sind demnach miteinander vergleichbar. Bei der Ermittlung organisch-geochemischen Daten dürfte demnach nur der unterschiedliche Entwicklungsstand der Böden als Einflußfaktor zu berücksichtigen sein.

Innerhalb der Böden zeigen S1-, S2-, H_I-Werte und die Extraktgehalte eine starke Reduzierung. Die drastischsten Veränderungen vollziehen sich dabei zwischen dem Posidonienschiefer und dem C-Horizont des Bodens. Verwitterungseinflüsse sind hier sowohl beim Bitumen (S1 und Extrakt) als auch beim Kerogen (S2 und H_I) feststellbar.
Die in allen Böden mit steigender Oberflächennähe feststellbare Zunahme der S3-Werte zeigt die oxidative Umsetzung des organischen Materials des Posidonienschiefers durch Verwitterungseinflüsse an.
Die in den Oberböden der Lokationen Harderode und Dielmissen sowie im Boden Doh1 feststellbare Erhöhung der S1-Werte beruht auf der Einbringung rezenten pflanzlichen und tierischen organischen Materials. Schwankungen innerhalb des allgemeinen Trends sind auf unterschiedliche Verwitterungseinflüsse zurückzuführen, da die Klüftigkeit des Posidonienschiefers bei Einfallwinkeln von 10-15° der Verwitterung ein Eingreifen in das Gestein ermöglicht.
Bei Böden einer Lokation wirkt sich auch der Entwicklungsstand der Böden auf die organisch-geochemischen Parameter aus. So zeigen Rendzinen allgemein höhere S1-, S2-, H_I-Werte und Extraktgehalte als Kalkbraunerden.
Die Böden in Harderode zeigen im Vergleich zu den Böden der anderen Lokationen allgemein eine stärkere Reduzierung der S1-, S2-, H_I-Werte und Extraktgehalte, was vornehmlich auf ein stärkeres Eingreifen der Verwitterung in diesen Böden schließen läßt.
Das Bitumen (S1, Extrakt) ist, verglichen mit den S2-Werten (Kerogen), stärker reduziert, da es den Verwitterungseinflüssen leichter zugänglich ist.

Die TOC-Werte tragen diesen Veränderungen des organischen Materials nur in geringem Maße Rechnung, da sie in den untersten Bodenschichten vielfach die Werte des unverwitterten Gesteins erreichen. Erst in den obersten Bodenschichten kommt es durch die starke anorganische Verwitterung zur Erschließung des Gesteins, und Kohlenwasserstoffe und ihre Oxidationsprodukte werden biologisch und chemisch umgesetzt oder durch Wasser fortgeführt, was sich in einer Reduzierung des TOC äußert.

Die hohe Abreicherung der Werte vom Posidonienschiefer zum Cv-Horizont beruht hauptsächlich auf der chemischen Oxidation des organischen Materials (LEYTHAEUSER 1973, CLAYTON & SWETLAND 1978). Dafür sprechen vor allem die Veränderungen des Kerogens (S2 und H_I), da das feinverteilte organische Material im wesentlichen nur diffusiv transportiertem Sauerstoff zugänglich ist. Verbunden mit der Reduzierung der S2- und H_I-Werte ist die Zunahme der S3-Werte. Der TOC-Gehalt ist durch die Oxidation des organischen Materials durch die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu polaren Komponenten wenig beeinflußt. Die Verluste durch CO_2-Abgabe aufgrund vollständiger Oxidation halten sich demnach in Grenzen.

Die Reife des organischen Materials der Gesteine steigt mit zunehmender Nähe des Massivs von Vlotho in der Reihenfolge der Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode. Die vor allem zwischen Dohnsen und Harderode festgestellte hohe Reduzierung der S1-, S2-, H_I-Werte und Extraktgehalte wird durch ein stärkeres Eingreifen der Verwitterung in Harderode erklärt. Die durch die hohe Reife des organischen Materials bedingte hohe Expulsionseffizienz der Kohlenwasserstoffe (RULLKÖTTER et al. 1988) führt zu einer Frakturierung des Gesteins (JOCHUM 1988). Diese mit Kalzit verheilten Klüfte können infolge der tektonischen Hebung des Gesteinsverbandes Schwächezonen für den Angriff der Verwitterung darstellen. Des weiteren ist aber eine besondere tektonische Beanspruchung des Gesteins im Bereich der Lokation Harderode nicht auszuschließen.

Die Gehalte an Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten (mg/gTOC) und der Kohlenwasserstoffe (ppm) zeigen ebenfalls starke Verwitterungseinflüsse.
Die drastischsten Reduzierungen erfolgen ebenfalls zwischen dem unverwitterten Posidonienschiefer und den Bodenproben des C-Horizonts. Das Gestein des Cv-Horizontes gibt makroskopisch den Eindruck eines unveränderten Posidonienschiefers wieder. Die Extraktgehalte geben die Menge

des im Porenraum vorhandenen Bitumens an. Die Minderung der Extraktgehalte bezogen auf den Posidonienschiefer sind im C-Horizont von Doh-1 mit ca. 77 %, in Doh-2 mit ca. 58 % und im Boden Har-2 mit 98 % sowie 91 % für Har-3 beträchtlich.

Die größten Unterschiede der aufgeführten Parameter treten demzufolge in einer Zone auf, die nicht unmittelbar der Bodenbildungszone zugerechnet wird. Durch die natürliche Klüftigkeit des Posidonienschiefers ist mit einer Gängigkeit für Wasser und Sauerstoff zu rechnen. Insofern sind Auswasch-Effekte in Bereichen erhöhter Permeabilität und Klüftigkeit anzunehmen.
Für die Abreicherung der Extraktgehalte ist im wesentlichen die chemische Oxidation durch molekularen Sauerstoff wahrscheinlich, da ein großer Teil des Bitumens im feinkörnigen Posidonienschiefer wäßrigen Lösungen nicht zugänglich sein dürfte. Für Oxidationsprozesse spricht die Reduzierung aller Stoffgruppen. Die prozentuale Verteilung der Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten belegen eine stärkere Abreicherung der Aromaten vor den Aliphaten, was typisch für Oxidationsprozesse ist. Hierfür könnte zudem auch die höhere Löslichkeit der Aromaten verantwortlich sein. Bei reiner Biodegradation würde der umgekehrte Trend sichtbar (TISSOT & WELTE 1984, PÜTTMANN et al. 1989). Der dominierende Prozeß der Abreicherung des löslichen organischen Materials im Posidonienschiefer von der unverwitterten Probe bis zum C-Horizont des Bodens dürfte demnach die radikalische Oxidation oder die Wasserauswaschung sein. Die relativ geringere Abreicherung der Heterokomponenten ist durch die oxidative Umwandlung der Kohlenwasserstoffe in Bestanteile dieser Fraktion bedingt.

Im Boden ist eine stetige Zunahme der Heterokomponenten (%) zu beobachten. Diese ist auf die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in polarere Komponenten und durch Einbringung rezenten pflanzlichen und tierischen Materials in dieser Zone der Bodenbildung zu erklären. Die Heterokomponenten werden trotz ihrer stärkeren Wasserlöslichkeit nicht so deutlich abgereichert wie die Aromaten (RAYMOND et al. 1976). Hier scheint vor allem die Adsorption an Tonmineraloberflächen (THENG 1974, MORTLAND 1986) zu einer verminderte Abreicherung zu führen.

Die starke Abnahme der Aromaten (%) ist im Oberboden vornehmlich durch ihre hohe Wasserlöslichkeit gegeben. Die Karbonatlösung bewirkt eine Erhöhung der Porosität und Permeabilität auf Kf-Werte bis zu 10^{-4}cm/s. Dies

bedingt eine bessere Zirkulation der Porenwässer, so daß wasserlösliche, relativ unpolare Komponenten wie Aromaten leichter ausgewaschen werden können.

Die Auftrennung der Heterokomponenten in ihre einzelnen Fraktionen zeigt ebenfalls in allen Fraktionen eine Abnahme der Konzentrationen mit zunehmender Oberflächennähe. Dies wird auf Abbau, Auswaschprozesse, Adsorption an organischen und anorganischen Oberflächen und den Einbau in organische Makromoleküle (Humine etc.) zurückgeführt. Mit zunehmender Oberflächennähe nehmen die beiden letztgenannten Faktoren an Einfluß zu, da die aktive Oberfläche mit zunehmender Verwitterung ansteigt (KLUSSMANN 1990) und die oberste Bodenzone den größten Gehalt an Huminstoffen beinhaltet.

Das Verteilungsmuster der n-Alkane ist mit zunehmender Verwitterung keinen großen Änderungen unterworfen. Zu erwarten wäre eine Reduzierung der n-Alkane mit gleichzeitiger Zunahme der Iso- und Cycloalkane sowie der Anhebung der Basislinie durch chromatographisch nicht auflösbare Alkane (UCM) (TISSOT & WELTE 1984). Die n-Alkane der obersten Bodenproben sind auf gröberes, fast unverwittertes Posidonienschiefermaterial zurückzuführen, welches durch Pflugarbeit eingebracht wurde. Zudem ist ein Eintrag an rezentem pflanzlichen Material durch hochmolekulare, ungeradzahlige n-Alkane belegt.

Der Anstieg der Pristan/n-C_{17}- und Phytan/n-C_{18}-Verhältnisse ist auf die Bevorzugung der n-Alkane beim mikrobiellen Abbau zurückzuführen (CONNAN 1984). Ein Boden mit hoher Biodegradationsrate sollte allerdings höhere ISO-Werte mit einer stärkeren Anreicherung der Isoprenoide zeigen. Dies läßt vermuten, daß die Biodegradation keine große Bedeutung für die Verwitterung des organischen Materials hat bzw. daß immer wieder unverwittertes Material für den Abbau neu erschlossen wird.

Betrachtet man die Konzentrationsänderungen der Aromaten, so ist eine stärkere Wirkung der Verwitterungseinflüsse feststellbar. Diese ist besonders deutlich zwischen der Referenzprobe und den Proben im C-Horizont des Bodens. Hierbei werden Methylphenanthrene stärker betroffen als Phenanthren und dieses wiederum stärker als das höherkondensierte Chrysen. Mit zunehmender Demethylierung und Kondensation nimmt die Resistenz der untersuchten Substanzen gegenüber Verwitterungseinflüssen zu. Dies wirkt sich

auf Reifeparameter wie den MPI 1 und MPR aus, die daher für Gesteine unter Verwitterungseinfluß nur mit Vorbehalt interpretiert werden sollten.
Die Tendenz der Phenanthren/Methylphenanthren-Verhältnisse, mit einem Anstieg bis in den B-Horizont, belegen nach PÜTTMANN et al. (1989) einen vorherrschend oxidativen Verwitterungseinfluß. Im Oberboden nimmt das Verhältnis aufgrund der 3-4mal höheren Löslichkeit des Phenanthrens (MAY et al. 1978) ab. Die Biodegradation von Aromaten ist allerdings ebenfalls von der Wasserlöslichkeit der Verbindungen gesteuert (ROWLAND et al. 1986; GROENEWEGEN & STOLP 1976).
Die Frage des vorherrschenden Prozesses läßt sich mit Hilfe des Verhältnisses der 9-/1-Methylphenanthrene (9-MP/1-MP) klären. Nach Rowland et al. (1986) ist das 9-Methylphenanthren persistenter gegenüber mikrobiellen Angriffen als die anderen Methylphenanthrene. Demanch wäre ein Anstieg des 9-MP/1-MP-Verhältnisses bei vorwiegender Biodegradation zu erwarten gewesen. Die im Oberboden feststellbare geringe Bevorzugung des 9-Methylphenanthrens läßt nicht auf eine Dominanz der Biodegradation schließen. Die Wasserlöslichkeit der Aromaten ist demnach im Oberboden der dominierende Faktor.

Die an den Proben vorgenommene sequentielle Extraktion hat im ersten Schritt vornehmlich Komponenten freigesetzt, die über van der Waals-Kräfte gebunden sind. Dies zeigt die Menge der freigesetzten Kohlenwasserstoffe (Tab.V.1) im Dichlormethan-Extrakt. Die weiteren Extraktionen setzen demgegenüber vornehmlich Heterokomponenten frei, die aufgrund ihrer Polarität andere Bindungsformen und -kräfte eingehen können.
Die durchgeführte saure Extraktion setzt dabei an Oberflächen sorbierte Komponenten frei (FENDEL 1989).
Als aktive Oberflächen sind in Böden vor allem die Tonminerale und die Huminstoffe zu berücksichtigen. Die Kationenaustauschkapazität (KAK) der nach der Tonmineralanalyse zu berücksichtigenden Tonminerale beträgt für Kaolinite 5-15 mval/100g, für Illite 20-50 mval/100g und für Mixed-Layer-Minerale 40-80 mval/100g. Die KAK der Huminstoffe beträgt demgegenüber 200-500 mval/100g, wobei die der Humate größer ist als die der Humine und dieser wiederum größer als die der Fulvate.
Ursache für Kationen-Adsorption und Austausch sind negative Ladungen der Tonminerale und Huminstoffe. Durch den isomorphen Ersatz von Zentral-Ionen in Si-Tetraedern und Al-Oktaedern haben vor allem Dreischicht-Tonminerale wie Illit und die Mixed-Layer-Minerale negativen Ladungsüberschuß, der entweder durch fest in Gitterzwischenräume eingebaute nichtaustauschbare

Ionen und andererseits durch austauschbare Kationen kompensiert wird. Der Kationen-Austausch an Huminstoffen ist hingegen durch COOH- und phenolische OH-Gruppen bedingt. Die spezifische Oberfläche der Huminstoffe liegt ähnlich den aufweitbaren Tonmineralen bei ca. 700 m^2/g. Die Ladungsdichte ist aufgrund der höheren KAK bei vergleichbarer Oberfläche jedoch höher (SCHROEDER 1978).

Teufe m		Kohlenwasserstoffe %	Heterokomponenten %
0,0		33,1	66,9
0,0	H	8,7	91,3
0,0	OH	7,8	92,2
0,3		49,0	51,0
0,3	H	15,1	85,0
0,3	OH	5,2	94,8
1,0		35,1	64,9
1,0	H	9,0	91,0
1,0	OH	2,5	97,5
76,6		49,6	50,4
76,6	H	35,1	65,0
76,6	OH	43,9	56,1

Tabelle V.1: Prozentuale Verteilungen der Kohlenwasserstoffe und Heterokomponenten der Lokation Doh-2 in der sequentiellen Extraktion (H=saure Extraktion; OH=basische Extraktion)

Nach HJEMELAND et al. 1987 haben Tone mit der größten KAK die größte Tendenz zur Sorption von Ölkomponenten. Tone sorbieren in der Regel polare organische Moleküle. Nach MORTLAND (1970, 1986) und THENG (1974) können drei verschiedene Möglichkeiten der Sorption unterschieden werden:

1. Basische organische Kationen wie z. B. quartäre Ammoniumverbindungen sorbieren direkt auf der basalen Tonoberfläche bzw. Carboxyl-Ionen an den Kristallkanten, da diese positiv geladen sind.
2. Organische Moleküle mit Elektronendonor-Gruppen können über d-Orbitale von Übergangsmetall-Kationen auf der basalen Tonoberfläche komplex gebunden werden.
3. Polare organische Verbindungen werden entweder über Wassermoleküle mit einem gerichteten Dipolmoment an der Tonoberfläche selbst oder über Kationen sorbiert.

Die für die Tone beschriebenen Sorptionsmechanismen sind im wesentlichen auch auf die Huminstoffe übertragbar. Die wesentlichen Unterschiede bestehen in der Möglichkeit der "Lösung" von organischen Komponenten in den Huminstoffen (DEL RIO et al. 1989) und im Vorhandensein quartärer Stickstoff-Ionen an denen die direkte Sorbtion z. B. von Carboxylgruppen möglich ist.

Die Wirkung der dritten, basischen Extraktion beruht im wesentlichen auf der Hydrolyse von Ester-Bindungen. Dies wirkt sich vor allem in den obersten Bodenzonen mit einem hohen Huminstoffanteil aus. Die in tieferen Bodenbereichen (Cv) ebenfalls feststellbare hohe Freisetzung von Heterokomponenten (Tab.V.1) durch die basische Extraktion ist wahrscheinlich auf organische Makromoleküle zurückzuführen, die AMBLES et al. (1983) als "Proto-Kerogen" bezeichnet. Hier sind die Untersuchungen von SJOBLAD & BOLLAG (1981), RICHARDS & SHIEH (1986), BOLLAG et al. (1988), DEC & BOLLAG (1990) wegweisend. Man unterscheidet die Adsorption und Bindung von Pestiziden an Tonmineralen und Huminstoffen. Durch Wahl der organischen Lösungsmittel lassen sich die physikalisch adsorbierten Substanzen mehr oder minder selektiv freisetzen. Die kovalenten Bindungen sind hingegen durch organische Lösungsmittel nicht lösbar.
Durch Katalysatoren wie Enzyme, Tonminerale, Eisen (Fe^{2+}, Fe^{3+}) oder autoxidative Prozesse kommt es zur Ausbildung oxidativer Kupplungen. Der Initialprozeß, die Ausbildung eines Radikals, ist allen Katalysatoren gemeinsam. Durch die Radikalbildung kommt es bei den von BOLLAG et al. (1988) untersuchten Pestiziden zur Polymerisation oder zur Ausbildung kovalenter Bindungen an Huminstoffe.
Die schon oben beschriebenen Prozesse im Cv-Horizont sind im wesentlichen die der chemischen Oxidation der fossilen Kohlenwasserstoffe des Posidonienschiefers. Die bei McCARTHY & JIMENEZ (1985), OGRAM et al. (1985) und BOLLAG et al. (1988) aufgeführten Prozesse durch Autoxidation und Katalyse an Tonmineraloberflächen sind in diesen Teufenbereich der Böden übertragbar und die Bildung von Polymerisaten der Oxidationsprodukte der Kohlenwaserstoffe wahrscheinlich.

Die mit der sequentiellen Extraktion erhaltenen Konzentrationen der Referenz- und untersten Bodenproben belegen die Effektivität der Dichlormethan-Extraktion für Aromaten. Mit zunehmender Oberflächennähe und Verwitterung nimmt die Oberfläche des extrahierten Materials und die Menge an makromolekularem organischen Material (Humine etc.) sowie von

Tonmineralien mit hohem KAK-Potential zu. Die größere Bedeutung hat hier sicherlich die Adsorption, wie aus den höheren Konzentrationen der Aromaten des sauren Extrakts hervorgeht. Die Dichlormethan-Extraktion des Oberbodens setzt nur ca. 16% an Phenanthren frei, bezogen auf die Gesamtmenge der drei Extraktionen, während die Referenzprobe ca. 93% des Phenanthrens bei der Extraktion mit Dichlormethan freisetzt.

Die Zunahme der Basenkonzentration mit der Extraktionsfolge im Oberboden wird den Huminstoffen zugeschrieben, da viele Stickstoffverbindungen im Oberboden aus der Zersetzung von rezenten Eiweißen und Peptiden in das Biopolymer eingebaut werden (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL 1984).

Die Säuren zeigen eine starke Zunahme der Mengen mit fortlaufender Extraktionssequenz. Die größten Säuremengen scheinen dabei in Huminstoffen bzw. im "Protokerogen" (AMBLES et al. 1983) vorzuliegen, welche durch die basische Extraktion freigesetzt werden.
Die ermittelten Trends innerhalb der Dichlormethan-, sauren und basischen Extraktion (Kapitel IV. 2.2.1.1) lassen ebenfalls Zusammenhänge bezüglich der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in Säuren, Ketone und Hochpolare vermuten. Die Alkohole scheinen diesbezüglich keine Rolle zu spielen, da mit Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentrationen ebenfalls eine Reduzierung der Alkoholkonzentrationen verbunden ist.

Dies belegen die molekularen Untersuchungen der Heterokomponenten. Die sequentielle Extraktion des Oberbodens setzt hauptsächlich rezente Säuren frei (MENDOZA et al. 1987), die im C-Bereich bis C_{20} vorwiegend mikrobieller Herkunft und im Bereich $>C_{20}$ weitgehend pflanzlicher Herkunft zugesprochen werden (AMBLES et al. 1983). Für einen hohen mikrobiellen Anteil an den Fettsäuren im Bereich $<C_{20}$ sprechen vor allem die i-Säuren und die einfach ungesättigten Säuren (VOLKMAN et al. 1980; GRIMALT et al. 1989). Die vom Oberboden zum B-Horizont feststellbare Reduktion langkettiger pflanzlicher Säuren läßt auf einen schnellen Abbau oder die Adsorption (DEL RIO et al. 1989; MORTLAND 1986) bzw. Einbau in organische Makromoleküle (SCHNITZER & NEYGROUD 1975; MAGGI-CHURIN 1986; BOLLAG et al. 1988) schließen.
Die sauren und basischen Extrakte des B- und C-Horizontes zeigen dagegen ein Verteilungsmuster, das dem der n-Alkane entspricht. Die Säuren sind demnach Oxidationsprodukte der fossilen Kohlenwasserstoffe des Posidonienschiefers. Die Säureverteilung und -konzentration der Vergleichsproben des

Posidonienschiefers belegen dies. Die Zunahme der Säuregehalte mit steigender Extraktion lassen beim sauren Extrakt wiederum den Schluß auf die Adsorption an Oberflächen zu. MORTLAND & HALLORAN (1976) beschreiben die Polymerisation von oxidierten Kohlenwasserstoffen an Tonmineraloberflächen. Vor allem im C-Horizont ist die Freisetzung aus solchen Polymerisaten (BOLLAG et al. 1988) durch die basische Hydrolyse wahrscheinlich.

Die im basischen Extrakt des A- und B-Horizontes des Bodens auftretenden Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren werden von REHM & REIFF (1981) und GRIMALT & SAIZ-JIMINEZ (1989) als mikrobielle Oxidationsprodukte beschrieben. Als Quelle dieser Säuren könnten sowohl die n-Alkane als auch die n-Carbonsäuren dienen (FULCO 1974; MIURA & FULCO 1975; GRIMALT et al. 1989).

Die Ketone zeigen ähnliche Verteilungsmuster wie die Carbonsäuren. Ihre geringeren Konzentrationen, im Vergleich zu den Carbonsäuren, lassen eine Bevorzugung der Oxidation der Kohlenwasserstoffe zur Säure erkennen. Die chemische Oxidation der n-Alkane ist demnach vorwiegend terminal orientiert.

Die geringe Menge an oxidierten Aromaten kann zum einen durch die Vielzahl der entstehenden Oxidationsprodukte, zum anderen durch die Instabilität dieser Oxidationsprodukte bedingt sein. Die Diskrepanz zwischen den oxidierten Mengen an Aliphaten und Aromaten, zu erwarten wären größere Mengen an oxidierten Aromaten, sowie den analysierten Verteilungsmustern der molekularen Oxidationsprodukte dieser Substanzen, könnte durch die hohe Wasserlöslichkeit, verbunden mit einer geringen Neigung der aromatischen Säuren zur Adsorption an Ton- bzw. Ton-Humus-Oberflächen, bedingt sein. Die nur in Spuren nachweisbaren aromatischen Säuren des sauren Extrakts lassen diese Vermutung zu.

Die, im Vergleich zum sauren Extrakt relativ hohen Konzentrationen im basischen Extrakt können durch die Möglichkeit der Bildung von Polymerisaten aufgrund der aromatischen Struktur erklärt werden (DRAGUN & HELLING 1985).

Die rezente Herkunft der Alkohole und der Ester (EGLINTON & HAMILTON 1967; ALBRO 1976; DEL RIO et al. 1989; GRIMALT et al. 1989) zeigt die Instabilität dieser Verbindungen, sofern sie überhaupt als Zwischenprodukte der

chemischen Oxidation gebildet werden, an, da als Hauptprodukte dieser Umsetzung Carbonsäuren und untergeordnet Ketone nachgewiesen wurden.

Die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zwischen Posidonienschiefer, C- und B-Horizont soll im folgenden mit einer Massenbilanz auf der Datenbasis der sequentiellen Extraktion des Bodens DOH-2 verfolgt werden.
Eine direkte Beziehung zwischen den Proben des unverwitterten Posidonienschiefers und den Proben des C- und B-Horizonts ist, wie in Kapitel IV.2.2 diskutiert, nicht möglich. Die Differenz des TOC-Gehaltes zwischen der Posidonienschieferprobe und der Probe des C-Horizontes beträgt 0,7 %. Es gibt aber auch Proben innerhalb des unverwitterten Posidonienschiefers mit höheren und niedrigeren TOC-Werten, so daß eine nur geringe Änderung des Kohlenstoffgehaltes bis in den C-Horizont (1,0 m) angenommen werden kann. Die höhere Differenz zum B-Horizont (5,6% TOC) läßt hingegen deutliche Kohlenstoff-Verluste vermuten.
Diese Verluste werden durch CO_2-Diffusion und Wasserlöslichkeits-Effekte an Klüften angenommen.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe konnte eindeutig zwischen Aliphaten und Carbonsäuren nachgewiesen werden. Die Bilanz einer Umsetzung wird daher an diesen Fraktionen versucht. Hierzu werden die in allen Extraktionsschritten erhaltenen Aliphaten- und Carbonsäuregehalte für den Posidonienschiefer, den C- und B-Horizont summiert. Die Differenz, z. B. der Aliphaten des Posidonienschiefers und der das C-Horizonts (1,0 m), sollte der oxidierten Aliphatenmenge entsprechen, die sich in der Differenz der Carbonsäuren des C-Horizonts und des Posidonienschiefers wiederfinden sollte (Tab.V.2). Die Erhöhung des Molekulargewichts durch die Oxidation wurde nicht berücksichtigt.

	Aliphaten (mg/gTOC)	Carbonsäuren
B-Horizont	10,7	10,9
C-Horizont	11,6	25,2
Posidonienschiefer	47,4	4,6

Tabelle V.2: Summen der Aliphaten- und Carbonsäuregehalte der in den jeweiligen Proben durchgeführten sequentiellen Extraktion

Die ermittelte Differenz entsprach einer Umwandlung von 58% der Aliphaten zu Carbonsäuren. Die nicht zu Carbonsäuren umgewandelten Aliphaten dürften

im wesentlichen zu hochpolaren Umwandlungsprodukten, Ketonen und Kohlendioxid oxidiert worden sein. Es zeigt sich jedoch eindeutig, daß Carbonsäuren die Hauptprodukte der Oxidation der Aliphaten darstellen.
Im B-Horizont werden im Vergleich zum C-Horizont nur noch geringe Mengen an Aliphaten umgesetzt. Die Carbonsäuren-Konzentration (10,9 mg/gTOC) nimmt sogar gegenüber der des C-Horizonts (25,2 mg/gTOC) ab. Dies deutet auf eine verstärkte Umsetzung der Aliphaten und Carbonsäuren zu hochpolaren Komponenten, Kohlendioxid oder auf Verluste durch Wasserlöslichkeitseffekte in dem in Boden umgewandelten Posidonienschiefer hin.

Eine der wesentlichen Voraussetzungen für den Ablauf der zwischen Posidonienschiefer und B-Horizont dominanten chemischen Oxidation des organischen Materials ist die Zufuhr von molekularem Sauerstoff in ausreichender Menge. Bis in den C-Horizont hinein ist das Gestein geklüftet und das Eindringen sauerstoffgesättigten Wassers bis in eine Teufe von 1,0 m gewährleistet. Der weitere Transport im Bereich zwischen den Klüften erfolgt auf diffusem Wege (KROOSS, persönl. Mitt.). Zu einer groben Abschätzung der Effizienz dieses Diffusionstransportes gelangt man, indem man das Gestein zwischen zwei Klüften als planparallele Platte der Dicke 2l anmimmt, an deren beiden Begrenzungsflächen sich durch das sauerstoffgesättigte Kluftwasser die Sauerstoffkonzentration C_1 einstellt. Geht man weiterhin davon aus, daß die Konzentration C_0 von molekularem Sauerstoff in der planparallelen Platte zu Beginn des Diffusionprozesses null ist, so erhält man den folgenden Satz von Anfangs- und Randbedingungen:

$$C = C_0 = 0 \quad (t = 0, -l < x x l)$$
$$C = C_1 \quad (t > 0, x = -l)$$
$$C = C_1 \quad (t > 0, x = l)$$

Nach CRANCK (1975, S. 50) ist ein annähernder Konzentrationsausgleich in einer planparallelen Platte unter diesen Bedingungen erreicht, wenn der Faktor $D*t/l^2 \approx 1{,}0$ ist, wobei D der Diffusionskoeffizient und t die Diffusionsdauer ist. Mit einem Wert des Diffusionskoeffizienten von $D=10^{-11}$ m^2/s (KROOSS & LEYTHAEUSER 1988) und einem Kluftabstand (2l) von 0,1 m ergibt sich eine Dauer von 7,9 Jahren für den annähernden Konzentrationsausgleich im Bereich zwischen zwei Klüften.
Somit dürfte die Zufuhr des molekularen Sauerstoffs zur Oxidation des organischen Materials in dem betrachteten Zeitrahmen der Bodenbildung keinen limitierenden Faktor darstellen.

IV. 1 Natürliche organische Hintergrundswerte der Böden aus Posidonienschiefer des Ith-Hils-Gebietes

Die im folgenden aufgeführten Werte beruhen auf der Extraktion der Böden mit Dichlormethan. Nach PÜTTMANN (1988) sind die ermittelten Daten mit der in der Umweltanalytik angewandten Standardmethode DIN 38409 H18 gut vergleichbar. Bei diesem Verfahren erfolgt nach Extraktion mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan eine Abtrennung der Heterokomponenten über eine Aluminiumoxid-Säule. Die verbleibenden Kohlenwasserstoffe werden IR-spektroskopisch bestimmt. Wegen der relativ niedrigen spektralen Adsorptionskoeffizienten der aromatischen CH-Valenzschwingungen ist die IR-Methode für Proben, die sehr reich an Aromaten sind (z. B. Teeröle), nicht geeignet. Hier würden Diskrepanzen zu der in der vorliegenden Arbeit benutzten Methodik auftreten, da die Kohlenwasserstoffe gravimetrisch ermittelt werden.

Zur Beurteilung von Werten nach Grenzwert-Kriterien wird für Böden z. Zt. die sogenannte "Holland-Liste" (LEIDRAAD BODEMSANERING 1988) am häufigsten verwendet. Sie unterscheidet drei Grenzwerte:
-A-Wert: Referenzwert;
-B-Wert: weitere Untersuchungen sind einzuleiten;
-C-Wert: Sanierungsbedarf.
Wie aus Abb.V.1 zu ersehen ist, liegen die Kohlenwasserstoffgehalte (mg/kg TS) der Böden oberhalb der A-Werte und überschreiten in tieferen Bodenbereichen den B-Wert von 1000 ppm.
Bei Aromaten, hier als Beispiel Phenanthren und Chrysen (Abb.V.2), werden die B-Werte im Boden nicht überschritten. Bei A-Werten von 30 µg/kg (ppb) für Phenanthren und 3 µg/kg für Chrysen überschreiten die Werte der Böden diese Grenzwerte allerdings um ein Vielfaches.

Bei den Böden des Ith-Hils-Gebietes, welche aus Posidonienschiefer hervorgingen, ist deshalb mit erhöhten Hintergrundswerten zu rechnen. Bei der Beurteilung einer Kontamination sowie der Festlegung eines Sanierungszieles ist eine Hintergrundsbeprobung in Gebieten, in denen kohlenstoffreiche Gesteine zu erwarten sind, deshalb zu empfehlen.

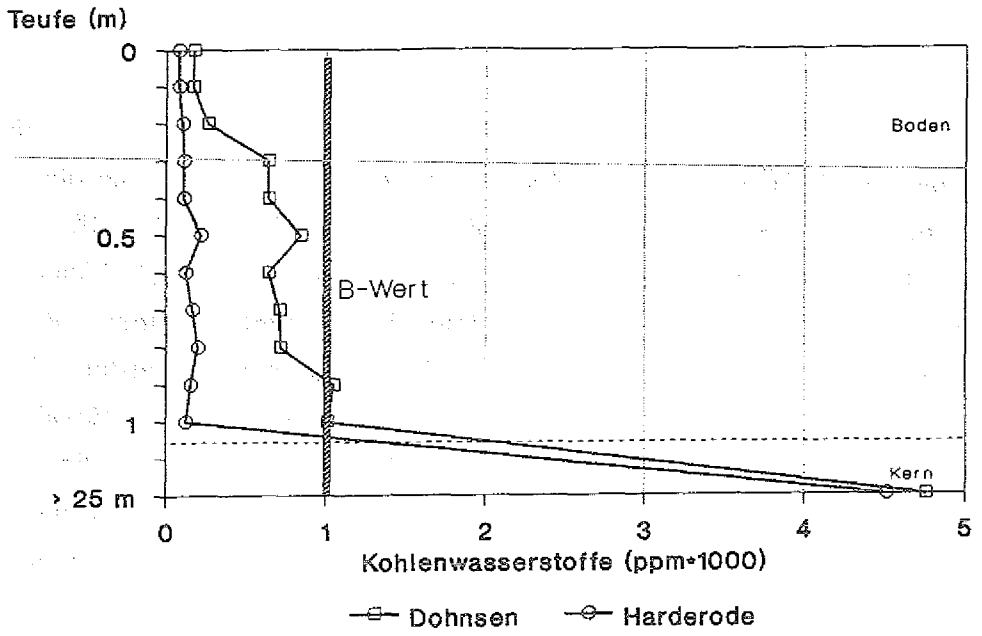


Abb. V.1: Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im Boden und Posidonienschiefer der Lokationen Dohnsen und Harderode in Bezug zum B-Wert (KW) des LEIDRAAD BODEMSANERING (1988)

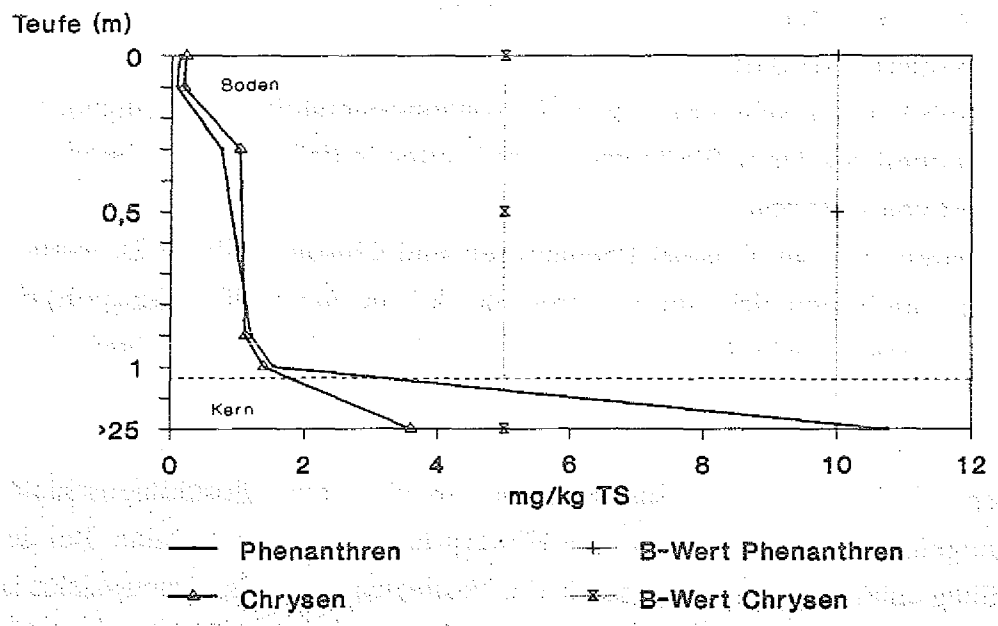


Abb. V.2: Konzentrationen von Phenanthren und Chrysen im Boden Doh-2 und Posidonienschiefer der Lokation Dohnsen in Bezug zu den B-Werten des LEIDRAAD BODEMSANERING (1988)

VI Zusammenfassung

Durch die geologische Situation bedingt, streicht der Posidonienschiefer im Ith-Hils-Gebiet (NW-Deutschland) an die Oberfläche aus und ist bodenbildenden Prozessen unterworfen. Diese Böden wurden bis maximal in eine Tiefe von 1,1 m beprobt. Dabei wurden alle Bodenschichten bis in das Ausgangsgestein (Posidonienschiefer) erbohrt. In der Nähe dieser Ausbiße standen dem ICH-5 unverwitterte Proben des Posidonienschiefers aus Flachbohrungen zur Verfügung.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben des unverwitterten Posidonienschiefers der Flachbohrungen mit denen des verwitterten Posidonienschiefers der Böden verglichen, um die Umsetzung des organischen Materials durch die Verwitterung und die Belastung von Böden durch geogene Kohlenwasserstoffe aus kohlenstoffreichen Gesteinen zu untersuchen. Die Maturität des Posidonienschiefers steigt in der Reihenfolge der Bohrungen Dielmissen, Dohnsen und Harderode infolge des geothermischen Einflusses des Massivs von Vlotho an. Der Einfluß der Maturität des organischen Materials auf das "Schicksal fossiler Kohlenwasserstoffe" ist ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.
Bei den untersuchten Böden handelt es sich um solche im Entwicklungsstadium der Rendzinen bis zu Kalkbraunerden. Der Oberboden (Ap) ist als toniger Schluff mit geringem Sand- und Kiesanteil ausgebildet. Die pH-Werte liegen im schwach basischen Bereich um 8 und die Redox-Potentiale bei 300 mV (leicht oxidierend). Ein Unterschied der pH/Redox-Werte zwischen den einzelnen Böden der Lokationen konnte nicht festgestellt werden. Mikrobiologisch sind in den Keimzahlen der Böden keine wesentlichen Unterschiede ermittelbar. Hierdurch ist eine gute Vergleichbarkeit der Böden untereinander gewährleistet.

Der Kohlenstoffgehalt (TOC) des Posidonienschiefers nimmt in der Reihenfolge der Lokationen Dielmissen, Dohnsen und Harderode infolge zunehmender Maturität ab. Die TOC-Werte der Böden erreichen in einer Teufe von ca. 1 m annähernd die Werte des unverwitterten Posidonienschiefers. Bis an die Oberfläche ist eine Abnahme der TOC-Werte um 1/2 - 2/3 des ursprünglichen Wertes auf 3-4% zu verzeichnen. Die Karbonat-Gehalte folgen diesem Trend.
Die Wasserstoffindex-Werte (H_I) des organischen Materials der Böden zeigen eine Abreicherung um ca. 50% in 1 m Teufe im Vergleich zum unverwittertem Material der Bohrungen Dielmissen und Dohnsen (ca. 30-50 m). In Harderode beträgt die Abreicherung nahezu 2/3 des H_I-Wertes; zudem ist hier innerhalb

des Bodenprofils nur ein schwacher Trend zur Oberfläche hin zu erkennen. Die größten Unterschiede in Veränderungen des organischen Materials sind somit zwischen Dohnsen und Harderode zu beobachten. Hierfür wird vor allem der thermische Einfluß des Massivs von Vlotho verantwortlich gemacht.
Proben aus Böden der Lokationen Dohnsen und Harderode und jeweils eine repräsentative unverwitterte Posidonienschieferprobe wurden extrahiert und einer flüssigkeitschromatographischen Auftrennung in Aliphaten, Aromaten, Hochpolare, Säuren, Basen, Alkohole, Ketone, gebundene Säuren (Estersäuren) und gebunde Alkohole (Esteralkohole) unterzogen.
Die Kohlenwasserstoffgehalte der Böden zeigen größtenteils Werte (bis 1000 ppm), die nach den Kriterien der sogenannten "Holland-Liste" weitere Untersuchungen erforderlich machen.
Im prozentualen Vergleich nehmen zur Oberfläche hin die Aromaten stärker ab als die Aliphaten. Die Heterokomponenten nehmen prozentual zur Oberfläche hin zu.
Die Aliphaten zeigten eine Reduzierung vom unverwitterten Posidonienschiefer zum Oberboden (Ap; 0-30 cm). Die Verteilung der n-Alkane blieb dabei jedoch fast identisch, bis auf eine Abreicherung im Bereich C_{15} - C_{17}. In beiden Lokationen ist eine Abnahme des Gehaltes an Aliphaten beim Vergleich der Werte in 1 m Teufe und in unverwittertem Posidonienschiefer zu beobachten. In der Bodensäule von Harderode ist hingegen nur ein schwacher Trend im Gegensatz zu Dohnsen zu verzeichnen. Das gleiche gilt für die Aromaten und Heterokomponenten (Säuren, Basen etc.).
Bei der molekularen Verteilung der Aromaten ist eine klare Trennung in hauptsächlich anthropogen (z. B. Fluoranthen) oder geogen eingebrachte polyaromatische Kohlenwasserstoffe im Boden möglich. Die Werte ausgewählter Aromaten zeigen nach den Kriterien der "Holland-Liste" deutlich erhöhte Hintergrundswerte (A-Werte).
Reifeparameter, wie der in der Organischen Geochemie benutzte Methylphenanthren-Index, verändern sich und sind daher bei verwitterten Gesteinen nur bedingt anwendbar.
Die dominierenden Verwitterungsprozesse sind vom Posidonienschiefer bis in den B-Horizont der Böden die chemische Oxidation. Im A- und teilweise im B-Horizont der Böden sind vor allem Wasserlösungsprozesse und Biodegradation für den Abbau des organischen Materials verantwortlich.
Die mit Dichlormethan extrahierten Proben zeigten in den Fraktionen der Säuren, Alkohole, Ketone, gebundene Säuren und gebundenen Alkohole weitgehend rezentes Material. Dies deutet auf einen vollständigen Abbau der Kohlenwasserstoffe oder auf eine starke Adsorption der durch die

Metabolisierung entstandenen Heterokomponenten an die Oberfläche des Sediments (Tonmineraloberflächen) hin. Mit Hilfe einer nachgeschalteten sauren und basischen Extraktion konnten Oxidationsprodukte der Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die saure Extraktion setzte dabei weitgehend physikalisch adsorbierte Oxidationsprodukte frei, während die basische Extraktion durch ihre hydrolytische Wirkung hauptsächlich über Esterbindungen kovalent gebunde Komponenten freisetzte.

Die Hauptmenge an Oxidationsprodukten konnte in der Fraktion der Säuren nachgewiesen werden. Den größten Anteil stellten n-Carbonsäuren mit einem vergleichbaren Verteilungsmuster der Alkane des unverwitterten Posidonienschiefers. Des weiteren konnten aromatische Carbonsäuren identifiziert werden.
Eine Abgrenzung geogener Oxidationsprodukte und biogener, rezenter Carbonsäuren konnte aufgrund der Vergleiche der Oberflächenprobe des A-Horizonts mit der des unverwitterten Schiefers vorgenommen werden. Untergeordnet wurden Ketone als Oxidationsprodukte von Alkanen nachgewiesen.
Die nachgewiesene rezente Herkunft der Alkohole und Ester zeigt die Instabilität dieser Verbindungen, soweit sie überhaupt als Oxidationsprodukte von Kohlenwasserstoffen gebildet werden, an.
Die Hauptmenge an Oxidationsprodukten der Kohlenwasserstoffe wurde mit der basischen Hydrolyse gewonnen. Es wird daher die Bildung von Makromolekülen postuliert. Diese erhöhte Bildung von Makromolekülen vor der Adsorption an Oberflächen ist entweder kinetisch bedingt oder beinhaltet den Vorteil eines im Vergleich zur Adsorption weitergehenden Entzuges vor Oxidation der Moleküle.

VII Literaturverzeichnis

Ad Hoc-Arbeitsgruppe (1986): Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe, Teil 1 - Umweltbundesamt, LTwS-Nr. 20

AG Bodenkunde (1982): Bodenkundliche Kartieranleitung - BGR, Hannover, in Kommision: Schweitzerbart, Stuttgart

Albro P. W. (1976): Bacterial waxes. In: Kolattukudy P. E. (ed.): Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes, Elsevier, Amsterdam, 419-445

Alexander R., Kagi R. I., Woodhouse G. W., Volkmann J. K. (1983): The geochemistry of some biodegraded Australian oils - APEA J., 23, 53-63

Amblès A., Jacquesy R., Tejada A., Jambu P., Fustec E. (1983): Origin and dynamic of lipids in a podzol soil - Studies about humus. Humus & Planta VIII, 1, 5-8

Antworth C. P., Yates R. R., Cooper W. T. (1989): Applications of inverse chromatography in organic geochemistry - I. Characterization of polar solute-soil organic matter interactions by high performance liquid chromatography - Org. Geochem, 14, 157-164

Atlas R. A. (1981): Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective - Microbiol. Rev., 45, 180-209

Atlas R. M. (1984): Petroleum Microbiology - Macmillan, New York

Berry D. F., Francis A. J, Bollag J. M. (1987): Microbial metabolism of homocyclic and heterocyclic aromatic compounds under anaerobic conditions - Microbiol. Rev., 51, 43-59

Biscaye P. E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans - In: Geological Society of America Bulletin, 76, 803-632

Blumer M. & Youngblood, W. W. (1975): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and Resent sediments - Science 149: 53-55

Boigk H. (1981): Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland. 1. Auflage - Enke, Stuttgart

Bollag J. M., Shuttleworth K. L, Anderson D. H. (1988): Laccase-mediated detoxification of phenolic compounds - Appl. Environ. Microbiol., 54, 3086-3091

Boon J. J. & de Leeuw J. W. (1979): The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterol ethers from Walvis Bay diatomaceous ooze - Mar. Chem., 7, 117-132

Boon J. J., de Leeuw J. W., Schenk P. A. (1975): Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze, I. Occurence and significance of the fatty acids - Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 1559-1565

Brinkmann R. (1977): Abriß der Geologie, Bd II: Historische Geologie - Enke, Stuttgart

Cardoso J. N., Eglinton G., Holloway P. Y. (1977): The use of cutin acids in the recognition of a higher-plant contribution to Recent sediments - in: Advances in Organic Geochemistry 1975 (Eds. R Campos and J. Goni), 273- 287, Enadimsa

Cerniglia F. A. (1981): Aromatic hydrocarbons: Metabolisms of bacteria, fungi, and algae - in: Reviews in Biochemical Toxicology (E. Hodgson, J. R. Bend, and R. M. Philpot, eds.), Vol. 3, pp. 321-361, Elsevier/North Holland, New York

Clayton J. L. & King J. D. (1987): Effects of weathering on biological marker and aromatic hydrocarbon composition of organic matter in Phosphoria shale outcrop - Geochim. cosmochim. Acta, 51, 2153-2157

Clayton J. L. & Swetland P. J. (1978): Subaerial weathering of sedimentary organic matter - Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 305-312

Comet P (1982): The use of lipids as facies indicators - Ph. D. Diss. University of Bristol

Connan J. (1984): Biodegradation of crude oils in reservoirs - In Advances in Petroleum Geochemistry, Vol. 1 (eds D. H. Welte and J. Brooks) pp. 299-335, Academic Press

Cooper J. E. (1962): Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters - Nature, Lond., 193, 744-764

Crank J. (1975): The Mathematics of Diffusion, 414 pp. Claredon Press Oxford

Cyr T. D. & Strausz O. P. (1984): Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands - Org. Geochem., 7, 127-140

De Leeuw J. W. (1986); Sedimentary lipids and polysaccharides as indicators for sources of input, microbial activity and short term diagenesis - In: M. L. Sohn (Editor), Organic Marine Geochemistry. ACS Symposium Series, 305, 33-61

Dec J. & Bollag J. M. (1990): Detoxification of substituted phenols by oxidoreductive enzymes through polymerisation reactions - Arch. Environ. Contam. Toxicol., 19, 543-550

Del Rio J. C., Gonzalez-Villa F. J., Martin F. (1989): Retention of organic compounds in a humic acid from lignite - Sci. Total Environ., 81/82, 373-380

Deroo G., Tissot B., McCrossan R. G., Der F. (1974): Geochemistry of the heavy oils of Alberta - in: Oil Sands of the Future. Memoir 3. Can. Soc. Pet. Geol., 148-167, 184-189

Deutloff O., Teichmüller M. & Wolf M. (1980): Inkohlungsuntersuchungen im Mesozoikum des Massivs von Vlotho (Niedersächsisches Tektogen) - N. Jb. Geol Paläont. Mh. 6: 321-341

Dorn P & Lotze F. (1971): Geologie Mitteleuropas. 4. Auflage - Schweizerbart, Stuttgart

Dorn P. (1951): Geologie von Mitteleuropa - Schweizerbart, Stuttgart

Dragun J. & Helling C. S. (1985): Physicochemical and structural relationships to organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation - Soil Science, 139, 100-111

Eglinton G. & Hamilton R. J. (1967): Leaf epicuticular waxes - Science, 156, 1322-1335

Erdman J. G. (1961): Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition - Geochim. Cosmochim. Acta 22: 16-36

Erdman J. G., Marlett E. M., Hanson W. E. (1958): The occurrence and distribution of low-molecular-weight aromatic hydrocarbons in Recent and ancient sediments - Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem. (preprints) 3: C39-C49

Espitalié J., Deroo G., Marquis F. (1985): La pyrolyse rock-eval et ses applications (deuxieme partie) - Rev. Inst. Franc. Pét., 40, 755-748

Espitalié J., Laporte J. L., Madec M., Marquis F., Leplat P., Paulet J., Boutefeu A. (1977): Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leut degré d'évolution - Rev. Inst. Fr. Pét., 32, 23-42

Evans W. C. (1977): Biochemistry of the bacterial catabolism of aromatic hydrocarbons in anaerobic environments - Nature, 270, 17-22

Fall R. R., Brown J. L., Schaeffer T. I. (1979): Enzyme recruitment allows biodegradation of recalcitrant hydrocarbons by *Pseudomonas cytronellolis* - Appl. Environ. Microbiol., 38, 715-722

Fendel A. (1989): Charakterisierung sorbierter Ölkomponenten auf Tonmineralien und Quarzkörnern in Ölsanden - Ein Beitrag zur Benetzbarkeit von Reservoirgesteinen in Öllagestätten. - Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 2262

Floodgate G. D. (1984): The fate of petroleum in marine ecosystems - In: Petroleum Microbiology (Atlas R. M., ed.). Macmilliam Publishing company , New York

Forsberg A. & BjorØy M. (1983): A sedimentological and organic geochemical study of the Botneheia Formation, Svalbard, with special emphasis on the effects of weathering on the organic matter in shales - Org. Geochem., , 60-68

Füchtbauer H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine - Schweizerbart, Stuttgart

Fulco A. J. (1974): Metabolic alterations of fatty acids - Ann. Rev. Biocham., 43, 215-241

Furukawa T. & Brindley G. W. (1973): Adsorption and oxidation of benzidine and aniline by montmorillonite and hectorite - Clays Clay Miner., 21, 279-288

Fustec-Mathon E., Jambu P., Joly G, Jacquesy R. (1977): Analyse et rôle des bitumes dans les sols sableux acides - in: Proceedings of a Symposium on Soil Organic Matter Studies, 2, 105-114. IAEA, Vienna

Gaskell S. J., Morris R. J., Eglinton G., Calvert S. E. (1975): The geochemistry of a recent marine sediment off north-west Africa - an assessment of source of input and early diagenesis - Deep-Sea Res., 22A, 777-789

Geologische Karte von Niedersachsen 1: 25.000, 4023 Eschershausen

Geologische Karte von Niedersachsen 1: 25.000; 3923 Salzhemmendorf

Gibson D. T. (1977): Biodegradation of aromatic petroleum hydrocarbons - in: Fate and Effect of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms (D. A. Wolfe, ed.), pp. 36-46, Pergamon Press, New York

Goossens H., Rijpstra W. I. C., Düren R. R., de Leeuw J. W., Schenk P. A. (1986): Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and Recent sediments - Org. Geochem, 10, 683-696

Grimalt J. O. & Saiz-Jimenez C. (1989): Lipids of soil humic acids. I. The hymatomelanic acid fraction - Sci. Total Environ., 81/82, 409-420

Grimalt J. O., Hermosin B., Yruela I, Saiz-Jimenez C. (1989): Lipids of soil humic acids. II. Residual components after hymatomelanic acid extraction - Sci. Total Environ., 81/82, 421-428

Groenewegen D. & Stolp H. (1976): Mikrobieller Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen - Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 162, 225-232

Gundlach et al. (1983): Wo blieb das Öl der Amoco Cadiz - Science, 211, 122 pp.

Hallam A. (1967): An environmental study of the Upper Domerian and Lower Toarcian in Great Britain - Phil. Trans. Roy. Soc. B 252: 393-445

Hjemeland O., Selle O. M., Rueslatten H. (1987): The effects of rock properties on wettability of oil reservoirs - An investigation of North Sea systems - Proceedings 4th European Symp. on Enhanced Oil Recovery, 10/27-29/1987, Hamburg, 791-802

Hoffmann K. (1968): Die Stratigraphie und Paläogeographie der bituminösen Fazies des norddeutschen Oberlias (Toarcium) - Beih. Geol. Jb. 58: 443-498

Hollerbach A. (1985): Grundlagen der organischen Geochemie - Springer, Berlin-Heidelberg

Jambu P., Moucawi J., Fustec E., Ambles A., Jacquesy R. (1985): Inter-relation entre le pH et la nature des composés lipidiqués dur sol: étude comparée d'une rendzine et d'un sol lessive glossique - Agrochimica, 29, 186-198

Jochum J. (1988): Untersuchungen zur Bildung und Karbonatmineralisation von Klüften im Posidonienschiefer (Lias epsilon) der Hilsmulde - Diplomarbeit RWTH Aachen, unveröff.

Jordán N. (1986): Effects of weathering of organic matter in the La Luna formation, Maracaibo Basin, Western Venezuela - Rev. Tec. Intevep , 6, 31-35

Kawamura K., Ryoshi I., Ogura K. (1987): Early diagenesis of organic matter in the water colum and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna - Org. Geochem., 11, 251-264

Khan M. R. (1987): Influence of weathering and low-temperature proxidation on oil shale and coal devolatilization - Energy & Fuels, 1, 366-376

King D. H. & Perry J. J. (1975): The origin of fatty acids in the hydrocarbon-utilizing microorganism Mycobacterium vaccae - Can. J. Microbiol., 21, 85-89

Klok J., Baas M., Cox C., de Leeuw J. W., Rijpstra W. I. C., Schenk P. A. (1988): The mode of occurence of lipids in a Namibian Shelf diatomaceous ooze with emphasis on the ß-hydroxy fatty acids - Org. Geochem., 12, 75-80

Klug M. J. & Markovetz A. J. (1971): Utilization of aliphatic hydrocarbons by microorganisms - Adv. Microbial. Physiol., 5, 1-43

Klussmann U. (1990): Effekte der Verwitterung auf das organische Material und die Mineralogie des Posidonienschiefers (unteres Toarcium) der Hilsmulde in Norddeutschland - Diplomarbeit RWTH Aachen, unveröff.

Kockel F. (1987): Exkursionsführer anläßlich der 139. Hauptversammlung der Deutschen Geologischen Gesellschaft - Okt. 1987 - Hannover

Kovacheva I. & Kovachev G. (1985): Characteristics of normal fatty acids from sediments as a function of geologic-geochemical factors - Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 299-305

Krooss B. M. & Leythaeuser D (1988): Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks - II. Results and geochemical significance - Org. Geochem., 12, 91-108

Kvenvolden K. A. (1967): Molecular distribution of normal fatty acids - Nature, Lond., 209, 573-577

Leidraad bodemsanering (1988): Staatsuitgeverij's-Gravenhage, afl. 4, November 88

Leythaeuser D. (1973): Effects of weathering on organic matter in shales - Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 113-120

Leythaeuser D., Littke R., Radke M., Schaefer R. G. (1988): Geochemical effects of petroleum migration and expulsion from Toarcium source rocks in the Hils syncline area, NW-Germany - Org. Geochem., 13, 489-502

Littke R., Baker D. R., Leythaeuser D. (1988): Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities - Org. Geochem., 13, 489-502

Louda J. W. & Baker E. W. (1984): Perylene occurence, alkylation and possible sources in deep ocean sediments - Geochim. cosmochim. Acta, 48, 1043-1058

Maggi-Churin R. (1986): Matière organique des sols: étude structurale de la fraction lipidique polaire - Thèse, Université de Poitiers

Mann U., Düppenbecker S., Langen A., Ropertz B., Welte D. H. (1989): Petroleum pathways during primary migration: evidence and implications (Lower Toarcium, Hils Syncline, NW-Germany) - In: 14th Int. Meet. Organic geochemistry, Paris, September 18-22

Mann U. (1987): Veränderung von Mineralmatrix und Porosität eines Erdölmuttergesteins durch einen Intrusivkörper (Lias epsilon 2-3: Hilsmulde, NW-Deutschland) - Facies 17: 181-188

May W. E., Wasik S. P., Freeman D. H. (1978): Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique - Anal. Chem., 50, 175-180

McCarthy J. F. & Jimenez B. D. (1985): Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material - Environ. Toxical. Chem, 4, 511-521

McGill W. B., Rowell M. J., Westlake D. W. S. (1981): Biochemistry, ecology, and microbiology of petroleum components in soil - In: Soil Biochemistry (E. A. Paul & J. N. Ladd, eds.), 5, 229-296, Marcel Dekker, New York

Mendoza Y. A., Gülacar F. O., Buchs A. (1987): Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 1. Unsubstituted monocarboxylic acids - Chem. Geol., 62, 307-319

Meyer V. (1984): Praxis der Hochleistungs-Flüssigkeits-chromatographie - Diesterweg-Sauerland-Salle, Frankfurt a. Main - Arau

Mille G., Mulyono M., Jammal T. E., Betrand J.-C. (1988): Effects of oxygen on hydrocarbon degradation studies in vitro in surfical sediments - Estuarine, Coastal and Shelf Science, 27, 283-295

Miura Y. & Fulco A. J. (1975): x-1, x-2 and x-3 hydroxylation of long chain fatty acids, amides and alcohols by a soluble enzyme system from Bacillus megaterium - Biochim. Biophys. Acta, 388, 305-317

Mortland M. M. & Halloran L. J. (1976): Polymerisation of aromatic molecules on smectite - Soil Sci. Soc. Am. J.,40, 367-370

Mortland M. M. (1970): Clay - organic complexes and interactions - Advances in Agronomy, 22, 77-117

Mortland M. M. (1986): Mechanisms of Adsorption of Nonhumic species of Clays - In: Huang P. M. & Schnitzer M. (eds.): Interaction of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes - Soil Science Soc. of Amer. Spec. Publ., 17, 58-76, Madison

Moucawi J., Fustec E, Jambu P. (1981): Decomposition of lipids in soils: free and esterified fatty acids, alcohols and ketones - Sci. Biol. Biochem., 13, 461-468

Müller G. (1964): Methoden der Sedimentanalyse - Schweizerbart, Stuttgart

Müller G., Grimmer G., Boehnke H. (1977): Sedimentary rcord of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constnce - Naturwissenschaften 64: 429-431

Noryuki S. & Taguchi K. (1984): Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan - Org. Geochem., 6, 125-133

Ogram A. V., Jessup R. E., Ou L. T., Rao P. S. (1985): Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acids in soils - Appl. Environ. Microbiol., 48, 582-587

Organikum (1977): VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin

Page J. B. (1941): Unreliability of the benzidine color reaction as a test for montmorillonite - Soil Sci., 51, 133-140

Palmer S. E. (1984): Effects of water washing on C_{15+}-hydrocarbon fraction of crude oils from Nordwest Palawan, Phillipines - Am. Ass. Petrol. Geol. Bull., 68, 137-149

Price L. C. (1973): The solubility of hydrocarbons and petroleum in water as applied to the primary migration of petroleum - Ph.D. thesis, University of California, Riverside

Püttmann W. (1988): Kriterien zur Beurteilung von Sanierungsverfahren auf mikrobiologischer Basis - In: Bodenschutz (Rosenkranz D, Einsele G, Harreß H-M.; eds.), Erich Schmidt Verlag, Berlin

Püttmann W., Merz C., Specczik S. (1989): The secondary oxidation of organic material and its influence on Kupferschiefer mineralisation of southwest Poland - Appl. Geochem., 4, 151-161

Püttmann W., Steffens K., Kalkreuth W. (1987): Chemical characteristics of natural weathering in coal - International Conference on Coal Science, Moulijin L. A. et al. (ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 411-414

Radke M. & Willsch H. (1985): Compound class determination in rock extracts and fossil fuels by semi-preparative liquid chromatography - 9th Inter. Sym. on Col. Liq. Chromat. 7/1-5/1985 Edinburgh, Symp. Abstracts Pol., 30, p. 40

Radke M., Sittardt H. G., Welte D. H. (1978): Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell - Anal. Chem., 50, 663-665

Radke M., Welte D. H., Willsch H. (1982a): Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter - Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1-10

Radke M., Willsch H., Welte D. H. (1980): Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography - Anal. Chem., 52, 406-411

Radke M., Wilsch H., Leythaeuser D, Teichmüller M (1982b): Aromatic components of coal: realtion of distribution pattern to rank - Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1831-1848

Raymond R. L., Hudson J. O., Jamison V. W. (1976): Oil degradation in soil - App. Envir. Microbiol., 31d, 522-535

Rehm H. J. & Reiff I. (1981): Mechanisms and occurence of microbial oxidation of long-chain alkanes - Adv. Biochem. Eng., 19, 173-215

Revill A. T., Gough M. A., Rowland S. J. (1990): Fingerprints of unresolved complex mixtures of hydrocarbons - In: 4th Workshop on the Chemistry and Analysis of Environmental Hydrocarbons, April 19-21 1990, Strasbourg, France

Richards D. J. & Shieh W. K. (1986): Biological fate of organic priority pollutants in the aquatic environment - Water Res., 20, 1077-1090

Riegel W., Loh H., Maul D., Prauss, M. (1986): Effects and causes in a black shale event - The Toarcian Posidonia shale of NW-Germany - In: Lecture Notes in Earth Sciences, Vol. 8 Global Bio-Events. ed. by d. Walliser, 267-276

Ries-Kautt, Kintzinger J. P., Albrecht P. (1988): w-Feruloyloxyacids, a novel class of polar lipids in peat soil - Naturwissenschaften, 75, 305-307

Ropertz B. (1989): Petrophysikalische, organisch-chemische und organisch-petrograpische Untersuchungen zur Verteilung des organischen Materials in Ton- und Mergelsteinen in zwei ausgewählten Katagenesestadien (Unteres Toarc, Hilsmulde) - Diplomarbeit RWTH Aachen, unveröff.

Rowland S. J., Alexander R., Kagi R. I., Jones D. M., Douglas A. G. (1986): Microbial degradation of aromatic components of crude oils: A comparison of laboratory and field observations - Org. Geochem., 9, 153-161

Rullkötter J. & Wendisch D. (1982): Microbial alteration of 17a(H)-hopanes in Madagaskar aphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening - Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1545-1553

Rullkötter J., Leythaeuser D., Horsfield B., Littke R., Mann U., Müller P. J., Radke M., Schaefer R. G., Schenk H.-J., Schwochau K., Witte E. G., Welte D. H. (1988): Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcium schale, northern Germany) - Org. Geochem., 13, 847-856

Sainz-Jimenez C. & de Leeuw J. W. (1986): Chemical characterisation of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry - J. Anal. Appl. Pyrolysis, 9, 99-119

Saxby J. D., Lambert D. E., Kenneth W. R. (1987): Simulated weathering of oil shales from Rundle, Julia Creek and Green River - Fuel, 66, 365-368

Scheffer & Schachtschabel (1984): Lehrbuch der Bodenkunde - Enke, Stuttgart

Schink B. (1989): Anaerober Abbau von Kohlenwasserstoffen - Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 42, 116-117

Schmitz H. H. (1980): Ölschiefer in Niedersachsen - Ber. naturhist. Ges., 123, 7-43, Hannover

Schnitzer M. & Neyroud J. (1975): Alkanes and fatty Acids in humic substances - Fuel, 54(1), 17-19

Schroeder D. (1978): Bodenkunde in Stichworten - Ferdinand Hirt Verlag, Hamburg

Seifert W. K. & Moldowan J. M. (1979): The effects of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils - Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 111-126

Simoneit B. R. T. & Mazurek M. A. (1982): Organic matter of the troposphere - II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosol over the rural Western United States - Atmos. Environ., 16, 2139-2159

Sjoblad R. D. & Bollag J. M. (1981): Oxidative coupling of aromaic compounds by enzymes from microorganisms, p. 113-152. In: E. A. Paul and j. N. Ladd (ed.), Soil biochemistry, vol. 5, Marcel Dekker, Inc., New York

Solomon D. H. (1968): Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions - Clays Clay Miner., 16, 31-39

Stevenson F. G. (1966): Lipids in Soils - Amer. Oil. Chem. Soc., 43, 203-210

Suzuki N. & Taguchi K. (1984): Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan - Org. Geochem, 6, 125-133

Tegelaar E. W., de Leeuw J. W., Derenne S., Largeau C. (1989): A reappraisal of kerogen formation - Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 3103-3106

Ten Haven H. L., Rullkötter J., Stein R. (1989): Preliminary analysis of extractable lipids in sediments from the eastern north atlantic (Leg 108): Comparison of a coastal upwelling area (Site 658) with a nonupwelling area (Site 658) - in: Ruddiman W., Sarnthein M, et al., Proc. ODP, Sci. Res., 108, 351-360

Theng B. K. G. (1974): The Chemistry of Clay - Organic Reactions - Adam Hilger, Bristol

Thompson S. & Eglinton G. (1978): The fractionation of a recent sediment for organic geochemical analysis - Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 199-207

Tissier M. J. (1974): La géochimie organique des sédiments actuels. Contribution à l'étude de la bai de Seine et à la recherche de la pollution pétrolière - Thèse (3e cycle), Paris VI

Tissot B. P & Welte D. H. (1984): Petroleum Formation and Occurence, second edition - Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo

Van Vleet E. S. & Quinn J. G. (1979): Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments - Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 289-303

Verstraete W, Vanlooke R., Borger R., Verlinde A. (1976): Modelling of the breakdown and the mobilization of hydrocarbons in unsaturated soil layers - International Biodegradation Symposium. Proceedings of the 3rd Symp., Kingston, Aug. 1975 (Sharpley M. J., Kaplan A. M., eds), London, Applied Science Publ., 99-112

Volkman J. K., Johns R. B., Gillan F. T., Perry G. P., Bavor Jr. H. J. (1980): Microbial lipids of intertidal sediment. I. Fatty acids and hydrocarbons - Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1133-1143

Wakeham S. G., Schaffner C., Giger W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-I.Compounds having anthropogenic origins - Geochim. Cosmochim. Acta ,44, 403-413

Waples D. W. (1985): Geochemistry in Petroleum Exploration - International Human Resources Development Corporation, Boston

Weete J. D. (1980): Lipid Biochemistry of Fungi and other Organisms - Plenum Press, New York

Welte D. H., Kratochvil H., Rullkötter J., Ladwein H., Schaefer R. G. (1982): Organic geochemistry of crude oils from the Vienna Basin and an assessment of their origin - Chem. Geol., 35, 33-68

Witte E. G., Schenk H. J., Müller P. J., Schwochau K. (1988): Structural modifications of kerogen during material evolution as derived from ^{13}C-CP/MAS NMR, IR spectroscopy and Rock-Eval pyrolysis of Toarcian shales - Org. Geochem., 13, 1039-1044

Ziegler P. A. (1982): Geological Atlas of Western and Central Europe - Elsevier, Amsterdam

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2498
Juli 1991
ISSN 0366-0885