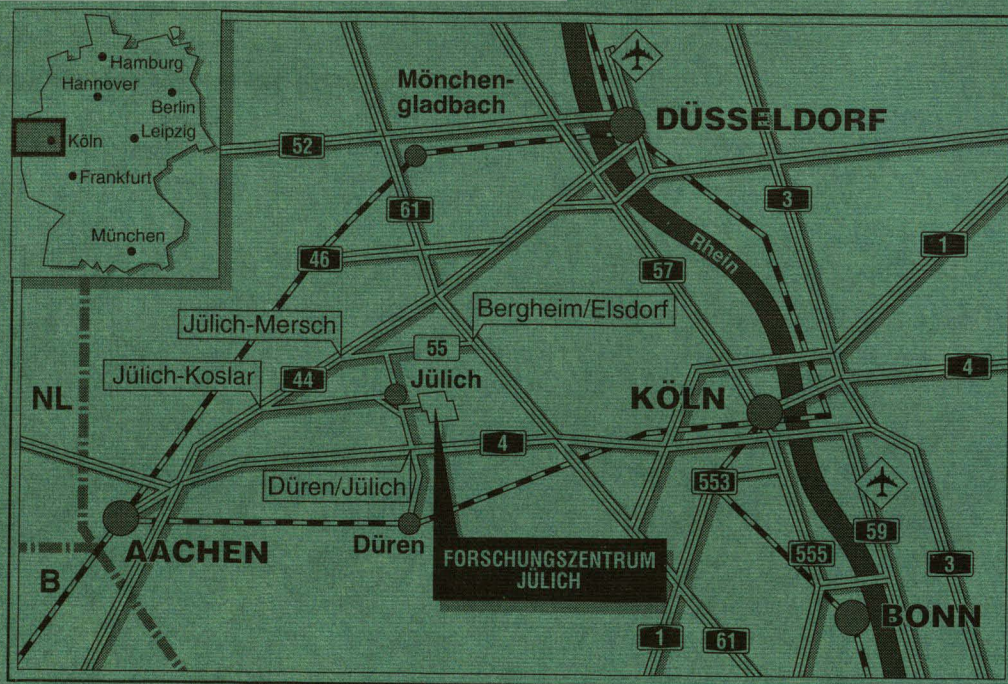


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie*

**Chemischer Kerogenabbau an
Typ-II-Kerogenen des Posidonienschiefers
der NW-deutschen Hilsmulde sowie
des Pariser Beckens**

Andre San-Torcuato



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2829

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:

Erdöl und Organische Geochemie Jül-2829

D 38 (Diss. Universität Köln)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

**Chemischer Kerogenabbau an
Typ-II-Kerogenen des Posidonienschiefers
der NW-deutschen Hilsmulde sowie
des Pariser Beckens**

Andre San-Torcuato

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Erdöl und Organische Geochemie (ICG-4) des Forschungszentrums Jülich (KFA) GmbH und wurde durch ein Doktorandenstipendium der KFA ermöglicht.

Mein Dank gilt dem Institutsleiter des ICG-4, Herrn Prof. Dr. D. H. Welte, für die Möglichkeit der Durchführung der experimentellen Arbeiten und für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Rullkötter, für die Anregung des Themas dieser Arbeit und für sein damit verbundenes in mich gesetztes Vertrauen, für seine intensive Betreuung sowie für seine stetige Bereitschaft zur fachlichen Diskussion danken.

Herrn Prof. Dr. H. Budzikiewicz danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen Mitarbeitern des ICG-4 danke ich für ihre Unterstützung der Arbeit und besonders für die angenehme zwischenmenschliche Atmosphäre.

Den Herren Dr. Horsfield, Dr. Littke, Dr. Mann, Dr. Radke, Dr. Schäfer, Dr. Schenk, Prof. Schwochau und Dr. Witte danke ich für die Unterstützung der experimentellen Arbeiten in ihrem jeweiligen Zuständigkeitsbereich. Den Herren U. Disko, R. Harms, W. Laumer, W. Lüdtkke, H. Phillip und H. Willsch danke ich für ihre fachkundige Beratung und Unterstützung bei analytischen Problemen. Den Damen und Herren W. Benders, E. Biermanns, J. Höltkemeier, B. Kammer, F. J. Keller, F. Leistner, A. Richter, A. Ropertz und S. de Waal danke ich für ihre ausgesprochene Hilfsbereitschaft.

Kurzfassung

Kerogen stellt das unlösliche organische Material in Sedimentgesteinen dar und bildet sich im Laufe von Jahrmillionen aus biogenen Vorläufern wie Algen, Bakterien, Blättern und Holz. Die im Rahmen der Arbeit untersuchten Kerogene sind marinen Ursprungs und entstammen zu 75% Algen, deren nichthydrolysierbare Zellbestandteile in einem anoxischen Ablagerungsmilieu unter teilweise weitgehendem Erhalt der ursprünglichen Zellmorphologie sedimentiert wurden.

Es werden sechs Kerogene des Posidonienschiefers aus der Hilsmulde in NW-Deutschland unter Auflösen der anorganischen Gesteinsmatrix mit Mineralsäuren isoliert. Die sechs Kerogene zeichnen sich bei unterschiedlicher thermischer Reife durch ein gleiches Ablagerungsmilieu aus und eignen sich damit zur Untersuchung der bei der thermischen Reifung von Kerogenen (Bildung von Erdölen aus Kerogenen) ablaufenden molekularen Prozesse. Die sechs Kerogene aus der Hilsmulde werden oxidativ mit Rutheniumtetroxid selektiv in niedermolekulare Teilstrukturen abgebaut. Als gaschromatographisch auflösbare Hauptoxidationsprodukte entstehen dabei Mono-n-carbonsäuren (C_2 - C_{30}) und α,ω -Di-n-carbonsäuren (C_4 - C_{27}) als aliphatische Oxidationsprodukte mit einem nivellierten Verteilungsmuster sowie Benzolpolycarbonsäuren als aromatische Oxidationsprodukte. Die α,ω -Di-n-carbonsäuren entstammen der oxidativen Spaltung von über Polymethylenbrücken vernetzten aromatischen Kerogenteilstrukturen. Die Konzentration der α,ω -Di-n-carbonsäuren nimmt mit zunehmender thermischer Kerogenreife, den gesamten Bereich des Ölfensters umfassend, kontinuierlich ab. Dieser experimentelle Befund wird dahingehend interpretiert, daß über Polymethylenbrücken quervernetzte aromatische Kerogenteilstrukturen während der Kerogenkatagenese im Zuge der Bildung von Öl aus Kerogen geothermisch gespalten werden. Dieser Vorgang wird als molekulares Charakteristikum der Kerogenkatagenese interpretiert.

Zwei unreife Kerogene aus dem Ölschiefer der Hilsmulde und dem des Pariser Beckens werden stufenweise chemisch abgebaut. Beide Kerogene sind im Rahmen der durchgeführten Abbaustufen hydrolytisch zu 2%, azidolytisch zu 1%, hydrogenolytisch zu 7% und oxidativ zu 88% abbaubar. Die Hydrolyse-, Azidolyse- und Hydrogenolysebeständigkeit der beiden unreifen Kerogene sind ein Hinweis auf die resistente Struktur des makromolekularen Kerogens, die wahrscheinlich von quervernetzten Kerogenteilstrukturen herrührt. Unreifes Kerogen ist im Sinne einer hohen Abbaurate nur oxidativ unter rigorosen Oxidationsbedingungen abbaubar. Dabei

bilden sich neben Kohlendioxid als gaschromatographisch aufgelöste Oxidationsprodukte homologe Reihen von Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren. Die Carbonsäuren entstammen der Oxidation von an aromatischen Kerogenteilstrukturen gebundenen Polymethylengruppen (Alkylketten). Der zu Kohlendioxid konvertierte Kerogenkohlenstoff stammt aus mono- und mehrkernigen aromatischen Teilstrukturen. Der zu Kohlendioxid oxidierte Kerogenkohlenstoff (13,5%) repräsentiert gemeinsam mit den homologen Reihen an Carbonsäuren (11,5%) ca. 25% des ursprünglichen unreifen Kerogens.

Es werden Substrate von Grünalgen und Blaualgen (Cyanobakterien), die als rezente Algen palynologisch und phykologisch mit den fossilen Algen in den untersuchten marinen Kerogenen korrelieren, hydrolysiert. Die nichthydrolysierbaren Zellbestandteile der Algen werden analog zu den Kerogenen oxidiert, um anhand der Oxidationsprodukte Rückschlüsse auf die während der Kerogenbildung ablaufenden Prozesse abzuleiten. Die Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellbausteine der Algen gleichen denen der unreifen Kerogene insofern, als bei beiden Struktursystemen homologe Reihen von Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als gaschromatographisch auflösbare Hauptoxidationsprodukte entstehen. Aus dem Verteilungsmuster dieser Carbonsäuren in den Oxidationsprodukten folgt, daß die Diagenese von nichthydrolysierbaren Zellbestandteilen aus Algen durch eine Nivellierung der Kettenlänge von Polymethylengruppen als nichthydrolysierbaren Zellbausteinen charakterisiert ist und daß die untersuchten unreifen Kerogene wahrscheinlich zu einem großen Teil von Grünalgen abstammen.

Aus den experimentellen Befunden der Oxidation von nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteilen und Kerogenen und aus IR- und NMR-spektroskopischen Befunden an Kerogenen und nichthydrolysierbaren Algenzellbausteinen folgt, daß die Aromatisierung von Teilstrukturen in biogenen Kerogenvorläufern einen zentralen Prozeß während der Kerogenbildung darstellt. Es wird im Einklang mit den experimentellen Befunden ein hypothetischer Mechanismus der diagenetischen Dehydrocyclisierung und Dehydroaromatisierung von polyungesättigten Fettsäuren aus Speicher- und Membranlipiden vorgeschlagen (Kerogenbildung nach dem Lipidmodell).

Abkürzungen

| | |
|--------|---|
| GC | Gaschromatographie bzw. Gaschromatogramm |
| GC/FID | Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor |
| GC/MS | kombinierte Gaschromatographie/Massenspektrometrie |
| HPLC | Hochdruckflüssigkeitschromatographie |
| MPLC | Mitteldruckflüssigkeitschromatographie |
| TOC | Total organic carbon - organisch gebundener Kohlenstoff |

Gliederung

Chemischer Kerogenabbau an Typ-II-Kerogenen des Posidonienschiefers der NW-deutschen Hilsmulde sowie des Pariser Beckens

Vorwort

Kurzfassung

Abkürzungen

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1 Definition des Begriffs Kerogen | 1 |
| 1.2 Kerogenbildung | 1 |
| 1.3 Kerogenstruktur | 5 |
| 1.4 Ziel der Arbeit | 11 |
| 1.5 Probenmaterial | 12 |
| 1.5.1 Pauschaldaten der untersuchten Kerogene | 13 |
| 2. Methoden | 20 |
| 2.1 Durchführung des chemischen Kerogenabbaus | |
| Isolierung der Abbauprodukte | 20 |
| 2.1.1 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid | |
| unter Standardbedingungen | 20 |
| 2.1.2 Stufenweiser chemischer Kerogenabbau | 21 |
| 2.1.2.1 Hydrolyse | 21 |
| 2.1.2.2 Azidolyse | 23 |
| 2.1.2.3 Pyritabbau | 26 |
| 2.1.2.4 Hydrogenolyse | 27 |
| 2.1.2.5 Oxidation | 31 |
| 2.1.3 Hydrolyse von rezenten Algen | 32 |
| 2.2 Flüssigchromatographische Trennung der Abbauprodukte | 33 |
| 2.3 Derivatisierung der Abbauprodukte | 38 |
| 2.4 Identifizierung der Abbauprodukte (GC/MS) | 38 |
| 2.5 Quantifizierung der Abbauprodukte (GC/FID) | 39 |
| 2.6 GC-Parameter | 54 |

| | |
|--|-----|
| 3. Ergebnisse und Interpretation | 55 |
| 3.1 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid | |
| unter Standardbedingungen als Funktion der Kerogenreife | 55 |
| 3.1.1 Molekulare Kerogenreifeparameter | 70 |
| 3.1.2 IR- und NMR-Spektren der untersuchten Kerogene | 73 |
| 3.1.3 Strukturselektivität der oxidativen Kerogenkonversion | |
| mit Rutheniumtetroxid | 82 |
| 3.1.4 Rutheniumtetroxidoxidation von funktionellen Gruppen | |
| an Modellsubstanzen | 84 |
| 3.1.5 Zusammenfassung | 98 |
| 3.2 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid | |
| als Funktion der Oxidationsparameter | 99 |
| 3.3 Stufenweiser chemischer Kerogenabbau | 105 |
| 3.3.1 Hydrolyse | 105 |
| 3.3.2 Azidolyse | 124 |
| 3.3.3 Pyritabbau | 137 |
| 3.3.4 Hydrogenolyse | 140 |
| 3.3.5 Oxidation | 174 |
| 3.3.6 Zusammenfassung | 181 |
| 3.4 Rutheniumtetroxidoxidation von Kerogenmodellstrukturen | 184 |
| 3.4.1 Oxidation von biogenen Kerogenvorläufern | 184 |
| 3.4.2 Oxidation von Asphaltene und NSO-Komponenten | 198 |
| 3.4.3 Oxidation von Humin | 202 |
| 3.5 Mechanischer Kerogenabbau | 207 |
| 3.6 Zusammenfassung der experimentellen Befunde | 209 |
| 3.7 Theorien zur Kerogenbildung | 212 |
| 3.7.1 Kondensationsmodell | 212 |
| 3.7.1.1 Melanoidinmodell | 212 |
| 3.7.1.2 Lipidmodell | 213 |
| 3.7.2 Erhaltungsmodell | 224 |
| 3.7.3 Zusammenfassung zum Verständnis des Prozesses | |
| der Kerogenbildung | 230 |
| 4. Zusammenfassung der Ergebnisse | 234 |
| 5. Literaturverzeichnis | 237 |
| 6. Anhang | 258 |

1 1. Einleitung

1. Einleitung

Gegenstand der vorliegenden Dissertation ist das Kerogen aus Ölschiefen.

1.1 Definition des Begriffs Kerogen

Kerogen ist laut Definition das in organischen Lösungsmitteln unlösliche organische Material der Sedimente. Man unterteilt die organische Materie in Sedimentgesteinen in lösliches Bitumen (Lösungsmittel z.B. Methylenchlorid) und unlösliches makromolekulares Kerogen (Tissot und Welte (1984), Durand (1980)).

Kerogen stellt die mit Abstand häufigste Form organischer Materie auf der Erde dar (Abb.1). In den Sedimenten der Erdkruste kommt es vorwiegend in feinverteilter Form vor. Lediglich in kohlenstoffreichen Sedimenten (u.a. Ölschiefen) sowie in Kohlen tritt Kerogen in ökonomisch relevanten Konzentrationen auf (Abb.2).

1.2 Kerogenbildung

Kerogen bildet sich im Laufe von Jahrmillionen aus marinen und terrestrischen biogenen Vorläufern wie Algen, Bakterien, Blättern und Holz. Als Funktion des Ablagerungsmilieus und der thermischen Geschichte des Sediments kann das gebildete Kerogen unter günstigen Bedingungen im Zuge eines Reifeprozesses in Öl und Gas umgewandelt werden. Diese thermische Kerogenreifung unterteilt man als Funktion der ablaufenden molekularen Prozesse in Dia-, Kata- und Metagenese (Abb.3) (s. Horsfield und Rullkötter 1993, im Druck).

In der Organischen Geochemie existieren zwei Theorien, wie sich Kerogen aus seinen Vorläufern bildet: Das Kondensations- und das Erhaltungsmodell (s. Abb.4).

Nach dem Kondensationsmodell stellt Kerogen das Kondensationsprodukt niedermolekularer Geomonomere dar, die sich während der Frühdiagenese aus biogenen Makromolekülen bilden. Aus dem Geomakromolekül Kerogen bildet sich als Funktion geothermischer Randparameter Öl und Gas (s. Tissot und Welte (1984)).

Nach dem Erhaltungsmodell stellt Kerogen resistente, selektiv erhaltene Biomakromoleküle aus Zellwänden dar (s. Tegelaar et al. (1989a)).

Der molekulare Ablauf der Kerogenbildung ist noch weitgehend unaufgeklärt (s. Rullkötter und Michaelis (1990), Horsfield und Rullkötter (1993, im Druck) und de Leeuw und Largeau (1993, im Druck) sowie Diskussion in Kap. 3.7).

2 1. Einleitung

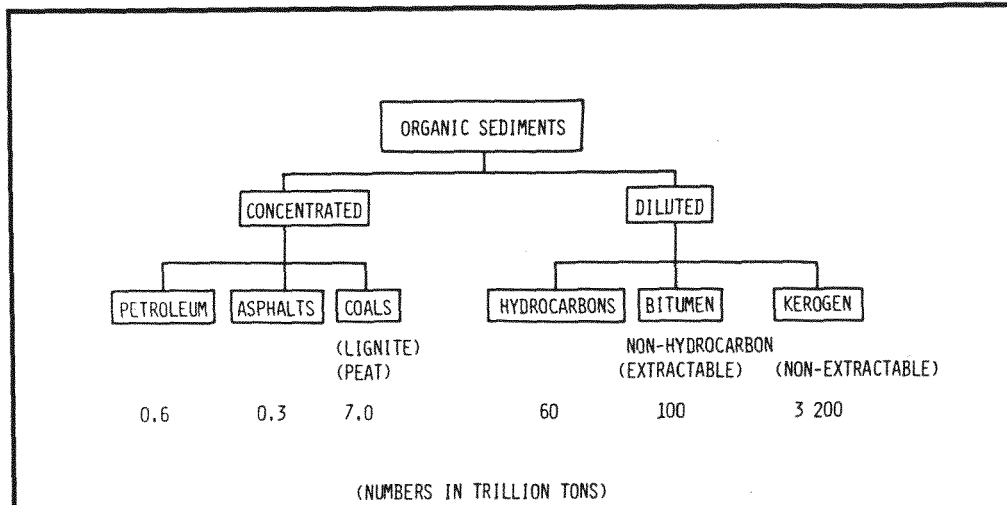


Abb.1: Klassifizierung organischer Materie in Sedimenten nach Yen (1976). Kerogen: Die mit Abstand häufigste Form organischer Materie auf der Erde.

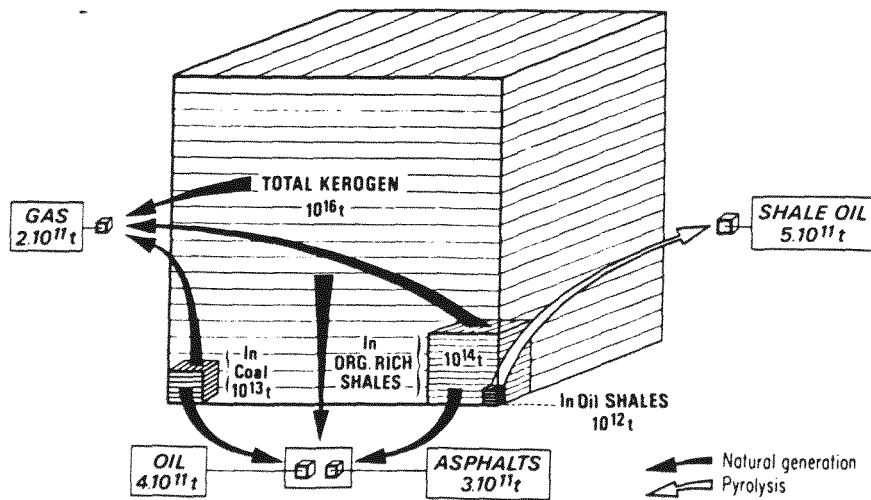


Abb.2: Vergleich zwischen Kerogen als Gesamtmenge und als Quelle für fossile Energieträger nach Pelet et al. (1984).

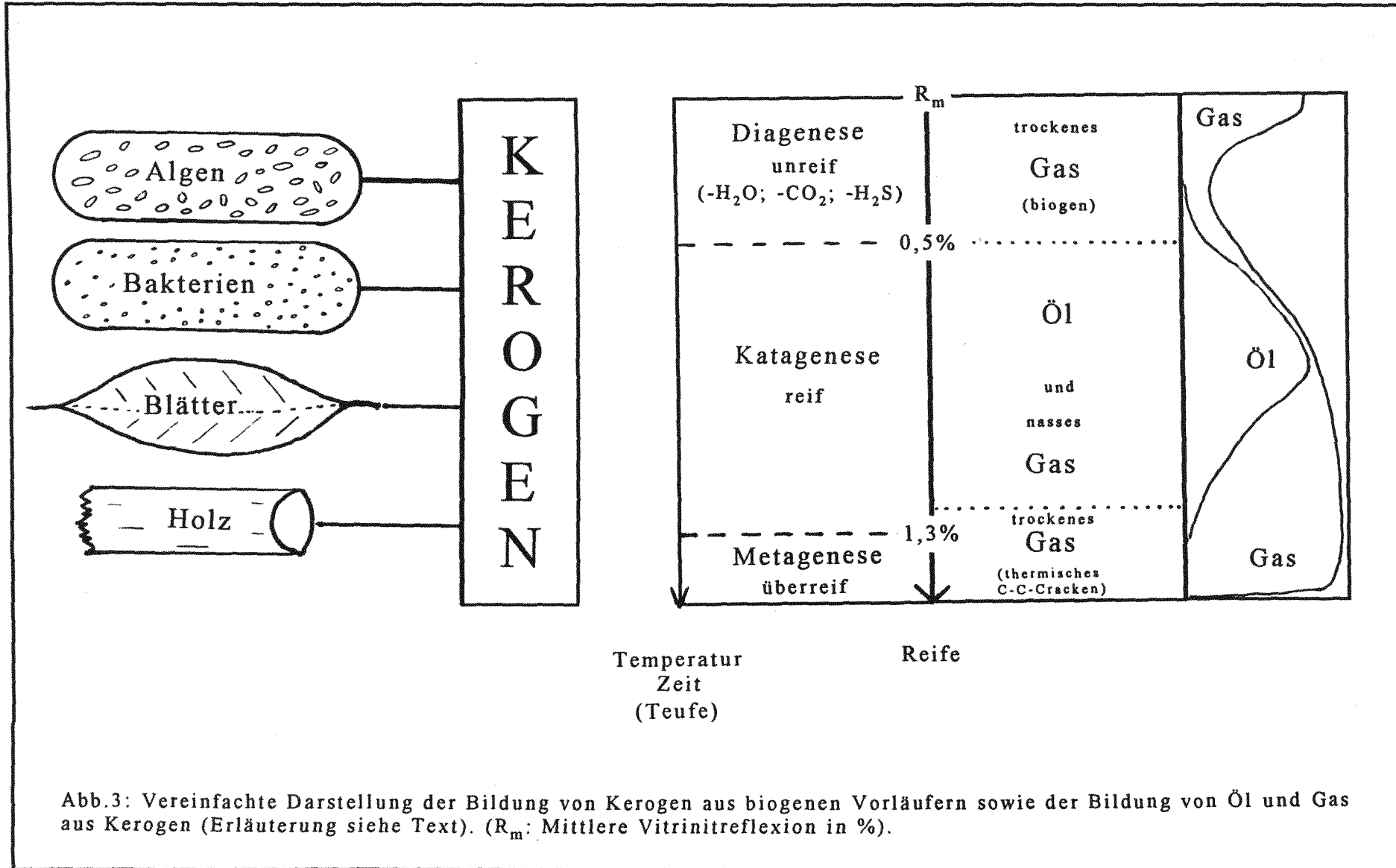
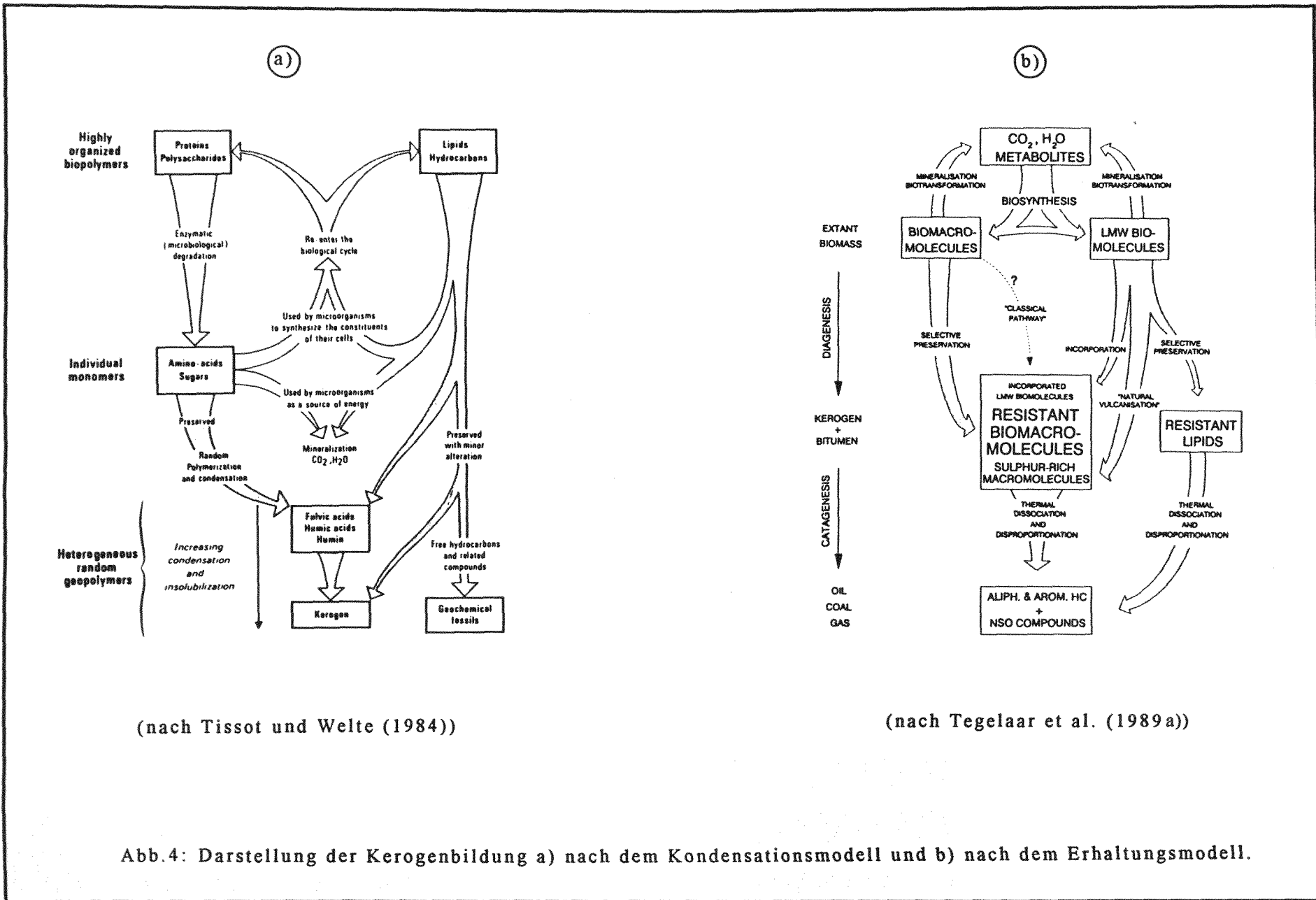


Abb.3: Vereinfachte Darstellung der Bildung von Kerogen aus biogenen Vorläufern sowie der Bildung von Öl und Gas aus Kerogen (Erläuterung siehe Text). (R_m : Mittlere Vitrinitreflexion in %).



(nach Tissot und Welte (1984))

(nach Tegelaar et al. (1989a))

Abb.4: Darstellung der Kerogenbildung a) nach dem Kondensationsmodell und b) nach dem Erhaltungsmodell.

1.3 Kerogenstruktur

Im folgenden wird erläutert, inwieweit Methoden zur molekularen Strukturaufklärung in der organischen Chemie im Rahmen der Kerogenstrukturermittlung anwendbar sind. Im Anschluß daran werden die bisherigen Vorstellungen zur Struktur von Kerogenen diskutiert.

Strukturbestimmungsmethoden für organische Materie

In Abb.5 sind einige Methoden zur Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsanalyse von organischer Materie mit ihrem Informationspotential zur Mikro- und Makrostrukturaufklärung in verschiedenen Phasenzuständen dargestellt (San-Torcuato 1989).

Die *Mikrostruktur* sei die Konstitution, Konfiguration bzw. Konformation von Einzelmolekülen (z.B. einzelner Cellulosekettenhelices).

Die *Makrostruktur* sei die Überstruktur (mit zugeordneten Einzelmolekülkonformationen) von Molekülverbänden. Die Makrostruktur kann als Funktion des jeweils betrachteten Molekülverbandsystems strukturell weiter unterteilt werden (z.B. Vorstellungen zur Proteinquartär- bzw. Cellulose-tertiärstruktur).

An die organische Materie, an der mit den in Abb.5 dargestellten Methoden Strukturaufklärung betrieben werden soll, werden folgende Anforderungen gestellt: Die organische Materie muß *rein und in jeweils ausreichender Menge* vorliegen.

Beide Anforderungen werden von einem Kerogen nicht erfüllt.

Kerogen stellt ein Gemisch von komplexen, heterogenen Makromolekülen undefinierter Größe dar; einen unlöslichen komplexen Vielstoffestkörper, dessen Bestandteile nicht unzersetzt verdampfbar sind.

Methoden zur Kerogenstrukturbestimmung

Da Kerogenteilstrukturen aufgrund fehlender langreichweitiger Molekülorientierungs- und Molekülpositionsfernordnung keinen Anlaß zu scharfen Reflexen bei Diffraktionsexperimenten geben, scheiden Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung zur Kerogenstrukturbestimmung aus.

An komplexen Vielstoffestkörpern wie Kerogenen liefern spektroskopische Methoden (IR und NMR) Pauschaldaten mit geringer molekularer Strukturinformation, die jedoch brauchbare Hinweise auf funktionelle Gruppen im Kerogen liefern (siehe Kap. 3.1.2).

Um molekulare Informationen über die Kerogenstruktur zu erhalten ist dreierlei erforderlich:

- Chemischer Abbau des Kerogens in niedermolekulare Teilstrukturen.
- Auftrennung und Identifizierung der erhaltenen Abbauprodukte. Die am häufigsten dafür verwandte Methode ist die GC/MS-Kopplung.
- Korrelation der niedermolekularen Kerogenteilstrukturen mit der Struktur des ursprünglichen, makromolekularen Kerogens (Strukturselektivität des angewandten Abbaureagens).

Bisherige Kerogenstrukturmodelle

In Tab.1 sind die bisherigen Kerogenstrukturmodelle nach dem jeweiligen programmatischen Ansatz zu ihrer Erstellung in folgende drei Phasen dargestellt:

Phase A: *Burlingame et al.* (1968) und *Djuricic et al.* (1971) bauten **Kerogen chemisch ab** und präsentierten die von ihnen identifizierten Abbauproduktstrukturen, die weniger als 10% des untersuchten Kerogens repräsentieren, in Form ihrer Modelle.

Phase B: *Yen et al.* (1976) und *Schmidt-Collerus et al.* (1976) bauten **Kerogen chemisch ab** und erfaßten Abbaustrukturen. Darüberhinaus ermittelten sie **Pauschaldaten**, die zwar keine Kerogenstrukturen auf molekularer Ebene zugänglich machen, die ihnen aber strukturelle Anhaltspunkte z.B. über die Aromatizität des Kerogens vermittelten, die sie in Form von hypothetischen Strukturen in ihren Modellen verwerteten.

Phase C: *Behar und Vandenbroucke* (1987) sowie *Scouten et al.* (1989) bauten **Kerogen chemisch ab** und erfaßten Abbauproduktstrukturen (bzw. griffen auf Strukturdaten von Abbauprodukten aus der Literatur zurück). Sie ermittelten spektroskopische **Pauschaldaten** (bzw. nutzten Pauschaldaten aus der Literatur) zur interpretatorischen Verwertung in ihren Modellen. Darüberhinaus erforschten sie die Natur von **NSO-Komponenten** aus Abbauprodukt- und/oder Bituminafraktionen (bzw. verwerteten geeignete Literaturdaten) bzw. verwendeten hypothetische Strukturen aus der Kohle- und Huminsäureforschung, um die elementaranalytischen NSO-Kerogendaten mit den Strukturen in ihren Modellen zu korrelieren.

Die in Abb.6 dargestellte zusammengefügte Strukturformel gibt nach Behar und Vandenbroucke (1987) eine Vorstellung darüber, wie die Struktur eines Typ-II-Kerogens zu Beginn der Katagenese aussehen könnte. (Als Typ-II-Kerogene bezeichnet man Kerogene, die sich aus Algen und Bakterien in einem marinen anoxischen Ablagerungsmilieu bilden).

Im Rahmen einer Beurteilung, inwieweit die dargestellten aneinandergefügten Teilstrukturen der wahren Struktur eines Typ-II-Kerogens zu Katagenesebeginn entsprechen, ist die Berücksichtigung der Art und Weise der Erstellung des Kerogenmodells von Bedeutung. Behar und Vandenbroucke (1987) kombinieren identifizierte Strukturen aus Bitumina (incl. Heteroverbindungen (NSO-Komponenten)) derart, daß die resultierende Struktur den elementaranalytischen Kerogendaten genügt und mit IR- und NMR-spektroskopischen Kerogendaten korreliert. Es handelt sich dabei um eine statistische Zusammenfügung von beliebigen Strukturen aus Bitumina, die mit Kerogenpauschaldaten (Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie) in Einklang stehen. Daß die auf diese Weise resultierende Struktur die des Kerogens repräsentiere, folge aus dem Befund, daß Bitumen aus Kerogen entstehe, und aus der daraus abgeleiteten Annahme, daß Bitumenstrukturen daher den Kerogenstrukturen weitgehend gleichen sollten.

Zur Beurteilung des Kerogenmodells ist wichtig, daß in dessen Erstellung keine molekularen Kerogendaten eingeflossen sind. Damit stellt sich die prinzipielle Frage, inwieweit die im hypothetischen Kerogenmodell dargestellten Strukturen molekular die Kerogenstruktur repräsentieren können.

| Mikro- und Makro- Struktur niedermolekularer bzw. hochmolekularer (Poly- mere,..) org. Materie | Diffraktionsmethoden (Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung) | Molekülspektroskopie | | |
|--|---|---------------------------------|-------------------------------|---|
| | | IR | NMR | MS |
| als kristalliner (amorpher) Festkörper | Konformation | Konfiguration (Konformation) | (Konformation) | Konstitution (aus der Gas- phase) |
| in flüssigkristalliner Phase | (Konformation) | Konfiguration (Konformation) | (Konformation) | - |
| in isotroper Lösung | - | Konfiguration (Konformation) | Konfiguration Konformation | - |

() = wenig Information
- = keine Information

Abb.5: Darstellung von Methoden zur Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsanalyse von organischer Materie mit deren Informationspotential zur Mikro- und Makrostrukturaufklärung in verschiedenen Phasenzuständen.

| | (A) | (B) | (C) |
|---|---|--|---|
| | Isolierung/Identifizierung von chemischen Abbauprodukten | Berücksichtigung von Kerogen- pauschaldaten | Berücksichtigung von NSO-funktionalisierten Struktursystemen (Heteroatome in Heterocyclen oder Seitengruppen) |
| Burlingame et al. (1968) Djuricic et al. (1971) | GC/MS von Dichromat- bzw. Permanganat- oxidations- abbauprodukten | | |
| Schmidt-Collerus et al. (1976) Yen et al. (1976) | GC/MS von Oxidations- und Pyrolyse- abbauprodukten | Elementaranalyse IR NMR Mazeralpetrographie | |
| Behar/Vandenbroucke (1987) Scouten et al. (1989) | GC/MS von Hydrolyse- und Pyrolyse- abbauprodukten | Elementaranalyse IR NMR Elektronenmikroskopie | NSO-Komponenten aus Abbauprodukt- und Bitumina- fraktionen bzw. hypothetische Strukturen |

Tab.1: Gliederung der Kerogenstrukturmodelle nach dem jeweiligen programmatischen Ansatz zu ihrer Erstellung in die drei Phasen A, B und C.

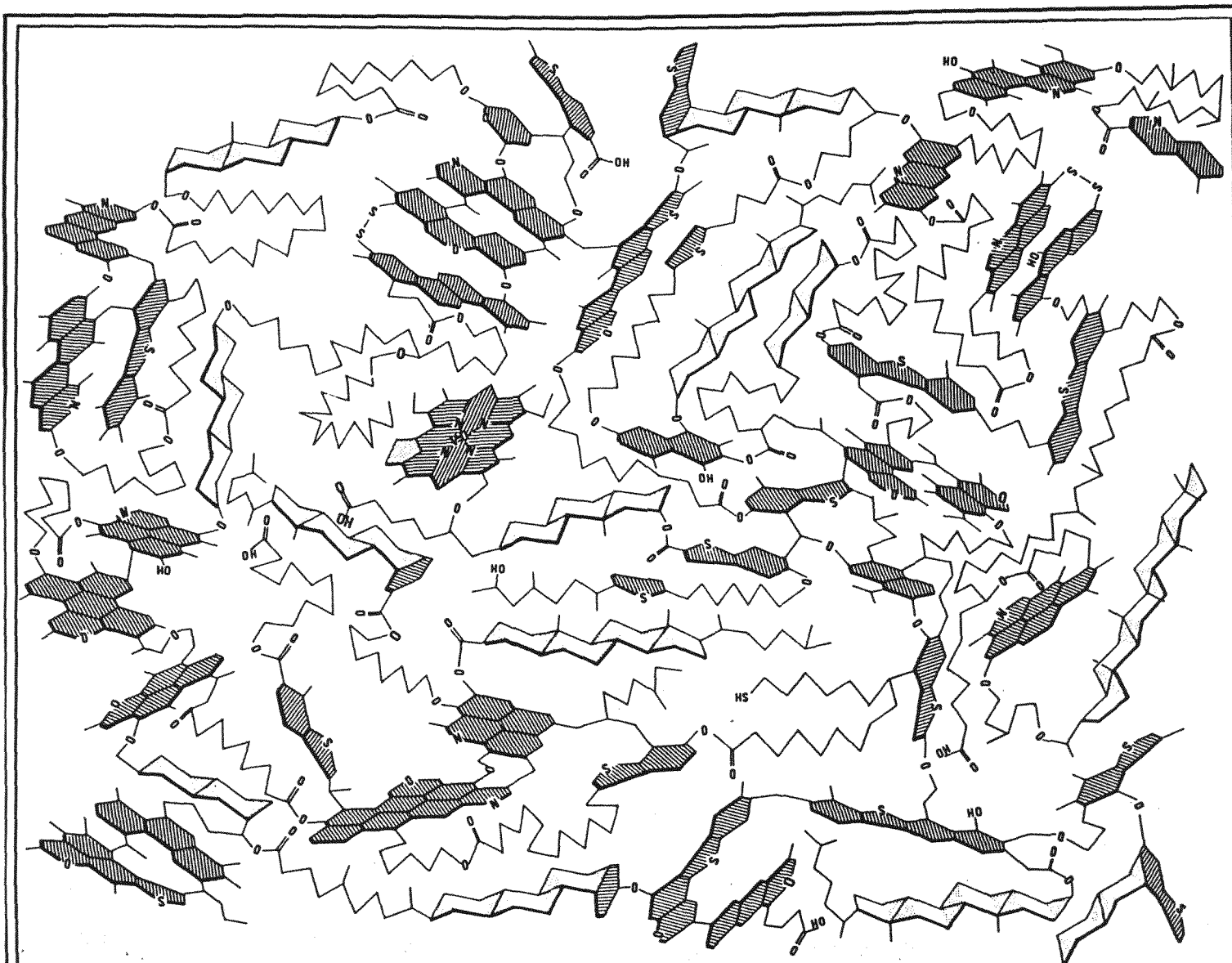


Abb.6:
Darstellung der hypothetischen Struktur eines Typ-II-Kerogens zu Katagenesebeginn nach Behar und
Vandenbroucke (1987).

1.4 Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist es, Kerogen durch chemischen Abbau in niedermolekulare Bestandteile (Teilstrukturen) zu zerlegen und deren jeweilige Struktur zu identifizieren und zu quantifizieren. Die resultierenden molekularen Kerogenabbaudaten werden mit der Struktur und der Reife des abgebauten Kerogens korreliert. Die Strukturkorrelation erfolgt unter Berücksichtigung von IR- und NMR-spektroskopischen Kerogendaten. Es soll diskutiert werden, inwieweit die Kerogenabbaudaten die von Behar und Vandembroucke (1987) vorgeschlagene Kerogenstruktur (Abb.6), in deren Erstellung keine molekularen Kerogendaten einfließen (s. Kap. 1.3), stützen. Ferner sollen anhand der Abbaudaten molekulare Kerogenreifeparameter abgeleitet werden.

Biogene Kerogenvorläufer (resistente, weil nicht hydrolysierbare Zellbestandteile aus Algen und Bakterien) werden chemisch abgebaut. Die resultierenden Abbauprodukte werden mit denen des Kerogens verglichen, um molekulare Hinweise auf den Prozeß der Kerogenbildung zu erfassen (s. Kap. 1.2).

1.5 Probenmaterial

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kerogene entstammen dem Posidonienschiefer der NW-deutschen Hilsmulde (6 Proben) sowie des Pariser Beckens (1 Probe). Der Posidonienschiefer stellt die bituminöse Mergelsteinfazies des Lias ϵ (unteres Toarcium, Jura; ca. 190 Mill. Jahre alt) dar und ist nach der in ihm häufig vorkommenden fossilen Tangmuschel *Posidonia* benannt. Die Ablagerung dieses Erdölmuttergesteins erfolgte in einem geschichteten Wasserkörper mit stagnierender, anaerober Sediment/Wasser-Grenzfläche (Sapropel-Fazies). Eine ausführliche Darstellung experimenteller Befunde zur Ablagerungsgeschichte des Posidonienschiefers geben Littke et al. (1991). In Abb.7 ist eine geologische Karte der Hilsmulde mit der Lage der sechs abgeteufte Flachbohrungen dargestellt, aus deren Bohrkernen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kerogene isoliert wurden. Das organische Material der sechs Bohrkern ist durch zwei Einflüsse charakterisiert. Zum einen folgt aus der räumlichen Nähe der Bohrungen (sie sind im Durchschnitt weniger als 10 km voneinander entfernt, s. Abb. 7), daß sich die Kerogene aus einheitlichen biogenen Vorläufern gebildet haben sollten, was durch mikroskopische Befunde gestützt wird (Littke und Rullkötter 1987). Zum anderen führte ein Intrusivkörper (petrographische Bezeichnung für einen in höhere Teile der Erdkruste aufgestiegenen magmatischen Gesteinskörper) dazu, daß das organische Material der sechs Bohrkern einem unterschiedlichen thermischen Reifungsprozeß ausgesetzt war. Die Kerogene der sechs Sedimentgesteine aus der Hilsmulde zeichnen sich damit durch *gleiches Ablagerungsmilieu*, aber *unterschiedliche thermische Reife* aus. Der Reifebereich der sechs Kerogene (0,48% bis 1,45% R_m) umfaßt den gesamten Bereich des Ölfensters ($0,5 < R_m(\%) < 1,3$; siehe Abb.3) und eignet sich daher zur Untersuchung der Kohlenwasserstoffgenese (Rullkötter et al. 1988, Littke et al. 1988, Littke und Rullkötter 1987) sowie der primären Kohlenwasserstoffmigration (Leythaeuser et al. 1988) als Funktion der Kerogenreife. In Abb.8 ist ein halbierter Bohrkern der Bohrung Wen (0,48% R_m , Abb.7) dargestellt. Die erkennbare Lamination der abgelagerten Sedimentschichten ist ein Indiz für das bereits erwähnte anoxische Ablagerungsmilieu des Posidonienschiefers (keine Bioturbation).

Kerogenisolierung

Teile der sechs Bohrkern des Posidonienschiefers der Hilsmulde werden 40 Sekunden lang mit einer Scheibenschwingmühle zu Sedimentgesteinsmehl zermahlen. Die anorganische Mineralmatrix der Bohrkern, bestehend aus Carbonaten und Silikaten,

wurde am IFP (Institut Français du Pétrole) in Paris mit Hilfe der in Abb.9 dargestellten Apparatur mit Mineralsäuren bei 60°C wie folgt aufgelöst:

6N-HCl-Carbonataufschluß (16h)

6N-HCl/40%-HF(1:2)-Carbonat/Silikataufschluß (16h)

6N-HCl-Fluoridaufschluß (16h) (Entfernung der durch die HF-Behandlung gebildeten Fluoride)

Anschließend wird unter Stickstoff bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Eine detaillierte Beschreibung der Abläufe ist bei Durand (1980) ausgeführt.

Man erhält als Rückstand das organische sedimentäre Material (Kerogen incl. Bitumen) neben unaufgelöstem Pyrit. Aus dem Rückstand wird das Bitumen vierundzwanzig Stunden lang mit Dichlormethan herausextrahiert. Zurück bleibt Kerogen (incl. Pyrit).

1.5.1 Pauschaldaten der untersuchten Kerogene

Von den sieben untersuchten Kerogenen werden elementaranalytische, mazerolpetrographische und pyrolytische Pauschaldaten bestimmt.

Die sechs Kerogene aus der Hilsmulde werden bezeichnet mit: Wen bzw. WEN, Wic bzw. WIC, Die bzw. DIE, Doh bzw. DOH, Har bzw. HAR und Had bzw. HAD. Das Kerogen aus dem Pariser Becken wird mit Msv bzw. MSV bezeichnet.

Elementaranalytische Daten

In Tab.2 sind die elementaranalytischen Daten der untersuchten Kerogene der Hilsmulde (sechs Kerogene: Wen, Wic, Die, Doh, Har und Had) und des Pariser Beckens (ein Kerogen: Msv) dargestellt. Die Daten wurden von Frau Dr. M. Vandenbroucke am Institut Français du Pétrole (IFP Paris) ermittelt. Die Anteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Eisen wurden von Frau Dr. M. Vandenbroucke experimentell bestimmt. Unter der Annahme, daß das gesamte Eisen als Pyrit vorliegt, ergeben sich die in Tab.2 dargestellten berechneten elementaranalytischen Daten der reinen Kerogene. Die berechneten Kerogendaten der atomaren Verhältnisse zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff (H/C), Sauerstoff und Kohlenstoff (O/C), Stickstoff und Kohlenstoff (N/C) sowie Schwefel und Kohlenstoff (S/C) sind in Tab.2 aufgelistet. Das atomare H/C-Verhältnis nimmt mit steigender Reife der Kerogene ab (s. Abb.10).

Mazerolpetrographische Daten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten sieben Kerogene sind marinen Ursprungs. Sie stammen hauptsächlich von marinen Algen und Bakterien ab. Unter dem Lichtmikroskop

sind die größeren fossilen Algen unter Fluoreszenz zu erkennen. Mikroskopisch aufgelöste fossile Algen werden als Alginit bezeichnet. In Abb.10 ist die Fluoreszenz von fossilen Tasmanales-Algen (Grünalgen) aus den sieben untersuchten Kerogenen abgebildet. Die Fluoreszenzanregung erfolgt im langwelligen UV bei 365nm. Weiterhin sind der Rot/Grün-Quotient Q zwischen der Fluoreszenzintensität bei 650nm und 500nm sowie die Wellenlänge maximaler Fluoreszenzintensität λ_{\max} aufgelistet.

Neben fossilen Algen (Alginit) enthalten die sieben untersuchten Typ-II-Kerogene in geringen Mengen kleine Partikel an fossilen Landpflanzen. Diese rühren von Baumstämmen und Blättern her und werden als Vitrinits bezeichnet. Als physikalische Meßgröße wird die Reflexion von Partikeln dieses Vitrinits gemessen (Stach et al. 1982). Die Werte der mittleren Reflexion des Vitrinits $R_m(\%)$ der untersuchten Kerogene sind in Abb.10 dargestellt.

Die Werte der Vitrinireflexion $R_m(\%)$, des Rot/Grün-Quotienten Q und der Wellenlänge maximaler Fluoreszenzintensität λ_{\max} steigen mit zunehmender thermischer Reife des Kerogens (s. Abb.10).

Pyrolytische Daten

Pyrolytische Pauschaldaten an Kerogenen werden in der Organischen Geochemie nach einer von Espitalié et al. (1977) entwickelten und Rock-Eval Pyrolyse genannten Methode bestimmt. Als gemessene Kerogendaten erhält man den sogenannten Wasserstoffindex HI und den Sauerstoffindex OI. Der HI stellt die unter Standardbedingungen thermisch freisetzbare Menge an Pyrolyseprodukten in mg/g Kerogenkohlenstoff dar. Der OI entspricht dem aus Sauerstofffunktionen im Kerogen pyrolytisch freigesetzten Kohlendioxid und Wasser in mg/g Kerogenkohlenstoff. Als weiterer Meßparameter wird die Temperatur maximaler Freisetzung an Pyrolyseprodukten T_{\max} bestimmt. Die gemessenen HI- und OI- und T_{\max} -Werte der untersuchten Kerogene sind in Abb.10 dargestellt. Während die HI- und OI-Werte mit zunehmender Reife des Kerogens sinken, steigt der T_{\max} -Wert mit zunehmender Reife des Kerogens.

Die ermittelten elementaranalytischen, mazerolpetrographischen und pyrolytischen Pauschaldaten (Abb.10 und Tab.2) spiegeln den unterschiedlichen Reifegrad der untersuchten Kerogene wider.

Die spektroskopischen Pauschaldaten (IR- und NMR) der untersuchten Kerogene sind in Kap. 3.1.2 dargestellt und diskutiert.

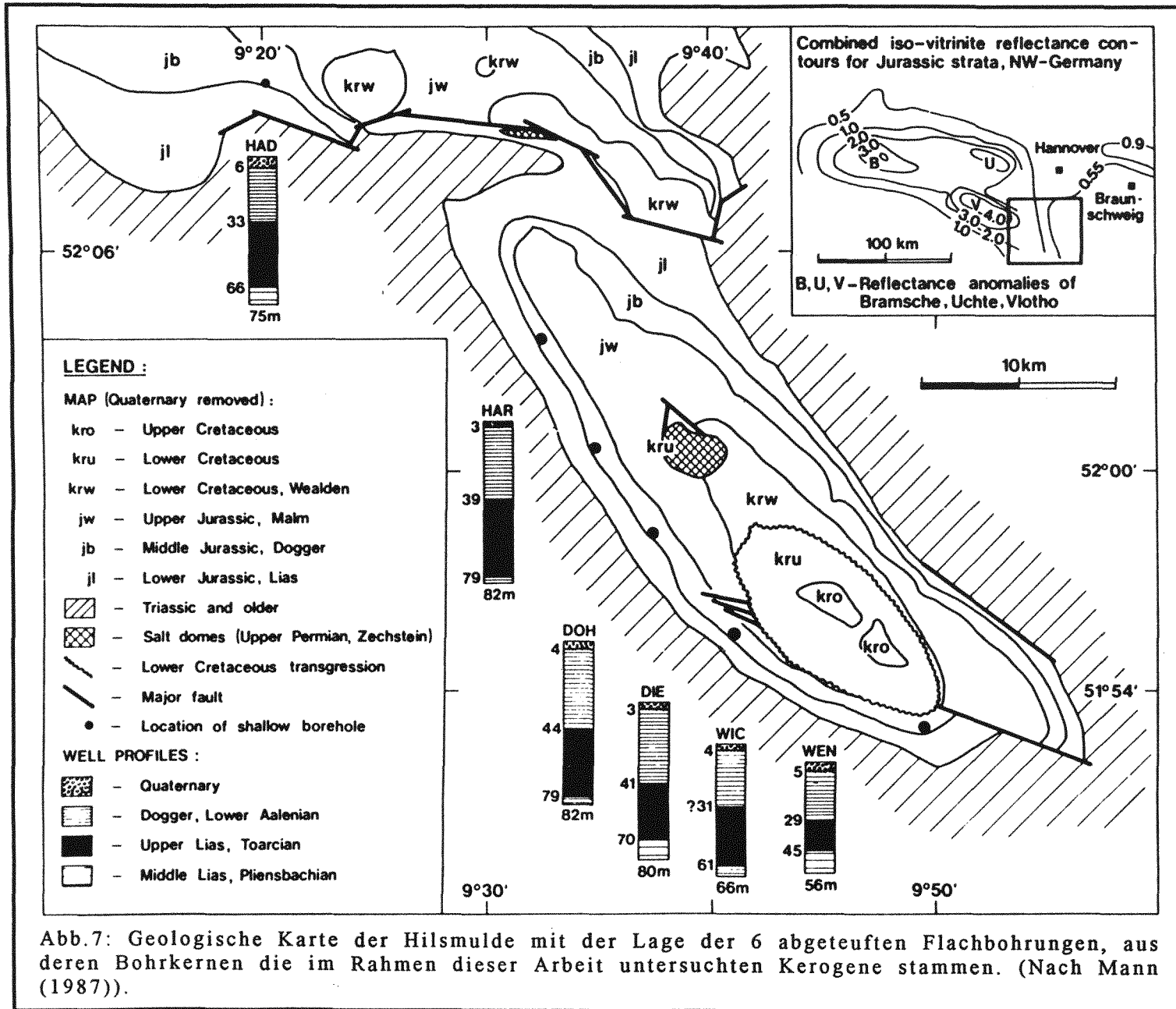


Abb.7: Geologische Karte der Hilsmulde mit der Lage der 6 abgeteufte Flachbohrungen, aus deren Bohrkernen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kerogene stammen. (Nach Mann (1987)).

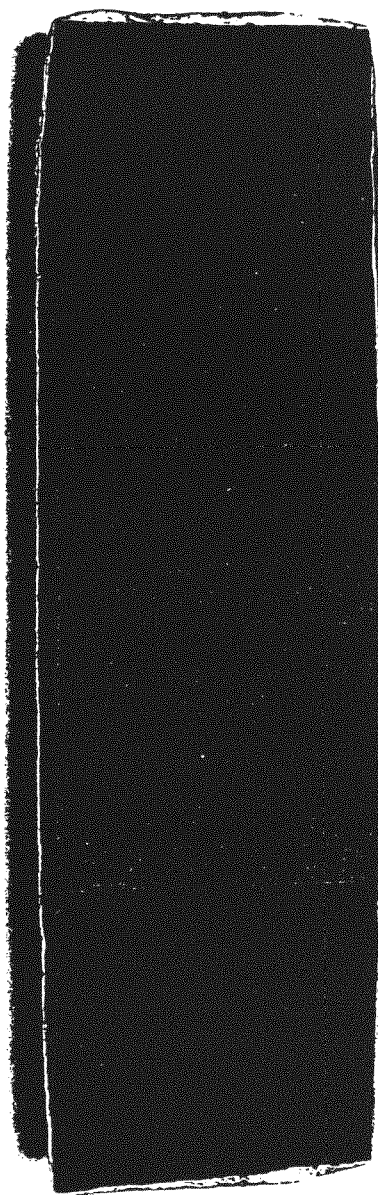


Abb.8: Darstellung des halbierten Bohrkerns der Bohrung Wenzel (Wen), (Teufenintervall 40,60-41,08m).

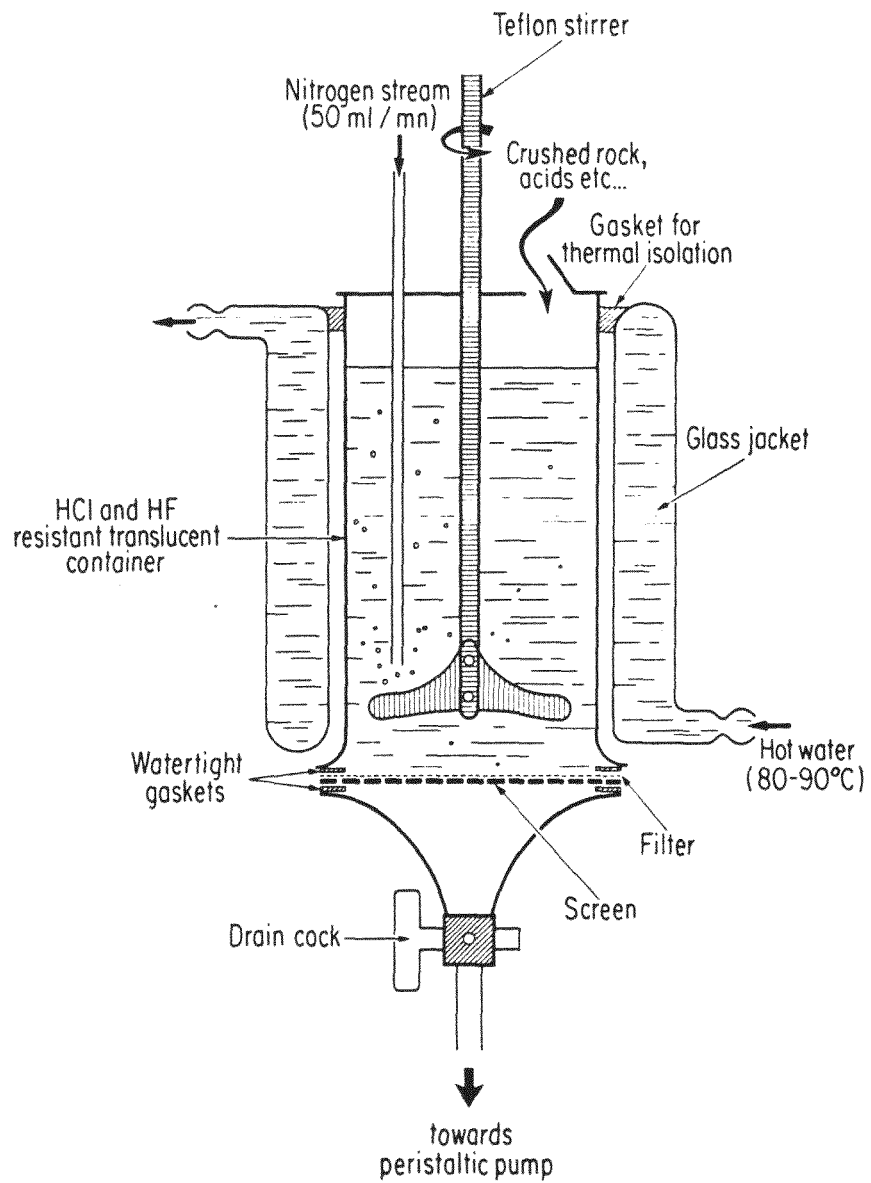


Abb.9: Darstellung der am IFP (Institut Français du Pétrole, Paris) zur Kerogenisolierung genutzten Apparatur. (Nach Durand 1980).

| | C * | H * | N * | O * | S * | Fe * | ** Pyrit | ** andere | ** C | ** H | ** N | ** O | ** S | ** H/C | ** O/C .100 | ** N/C .100 | ** S/C .100 |
|-----|-------|------|------|------|-------|-------|-------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Wen | 63,28 | 6,73 | 1,30 | 7,20 | 12,48 | 8,73 | 18,71 | 0,28 | 78,11 | 8,31 | 1,60 | 8,89 | 3,09 | 1,28 | 8,53 | 1,76 | 1,48 |
| Wic | 62,03 | 7,03 | 1,31 | 5,05 | 13,44 | 7,68 | 16,46 | 3,46 | 77,46 | 8,78 | 1,64 | 6,31 | 5,82 | 1,36 | 6,11 | 1,81 | 2,81 |
| Die | 60,24 | 6,03 | 0,94 | 2,73 | 17,22 | 11,50 | 24,64 | 1,34 | 81,39 | 8,15 | 1,27 | 3,69 | 5,51 | 1,20 | 3,40 | 1,34 | 2,53 |
| Doh | 54,46 | 5,11 | 0,94 | 2,18 | 20,00 | 15,20 | 32,57 | 2,11 | 83,38 | 7,82 | 1,44 | 3,34 | 4,02 | 1,13 | 3,00 | 1,48 | 1,80 |
| Har | 57,09 | 4,40 | 1,50 | 2,56 | 18,68 | 13,78 | 29,53 | 1,99 | 83,37 | 6,43 | 2,19 | 3,74 | 4,28 | 0,92 | 3,36 | 2,25 | 1,92 |
| Had | 51,43 | 2,79 | 1,00 | 3,02 | 22,14 | 15,20 | 32,57 | 4,42 | 81,62 | 4,43 | 1,59 | 4,79 | 7,57 | 0,65 | 4,40 | 1,67 | 3,47 |
| Msv | 58,69 | 6,28 | 0,92 | 7,97 | 14,77 | 10,40 | 22,29 | 0,97 | 76,47 | 8,18 | 1,20 | 10,39 | 2,99 | 1,24 | 6,77 | 2,02 | 1,46 |

Tab.2: Elementaranalytische Daten der untersuchten Kerogene der Hilsmulde (6 Kerogene (Mergel-Fazies); Wen, Wic, Die, Doh, Har, Had) und des Pariser Beckens (1 Kerogen; Msv). * Experimentelle Werte (bestimmt von Frau Dr. M. Vandembroucke); ** Berechnete Werte.

Abb.10: Charakteristik der untersuchten Kerogene

| 1 Hilsenulde 2 Pariser Becken | Alginitfluoreszenz ----- 60µm ----- | maceralpetrogr. Daten | | | Rock-Eval-Daten | | | Elementaranalyse | | | Bohrkerntiefe |
|----------------------------------|---|-----------------------|------|------------------|------------------|-----|----|------------------|------|------------------|---------------|
| | | R _m (%) | Q | λ _{max} | T _{max} | HI | OI | H/C | O/C | C _{org} | [m] |
| WEN ₁ | | 0,48 | 0,25 | 530 | 420 | 636 | 12 | 1,28 | 8,53 | 63,28 | 40,60-41,08 |
| WIC ₁ | | 0,53 | 0,35 | 530 | 429 | 679 | 16 | 1,36 | 6,11 | 62,03 | 54,53-54,66 |
| MSV ₂ | | 0,57 | 0,40 | 540 | 421 | 603 | 24 | 1,24 | 6,77 | 58,69 | - |
| DIE ₁ | | 0,68 | 0,71 | 550 | 436 | 545 | 15 | 1,20 | 3,40 | 60,24 | 65,80-65,95 |
| DOH ₁ | | 0,73 | 0,88 | 560 | 437 | 442 | 11 | 1,13 | 3,00 | 54,46 | 73,85-74,00 |
| HAR ₁ | | 0,88 | 1,40 | 590 | 438 | 266 | 6 | 0,92 | 3,36 | 57,09 | 73,20-73,40 |
| HAD ₁ | | 1,45 | 1,94 | 610 | 449 | 46 | 6 | 0,65 | 4,40 | 51,43 | 61,18-61,38 |

2. Methoden

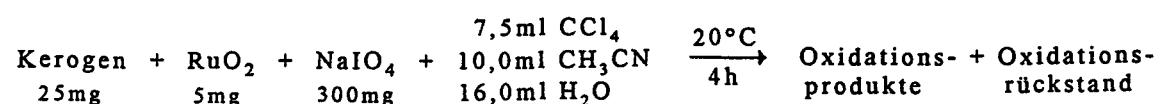
Im folgenden werden die angewandten Methoden der Durchführung des chemischen Kerogenabbaus sowie die Methoden der Isolierung, flüssigchromatographischen Trennung, Derivatisierung, Identifizierung und Quantifizierung der Kerogenabbauprodukte dargestellt.

2.1 Durchführung des chemischen Kerogenabbaus

Isolierung der Abbauprodukte

2.1.1 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen

Durchführung



Je 25mg der in Abb.10 (Kap.1.5.1) charakterisierten sechs Kerogene der Hilsmulde werden mit 5mg Rutheniumdioxid und 300mg Natriumperjodat im ternären Lösungsmittelsystem (7,5ml Tetrachlorkohlenstoff, 10,0ml Acetonitril und 16,0ml Wasser) 4 Stunden lang bei 20°C in einem 50ml-Kolben unter heftigem Rühren oxidiert. Bei der Bemessung der 25mg an reinem Kerogen wird der Pyrit herausgerechnet (vgl. Tab.2 in Kap.1.5.1, Kerogenelementaranalyse). Wenige Minuten nach Reaktionsbeginn färbt das gebildete Rutheniumtetroxid die Reaktionslösung leicht gelblich und nach etwa 5-10 Minuten beginnt Kohlendioxid aus der Reaktionslösung auszugasen. Das gebildete Kohlendioxid wird mit gereinigtem Stickstoff aus dem Reaktionskolben heraus durch eine mit Barytwasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet, wo es als Bariumcarbonat ausfällt.

Isolierung der Oxidationsprodukte

Nach vier Stunden wird die Reaktion mit 50µl Methanol gequentscht, wobei nach wenigen Minuten RuO₂ als schwarzer Niederschlag ausfällt. Nach Ansäuern der Reaktionssuspension mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure wird vom Oxidationsrückstand abfiltriert. Die zweiphasige Oxidationslösung wird in einen Scheidetrichter gegeben. Die untere Phase, die hauptsächlich aus Tetrachlorkohlenstoff mit wenig Acetonitril besteht, wird abgetrennt. Die obere, aus Wasser und Acetonitril bestehende Phase (ca.24ml) wird fünfmal mit 10ml Diethylether ausgeschüttelt. Nach dem fünften Ausschütteln wird die untere Phase mit den Etherextrakten vereint, mit Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum auf 50ml eingengt. 5ml

dieser 50ml werden zur Bestimmung der kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren (C₂-C₆; Essigsäure - Capronsäure, M2-M6) (siehe Kap. 2.5) entnommen. Die verbleibenden 45ml werden einrotiert und mit Diazomethan in Ether methyliert. Die in Ether gelösten methylierten Oxidationsprodukte werden über 300mg Silicagel per Pipettensäule gereinigt, auf 1000µl eingeeengt, mit Androstan als internem Standard versehen und per GC/MS und GC/FID vermessen.

Die je 5ml an underivatisierter Oxidationsproduktlösung werden auf 1000µl eingeeengt, wovon 1µl auf einer polaren Säule per GC/FID vermessen wird (siehe Kap. 2.5, Quantifizierung der Abbauprodukte).

2.1.2 Stufenweiser chemischer Kerogenabbau

Je ein Gramm Wen- und Msv-Kerogen werden wie folgt stufenweise chemisch abgebaut.

2.1.2.1 Hydrolyse

Durchführung

| | | | | | | | | |
|-----|-------------------|---|----------------------------------|---|------|---|------------------|--------------------------------------|
| | Kerogen | + | KOH · 1H ₂ O | + | MeOH | + | H ₂ O | $\xrightarrow[24h]{\text{Rückfluß}}$ |
| Wen | 1000mg (63,3%TOC) | | 1000mg | | 35ml | | 2ml | N ₂ |
| Msv | 1000mg (58,7%TOC) | | 1000mg (12mmol KOH/g Kerogen) | | 35ml | | 2ml | |

| | | | |
|-----|----------------------------|---|------------------------------|
| | Hydrolysat | + | Kerogen (Hydrolyserückstand) |
| Wen | 8,7mg (13,7mg/gTOC (1,4%)) | | 1036mg (59,8%TOC) |
| Msv | 7,5mg (12,8mg/gTOC (1,3%)) | | 1051mg (54,5%TOC) |

Je 1000mg Kerogen (incl. Pyrit) werden mit 1,0g Kaliumhydroxidmonohydrat in 35ml Methanol und 2ml Wasser (pentadest.) unter Stickstoff in einem 100ml-Kolben 24 Stunden unter Rückfluß verseift.

Die Menge an Abbaureagenz (KOH) wird wie folgt gewählt: Unter der Annahme, das Kerogen bestünde aus Glycerintripalmitat (Tripalmitin), werden 3mmol zu spaltender Esterfunktionen pro g Kerogen erwartet. Mit 12mmol an KOH (1g) pro g Kerogen wird ein vierfacher Überschuß an OH-Ionen zur Verseifung eingesetzt. Die basisch katalysierte Verseifung von Esterfunktionen (bzw. Amidfunktionen) erfordert äquimolare Mengen an OH-Ionen (siehe Reaktionsmechanismus, Kap. 3.3.1). Unter obiger Annahme liegt mit 2ml Wasser ein 30-facher molarer Überschuß an H₂O zur Esterspaltung vor.

Isolierung der Hydrolyseprodukte

Nach erfolgter Hydrolyse wird das Hydrolysat abfiltriert, wonach der Hydrolyserückstand (Rückstandskerogen) mit 3 mal 5ml Methylenchlorid gewaschen wird.

Die Extraktion der Hydrolyseprodukte aus dem auf pH=2 angesäuerten Hydrolysat ist nicht trivial. Mit Ether (Diethylether) oder Methylenchlorid ist das vorliegende Hydrolysat (35ml Methanol und 2ml Wasser) mangels Phasentrennung nicht extrahierbar. Die Extraktionsparameter werden wie folgt gewählt: Anhand von experimentellen Konoden aus der Literatur (Sorensen et al. 1980) und der sich daraus ergebenden Binodalkurve des ternären Systems (Wasser/Methanol/Methylenchlorid) erweist sich folgender Ablauf als sinnvoll. Zunächst ist der größte Teil des Methanols vorsichtig einzurotieren (auf ca. 10ml Lösung), damit mit dem Methanol/Wasser-Azeotrop keine Hydrolyseprodukte (Carbonsäuren) überdestillieren (analog Waserdampfdestillation). In einem zweiten Schritt wird möglichst viel Methylenchlorid zugegeben, um möglichst wenig Wasser in die untere Phase zu bekommen, die dann hauptsächlich aus Methylenchlorid und sehr wenig Wasser besteht. Das eingeeengte Hydrolysat (10ml) wird mit 4 mal 10ml Methylenchlorid extrahiert. Die Methylenchloridphasen (4 x 10ml und 3 x 5ml) werden vereint, mit Natriumsulfat getrocknet und zwecks Bestimmung der Hydrolysatmenge eingedampft.

Die beiden Hydrolysate werden nicht aufgetrennt, sondern als Gesamthydrolysate derivatisiert (Methylierung mit Diazomethan, gefolgt von Silylierung mit BSTFA, s. Kap. 2.3) und per GC/MS und GC/FID vermessen.

Im Zusammenhang mit der Kerogenhydrolyse werden folgende drei Experimente durchgeführt: Kerogenoxidation mit essigsaurem Dichromat, Wachsesterhydrolyse und Cellobiosehydrolyse.

Kerogenoxidation mit essigsaurem Dichromat

30mg Wen-Kerogen werden mit 2mmol Kaliumdichromat 8h bei Raumtemperatur in 20ml Eisessig oxidiert. Nach Filtration wird der Filterkuchen (das Rückstandskerogen) mit 5ml Methylenchlorid gewaschen und das Filtrat (Eisessig) wird vorsichtig fast vollständig auf ca. 3ml einrotiert. Zum verbleibenden Filtrat werden 3ml Wasser gegeben und es wird auf pH=1 mit konz. Salzsäure (Suprapur) angesäuert, wonach mit 3 mal 5 ml Methylenchlorid extrahiert wird. Die vereinten Methylenchloridphasen (4 mal 5ml) werden mit 3ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, einrotiert, mit Diazomethan methyliert und mittels GC/MS und GC/FID vermessen.

Wachsesterhydrolyse

1,0mg Eicosylmyristat (Wachsester aus C₁₄ n-Carbonsäure (Tetradecansäure) und C₂₀ n-Alkanol (Eicosanol) werden mit 1,0g KOH-Monohydrat in 10ml Methanol und 0,5ml Wasser 8h verseift. Anschließend wird das Methanol auf ca. 3ml abrotiert und nach Zugabe von 3ml Wasser und Ansäuern auf pH=1 (konz. HCl) wird mit 4 mal 3ml Methylenchlorid extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgt in Analogie zu der des Kerogenhydrolysats. Das vereinte Methylenchlorid wird fast vollständig einrotiert, wonach methyliert und anschließend silyliert wird.

Cellobiosehydrolyse

20mg Cellobiose werden mit 20mg KOH-Monohydrat in 10ml Methanol und 0,5ml Wasser 2h unter Rückfluß hydrolysiert. Es werden 20ml Wasser zugegeben, wonach auf pH1 angesäuert (konz. HCl) und mit Methylenchlorid extrahiert wird. Der Methylenchloridextrakt wird per GC/FID (polare Säule) vermessen.

2.1.2.2 Azidolyse

Azidolyse (Begriffsdefinition): Die Benennung der als Säure/Base-Reaktion aufzufassenden Etherspaltung durch Bortrichlorid erfolgt in Anlehnung an die Benennung der Spaltung von Kohlenstoff-Heteroatombindungen durch Wasserstoff (Hydrogenolyse, Kap. 2.1.2.4). Während bei der Hydrogenolyse die Bindungsspaltung durch Addition von Wasserstoff erfolgt, ergibt sich bei der Azidolyse die Spaltung durch Addition einer Lewissäure (Bortrichlorid)(s. Abb.53, Reaktionsschema der Azidolyse, Kap. 3.3.2).

Durchführung

| | | | | | | |
|-----------------------------------|---|------------------|---|--------------------------------------|--|--|
| Kerogen (Hydrolyse- rückstand) | + | BCl ₃ | + | CH ₂ Cl ₂ abs. | $\xrightarrow[\text{Reaktor } 3\text{h}]{125^\circ\text{C } 10\text{bar}}$ | $\xrightarrow[\text{+30ml H}_2\text{O}]{\text{Hydrolyse}}$ |
| Wen 1025mg (59,8%TOC) | | 1,3ml | | 25ml | | |
| Msv 1041mg (54,5%TOC) | | 1,3ml | | 25ml | | |

| | | |
|--------------------------------|---|-------------------------------|
| Azidolysat | + | Kerogen (Azidolyserrückstand) |
| Wen 1,9mg (3,1mg/gTOC (0,31%)) | | 1086mg (55,8%TOC) |
| Msv 2,1mg (3,7mg/gTOC (0,37%)) | | 1067mg (52,7%TOC) |

Das jeweilige Kerogen (Hydrolyserückstand) wird mit 1,3ml Bortrichlorid in 25ml absolutem Methylenchlorid 3 Stunden lang bei 125°C und 10 bar in einem Reaktor aus V₂A-Stahl (Abb.11) gerührt.

Das verwendete Methylenchlorid wird vor dem Einsatz wie folgt absolutiert (getrocknet): Zunächst wird das Methylenchlorid über Kaliumcarbonat (suprapur) über

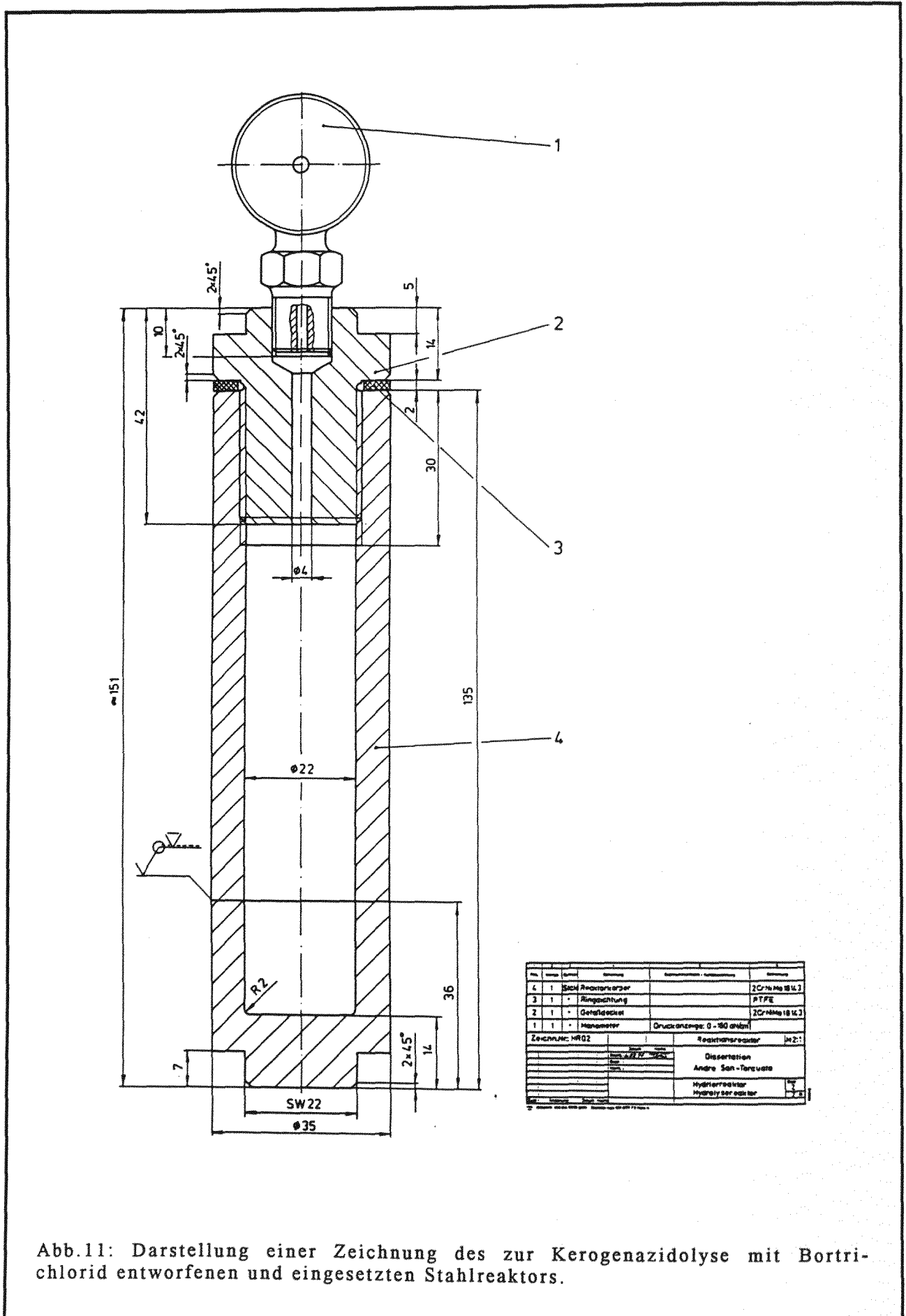


Abb.11: Darstellung einer Zeichnung des zur Kerogenazidolyse mit Bortri-chlorid entworfenen und eingesetzten Stahlreaktors.

Nacht getrocknet und anschließend abdestilliert. Die letzten Spuren an Wasser werden dann durch Zugabe von Lithiumaluminiumhydrid (vorher mit absolutem Hexan gereinigt) und anschließende Destillation des Methylenchlorids unter Feuchtigkeitsausschluß (Trockenrohr) entfernt.

Die Menge an Abbaureagenz (Bortrichlorid) wird wie folgt gewählt:

Unter der Annahme, das Kerogen bestünde aus Didecylether, werden 3,3 mmol Etherfunktionen pro g Kerogen erwartet. Nimmt man an, daß ein mol BCl_3 nur ein mol Etherfunktionen spaltet (siehe Reaktionsmechanismus) wird mit 1,3 mol BCl_3 pro g Kerogen ein fünffacher Überschuß an Bortrichlorid eingesetzt.

Die Azidolyse wird in einem Reaktor bei 125°C und 10 bar durchgeführt. Unter diesen Bedingungen baut man 0,3% eines unreifen Kerogens (ca. 0,5% R_m) ab, während bei Raumtemperatur nur etwa die Hälfte dessen abbaubar ist. Eine Zeichnung des Reaktors ist in Abb.26 dargestellt. Der zur Herstellung des Reaktors verwandte austenitische Stahl ist nicht ferromagnetisch. Dadurch wird ein Durchrühren der Reaktionssuspension während der Reaktion per Magnetrührfisch ermöglicht. Der Reaktionsdruck wird am Reaktormanometer abgelesen, während die Reaktionstemperatur mittels eines Thermometers bestimmt wird, das in direktem Kontakt zum Reaktorkörper steht, der mit 5cm dicker, dichter Glaswolle isoliert ist. Der bei 125°C im Reaktor herrschende Druck von 10 bar entspricht interessanterweise dem Dampfdruck einer reinen Methylenchloridphase (s. Smith et al. 1986). Die 1,3ml an Bortrichlorid (Sdp. 12°) haben im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen Einfluß auf den Reaktionsdruck.

Nach erfolgter Azidolyse wird der Reaktor im Eisbad auf $5-10^\circ\text{C}$ abgekühlt. Nach Öffnen des Reaktors wird mit 30ml Wasser (zunächst tropfenweise) unter Rühren im Eisbad hydrolysiert (starke HCl-Entwicklung).

Die Menge an zur Hydrolyse zugesetztem Wasser muß dreierlei Erfordernissen genügen: Es müssen die gebildeten Borsäureester (siehe Reaktionsmechanismus) zu Borsäure und Alkoholen hydrolysiert werden. Überschüssiges Bortrichlorid muß zu HCl und Borsäure hydrolysiert werden. Die gebildete Borsäure muß gelöst werden (5g Borsäure lösen sich bei 20°C in 100g Wasser (5%)). Die Menge an zur Hydrolyse der Reaktionssuspension zugegebenem Wasser ist daran bemessen.

Nach erfolgter Hydrolyse hat die Azidolyse suspension einen pH-Wert von 1.

Isolierung der Azidolyseprodukte

Nach erfolgter Azidolyse wird das Azidolysat abfiltriert, wonach der Azidolysatrückstand (Rückstandskerogen) mit 3 mal 5ml Methylenchlorid gewaschen wird.

Die vereinten Methylenchloridphasen (25ml + 3 x 5ml) werden mit 2ml Wasser gewaschen, um Borsäurereste zu entfernen. Hinweis: Große Vorsicht ist mit Borsäure-

estern in Abbauproduktfraktionen im Rahmen der gaschromatographischen Analytik (GC/MS und GC/FID) geboten, da Borsäure GC-Säulen irreversibel belegt und dadurch unbrauchbar macht (s.a. Genieser 1984).

Die mit Natriumsulfat getrocknete Methylenchloridphase wird eingengt und in einem ausgewogenen 5ml-Kolben vorsichtig im Vakuum bei Raumtemperatur vollständig einrotiert, um die Menge an Azidolysat zu bestimmen (siehe Durchführung).

Die Auftrennung der Azidolysatkomponenten in eine unpolare (n-Hexan) und eine polare (Ethylacetat) Fraktion erfolgt nach der in Kap. 2.2 dargestellten Methode.

2.1.2.3 Pyritabbau

Durchführung

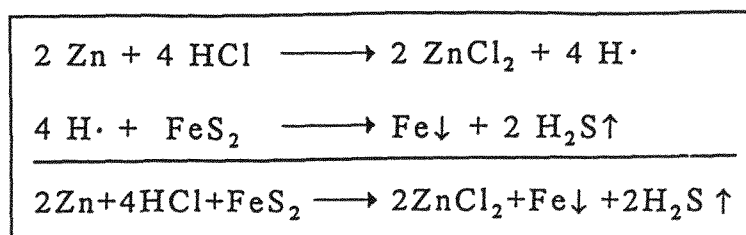
| Kerogen (Azidolyse- rückstand) | + Zn _{Pulver} | + Zn _{Granulat} | + HCl _{30%} | + MeOH | $\xrightarrow[3 \text{ mal}]{\text{H}_2\text{S}\uparrow}$ |
|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|----------------------|--------|---|
| Wen 1068mg (55,8%TOC) | 5g | 5g | 50ml | 30ml | |
| Msv 1050mg (52,7%TOC) | 5g | 5g | 50ml | 30ml | |

Kerogen (entpyritiert)

Wen 971mg (61,1%TOC)

Msv 929mg (59,3%TOC)

Vor der Kerogenhydrogenolyse wird der Pyrit im Kerogen mit naszierendem Wasserstoff wie folgt reduziert:



Das Pyrit im jeweiligen Kerogen (Azidolyserückstand) wird mit je 5 Gramm Zinkpulver und Zinkgranulat und 50 ml 30%-iger Salzsäure in 30 ml Methanol im Eisbad reduziert. Die Reaktion erfolgt in Methanol, daß das Kerogen und den Pyrit im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln gut benetzt. Tropfenweise wird 30%-ige Salzsäure (Suprapur) unter heftiger Schwefelwasserstoffentwicklung bei intensivem Rühren zugegeben. Dabei reagiert das Zinkpulver aufgrund seiner größeren Oberfläche schneller als das Zinkgranulat.

Die erforderliche Menge an naszierendem Wasserstoff wird wie folgt bemessen: Die Kerogene enthalten ca. 20% Pyrit (Wen 18,7%, Msv 22,3%, siehe Tab.2 in Kap.1.5.1). Damit sind in den vom Pyrit zu befreienden Kerogenen ca. 200mg (1,7mmol) Pyrit abzubauen. Mit den 10g Zink werden 306mmol Wasserstoffradikale erzeugt, die 76,5 mmol Pyrit abbauen können, was der 45-fachen Menge an im jeweiligen Kerogen vorhandenen Pyrit entspricht. Die erforderliche Menge an zuzutropfender Salzsäure ist daran bemessen. Beide Kerogene werden dreimal entpyritiert, wobei die Schwefelwasserstoffentwicklung von mal zu mal nachläßt.

Das entpyritierte Kerogen wird mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und anschließend im Exsikkator über Kieselgel getrocknet.

2.1.2.4 Hydrogenolyse

Durchführung

| | | | | <u>Hydrogenolyse (H₂)</u> | |
|---------------------------------|----------|--------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | | | | $P_{I/H_2} = 20\text{bar}$ | $P_{R/H_2} = 100\text{bar}$ |
| | | | | $T_I = 20^\circ\text{C}$ | $T_R = 205^\circ\text{C}$ |
| | | | | —————→ | |
| Kerogen* | + Dioxan | + H ₂ O | + Rh/Al ₂ O ₃ | H ₂ | 10h |
| Wen 960mg (61,1%TOC) | 50ml | 50ml | 960mg | | |
| Msv 916mg (59,3%TOC) | 50ml | 50ml | 916mg | | |
| | | | + Kerogen # | | |
| Hydrogenolysat | | | | | |
| Wen 36,2mg (6,2%, TOC-normiert) | | | 1537mg (35,5%TOC) | | |
| Msv 38,3mg (7,0%, TOC-normiert) | | | 1501mg (33,4%TOC) | | |

(*Azidolyserückstand nach Pyritabbau)

(# Hydrogenolyserückstand (incl. Katalysator))

T_I = Initialtemperatur

T_R = Reaktionstemperatur

P_I = Initialdruck (20°C)

P_R = Reaktionsdruck

Die Hydrogenolyse der beiden entpyritierten Azidolyserückstandskerogene erfolgt in einem Autoklaven (siehe Abb.12) an einem auf Aluminiumoxid aufgetragenen Rhodiumkatalysator.

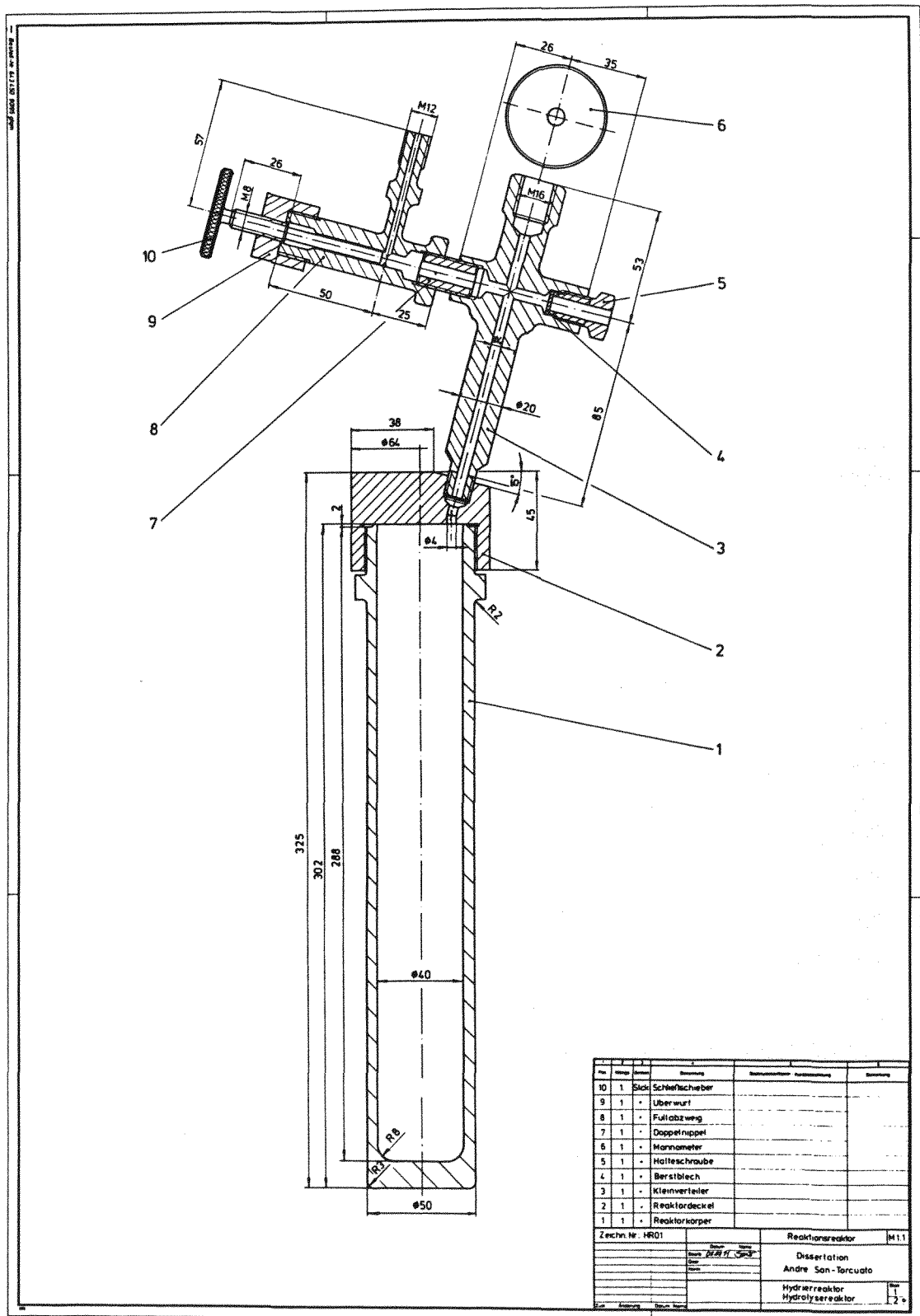


Abb.12: Darstellung einer Zeichnung des zur Kerogenhydrogenolyse genutzten Reaktors. (Der Autoklav ist bei Roth erhältlich).

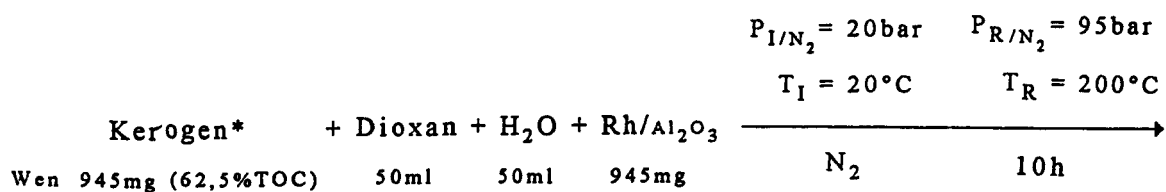
Zur Hydrogenolyse wird der Reaktor mit Dioxan, Wasser, Kerogen und Katalysator gefüllt. Die verbleibenden 200ml Reaktorvolumen werden 5 mal mit 50 bar Wasserstoff (Spezifikation 5.0) aufgedrückt und langsam wieder entspannt, um die Reaktorluft zu verdrängen. Anschließend wird mit 20 bar Initialdruck aufgedrückt und langsam unter Rühren hochgeheizt. Bei der Hydrolysetemperatur von 205°C herrschen 100bar Reaktionsdruck im Reaktor. Nach zehnstündiger Hydrogenolyse wird langsam abgekühlt. Die Innenwand des Reaktors ist nach der Hydrogenolyse dünn aber gleichmäßig beschichtet (wahrscheinlich Aluminiumoxid) und muß durch heftiges Bürsten mit Scheuerpulver gereinigt werden.

Der zur Hydrogenolyse eingesetzte Wasserstoff wird wie folgt bemessen: Nimmt man an, das Kerogen bestünde aus Didecylether, so wären zu seiner Hydrogenolyse 3,2mmol Wasserstoff erforderlich. Der Reaktor (200ml Restvolumen) wird bei 20°C mit 20 bar Wasserstoff aufgedrückt, bevor er auf Hydrogenolysetemperatur gebracht wird. Damit werden 4,0 Liter Wasserstoff (178mmol) zur Hydrogenolyse vorgegeben, was dem 55-fachen an erforderlichem Wasserstoff entspricht.

Isolierung der Hydrogenolyseprodukte

Die leicht basische (pH=8) Reaktionssuspension wird mit konz. HCl auf pH=2 angesäuert. Das Hydrogenolysat wird vom Hydrogenolyserückstand abfiltriert. Der Rückstand wird drei mal mit 10ml Ether aufschlammend gewaschen und getrocknet. Auf das Filtrat (50ml Dioxan/59ml Wasser) werden 50ml Wasser gegeben, wonach dreimal mit je 30ml Ether ausgeschüttelt wird. Die vereinten Etherphasen (3 x 30ml und 3 x 10ml) werden über Natriumsulfat getrocknet, eingeeengt und in einem ausgewogenen 5ml-Kolben vorsichtig bei 30°C im Wasserstrahlvakuum einrotiert und gewogen.

Um den Einfluß des zur Hydrogenolyse eingesetzten Wasserstoffs auf die Produkte im resultierenden Hydrogenolysat zu erfassen, wird der Azidolyserückstand des Wen-Kerogens anstelle mit Wasserstoff mit Stickstoff als Inertgas unter denselben Reaktionsparametern wie während der Hydrogenolyse abgebaut. Die dabei stattfindende Extraktion des Azidolyserückstands erfolgt unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck und wird als Thermodruckextraktion bezeichnet. Der eingesetzte Azidolyserückstand wird durch gesonderte Hydrolyse und Azidolyse gefolgt von Pyritabbau von einem Gramm Wen-Kerogen gewonnen.

*Durchführung*Thermodruckextraktion (N₂)

| | | |
|---------------------------------|---|----------------------------------|
| Thermodruckextrakt | + | Kerogen <input type="checkbox"/> |
| Wen 28,3mg (4,8%, TOC-normiert) | | 1536mg (36,4%TOC) |

(*Azidolyserückstand nach Pyritabbau)

(Rückstand der Thermodruckextraktion (incl. Katalysator))

T_I = Initialtemperatur

T_R = Reaktionstemperatur

P_I = Initialdruck (20°C)

P_R = Reaktionsdruck

Die Thermodruckextraktion erfolgt in demselben Reaktor wie die Hydrogenolyse, (Abb.12). Der Thermodruckextrakt des Wen-Kerogens wird analog zu den Hydrogenolysaten aufgearbeitet.

2.1.2.5 Oxidation*Durchführung*

| | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---|
| Kerogen (Hydrogenolyse- rückstand) | + NaIO ₄ | + RuO ₂ | + CCl ₄ | + CH ₃ CN | + H ₂ O | $\xrightarrow[8\text{h}]{40^\circ\text{C}}$ |
| Wen 45mg (35,5%TOC) | 500mg | 3mg | 7,5ml | 16,0ml | 16,0ml | |
| Msv 45mg (33,4%TOC) | 500mg | 3mg | 7,5ml | 16,0ml | 16,0ml | |

| | | |
|-------------------|---|-------------------------------|
| Oxidationsprodukt | + | Kerogen (Oxidationsrückstand) |
| Wen 1 | | Wen R1 |
| Msv 1 | | Msv R1 |

| | | | | | | |
|------------------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--|
| Kerogen (Oxidations- rückstand) | + NaIO ₄ | + RuO ₂ | + CCl ₄ | + CH ₃ CN | + H ₂ O | $\xrightarrow[36\text{h}]{40^\circ\text{C}}$ |
| Wen R1 | 500mg | 3mg | 7,5ml | 16,0ml | 16,0ml | |
| Msv R1 | 500mg | 3mg | 7,5ml | 16,0ml | 16,0ml | |

| | | |
|-------------------|---|-------------------------------|
| Oxidationsprodukt | + | Kerogen (Oxidationsrückstand) |
| Wen 2 | | 32,6mg (1,01%TOC) |
| Msv 2 | | 34,1mg (0,94%TOC) |

Der oxidative Abbau des Hydrolyserückstands erfolgt mit Rutheniumtetroxid in zwei Schritten. Je 45 mg an Hydrogenolyserückstand werden mit 3mg Rutheniumdioxid und 500mg Natriumperjodat im ternären Lösungsmittelsystem (7,5ml Tetrachlorkohlenstoff, 16,0ml Acetonitril und 16,0ml Wasser) 8 Stunden lang bei 40°C in einem 50ml-Kolben unter heftigem Rühren oxidiert. Die Isolierung der Oxidationsprodukte erfolgt analog zur in Kap. 2.1.1 erläuterten Weise. Die vereinten Extrakte der Abbauprodukte werden auf 10ml eingengt, wovon 50µl zur Quantifizierung der kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren abgezweigt werden. Die verbleibende Hauptteil (10ml minus 50µl) wird einrotiert und mit Diazomethan in Ether methyliert. Die in Ether gelösten methylierten Oxidationsprodukte werden über 300mg Silicagel per Pipettensäule gereinigt, auf 1000µl eingengt, mit Androstan als internem Standard versehen und per GC/MS und GC/FID vermessen.

Der im Zuge der Filtration der Reaktionssuspension als Filterkuchen anfallende Oxidationsrückstand wird in einem zweiten Oxidationsschritt analog zum ersten

Oxidationsschritt abgebaut und aufgearbeitet, wobei beim zweiten Oxidationsschritt 36 Stunden lang oxidiert wird.

Das Kohlendioxid als Oxidationsprodukt wird für jedes der beiden oxidierten Hydrogenolyserückstandskerogene als beide Abbauschritte umfassendes Gesamtkohlendioxid bestimmt. Dies geschieht durch Ausfällen des Kohlendioxids mit Barytwasser als Bariumcarbonat.

2.1.3 Hydrolyse von rezenten Algen

Die Substrate folgender drei Algen werden zwecks Isolierung ihrer nichthydrolysierbaren Zellbestandteile in drei Schritten extrahiert und hydrolysiert.

Grünalge: -Scenedesmus obliquus
 Blaualge (gramnegative Cyanobakterien): -Spirulina platensis
 -Nostoc sp.

- I: Sechsstündige Soxhlet-Extraktion des zermörserten, getrockneten Algensubstratpulvers mit Methylenchlorid.
- II: zweimalige je zweistündige Hydrolyse in 6N-HCl bei 100°C im Autoklaven (Abb.12).
- III: Anschließend dreistündige basische Hydrolyse in methanolischer KOH (je 2g KOH) unter Rückfluß.

Die Ausführung der Extraktion, der zweistufigen sauren Hydrolyse sowie der basischen Hydrolyse an den drei Algensubstraten führt zu folgenden nicht hydrolysierbaren Algenzellbestandteilen (NHA):

| | Algensubstrat | | NHA |
|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| Scenedesmus obliquus (Grünalge) | 2615mg (38,9%TOC) | $\xrightarrow{\text{I,II,III}}$ | 1092mg (14,0%TOC) |
| Spirulina platensis (Blaualge) | 2403mg (30,0%TOC) | $\xrightarrow{\text{I,II,III}}$ | 1024mg (5,0%TOC) |
| Nostoc sp. (Blaualge) | - | $\xrightarrow{\text{I,II,III}}$ | 444mg (2,0%TOC) |

Das Algensubstrat der Nostoc-Blaualgen wird nach Aufzucht als nasser Filterkuchen direkt der Aufarbeitung zu den nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteilen zugeführt.

2.2 Flüssigchromatographische Trennung der Abbauprodukte

Es werden zwei flüssigkeitschromatographische Methoden zur Trennung von Kerogenabbauprodukten eingesetzt.

I: Die beiden Kerogenazidolysate (Kap. 2.1.2.2) werden säulenchromatographisch in je eine Hexanfraktion (unpolare Produkte) und eine Ethylacetatfraktion (polare Produkte) getrennt.

II: Die beiden Hydrogenolysate und der Thermodruckextrakt (Kap. 2.1.2.4) werden säulenchromatographisch per MPLC in je zwei Hexanfraktionen, von denen die eine die aliphatischen und die andere die aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält, und eine Ethylacetatfraktion (polare Produkte) getrennt.

I: Die Auftrennung der Azidolysatkomponenten in eine unpolare (n-Hexan) und eine polare (Ethylacetat) Fraktion erfolgt nach der im folgenden dargestellten säulenchromatographischen Methode: Eine Pasteurpipette wird mit einem Zellstoffbausch (in Ethylacetat gereinigt) an ihrer Verjüngung versiegelt, wonach ca. 700mg Kieselgel (Porenweite 6nm, Korngröße 0,063-0,200mm) auf die Pipettensäule gegeben werden. Die Auftrennung eines Azidolysats erfolgt in fünf Schritten:

-Eluierendes Endreinigen des Silicagels mit 4ml Hexan (Das Elutionsmittel wird jeweils langsam mit Hilfe eines Gummibällchens durch das Silicagel gepumpt, wobei darauf zu achten ist, daß die Oberkante des Silicagels stets lösungsmittelbedeckt bleibt, damit keine Luftbläschen ins Silicagel wandern).

-Lösen der eingedampften Probe an Azidolysat in 1ml Hexan (nicht alles löst sich).

-Aufbringen und Eluieren dieses ersten Milliliters an Elutionshexan.

-Eluieren von 4 weiteren ml Hexan (mit jedem Milliliter Probengläschen spülen).

-Eluieren von 5ml Ethylacetat (jedesmal Probengläschen spülen; dabei löst sich das zunächst in Hexan unlösliche Material und wird chromatographiert).

Als chromatographisch aufgetrennte Fraktionen erhält man 5ml Hexanfraktion und 5ml Ethylacetatfraktion (enthält etwas Hexan, das aber später gaschromatographisch nicht stört).

Test der säulenchromatographischen Trennungsmethode:

Inwieweit diese säulenchromatographische Trennung in der Lage ist, etwaige Azidolyseprodukte aufzutrennen, wird in einer Testtrennung mit Modellsubstanzen erprobt. Die Auswahl an Modellsubstanzen erfolgt unter Orientierung an der Selektivität, mit der Bortrichlorid funktionelle Gruppen (im Kerogen) konvertiert (Ether werden zu Chloriden und Alkoholen, Ester zu Säurechloriden und Alkoholen umgesetzt, wobei entstandene Säurechloride während der Hydrolyse der primären Azidolyseprodukte Carbonsäuren bilden). Es werden die in Tab.3 aufgelisteten Azidolysatmodellsubstanzen zum einen als

Einzelsubstanzen und zum anderen als Substanzgemisch eingewogen (s. Tab.3) und bis auf das Substanzgemisch in je 50µl Methylenchlorid gelöst (das Substanzgemisch wird in 100µl gelöst). Je ca. 10µl aller 9 Lösungen werden auf je eine von zwei Dünnschichtplatten aufgetragen. Die eine Dünnschichtplatte wird mit Hexan/Diethylether(10:1), die andere mit Ethylacetat als Laufmittel entwickelt (siehe in Abb.13a und 13b dargestellte Dünnschichtchromatogramme). Es zeigt sich, daß mit Hexan/Diethylether(10:1) die unpolaren Alkane und Halogenide (Nr.1-4) eluiert werden, während die polaren Substanzen (Nr.5-8) nicht laufen (s. Abb.13a) und daß mit Ethylacetat alle Substanzen laufen (s. Abb.13b).

Nach diesem Eingangstest wird die Methylenchloridlösung des Substanzgemisches eingedampft. Das eingedampfte Substanzgemisch wird zunächst in 1ml Hexan gelöst (nicht alles löst sich) und anschließend wie beschrieben (siehe säulenchromatographische Trennung der Azidolyseprodukte) getrennt. Es wird jeder einzelne Elutionsmilliliter (5ml Hexan gefolgt von 5ml Ethylacetat) getrennt aufgefangen, eingedampft und in 20µl Methylenchlorid gelöst. Je 10µl der 10 Fraktionen werden auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen und mit Hexan/Diethylether(10:1) eluiert. Aus dem resultierenden Dünnschichtchromatogramm (siehe Abb.13c) ergibt sich, daß mit dem fünften Milliliter Hexan alle unpolaren Substanzen (Nr. 1-4, Abb.13 u. Tab.3) vom Substanzgemisch abgetrennt sind, da die Laufmittelfront des sechsten bis zehnten Milliliters an Eluant keine Substanzen enthält (siehe Abb.13c). Dabei enthält die Hexanfraktion (die ersten 5ml Hexan (Eluant)) keine polaren Substanzen (Nr.5-8, Tab.3), da die Startlinie keine Substanzen enthält. Beginnend mit dem sechsten Milliliter an Eluant werden nur noch polare Substanzen (Nr.5-8) eluiert.

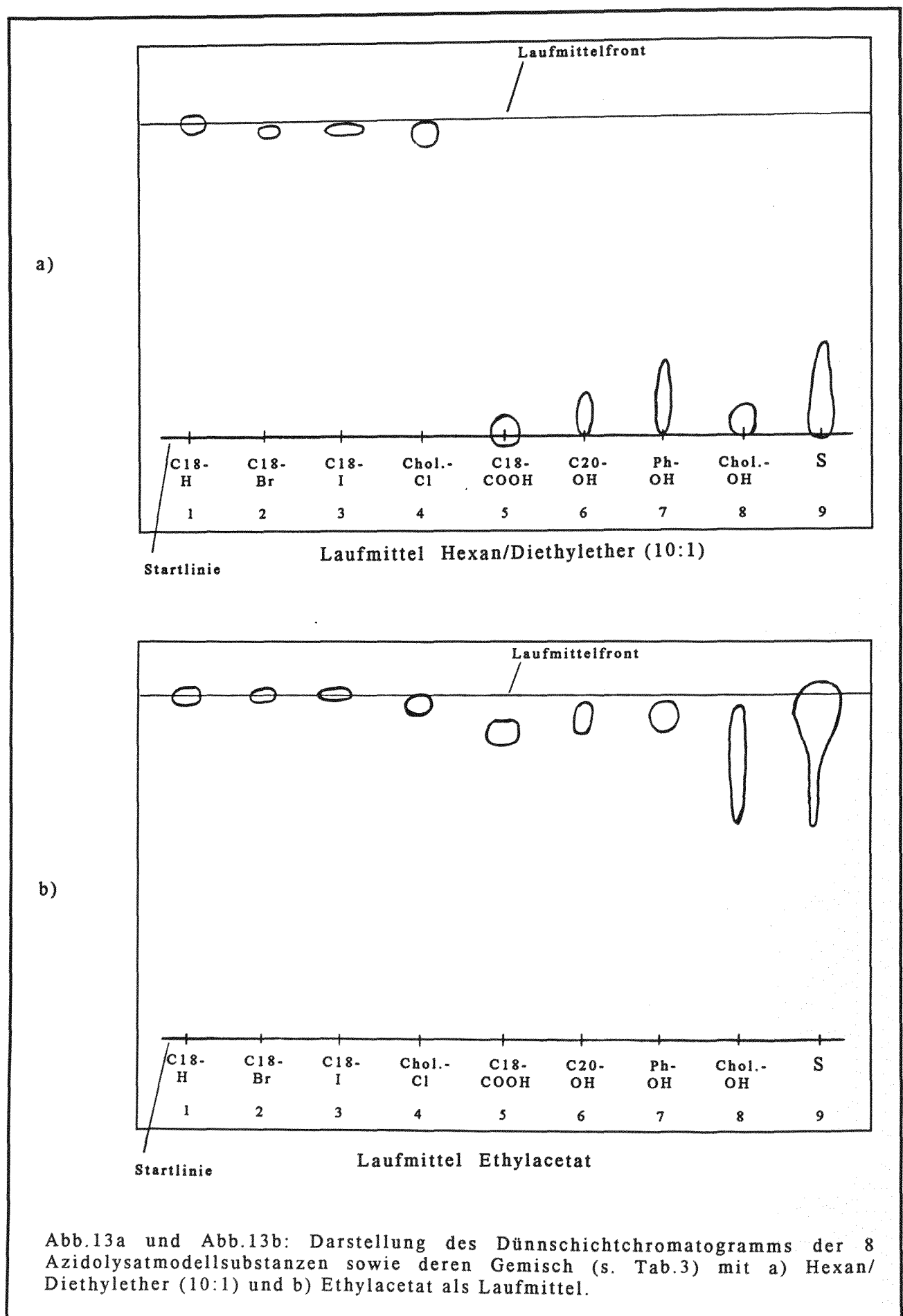
Der Test zeigt, daß die beschriebene säulenchromatographische Methode in der Lage ist, bis zu 10mg an Azidolyseprodukt in eine Hexan- (unpolare Komponenten) und eine Ethylacetatfraktion (polare Komponenten) zu zerlegen.

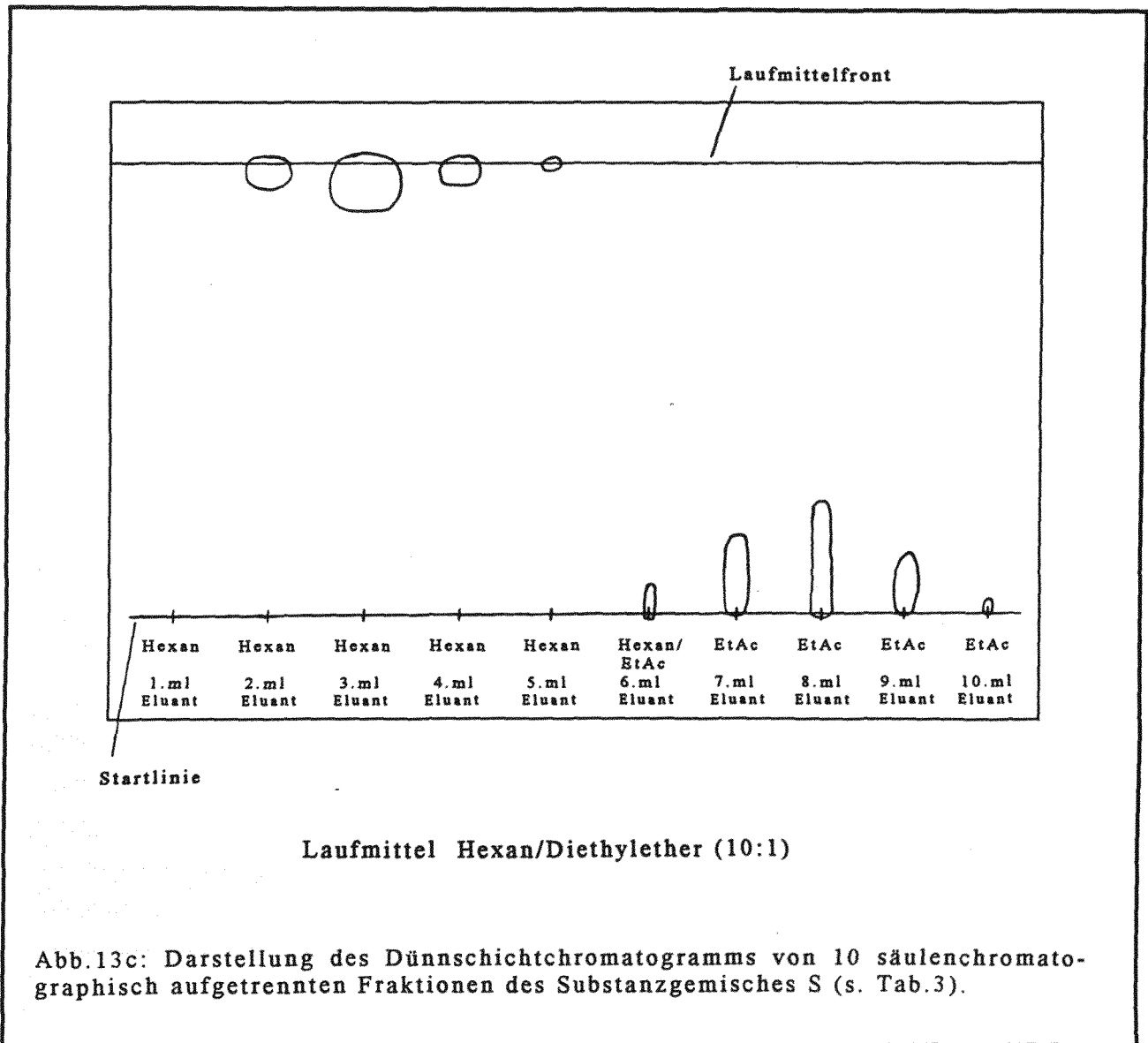
Die beiden Kerogenazidolysate werden nach der beschriebenen Methode in je eine Hexan- und eine Ethylacetatfraktion getrennt.

II: Die Auftrennung der beiden Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts in je zwei Hexanfraktionen und eine Ethylacetatfraktion erfolgt per automatisierter MPLC (Mitteldruckflüssigkeitschromatographie). Dabei wird die zu trennende Probe zunächst in Hexan gelöst. Dies geschieht im Ultraschallbad, um sicherzustellen, daß sich die unpolaren Substanzen im Hexan lösen. Die in Hexan gelösten Substanzen werden mit Hexan mit einem Druck von ca. zwei bar über eine Kieselgelsäule als stationäre Phase eluiert. Nach Maßgabe der Polarität der zu trennenden Substanzen erfolgt dabei die Trennung in zwei Hexanfraktionen, von denen die eine die zuerst eluierenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die andere die danach eluierenden polarereren

| Nr. | Substanz | | Substanzklasse | | Einwaage [mg] | |
|-----|----------------------|----------|-----------------|--------|-------------------------------|----------------------------|
| | | | | | für Einzel- substanzen 1-8 | für Substanz- gemisch S |
| 1 | n-Octadecan | C18-H | Alkan | R-H | 1,5 | 1,5 |
| 2 | 1-n-Octadecylbromid | C18-Br | Alkylhalogenid | R-X | 1,4 | 1,1 |
| 3 | 1-n-Octadecyliodid | C18-I | Alkylhalogenid | R-X | 1,2 | 1,4 |
| 4 | 3-Cholesterylchlorid | Chol.-Cl | Sterylhalogenid | R-X | 1,6 | 1,1 |
| 5 | n-Octadecansäure | C18-COOH | Carbonsäure | R-COOH | 1,5 | 1,5 |
| 6 | n-Eicosanol | C20-OH | Alkanol | R-OH | 1,2 | 1,0 |
| 7 | Phenol | Ph-OH | Phenol | R-OH | 1,9 | 1,9 |
| 8 | Cholesterol | Chol.-OH | Sterol | R-OH | 1,4 | 1,7 |

Tab.3: Liste der Azidolysatmodellsubstanzen und deren Einwaagen für den Trennungstest (siehe Text).





aromatischen Kohlenwasserstoffe enthält. Die auf der Kieselgelsäule verbliebenen polaren Substanzen werden mit Methanol von der Säule heruntereluiert und nach Verdampfen des Methanols in Ethylacetat gelöst. Die in Ethylacetat gelösten polaren Substanzen werden mit den polaren Substanzen der zu trennenden Probe vereint, die nach dem Lösen der unpolaren Substanzen in Hexan im Probengefäß zurückbleiben. Die in Ethylacetat gelösten polaren Substanzen werden NSO-Komponenten (Verbindungen, die die Heteroatome (N,S und O) in funktionellen Gruppen enthalten (z.B. Alkohole, Ketone, Carbonsäuren)) genannt. Eine detaillierte Beschreibung der angewandten MPLC-Methode ist in Radke und Willsch (1985) dargestellt.

2.3 Derivatisierung der Abbauprodukte

Die für eine gaschromatographische Analyse erforderliche Derivatisierung polarer funktioneller Gruppen in den Abbauprodukten erfolgt folgendermaßen:

- Säuren werden mit Diazomethan aus Diazald (N-Methyl-N-nitroso-p-toluol-sulfonsäureamid) methyliert.

Der Mechanismus, nach dem Diazomethan Säuren methyliert sowie die Methylierungsvorschrift sind in Black (1983) dargestellt. Zur Methylierung von 40mg Probe wird das aus 1g Diazald gebildete Diazomethan eingesetzt. Das entspricht dem 10-fachen Überschuß, wenn man annimmt, daß die Probe aus Octansäure bestehe.

- Alkohole, Phenole und Säuren werden mit Silyl 991 in deren Trimethylsilylderivate (TMS-Derivate) überführt. Silyl 991 (Produkt der Firma Machery & Nagel in Düren) besteht zu 99% aus BSTFA (N,O-bis-(Trimethylsilyl)-trifluoracetamid) und zu 1% aus TMCS (Trimethylchlorsilan). TMCS dient als Katalysator für schwierige Silylierungen.

Der Mechanismus, nach dem BSTFA Alkohole silyliert, ist in Knapp (1979) und Blau et al. (1978) dargestellt. Zur Silylierung von 1g Probe werden 5µl BSTFA verwandt, was einem 5-fachen Überschuß entspricht, wenn man annimmt, daß die Probe aus Octadecanol besteht. Die Silylierung erfolgt dergestalt, daß zur Probe Silyl 991 zugegeben wird und die gebildete Reaktionslösung 30 Minuten lang bei 30-40°C gehalten wird.

2.4 Identifizierung der Abbauprodukte (GC/MS)

Die Identifizierung der Konstitution einzelner gaschromatographisch aufgelöster Abbauprodukte erfolgt massenspektrometrisch mittels GC/MS durch Spektrenvergleich.

Die Massenspektren der Abbauprodukte werden mit denen in McLafferty und Stauffer (1989) verglichen.

In einigen Fällen kann die Konfiguration von Abbauprodukten anhand der GC/MS-Daten ermittelt werden. Dabei wird auf etablierte Erfahrungswerte (relative Retentionszeiten bei normierter stationärer und mobiler GC-Phase) zurückgegriffen, die auf Coelution von authentischen Standards beruhen.

Anhaltspunkte über die Struktur von Abbauprodukten geben auch GC/HD-Signale, die an den Aromatenfraktionen der Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts gemessen werden. Im folgenden wird die Funktionsweise der GC/HD-Kopplung erläutert: Der Strom der gaschromatographisch aufgetrennten Komponenten der Aromatenfraktion wird geteilt (1:1). Ein Teilstrom wird per FID erfaßt (zur Funktionsweise eines FID siehe Oehme 1982), der andere Teil wird per Halldetektor (HD) erfaßt. Zur Funktionsweise des Halldetektors: Der Trägergasstrom mit den gaschromatographisch aufgetrennten Komponenten wird durch ein auf 800°C aufgeheiztes Ni-Röhrchen geleitet. Dort erfolgt die katalytische Verbrennung aller Komponenten. Dabei verbrennen schwefelhaltige Komponenten zu SO₂ und SO₃. Die Schwefeloxide werden anschließend in Methanol gelöst und in einer Leitfähigkeitsmeßküvette kontinuierlich vermessen. HD-Signale entsprechen damit grundsätzlich schwefelhaltigen Komponenten in der Aromatenfraktion. (Stickstoff-Aromaten (Azaaromaten) befinden sich in der polaren Fraktion; auch sie gäben aufgrund von gebildetem NO_x Anlaß zu einem HD-Signal).

2.5 Quantifizierung der Abbauprodukte (GC/FID)

Die Quantifizierung der identifizierten Abbauprodukte erfolgt gaschromatographisch mittels massenproportionaler Flächen der jeweiligen FID-Signale sowie mittels zugegebenem Standard nach folgender Formel:

$$\frac{F}{\frac{S}{E}} \cdot N \cdot K = Q \text{ } [\mu\text{g/gTOC}]$$

F GC-Fläche des zu quantifizierenden Peaks

S GC-Fläche des internen Standards

E Menge an zur jeweiligen Abbauproduktfraktion hinzugegebenem internen Standard in µg

N Normierfaktor auf g Kerogen bzw. auf g Kerogenkohlenstoff.

Beispiel: Resultieren die zu quantifizierenden Abbauprodukte aus dem Abbau von 100 mg Kerogen, das 50% TOC enthält, so ist N gleich 20. (Q ergibt sich dann in $\mu\text{g/g}$ Kerogenkohlenstoff).

- K Korrekturfaktor, der berücksichtigt, daß nur ein Teil der Lösung an Abbauprodukten gaschromatographisch vermessen wird. (Beispiel: Oxidationsproduktlösungen, die aus der Oxidation der sechs Hilsmuldenkerogene unter Standardbedingungen resultieren (Kap. 2.1.1). Hierbei wird der jeweilige Extrakt der Oxidationsprodukte von 50ml in zwei Teile zu 45ml und 5ml aufgeteilt. Für die Quantifizierung von Oxidationsprodukten an den 45ml ergibt sich K zu 1,111.
- Q Menge der während des Kerogenabbaus gebildeten Abbauprodukte in $\mu\text{g/g}$ Kerogen bzw. in $\mu\text{g/g}$ Kerogenkohlenstoff

In der folgenden Tab.4 sind die Parametersätze Q1 bis Q9 zur Quantifizierung der Abbauprodukte aus den durchgeführten Abbauschritten aufgelistet. In Kap.3 (Ergebnisse und Interpretation) wird bei der Darstellung der quantifizierten Abbauprodukte auf die zugrundeliegenden Parameter verwiesen:

- Q1 $\{E(\text{Wen}) = E(\text{Msv}) = 6\mu\text{g Androstan}; N(\text{Wen}) = 1,58; N(\text{Msv}) = 1,70;$
 $K(\text{Wen}) = K(\text{Msv}) = 1\}$
- Q2 $\{E = 3\mu\text{g Androstan}; N = 52,7; K = 1\}$
- Q3 $\{E(\text{Wen}) = E(\text{Msv}) = 2\mu\text{g Squalan}; N(\text{Wen}) = 1,631; N(\text{Msv}) = 1,764;$
 $K(\text{Wen}) = K(\text{Msv}) = 1\}$
- Q4 $\{E(\text{Wen}) = E(\text{Msv}) = 0,3\mu\text{g Androstan}; N(\text{Wen}) = 1,631; N(\text{Msv}) = 1,764;$
 $K(\text{Wen}) = K(\text{Msv}) = 1\}$
- Q5 $\{E(\text{Wen}) = E(\text{Msv}) = 10,5\mu\text{g Ethylpyren}; N(\text{Wen}) = 1,70; N(\text{Msv}) = 1,84;$
 $K(\text{Wen}) = K(\text{Msv}) = 1\}$
- Q6 $\{E(\text{Wen1}) = E(\text{Wen2}) = E(\text{Msv1}) = 6\mu\text{g Androstan}; E(\text{Msv2}) = 5\mu\text{g Androstan};$
 $N(\text{Wen}) = 62,5; N(\text{Msv}) = 66,7;$
 $K(\text{Wen1}) = K(\text{Wen2}) = K(\text{Msv1}) = K(\text{Msv2}) = 1\}$
- Q7 $\{E(\text{Wen}) = E(\text{Wic}) = E(\text{Die}) = E(\text{Doh}) = E(\text{Har}) = 6\mu\text{g Androstan};$
 $E(\text{Had}) = 5\mu\text{g Androstan};$
 $N(\text{Wen}) = N(\text{Wic}) = N(\text{Die}) = N(\text{Doh}) = N(\text{Har}) = N(\text{Had}) = 40;$
 $K(\text{Wen}) = K(\text{Wic}) = K(\text{Die}) = K(\text{Doh}) = K(\text{Har}) = K(\text{Had}) = 1,111\}$
- Q8 $\{E(\text{Scenedesmus}) = E(\text{Nostoc}) = 15\mu\text{g Androstan};$
 $E(\text{Spirulina}) = 9\mu\text{g Androstan};$
 $N(\text{Scenedesmus}) = 71; N(\text{Spirulina}) = 53,3; N(\text{Nostoc}) = 238;$
 $K(\text{Scenedesmus}) = K(\text{Spirulina}) = K(\text{Nostoc}) = 1\}$

Q9 {E(ASP) = 6µg Androstan; E(NSO) = 10µg Androstan; N[#](ASP) = 20;
N^{##}(NSO) = 61,4; K(ASP) = K(NSO) = 1; (#: Normierfaktor auf g Asphalten;
##: Normierfaktor auf g NSO-Verbindungen)}

Zwei Aspekte sind im Rahmen der Quantifizierung von (derivatisierten) Abbauprodukten relevant:

1. Die Quantifizierung erfolgt mittels massenproportionaler FID-Flächen über einen internen Standard unter der Annahme, daß die Responsefaktoren der Peakflächen der zu quantifizierenden Substanzen nahezu gleich 1 seien. Beispiel: Quantifiziert man Octadecansäure, deren Sauerstoff keinen Beitrag zum FID-Signal liefert, mit dem reinen Kohlenwasserstoff Androstan als internem Standard, wird die quantifizierte Menge an Octadecansäure unterhalb der tatsächlich vorhandenen (wahren) Menge liegen (Unterquantifizierung). (Ähnliche Fehler ergeben sich bei der Quantifizierung von Substanzen, die Stickstoff bzw. Schwefel als funktionelle Gruppe enthalten).
2. Für eine sinnvolle GC-Quantifizierung von Molekülen mit polaren funktionellen Gruppen ist deren Derivatisierung erforderlich. Polare funktionelle Gruppen werden im Rahmen dieser Arbeit wie folgt derivatisiert. Carboxylgruppen (Carbonsäuren) werden mit Diazomethan methyliert und anschließend werden Gruppen mit weniger aziden Protonen (Alkohole, Phenole) mit BSTFA silyliert (s. Kap.2.3). Die Derivatisierung bringt zusätzlichen Kohlenstoff und Wasserstoff ins zu quantifizierende Molekül. Das führt zu einem erhöhten FID-Signal und damit zu einer fehlerhaften Quantifizierung (Überquantifizierung).

Der Sauerstofffehler (Unterquantifizierung, Aspekt 1) und der Derivatisierungsfehler (Überquantifizierung, Aspekt 2) kompensieren sich im Rahmen der GC-Quantifizierung von Abbauprodukten weitgehend. Beide Fehler sind für jede zu quantifizierende Substanz individuell experimentell zu bestimmen, sind in der Regel vernachlässigbar und bleiben in dieser Arbeit unberücksichtigt. Die mittels internem Standard gaschromatographisch quantifizierten Mengen an derivatisierten Abbauprodukten werden in dieser Arbeit den Mengen an underivatisierten Produkten gleichgesetzt.

Die Ermittlung desjenigen Anteils an Abbauprodukten, der die GC-Säule passiert, geschieht, wie am Beispiel der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens erläutert, folgendermaßen (s. Abb.14): In Verlängerung der Nulllinie wird die GC-Fläche im Gaschromatogramm des Oxidationsprodukts im Retentionszeitintervall von 2-90 min. mittels internem Standard quantifiziert (siehe I in Abb.14a). Sie entspricht dem

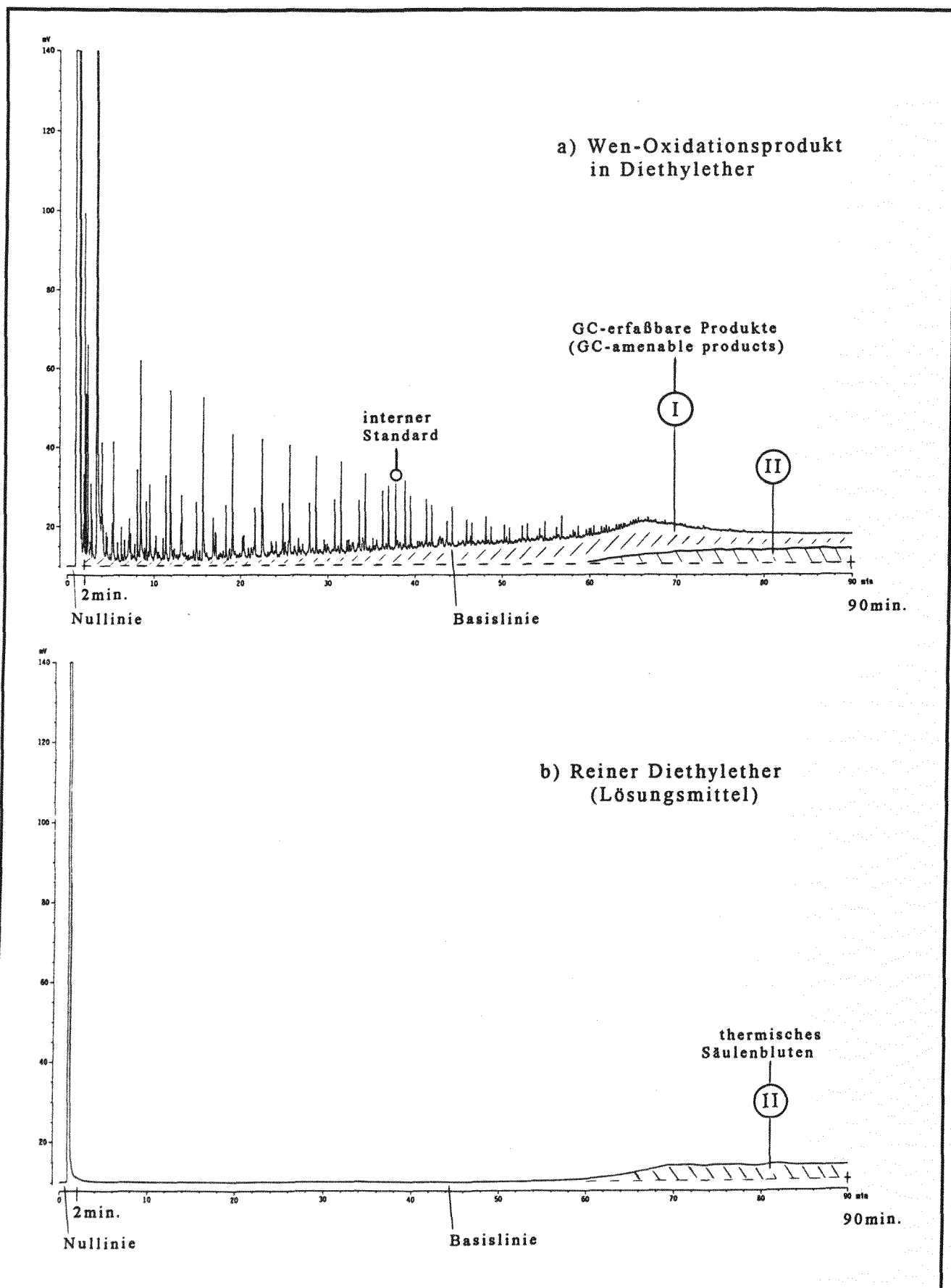


Abb.14: Darstellung des Gaschromatogramms a) des Oxidationsprodukts des Wen-Kerogens in Ether und b) von reinem Ether zur Veranschaulichung der angewandten Methode zur Ermittlung der Menge an gaschromatographisch erfaßbaren Oxidationsprodukten (siehe Text).

gaschromatographisch erfaßten Anteil der Oxidationsprodukte und wird als Total bezeichnet. Die durch das thermische Säulenbluten verursachte entgegengesetzt schraffierte GC-Fläche II (siehe Abb.14b u. 14a) wird dabei wahrscheinlich von der nicht erfaßten GC-Fläche I (zu Retentionszeiten größer als 90 min.) der Oxidationsprodukte überkompensiert. Die Verlängerung der Nulllinie in Abb.14b entspricht der GC-Basislinie.

Quantifizierung des während der Kerogenoxidation gebildeten Kohlendioxids.

Die Erfassung des Kohlendioxids erfolgt durch Ausfällung mit Barytwasser. Dazu wird das oxidativ aus dem Kerogen gebildete Kohlendioxid im Laufe der Reaktion mit Stickstoff aus der Reaktionslösung ausgetrieben und in eine mit Barytwasser gefüllte Gaswaschflasche eingeleitet, wo es als Bariumcarbonat ausfällt:



Quantifiziert wird das Kohlendioxid durch Titrieren der nach der Bariumcarbonat-ausfällung verbleibenden OH-Ionen wie folgt:

Zur Bestimmung des Kohlendioxids werden 10ml einer 0,282 normalen Bariumhydroxid-lösung (Ba(OH)_2) mit 40ml destilliertem Wasser verdünnt und in eine Gaswaschflasche gefüllt. In dieser fällt während der Oxidation gebildetes CO_2 als Bariumcarbonat aus.

Nach der Reaktion werden drei mal je 10ml der 50ml Barytwasserlösung mit 0,01n HCl gegen Phenolphthalein titriert. Dabei ist darauf zu achten, daß die titrierte Barytwasserlösung kein ausgefallenes Bariumcarbonat enthält (absitzen lassen). Letzteres würde kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zu einem Auflösen des Bariumcarbonats und damit zu falschen Werten führen (die stärkere Säure (HCl) treibt die schwächere (H_2CO_3) aus ihrem Salz).

Herleitung der Formel zur Quantifizierung des Kohlendioxids:

- 10ml der 0,282n Ba(OH)_2 -Lösung enthalten 2,82 mmol OH-Ionen.
- Diese werden mit 40ml destilliertem Wasser verdünnt, die die Meßlösung zur Erfassung des Kohlendioxids darstellt. 10ml dieser Meßlösung enthalten 0,564 mmol OH-Ionen.
- Zur Titrierung von 10ml der 50ml Meßlösung (0,564mmol OH-Ionen) sind 56,4 ml 0,01n HCl erforderlich.
- Da durch die Ausfällung von Bariumcarbonat OH-Ionen verbraucht werden, werden für die Titration der 10ml Meßlösung nur A ml 0,01n HCl verbraucht.
- Die durch die Ausfällung von Kohlendioxid bedingte Abnahme

an OH-Ionen errechnet sich wie folgt:

$$(56,4 - A) \times 1/100 = B \quad [\text{mmol OH-Ionen}]$$

- Da pro ml als BaCO₃ ausgefälltem CO₂ 2mol OH-Ionen verbraucht werden, ergibt sich die während der Oxidation gebildete Menge an CO₂ nach:

$$(56,4 - A) \times 1/100 \times 1/2 = C \quad [\text{mmol CO}_2]$$

- Da je 10ml der 50ml Meßlösung titriert werden, berechnet sich die Gesamtmenge an CO₂ zu:

$$(56,4 - A) \times 1/100 \times 1/2 \times 5 = D \quad [\text{mmol Gesamt-CO}_2]$$

- Die Umrechnung auf mg CO₂ erfolgt nach:

$$D \times 44 = E \quad [\text{mg CO}_2] \quad (\text{mit } 44\text{g/mol})$$

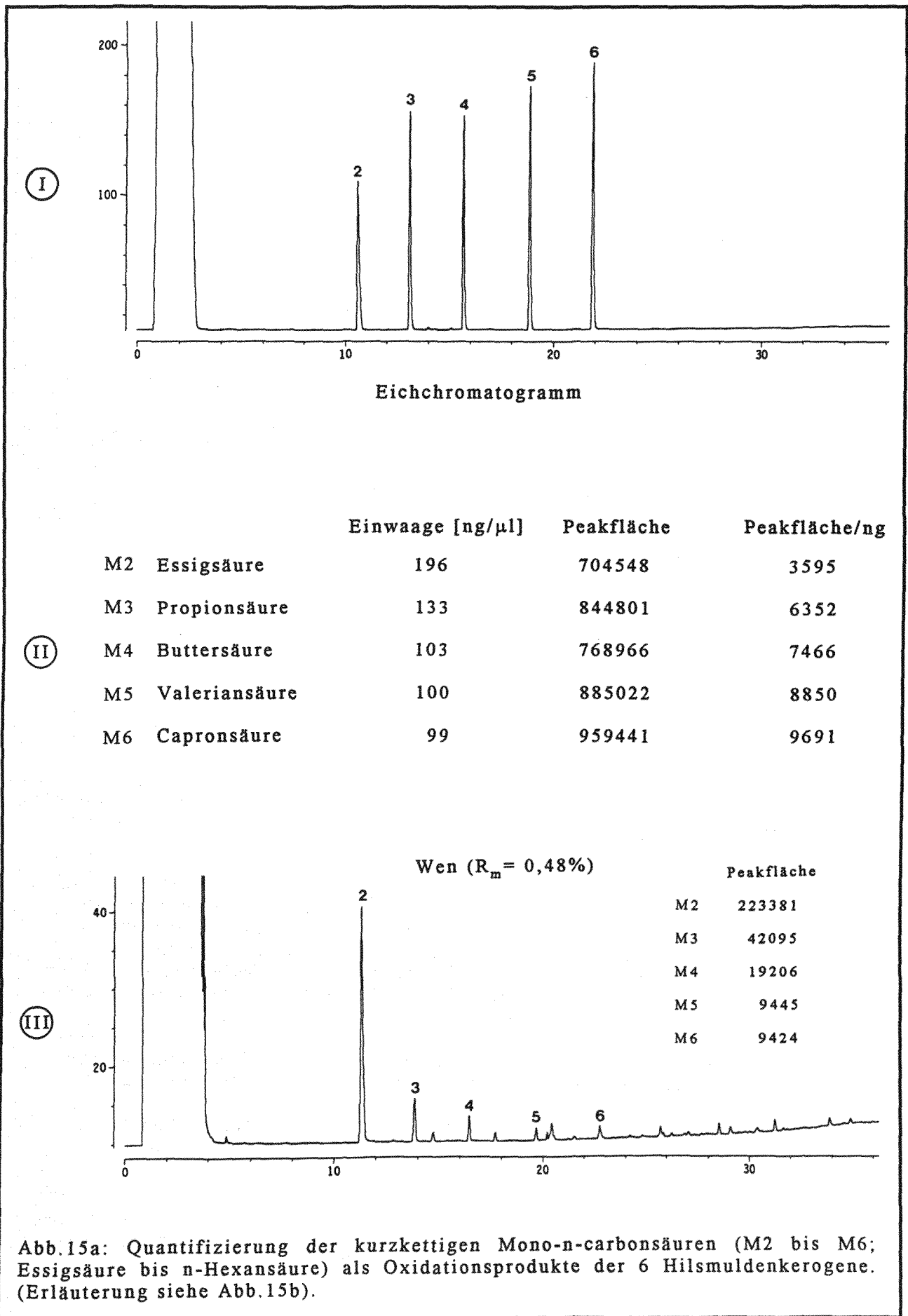
- Die Umrechnung auf mg Kohlenstoff (Kerogenkohlenstoff, der zu Kohlendioxid oxidiert wird) erfolgt nach:

$$D \times 12 = F \quad [\text{mg C}] \quad (\text{mit } 12\text{g/mol})$$

In den Kerogenoxidaionsprodukten treten kurzkettige Mono-n-carbonsäuren (C₂-C₆; M2-M6) auf, die unterivatisiert mittels einer polaren Säule gaschromatographisch erfaßt und extern quantifiziert werden. In Abb.15/I und 15/II sind das Eichchromatogramm mit den kurzkettigen Säuren {Essig-/Ethansäure (M2), Propion-/Propansäure (M3), Butter-/n-Butansäure (M4), Valerian-/n-Pentansäure (M5) und Capron-/n-Hexansäure (M6)} und die diesem zugrundeliegenden Einwaagen und Peakflächen dargestellt. Am Beispiel des Chromatogramms von 1µl Oxidationsproduktlösung des Wen-Kerogens werden anhand der sich ergebenden, in Abb.15/III dargestellten Peakflächen der Säuren M2 bis M6 mit Hilfe der in Abb.15/IV aufgeführten Formel die kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren quantifiziert. In Abb.15/IV sind die Werte für A, B und C aufgeführt, wie sie für die Quantifizierung der kurzkettigen Carbonsäuren als Oxidationsprodukten der sechs Hilsmuldenkerogene (Kap.2.1.1) hergeleitet wurden. Für die Quantifizierung der kurzkettigen Carbonsäuren als Abbauprodukte der zweistufigen Oxidation der beiden Hydrogenolyserückstände (Kap.2.1.2.5) ergeben sich folgende Werte: A(Wen1) = A(Wen2) = A(Msv1) = A(Msv2) = 10000; B(Wen1) = B(Wen2) = 62,5; B(Msv1) = B(Msv2) = 66,7; C = 0,001.

In einem Blindversuch wird die Menge an während der Kerogenoxidation durch Acetonitrilhydrolyse gebildeter Essigsäure bestimmt:

Das Acetonitril als Bestandteil des ternären Oxidationslösungsmittelsystems (Kap.2.1.1) wird während der Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid teilweise zu Essigsäure hydrolysiert und



$$\frac{X}{Y} \cdot 10000 \cdot 40 \cdot \frac{1}{1000} = Q \quad [\mu\text{g/g Kerogen}]$$

\uparrow \uparrow \uparrow
 A B C

- IV X Peakfläche der jeweiligen Carbonsäure im Gaschromatogramm des Oxidationsextrakts.
 Y Auf ng normierte Peakfläche der jeweiligen Carbonsäure aus dem Gaschromatogramm der Eichlösung (s. II in Abb.15a).
 A Aufarbeitungsfaktor: Der Oxidationsextrakt von je 25mg Kerogen wird auf 50ml eingengt. Davon werden 5ml entnommen und auf 1000 μ l eingedampft, wovon 1 μ l injiziert wird; \Rightarrow A= 10000.
 B Kerogennormierfaktor auf g Kerogen (25mg Kerogen werden oxidiert) \Rightarrow B = 40.
 C Massennormierfaktor, damit Q in μ g-Werten resultiert.
 Q Gibt den Wert für die jeweilige kurz-kettige Carbonsäure (M2-M6) in μ g/g Kerogen an. Die Q-Werte des Oxidationsextrakts des hier beispielhaft aufgeführten Wen-Kerogens (s. III in Abb.15a) sowie die analog zu diesem ermittelten Q-Werte der übrigen Hilsmuldenkerogene sind in Tab.5 dargestellt (vgl. Abb.25 in Kap.3.1).
- I Eichchromatogramm von 1 μ l Eichlösung der 5 in den Kerogenoxidations-extrakten zu quantifizierenden kurz-kettigen Mono-n-Carbonsäuren (M2-M6). (s. Abb.15a).
- II Tabellarische Darstellung der den Peaks der Carbonsäuren im Eich-GC (1 μ l Eichlösung) zugrundeliegenden Einwaagen in ng/ μ l und diesen Einwaagen entsprechenden einheitenlosen Peakflächen. Desweiteren sind die auf ng normierten Peakflächen der jeweiligen Carbonsäure dargestellt. Anhand dieser erfolgt mit unter IV aufgeführter Formel die externe Quantifizierung der 5 Carbonsäuren (M2-M6) als Kerogenoxidationsprodukte. (s. Abb.15a).
- III Gaschromatogramm von 1 μ l Oxidationsextrakt des Wen-Kerogens und resultierende Peakflächen der Carbonsäuren M2-M6 (s. Abb.15a).
- IV Formel zur externen Quantifizierung der kurz-kettigen Carbonsäuren M2-M6 in den Oxidationsextrakten der Hilsmuldenkerogene in μ g/g Kerogen.

Abb.15b: Quantifizierung der kurz-kettigen Mono-n-carbonsäuren (M2 bis M6; Essigsäure bis n-Hexansäure) als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene.

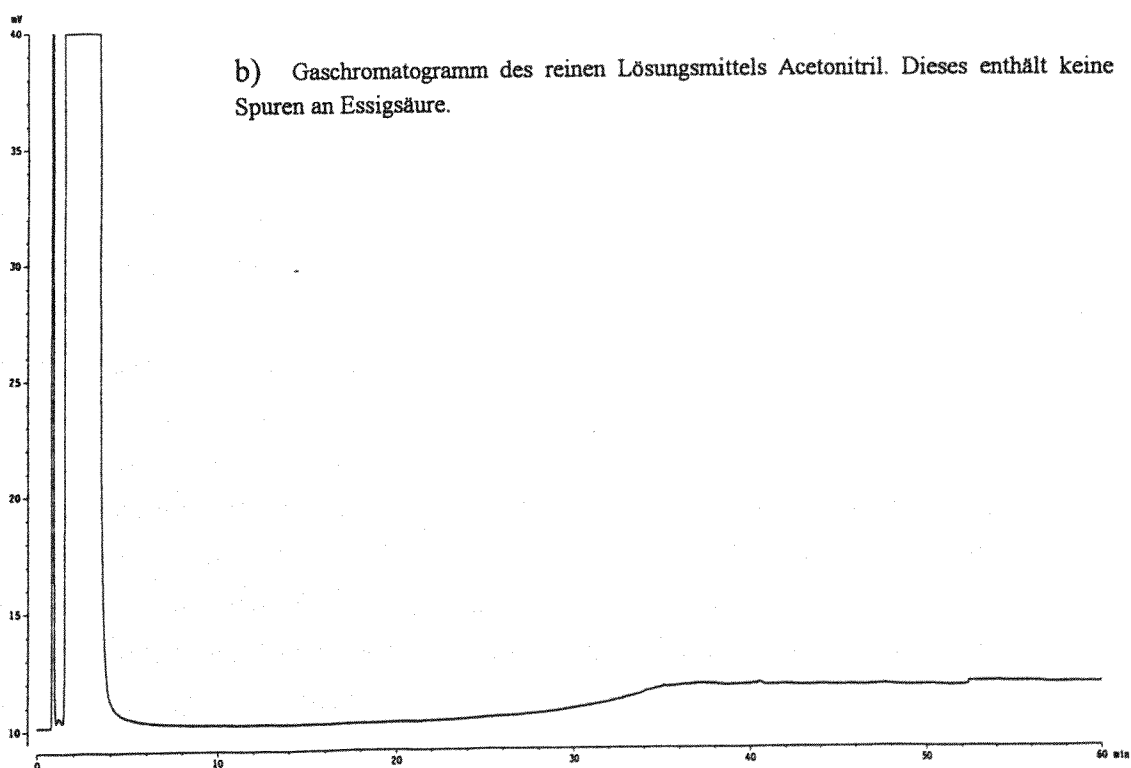
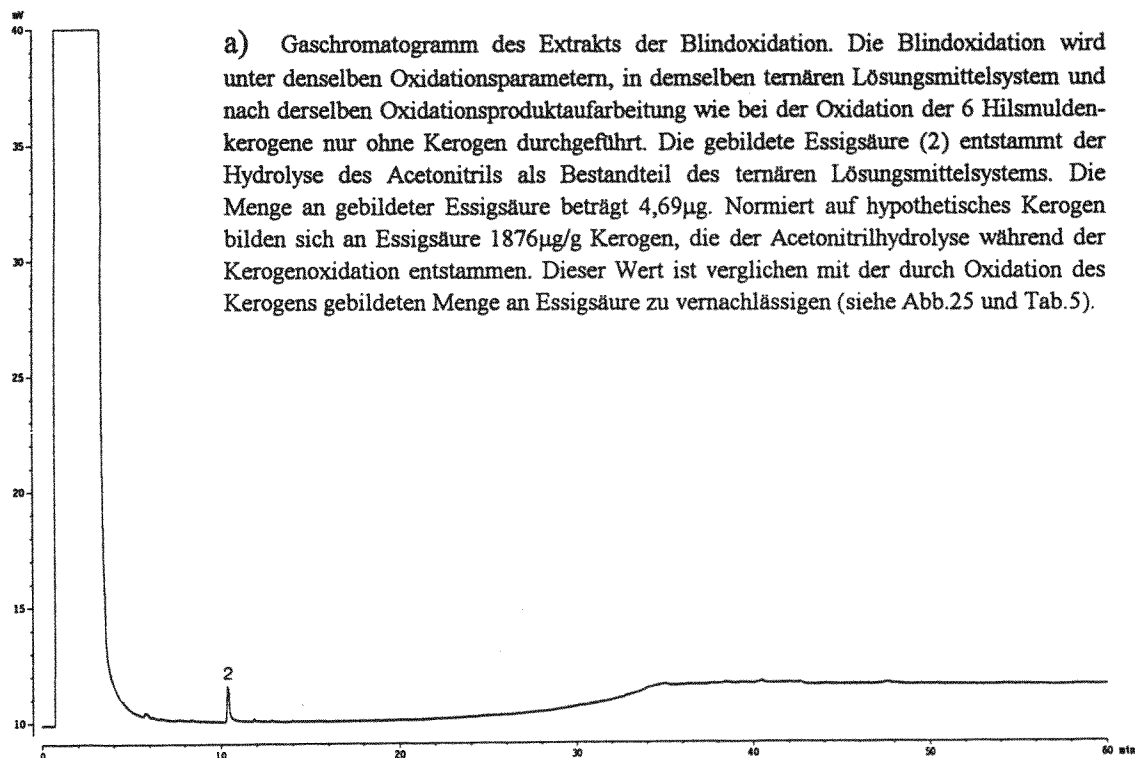


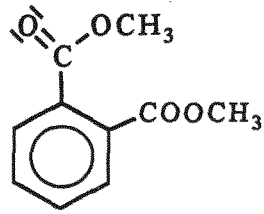
Abb.16: Darstellung der Gaschromatogramme a) des Oxidationsprodukts Essigsäure aus der Blindoxidation und b) des reinen Lösungsmittels Acetonitril. (GC-Parameter: B2, s. Abb.19 in Kap.2.6). (Bestimmung der Menge an während der Kerogenoxidation durch Acetonitriloxidation gebildeter Essigsäure in einem Blindversuch).

verfälscht damit den Essigsäurewert an aus dem Kerogen herausoxidiertes Essigsäure. In einem Blindversuch ohne Kerogen, aber unter ansonsten gleichen Oxidationsbedingungen wie bei der durchgeführten Standardkerogenoxidation, wird die aus dem Acetonitril hydrolytisch gebildete Essigsäure quantifiziert. Die Menge an aus Acetonitrilhydrolyse gebildeter Essigsäure beträgt $4,69\mu\text{g}$. Normiert auf hypothetisches Kerogen bilden sich $1876\mu\text{g}$ Essigsäure/g Kerogen, die der Acetonitrilhydrolyse während der Kerogenoxidation entstammen. Dieser Wert ist verglichen mit der durch Kerogenoxidation gebildeten Menge an Essigsäure zu vernachlässigen (Kap.3.1). In Abb.16 sind die Gaschromatogramme a) des Hydrolyseprodukts Essigsäure der Blindoxidation und b) des reinen Acetonitrils als Lösungsmittel dargestellt. Danach enthält das reine Lösungsmittel keine Essigsäure.

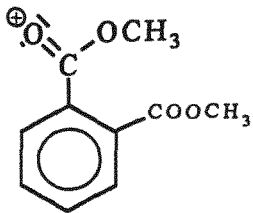
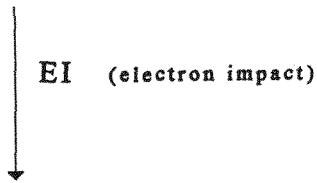
Bei der Kerogenoxidation entstehen aromatische Säuren (Benzolpolycarbonsäuren), die mit anderen Oxidationsprodukten coeluierten (Kap.3.1, Abb.21 und Abb.24). Dadurch ist deren Quantifizierung mittels GC/FID-Signal nicht möglich und wird daher wie folgt massenspektrometrisch vorgenommen:

Die Massenspektren aller permethylierten Benzolpolycarbonsäuren zeichnen sich durch ein Basision aus, das mit Abstand den intensivsten Peak im Massenspektrum darstellt (s. Abb.22a u. 22b in Kap.3.1). Der Grund dafür liegt im Fragmentierungsmuster der methylierten aromatischen Säuren, das am Beispiel des Dimethylphthalats (Substanz 1 in Abb.22a, Kap.3.1) in Abb.17 dargestellt ist. Die Abspaltung eines Methoxyradikals führt zum Basision der Masse $m/z = M-31$, das extrem mesomeriestabilisiert ist und damit den intensivsten Peak im Massenspektrum der jeweiligen permethylierten Benzolpolycarbonsäure erzeugt.

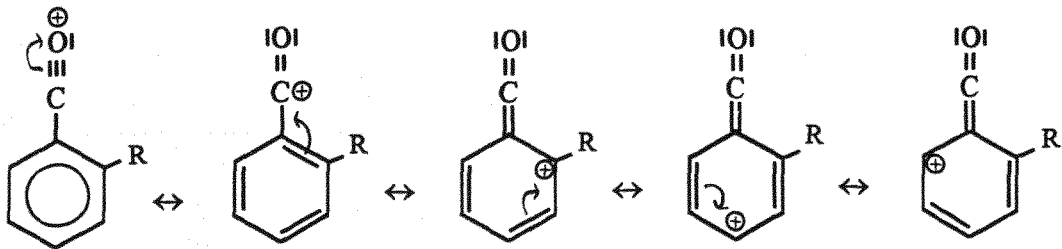
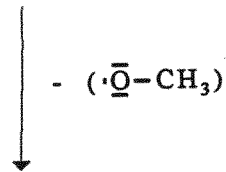
Der Ionenstrom der Basisionen der permethylierten Benzolpolycarbonsäuren wird wie folgt zu deren Quantifizierung herangezogen (s. Abb.18/I, 18/II, 18/III und 18/IV): Zunächst wird der interne Standard 5α -Androstan (a) gemeinsam mit Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuretetramethylester (b) (als Bezugsstandard zu den aromatischen Säuren) eingewogen und per GC/FID (s. Abb.18/I) und GC/MS (s. Abb.18/II) vermessen. Die massenormierten Basispeakflächen der beiden Standards A/X und B/Y werden ins Verhältnis gesetzt, was zum Normierfaktor Z führt (s. Abb.18/IV). Die Peakflächen der einzelnen Ionenströme F_i der Basispeaks der jeweiligen zu quantifizierenden aromatischen Säuren i ($i = 1$ bis 9 und A-E) werden mit Hilfe des Normierfaktors Z und der massenormierten Peakfläche des Basispeakionenstroms des internen Standards (Basispeak $m/z = 260$), wie in Abb.18/III u. Abb.8/IV am Beispiel der GC/MS-Daten der aromatischen Säuren der HAR-Kerogenoxidationsprodukte dargestellt, zur Quantifizierung der aromatischen Säuren genutzt.



Dimethylphthalat



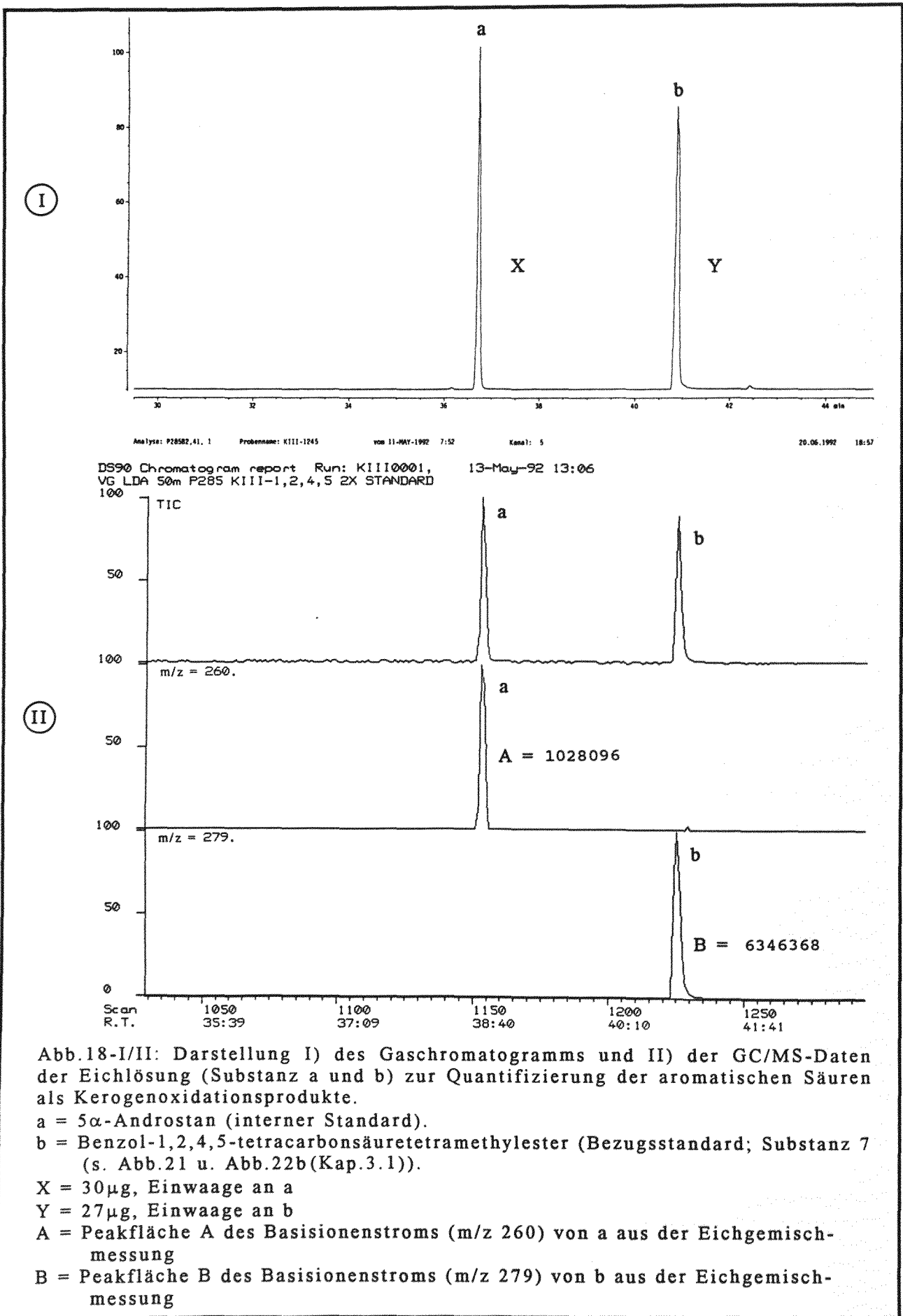
M^{\oplus} ($m/z = 194$)



Basion $B^{\oplus} = M^{\oplus} - 31$ (m/z 163)

($R = COOCH_3$)

Abb.17: Darstellung des Zustandekommens des intensiven Peaks des mesomeriestabilisierten Basions in den Massenspektren der permethylierten Benzolpolycarbonsäuren als aromatische Kerogenoxidationsprodukte am Beispiel der Fragmentierung des Dimethylphthalats (Substanz 1, vgl. Abb.22a u. Abb.21 in Kap.3.1). (In Anlehnung an Budzikiewicz et al. (1967)).



DS90 Chromatogram report Run: A293750001, 6-Jan-92 16:18
 VG LDA 50m E29375-K-III-HAR P285 A.SAN-TORCUATO

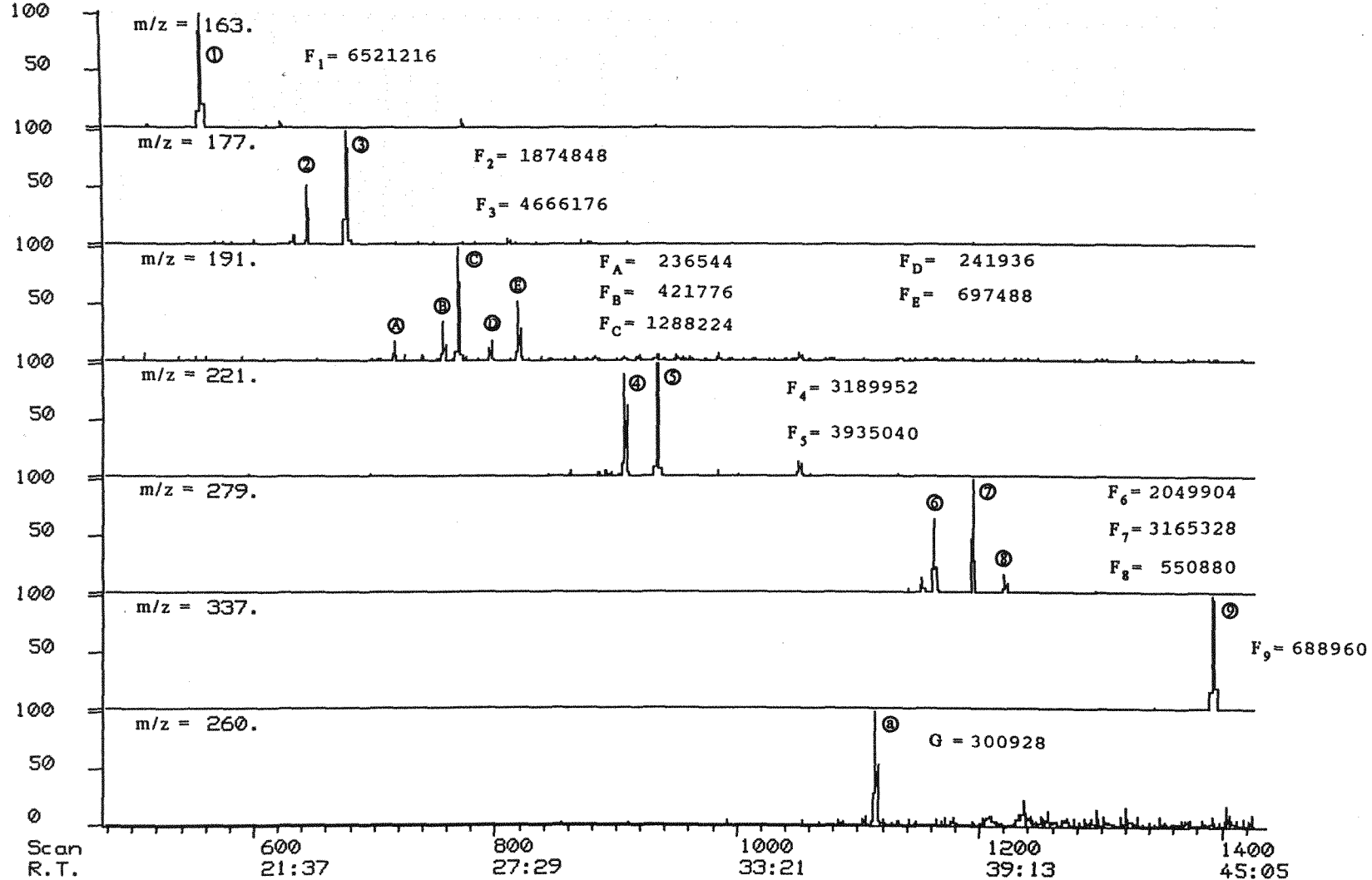


Abb.18-III: Darstellung der Totalionenströme der Basisionen der untersuchten aromatischen Säuren 1 bis 9 sowie A bis E als Kerogenoxidaionsprodukte (s. Abb.21, Abb.22b u. Tab.6 (Kap.3.1)) am Beispiel der Oxidationsprodukte des Har-Kerogens. F_i = Peakfläche F des Ionenstroms des Basisions der jeweiligen zu quantifizierenden aromatischen Säure i (i = 1-9 bzw. A bis E); G = Peakfläche G des Ionenstroms des Basisions der Masse m/z 260 vom internen Standard a (5 α -Androstan).

$$\frac{\frac{B}{Y}}{\frac{A}{X}} = \frac{B \cdot X}{A \cdot Y} = \frac{6346338 \cdot 30}{1028096 \cdot 27} = Z = 6,86$$

$$\frac{\frac{F_i}{Z}}{\frac{G}{S}} \cdot N \cdot K = F \cdot \frac{S}{G} \cdot \frac{1}{6,86} \cdot 40 \cdot 1,1 = Q \quad \left[\frac{\mu\text{g aromatische Säure}}{\text{g Kerogen}} \right]$$

X, Y siehe Abb.18-I

A, B siehe Abb.18-II

F_i, G siehe Abb.18-III

Z Normierfaktor; Gibt an, um wievielfach die massennormierte Peakfläche des Basisionenstroms von b (Bezugsstandard (aromatische Säure): Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäuretetramethylester (s. Abb.18-I)) intensiver ist als diejenige von a (5 α -Androstan, interner Standard).

S Zugegebener interner Standard a in μg (Wen, Wic, Die, Doh, Har = 6 μg ; Had = 7,5 μg).

N Faktor zur Normierung auf 1000mg Kerogen (es wurden je 25mg Kerogen oxidiert $\Rightarrow N = 40$).

K Faktor zur Erfassung der Teilung der Lösung an Kerogenoxida-tionsprodukten {je 50ml Oxidationsextrakt werden aufgeteilt in: [45ml \rightarrow einengen und methylieren \rightarrow GC/FID (SE54) (höhermolekulare aliphatische und aromatische Säuren)] und [5ml \rightarrow GC/FID (FFAP, polare Säule) (\rightarrow kurzkettige n-Carbonsäuren, C2-C6)]}. $\Rightarrow K = 1,1$.

Q Gibt den Wert für die jeweilige aromatische Säure in $\mu\text{g/g}$ Kerogen an. Die Q-Werte des Oxidationsprodukts des hier beispielhaft aufgeführten Har-Kerogens sowie die analog zu diesem ermittelten Q-Werte der übrigen Hilsmuldenkerogene sind in Tab.6 (Kap.3.1) dargestellt.

Abb.18-IV: Formel zur massenspektrometrischen Quantifizierung der aromatischen Säuren als Kerogenoxida-tionsprodukte in $\mu\text{g/g}$ Kerogen

| | <u>GC-Parameter</u> | <u>Säule</u> | <u>Temp.-Programm</u> | <u>Gaschromatograph bzw. GC/MS-System</u> |
|--------|---------------------|--------------|-----------------------|---|
| GC-FID | A1, A4, A5 | A | 1, 4, 5 | Carlo Erba 4160 |
| | B2 | B | 2 | Carlo Erba 4160 |
| | C3 | C | 3 | HP 5710A |
| | D6 | D | 6 | HP 5890 Serie II |
| GC-MS | E1, E4, E5 | E | 1, 4, 5 | HP 5890(GC)/5970(MSD) |
| | F7 | F | 7 | Carlo Erba 4160 (GC)/ VG 7070E (MS) |

| Typ | Länge | ID | Filmdicke | |
|---------------|-------|--------|-----------|---|
| A = SE54 | 25m | 0,32mm | 0,27µm | 1 = 30°C(1min.)(45°C/min.)45°C(4°C/min.)300°C(30min.) |
| B = FFAP | 25m | 0,32mm | 0,50µm | 2 = 30°C(1min.)(80°C/min.)70°C(4°C/min.)200°C(30min.) |
| C = SE54 | 60m | 0,20mm | 0,28µm | 3 = 60°C(2°C/min.)300°C(32min.) |
| D = HP Ultra2 | 50m | 0,20mm | 0,33µm | 4 = 60°C(1min.)(30°C/min.)80°C(3°C/min.)300°C(30min.) |
| E = HP 5 | 25m | 0,20mm | 0,33µm | 5 = 60°C(1min.)(30°C/min.)80°C(4°C/min.)300°C(30min.) |
| F = CP Sil-5 | 50m | 0,20mm | 0,25µm | 6 = 90°C(4min.)(50°C/min.)120°C(1min.)(3°C/min.)310°C(30min.) |
| | | | | 7 = 33°C(4min.)(45°C/min.)80°C(4°C/min.)300°C(25min.) |

Tab.4: Gaschromatographische Parameter der in dieser Arbeit ausgeführten GC/FID- und GC/MS-Messungen.

2.6 GC-Parameter

GC-Parameter

Die relevanten gaschromatographischen Parameter der jeweiligen GC/MS- und GC/FID-Messungen sind in Tab.4 zusammengefaßt. Es wird an 6 Säulen und mit 7 Temperaturprogrammen gemessen. An 3 Gaschromatographen und 2 GC/MS-Systemen wird gearbeitet. Bis auf zwei werden alle GC/FID-Messungen mit on-column-Aufgabetechnik ausgeführt, die beiden übrigen mit Gerstel-Verdampferinjektor. Alle GC/MS-Messungen werden mit Kaltaufgabetechnik ausgeführt. Sämtliche GC/MS- und GC/FID-Messungen werden mit Helium als Trägergas durchgeführt.

Die Zuordnung der GC-Parameter zu den korrespondierenden GC/MS- und GC/FID-Messungen erfolgt im Rahmen der Darstellung der MS- und FID-Abbaudaten des jeweiligen Abbauschritts.

3. Ergebnisse und Interpretation

Im folgenden werden die Ergebnisse der im einzelnen durchgeführten Schritte zum chemischen Kerogenabbau dargestellt. Die identifizierten Abbauprodukte werden anhand des Reaktionsmechanismus, nach dem das jeweilige Abbaureagenz funktionelle Gruppen im Kerogen konvertiert, interpretiert.

3.1 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen als Funktion der Kerogenreife

Die sechs Kerogene der Hilsmulde werden nach der in Kap. 2.1.1 beschriebenen Methode mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen oxidiert. Die methylierten Oxidationsprodukte werden per GC/MS und GC/ FID vermessen. Die Kerogenoxidationsprodukte bestehen grundsätzlich aus zum einen aliphatischen und zum anderen aromatischen Säuren (jeweils methylierte Derivate):

Mono-n-carbonsäuren (C₂-C₃₀; M2-M30)

α,ω -Di-n-carbonsäuren (C₄-C₂₇; D4-D27)

2- bzw. 3-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren (C₅-C₇; a,b,c,d,e)

Benzolpolycarbonsäuren (1,2,3,4,5,6,7,8,9)

In Abb.20 und Abb.21 sind die Totalionenstromchromatogramme (TIC, GC/MS) und die Gaschromatogramme (GC/FID) der Oxidationsprodukte des Wen- und des Had-Kerogens dargestellt.

Die Zuordnung der Massenspektren der aliphatischen Säuren (M7-M30, D4-D27 und a,b,c,d,e) zu korrespondierenden, diskreten Strukturen ist aufgrund der charakteristischen Massenspektren eindeutig.

In Abb. A1a u. A1b (s. Anhang) sind die Massenspektren einer Auswahl von Vertretern der homologen Reihe der Mono-n-carbonsäuremethylester (a) M7, M10, M13, M16 und b) M17, M20, M23, M26) dargestellt. In Abb. A2a, A2b u. A2c (s. Anhang) sind die Massenspektren einer Auswahl von Vertretern der homologen Reihe der α,ω -Di-n-carbonsäuredimethylester (a) D4, D5, D6, D7, D8; b) D9, D10, D11, D12, D13 und c) D14, D17, D20, D23) dargestellt. In Abb. A3 (s. Anhang) sind die Massenspektren der 2- bzw. 3-Methyl- α,ω -Di-n-carbonsäuredimethylester (a,b,d,d,e) dargestellt. Diese verzweigten kurzkettigen Disäuren kommen in allen Kerogenoxidationsprodukten vor, werden jedoch nicht quantifiziert.

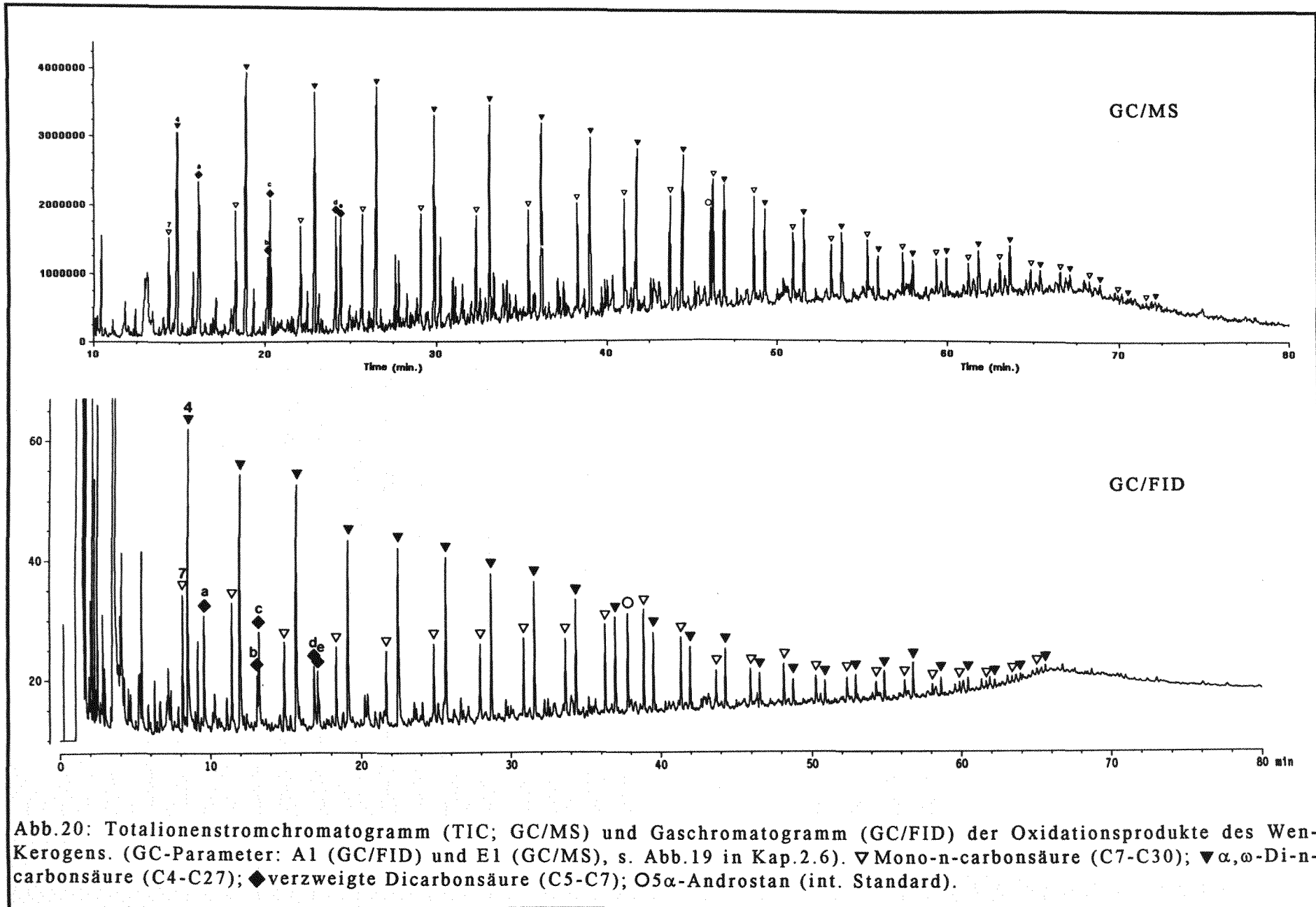


Abb.20: Totalionenstromchromatogramm (TIC; GC/MS) und Gaschromatogramm (GC/FID) der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens. (GC-Parameter: A1 (GC/FID) und E1 (GC/MS), s. Abb.19 in Kap.2.6). ▼ Mono-n-carbonsäure (C7-C30); ▽ α,ω -Di-n-carbonsäure (C4-C27); ◆ verzweigte Dicarbonsäure (C5-C7); ○ α -Androstan (int. Standard).

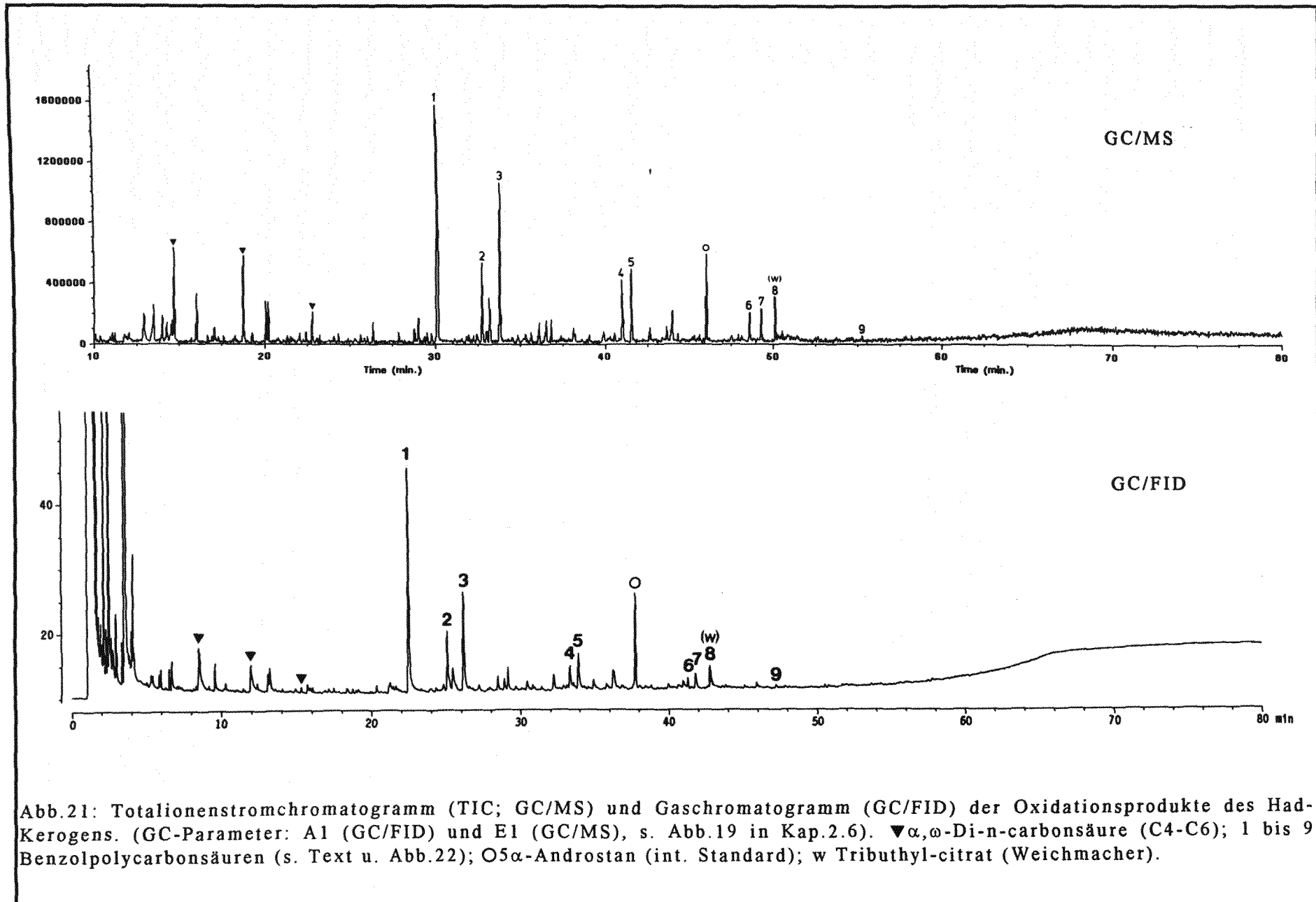


Abb.21: Totalionenstromchromatogramm (TIC; GC/MS) und Gaschromatogramm (GC/FID) der Oxidationsprodukte des Had-Kerogens. (GC-Parameter: A1 (GC/FID) und E1 (GC/MS), s. Abb.19 in Kap.2.6). ▼ α, ω -Di-n-carbonsäure (C4-C6); 1 bis 9 Benzolpolycarbonsäuren (s. Text u. Abb.22); O α -Androstan (int. Standard); w Tributyl-citrat (Weichmacher).

In Abb.22a u. 22b sind die Massenspektren der permethylierten Benzolpolycarbonsäuren (a) 1,2,3 und b) 4,5,6,7,9) dargestellt. Die Identifikation der Benzolpolycarbonsäuren wird wie folgt durchgeführt:

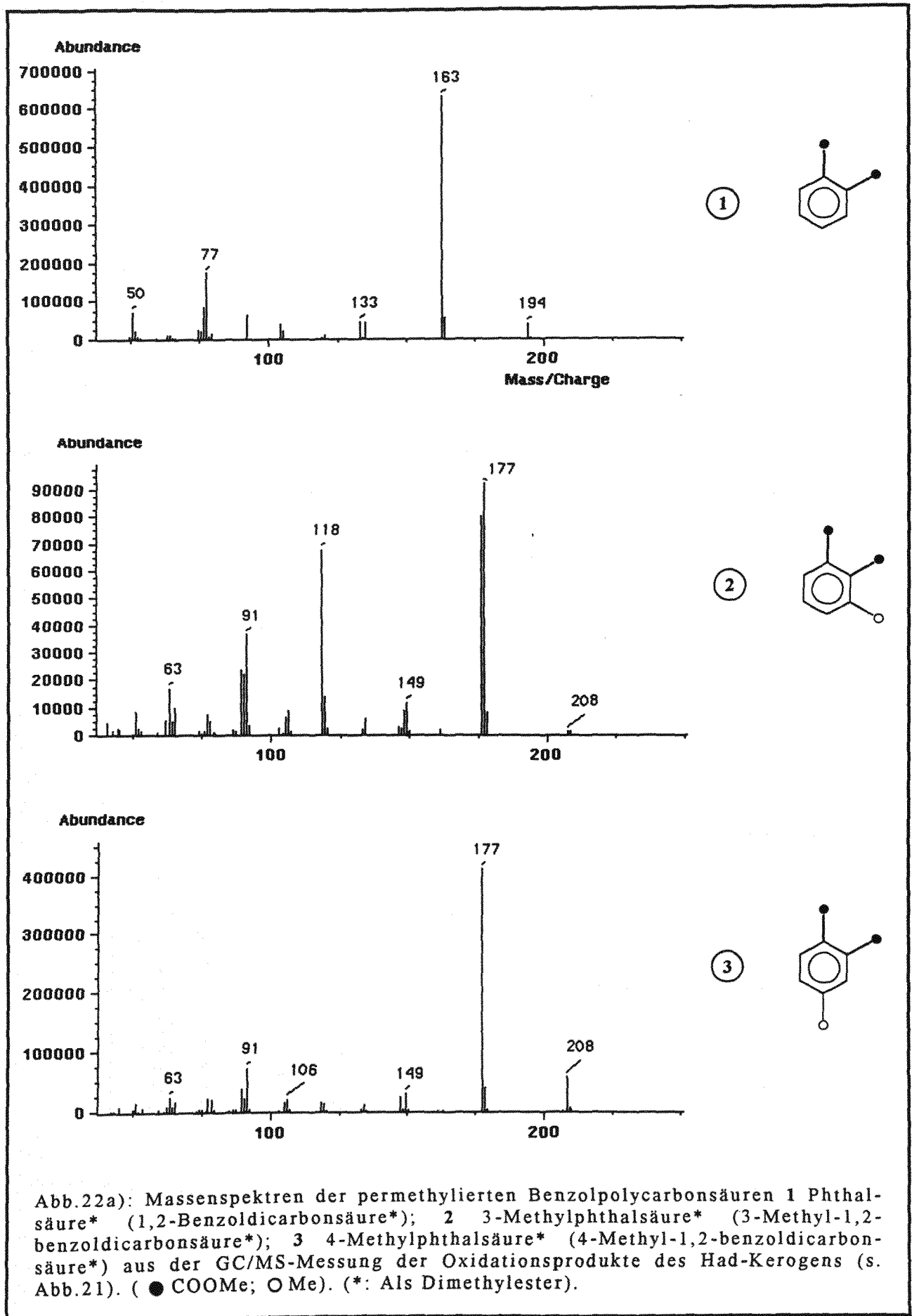
- Die Substanzen 1,3 und 9 werden durch Spektrenvergleich (NBS-Spektrenbibliothek, McLafferty und Stauffer (1988)) identifiziert.
- Die Substanz 2 sollte der 3-Methyl-1,2-Benzoldicarbonsäuredimethylester sein. Da das Massenspektrum dieser Substanz in den Spektrenbibliotheken (NBS, Eight Peak Index) nicht vertreten ist, darüberhinaus weder die freie Säure noch der Dimethylester käuflich sind, wird 1-Methylnaphthalin unter Bildung dieser gesuchten Substanz 2 oxidiert. Das Massenspektrum dieses Oxidationsproduktes stimmt mit dem der Substanz 2 überein. Auch ist die Retentionszeit des Oxidationsproduktes gleich der der Substanz 2.
- Die Substanzen 4,5 und 7 sind als freie Säuren käuflich. Die Zuordnung zu den Oxidationsprodukten des Had-Kerogens erfolgt anhand der methylierten Derivate gaschromatographisch (siehe Abb.23).
- Die beiden Benzoltetracarbonsäuren 6 und 8 werden den Had-Kerogenoxidationsprodukten anhand von Literaturchromatogrammen zugeordnet (Blanc 1991). Die Substanz 8 coeluiert mit dem Weichmacher Tributylcitrat (Abb.21), weshalb kein Massenspektrum von ihr dargestellt ist (Abb.22). Aus den Ionenfragmentogrammen (Abb. 18/III in Kap. 2.5) geht jedoch ihre Existenz als Oxidationsprodukt hervor.

In Abb.24 sind die Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der sechs Hilsmuldenkerogene dargestellt. Die Gaschromatogramme der kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene sind in Abb.25 abgebildet.

Die Quantifizierung der aliphatischen Säuren (Mono-n-carbonsäuren M7-M30; α,ω -Di-n-carbonsäuren D4-D27 und kurzkettige Mono-n-carbonsäuren M2-M6), der aromatischen Säuren (Benzolpolycarbonsäuren) sowie des während der Kerogenoxidation gebildeten Kohlendioxids erfolgt nach der in Kap. 2.5 beschriebenen Weise.

In Tab.5 sind die quantifizierten aliphatischen Oxidationsprodukte der sechs Hilsmuldenkerogene in $\mu\text{g/g}$ Kerogen aufgelistet. Dort ist auch der Anteil an gaschromatographisch erfaßbaren Oxidationsprodukten als Total in mg/g Kerogen aufgeführt. In Tab.6 sind die quantifizierten aromatischen Oxidationsprodukte in $\mu\text{g/g}$ Kerogen dargestellt. Namentlich sind die Oxidationsprodukte in Tab.7 erfaßt. Abb. 26 und Abb. 27 enthält die aliphatischen und aromatischen Oxidationsprodukte in Histogrammform. In Tab.8 ist der zu Kohlendioxid oxidierte Kerogenkohlenstoff in mg/g Kerogen erfaßt.

Unter den gewählten Standardbedingungen werden die sechs Kerogene zu 17-18% in gaschromatographisch erfaßbare Oxidationsprodukte (10-14%, s. Total in Tab.5) und Kohlendioxid (4-7%, s. X in Tab.8) abgebaut. → Fortsetzung des Textes auf S.70



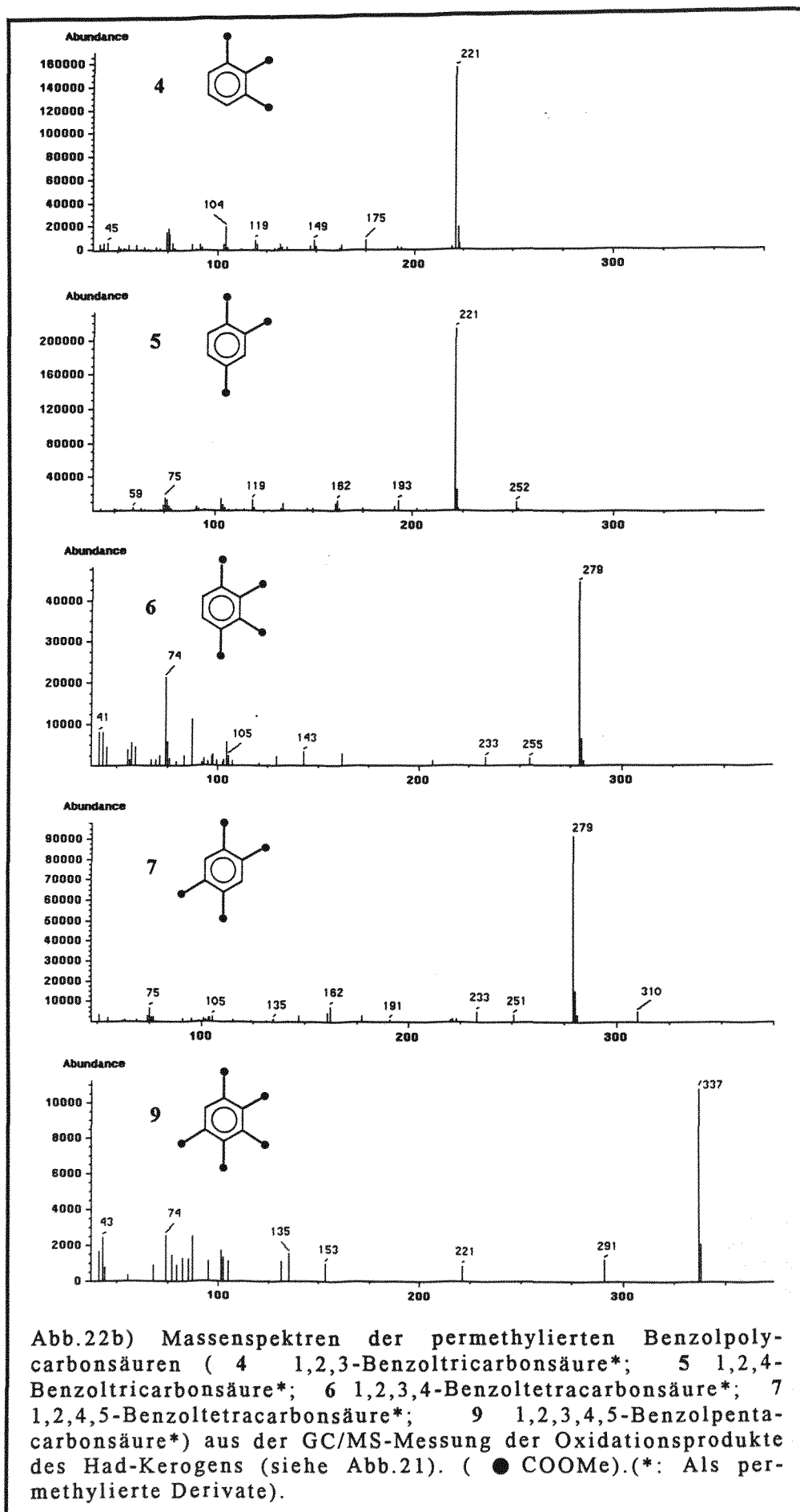


Abb.22b) Massenspektren der permethylierten Benzolpolycarbonsäuren (4 1,2,3-Benzoltricarbonsäure*; 5 1,2,4-Benzoltricarbonsäure*; 6 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure*; 7 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure*; 9 1,2,3,4,5-Benzolpenta-carbonsäure*) aus der GC/MS-Messung der Oxidationsprodukte des Had-Kerogens (siehe Abb.21). (● COOMe).(*: Als permethylierte Derivate).

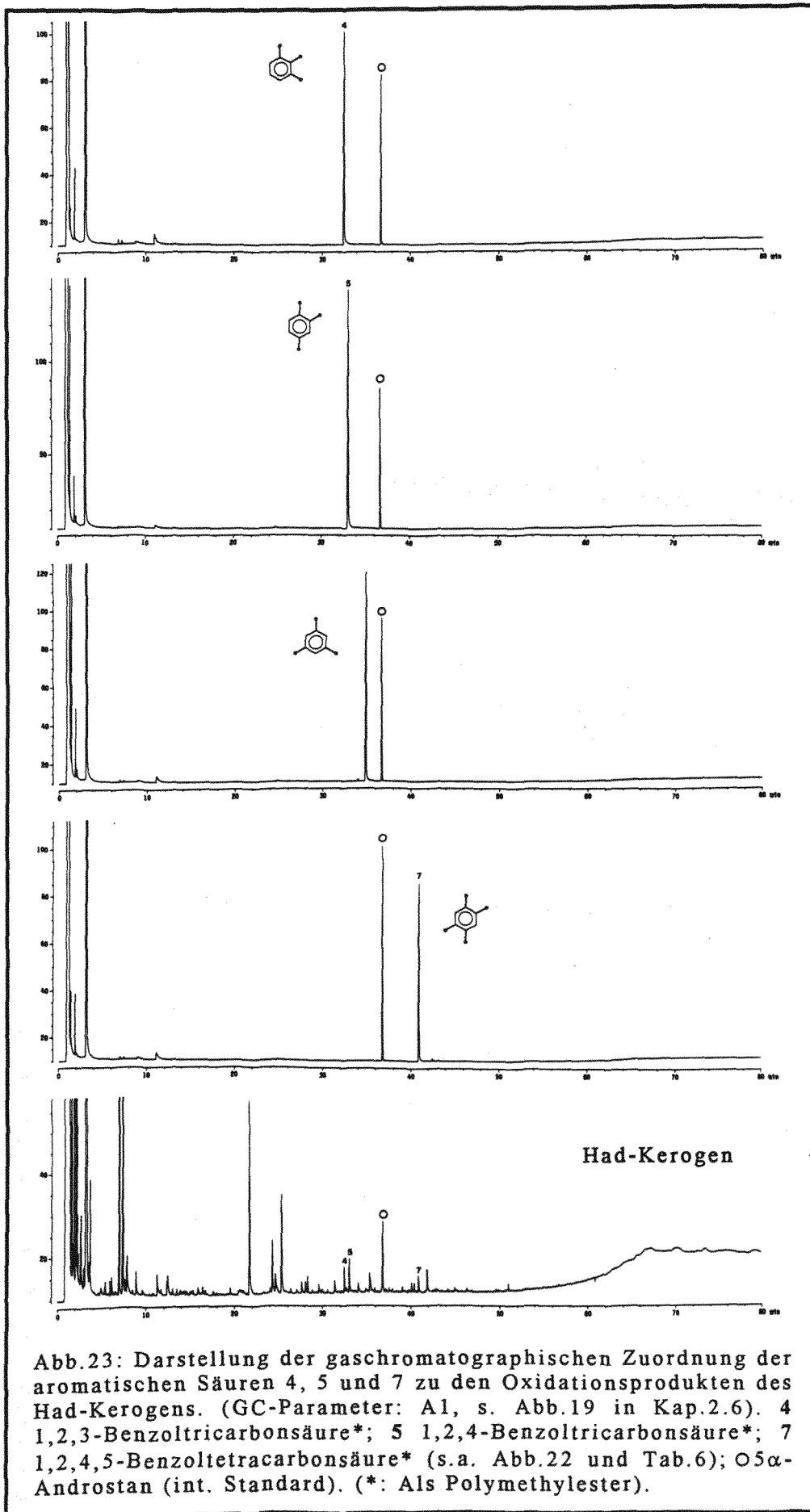


Abb.23: Darstellung der gaschromatographischen Zuordnung der aromatischen Säuren 4, 5 und 7 zu den Oxidationsprodukten des Had-Kerogens. (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). 4 1,2,3-Benzoltricarbonsäure*; 5 1,2,4-Benzoltricarbonsäure*; 7 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure* (s.a. Abb.22 und Tab.6); ○ α -Androstan (int. Standard). (*: Als Polymethylester).

62 3.1 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen
als Funktion der Kerogenreife

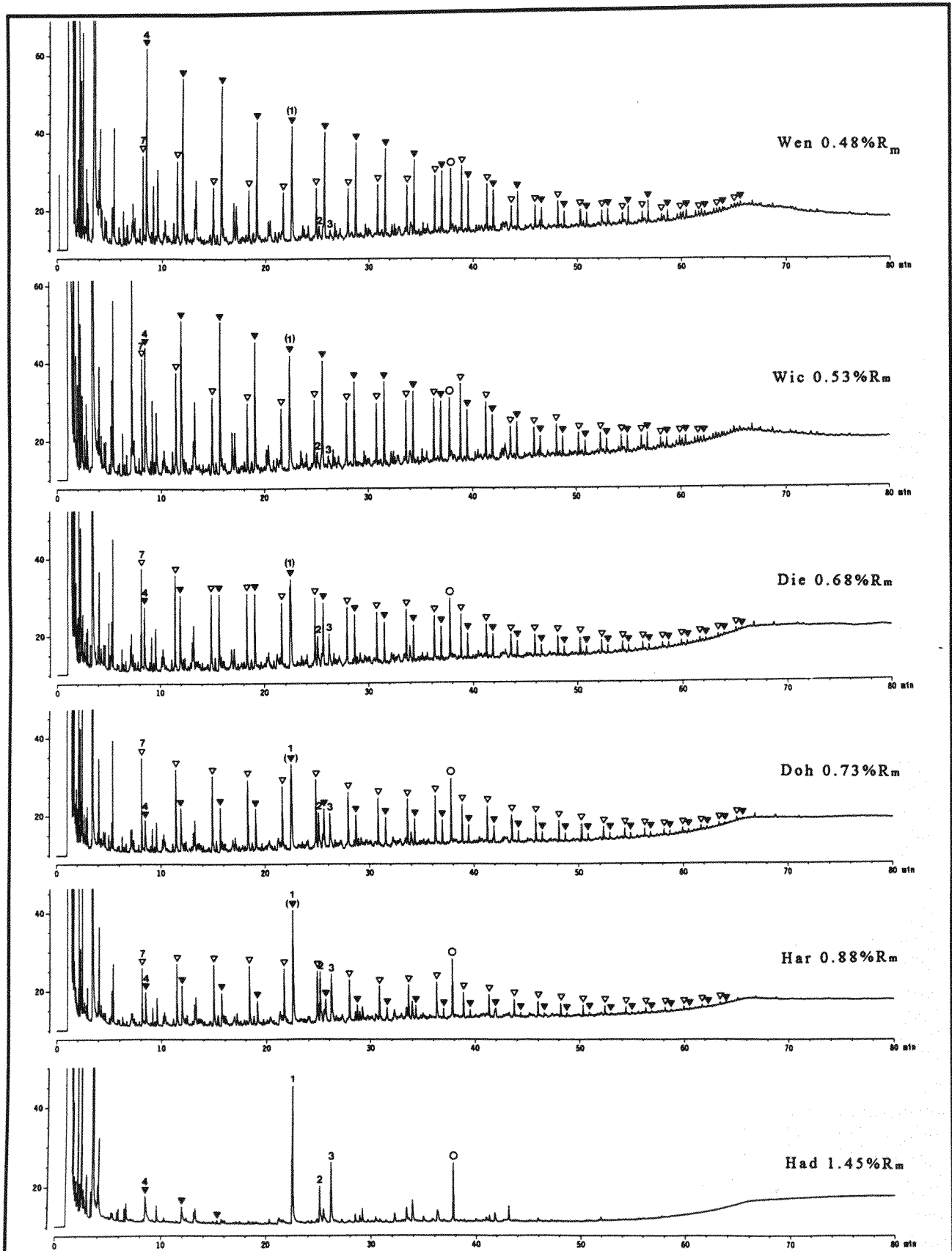


Abb.24: Darstellung der Oxidationsprodukte der 6 Kerogene der Hilsmulde. (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). ∇ Mono-n-carbonsäuren (M7-M30); \blacktriangledown α,ω -Di-n-carbonsäuren (D4-D27); 1, 2 und 3 Benzopolycarbonsäuren (s. Tab.6); \circ 5 α -Androstan (int. Standard).

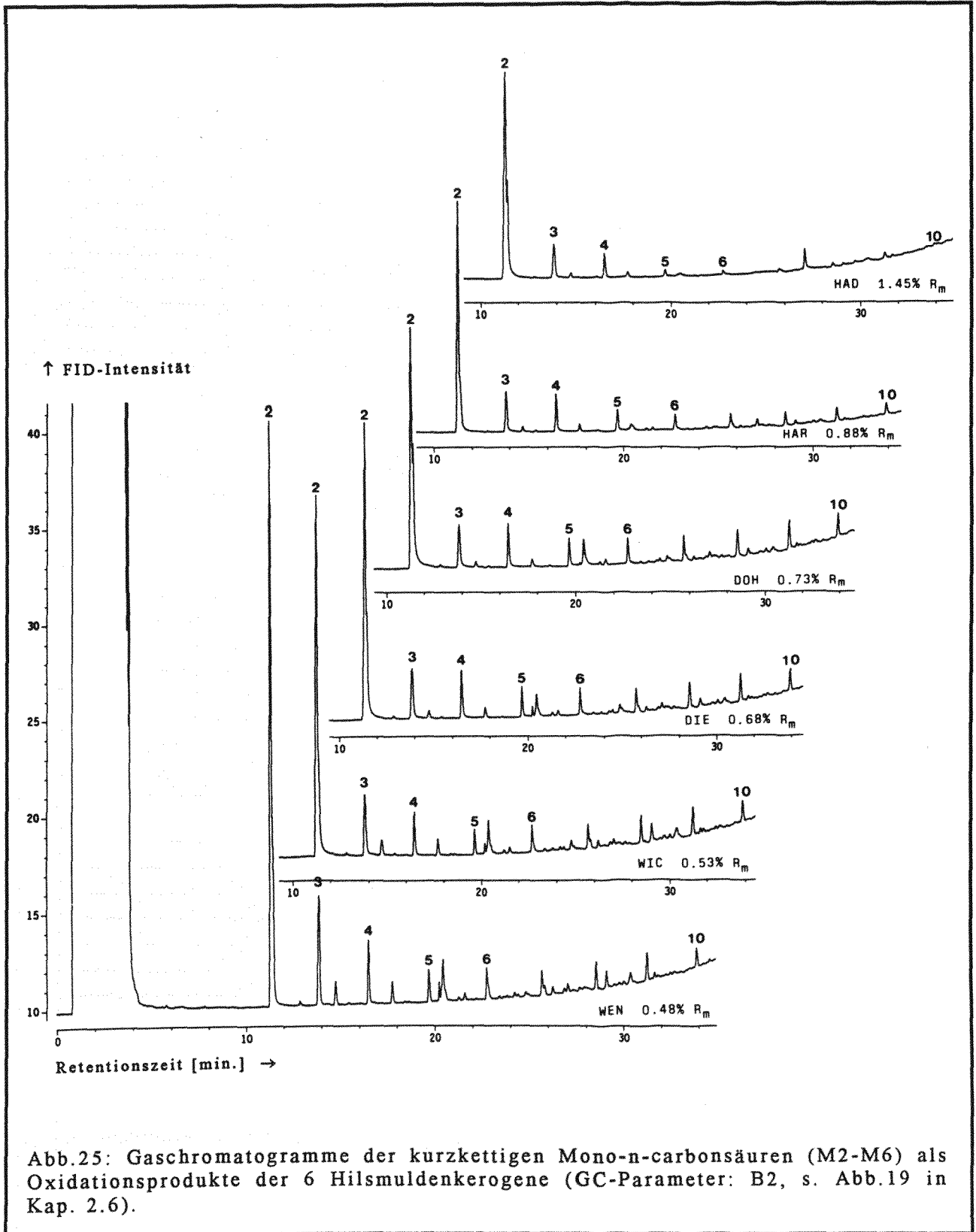


Abb.25: Gaschromatogramme der kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren (M2-M6) als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene (GC-Parameter: B2, s. Abb.19 in Kap. 2.6).

| | WEN | | WIC | | DIE | | DOH | | HAR | | HAD | |
|----------|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|
| | R _m = 0.48% | | R _m = 0.53% | | R _m = 0.68% | | R _m = 0.73% | | R _m = 0.88% | | R _m = 1.45% | |
| C | M | D | M | D | M | D | M | D | M | D | M | D |
| 2 | 24854* | | 17092* | | 15702* | | 14182* | | 13514* | | 12542* | |
| 3 | 2644* | | 1529* | | 1278* | | 1147* | | 1201* | | 825* | |
| 4 | 1026* | 818 | 747* | 641 | 767* | 267 | 757* | 150 | 737* | 179 | 424* | 210 |
| 5 | 427* | 840 | 406* | 763 | 467* | 381 | 408* | 220 | 332* | 224 | 87* | 125 |
| 6 | 388* | 742 | 392* | 720 | 402* | 338 | 378* | 190 | 242* | 166 | 50* | 26 |
| 7 | 262 | 625 | 311 | 620 | 288 | 341 | 258 | 203 | 172 | 126 | | |
| 8 | 306 | 606 | 304 | 600 | 320 | 319 | 293 | 207 | 240 | 119 | | |
| 9 | 280 | 587 | 338 | 581 | 297 | 297 | 326 | 211 | 276 | 111 | | |
| 10 | 230 | 406 | 271 | 398 | 283 | 218 | 306 | 161 | 256 | 96 | | |
| 11 | 245 | 336 | 252 | 344 | 257 | 182 | 276 | 143 | 252 | 84 | | |
| 12 | 262 | 318 | 291 | 292 | 300 | 154 | 325 | 119 | 269 | 66 | | |
| 13 | 243 | 283 | 284 | 264 | 243 | 127 | 254 | 96 | 210 | 46 | | |
| 14 | 217 | 204 | 257 | 196 | 218 | 108 | 215 | 73 | 172 | 33 | | |
| 15 | 227 | 183 | 262 | 188 | 216 | 108 | 204 | 74 | 174 | 34 | | |
| 16 | 232 | 143 | 236 | 125 | 198 | 70 | 204 | 49 | 195 | 22 | | |
| 17 | 233 | 90 | 265 | 98 | 168 | 48 | 160 | 43 | 114 | 19 | | |
| 18 | 192 | 74 | 214 | 74 | 141 | 42 | 143 | 35 | 105 | 17 | | |
| 19 | 117 | 62 | 136 | 62 | 100 | 39 | 109 | 33 | 84 | 14 | | |
| 20 | 118 | 70 | 127 | 61 | 98 | 33 | 117 | 24 | 74 | 9 | | |
| 21 | 113 | 84 | 121 | 70 | 81 | 35 | 88 | 25 | 59 | 10 | | |
| 22 | 89 | 87 | 100 | 78 | 72 | 29 | 71 | 22 | 48 | 11 | | |
| 23 | 79 | 47 | 92 | 50 | 56 | 31 | 64 | 20 | 42 | 8 | | |
| 24 | 54 | 41 | 66 | 49 | 46 | 22 | 44 | 19 | 31 | 6 | | |
| 25 | 55 | 34 | 68 | 31 | 36 | 15 | 34 | 15 | 22 | 3 | | |
| 26 | 36 | 29 | 40 | 24 | 34 | 11 | 28 | 10 | 20 | 3 | | |
| 27 | 36 | 23 | 49 | 26 | 30 | 12 | 28 | 8 | 17 | 4 | | |
| 28 | 28 | | 34 | | 21 | | 22 | | 13 | | | |
| 29 | 21 | | 24 | | 19 | | 19 | | 12 | | | |
| 30 | 22 | | 28 | | 20 | | 20 | | 10 | | | |
| ΣM{7-30} | 3702 | | 4171 | | 3537 | | 3608 | | 2867 | | 0 | |
| ΣD{4-27} | 6753 | | 6381 | | 3227 | | 2177 | | 1411 | | 361 | |
| Total | 141 (14,1%) | | 140 (14,0%) | | 126 (12,6%) | | 112 (11,2%) | | 101 (10,1%) | | 105 (10,5%) | |

| Aliphatische Kerogenreifeparameter | | | | | | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| M2 | 24854 | 17092 | 15702 | 14182 | 13514 | 12542 |
| D 6 | 742 | 720 | 338 | 190 | 166 | 26 |
| Σ D | 6753 | 6381 | 3227 | 2177 | 1411 | 361 |
| Σ D / Σ M | 1,82 | 1,53 | 0,91 | 0,60 | 0,49 | -- |
| D16/M16 | 0,62 | 0,53 | 0,35 | 0,24 | 0,11 | -- |

Tab.5: Liste der quantifizierten Mono-n-carbonsäuren** (M) und α,ω-Di-n-carbonsäuren** (D) als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene in μ g/g Kerogen (** als Methyl- bzw. Dimethylester quantifiziert). (* mit polarer Säule gemessen und extern quantifiziert; siehe Text und Abb.15a, Abb.15b u. Abb.25). Total: gaschromatographisch erfassbare Produkte in mg/g Kerogen, siehe Text und Abb.14. Im einzelnen sind die Oxidationsprodukte in Tab.7 aufgelistet.(-- Wert nicht definiert). Zugrundeliegende Gaschromatogramme siehe Abb.24. (Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter siehe Q7 in Tab.4, Kap. 2.5).

| | | | | | | | | | | | | | | | | Σ |
|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----------|
| | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 191 | 191 | 191 | 191 | 191 | 221 | 221 | 279 | 279 | 279 | 337 | | |
| Basion* m/z | 163 | 177 | 177 | 191 | 191 | 191 | 191 | 191 | 221 | 221 | 279 | 279 | 279 | 337 | | |
| Säure | 1 | 2 | 3 | A | B | C | D | E | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | |
| Wen (0,48% R_m) | 370 | 43 | 136 | 9 | 9 | 22 | 6 | 11 | 110 | 196 | 34 | 43 | 31 | 5 | 1025 | |
| Wic (0,53% R_m) | 392 | 75 | 220 | 15 | 16 | 37 | 12 | 23 | 157 | 274 | 76 | 91 | 56 | 23 | 1467 | |
| Die (0,68% R_m) | 514 | 102 | 352 | 13 | 27 | 70 | 15 | 38 | 223 | 317 | 121 | 135 | 55 | 32 | 2014 | |
| Doh (0,73% R_m) | 643 | 164 | 470 | 33 | 61 | 161 | 30 | 87 | 263 | 447 | 172 | 232 | 73 | 53 | 2889 | |
| Har (0,88% R_m) | 842 | 242 | 602 | 30 | 54 | 166 | 31 | 90 | 412 | 508 | 265 | 409 | 71 | 89 | 3811 | |
| Had (1,45% R_m) | 1017 | 392 | 815 | 22 | 102 | 230 | 27 | 178 | 553 | 679 | 285 | 406 | 78 | 43 | 4827 | |

Tab.6: Darstellung der massenspektrometrisch quantifizierten aromatischen Säuren als Rutheniumtetroxidoxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene in $\mu\text{g/g}$ Kerogen (vgl. Abb.18). (●: COOH; ○: CH₃; C₂: 2 CH₃-Substituenten oder 1 C₂H₅-Substituent; *: Der methylierten Säure).

Aliphatische Carbonsäuren

| | | | | |
|-----------------|-----|--------------------|-----|--------------------------|
| C ₂ | M2 | Ethansäure | | |
| C ₃ | M3 | n-Propansäure | | |
| C ₄ | M4 | n-Butansäure | D4 | α,ω-n-Butandisäure* |
| C ₅ | M5 | n-Pentansäure | D5 | α,ω-n-Pentandisäure* |
| C ₆ | M6 | n-Hexansäure | D6 | α,ω-n-Hexandisäure* |
| C ₇ | M7 | n-Heptansäure* | D7 | α,ω-n-Heptandisäure* |
| C ₈ | M8 | n-Octansäure* | D8 | α,ω-n-Octandisäure* |
| C ₉ | M9 | n-Nonansäure* | D9 | α,ω-n-Nonandisäure* |
| C ₁₀ | M10 | n-Decansäure* | D10 | α,ω-n-Decandisäure* |
| C ₁₁ | M11 | n-Undecansäure* | D11 | α,ω-n-Undecandisäure* |
| C ₁₂ | M12 | n-Dodecansäure* | D12 | α,ω-n-Dodecandisäure* |
| C ₁₃ | M13 | n-Tridecansäure* | D13 | α,ω-n-Tridecandisäure* |
| C ₁₄ | M14 | n-Tetradecansäure* | D14 | α,ω-n-Tetradecandisäure* |
| C ₁₅ | M15 | n-Pentadecansäure* | D15 | α,ω-n-Pentadecandisäure* |
| C ₁₆ | M16 | n-Hexadecansäure* | D16 | α,ω-n-Hexadecandisäure* |
| C ₁₇ | M17 | n-Heptadecansäure* | D17 | α,ω-n-Heptadecandisäure* |
| C ₁₈ | M18 | n-Octadecansäure* | D18 | α,ω-n-Octadecandisäure* |
| C ₁₉ | M19 | n-Nonadecansäure* | D19 | α,ω-n-Nonadecandisäure* |
| C ₂₀ | M20 | n-Eicosansäure* | D20 | α,ω-n-Eicosandisäure* |
| C ₂₁ | M21 | n-Heneicosansäure* | D21 | α,ω-n-Heneicosandisäure* |
| C ₂₂ | M22 | n-Docosansäure* | D22 | α,ω-n-Docosandisäure* |
| C ₂₃ | M23 | n-Tricosansäure* | D23 | α,ω-n-Tricosandisäure* |
| C ₂₄ | M24 | n-Tetracosansäure* | D24 | α,ω-n-Tetracosandisäure* |
| C ₂₅ | M25 | n-Pentacosansäure* | D25 | α,ω-n-Pentacosandisäure* |
| C ₂₆ | M26 | n-Hexacosansäure* | D26 | α,ω-n-Hexacosandisäure* |
| C ₂₇ | M27 | n-Heptacosansäure* | D27 | α,ω-n-Heptacosandisäure* |
| C ₂₈ | M28 | n-Octacosansäure* | | |
| C ₂₉ | M29 | n-Nonacosansäure* | | |
| C ₃₀ | M30 | n-Tricontansäure* | | |

Aromatische Carbonsäuren

- 1 1,2-Benzoldicarbonsäure*
- 2 3-Methyl-1,2-benzoldicarbonsäure*
- 3 4-Methyl-1,2-benzoldicarbonsäure*
- 4 1,2,3-Benzoltricarbonsäure*
- 5 1,2,4-Benzoltricarbonsäure*
- 6 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure*
- 7 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure*
- 8 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure*
- 9 1,2,3,4,5-Benzolpentacarbonsäure*

(* permethyliert: Mono-, Di-, Tri-, Tetra- bzw. Pentamethylester).

Tab.7: Liste der als permethylierte Derivate quantifizierten Kerogenoxidationsprodukte (siehe Tab.5 und Tab.6). (s.a. Tab.24).

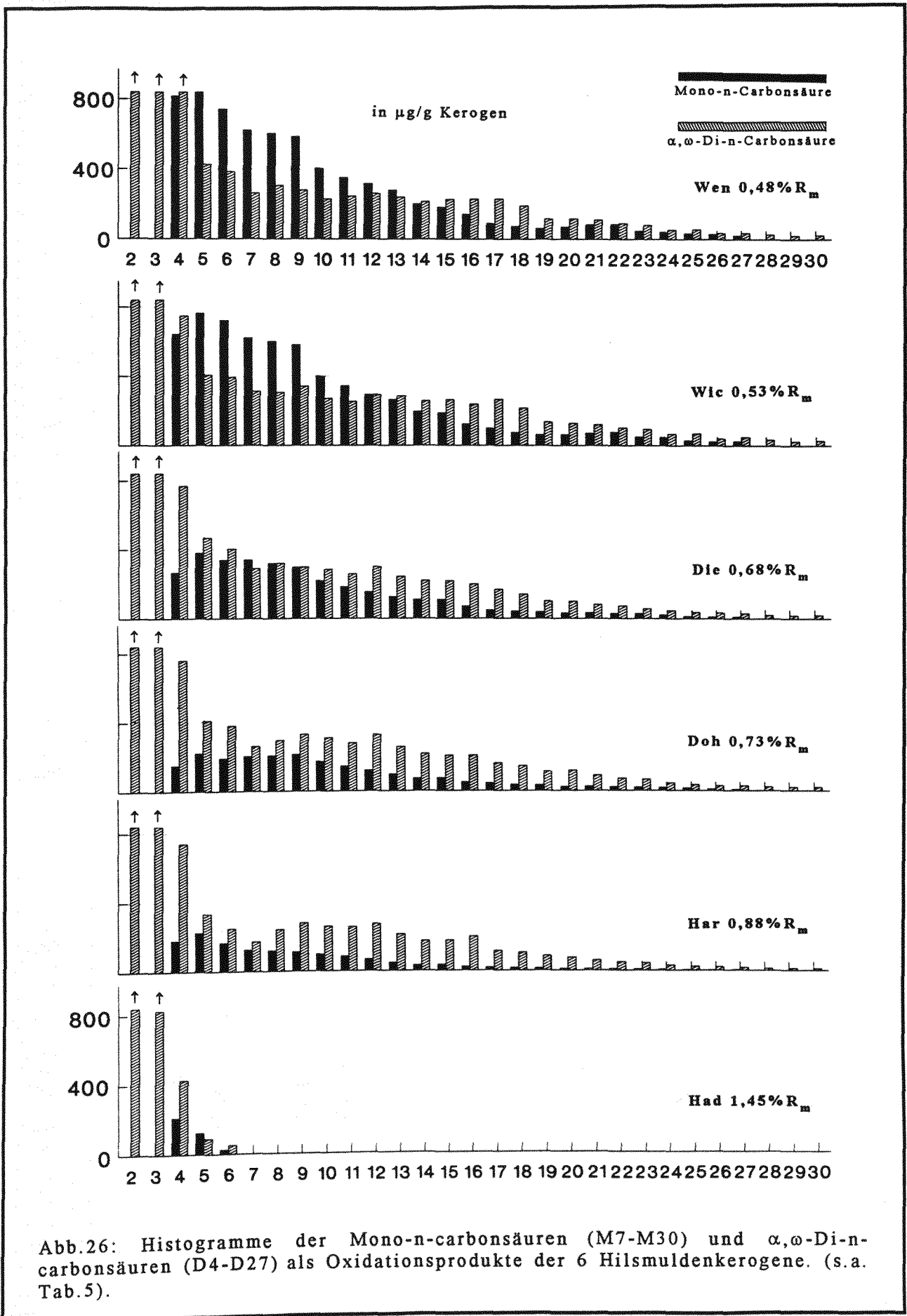


Abb.26: Histogramme der Mono-n-carbonsäuren (M7-M30) und α,ω-Di-n-carbonsäuren (D4-D27) als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene. (s.a. Tab.5).

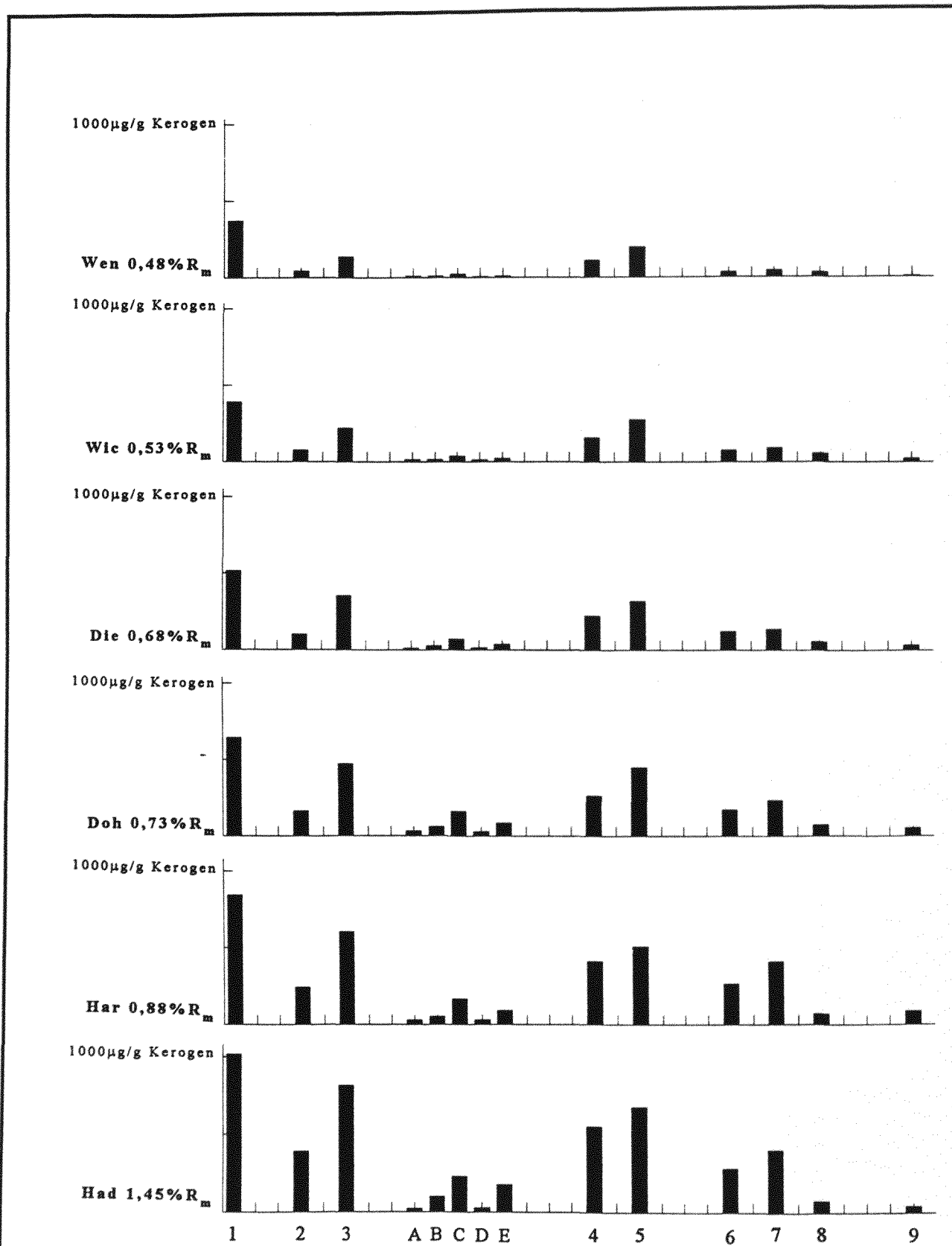


Abb.27: Histogramme der Benzolpolycarbonsäuren 1-9 und A-E (siehe Tab.6) als Oxidationsprodukte der 6 Hilsmuldenkerogene.

| | 0,01n HCl [ml] | | | | CO ₂ | | X | |
|------------|----------------|------|------|-----------|-----------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | A | A | A | \bar{A} | E | [mg/ g Kerogen] | [mg/ 25mg Kerogen] | [mg/ g Kerogen] |
| Wen | 52,8 | 52,7 | 52,8 | 52,8 | 3,96 | 158 | 1,08 | 43,2 |
| Wic | 53,1 | 53,2 | 53,2 | 53,2 | 3,52 | 141 | 0,96 | 38,4 |
| Die | 54,2 | 54,2 | 54,2 | 54,2 | 2,42 | 97 | 0,66 | 26,4 |
| Doh | 52,0 | 52,1 | 52,0 | 52,0 | 4,84 | 194 | 1,32 | 52,8 |
| Har | 51,4 | 51,4 | 51,4 | 51,4 | 5,50 | 220 | 1,50 | 60,0 |
| Had | 50,7 | 50,8 | 50,5 | 50,7 | 6,27 | 251 | 1,71 | 68,4 |

(X = zu Kohlendioxid oxidierter Kerogenkohlenstoff)

Tab.8: Auflistung der Rohdaten zur Erfassung der während der Oxidation der 6 Hilsmuldenkerogene gebildeten Mengen an Kohlendioxid (Erläuterung siehe Text).

In den folgenden Kapiteln 3.1.1 bis 3.1.4 werden die identifizierten und quantifizierten Oxidationsprodukte als Funktion der Reife und hinsichtlich der Struktur der abgebauten Kerogene diskutiert und interpretiert.

3.1.1 Molekulare Kerogenreifeparameter

Die Verteilungsmuster der Abbauprodukte der Standard-RuO₄-Oxidation von sechs Kerogenen gleichen Ablagerungsmilieus, aber unterschiedlicher Reife, ändern sich systematisch und lassen sich folgendermaßen als molekulare Kerogenreifeparameter nutzen (s. Abb.24 und Abb.25):

- Mit zunehmender Reife nimmt die Konzentration an α,ω -Di-n-carbonsäuren kontinuierlich über den gesamten Bereich des Ölfensters ($0,5\% < R_m < 1,3\%$) ab. Dies manifestiert sich sowohl anhand einzelner als auch anhand der Summe aller Disäuren, wie es in Tab.5, Abb.26 sowie in Tab.9 am Beispiel der α,ω -n-Hexandisäure (D6) dargestellt ist. Im Oxidationsprodukt des Had-Kerogens ($1,45\%R_m$; außerhalb des Ölfensters) treten nur noch Disäuren kleiner gleich C₆ auf.

- Die normierte Menge an unter Standardoxidationsbedingungen gebildeten längerkettigen Mono-n-carbonsäuren (M7-M30) bleibt bis zum Doh-Kerogenoxidationsprodukt (Doh: $0,73\%R_m$) konstant und sinkt beim Oxidationsprodukt des Har-Kerogens ($0,88\%R_m$) leicht ab. Im Oxidationsprodukt des Had-Kerogens ($1,45\%R_m$ und damit außerhalb des Ölfensters) treten keine längerkettigen Mono-n-carbonsäuren im Bereich M7 bis M30 mehr auf (Abb.24).

Die normierte Menge an kurz-kettigen Mono-n-carbonsäuren (M2-M6) sinkt mit zunehmender Reife (Tab.5 und Abb.25). Dies ist am Beispiel der Essigsäure (M2) in Tab.9 dokumentiert.

- Der Quotient $\Sigma D / \Sigma M$ zwischen der Summe aller α,ω -Di-n-carbonsäuren (D4-D27) und der aller längerkettigen Mono-n-carbonsäuren (M7-M30) einerseits und der Quotient D16/M16 zwischen der α,ω -n-Hexadecandisäure und der n-Hexadecansäure andererseits (Tab.5) ist in Tab.9 aufgelistet und zeigt den in Abb.28 dargestellten Reifetrend.

- Die normierte Menge der Summe der 14 quantifizierten aromatischen Säuren (Benzolpolycarbonsäuren 1 bis 9 und A bis E, Tab.6) steigt mit zunehmender Reife (s. Tab.6 u. 9 sowie Reifetrend in Abb.28).

- Die Menge an zu Kohlendioxid oxidiertem Kerogenkohlenstoff steigt mit zunehmender Reife. Das Kohlendioxid entstammt der Oxidation aromatischer Strukturen. Die hohen Kohlendioxidwerte des Wen- und Wic-Kerogens sind wahrscheinlich darauf

| | Wen (0,48%R _m) | Wic (0,53%R _m) | Die (0,68%R _m) | Doh (0,73%R _m) | Har (0,88%R _m) | Had (1,45%R _m) |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| M2 | 24854 | 17092 | 15702 | 14182 | 13514 | 12542 |
| D6 | 742 | 720 | 338 | 190 | 166 | 26 |
| ΣD/ΣM | 1,82 | 1,53 | 0,91 | 0,60 | 0,49 | - |
| D16/M16 | 0,62 | 0,53 | 0,35 | 0,24 | 0,11 | - |
| Σ A.S. | 1025 | 1467 | 2014 | 2889 | 3811 | 4827 |
| ΣM(7-30) | 3702 | 4171 | 3537 | 3608 | 2867 | 0 |
| ΣD(4-27) | 6753 | 6381 | 3227 | 2177 | 1411 | 361 |
| ΣM(2-6) | 29337 | 20166 | 18616 | 16872 | 16024 | 13928 |
| CO₂** | 43,2(4,3%) | 38,4(3,8%) | 26,4(2,6%) | 52,8(5,3%) | 60,0(6,0%) | 68,4(6,8%) |
| Total** | 141(14,1%) | 140(14,0%) | 126(12,6%) | 112(11,2%) | 101(10,1%) | 105(10,5%) |

Werte in µg/g Kerogen (** in mg/g Kerogen)

M2: Ethansäure (s. Tab.5).

D6: α,ω-n-Hexandisäure* (s. Tab.5).

ΣD/ΣM: Quotient zwischen der Summe der α,ω-Di-n-carbonsäuren* (D4-D27) und der Summe der Mono-n-carbonsäuren* (M7-M30) (s. Tab.5).

D16/M16: Quotient zwischen der α,ω-n-Hexadecandisäure* und der n-Hexadecansäure* (s. Tab.5).

Σ A.S.: Summe der aromatischen Säuren* (1-9 u. A-E) (s. Tab.6).

ΣM(7-30): Summe der Mono-n-carbonsäuren* (M7-M30) (s. Tab.5).

ΣD(4-27): Summe der α,ω-Di-n-carbonsäuren* (D4-D27) (s. Tab.5).

ΣM(2-6): Summe der kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren*(M2-M6) (s. Tab.5).

CO₂: Zu Kohlendioxid abgebauter Kerogenkohlenstoff (s. Tab.8).

Total: GC-erfaßbare Oxidationsprodukte (GC-amenable products) (s. Tab.5 u. Abb.14).

(* als Methyl- bzw. Dimethylester quantifiziert).

Weitere Erläuterungen siehe Text.

Tab.9: Kerogenreifeparameter und weitere Kerogenabbaudaten aus der Standard-RuO₄-Oxidation[#] von 6 Kerogenen gleichen Ablagerungsmilieus aber unterschiedlicher Reife (Hilsmulde). ([#] Rigoroser aber selektiver Kerogenabbau unter milden Bedingungen). Diagramme der Kerogenreifeparameter siehe Abb.28.

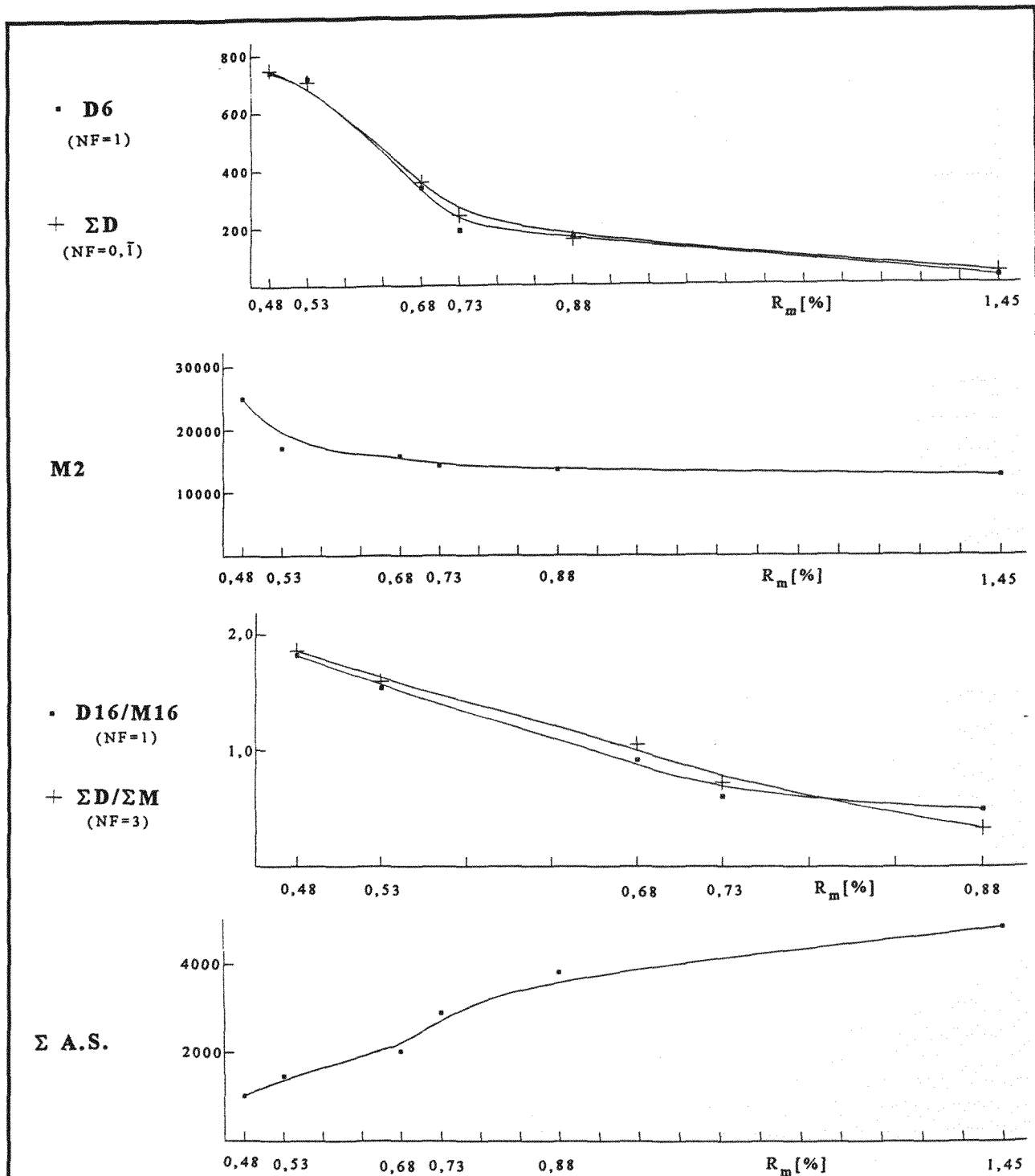


Abb.29: Darstellung von 6 molekularen Kerogenreifeparametern aus ausgesuchten Oxidationsprodukten der Standardrutheniumtetroxidoxidation der 6 Hilsmuldenkerogene als Funktion der Vitrinitreflexion (R_m [%]) der jeweiligen Kerogene. (Erläuterungen siehe Text und Tab.5 u. Tab.6). Werte in $\mu\text{g/g}$ Kerogen; NF = Normierfaktor.

Aliphatische Reifeparameter: $D6$ (α,ω -Hexandisäure), ΣD (Summe der α,ω -Di-n-carbonsäuren von C_4 bis C_{27}), $M2$ (Essigsäure), $\Sigma D/\Sigma M$ (Quotient zwischen der Summe der Mono-n-carbonsäuren von C_7 bis C_{30} und der Summe der α,ω -Di-n-carbonsäuren von C_4 bis C_{27}), $D16/M16$ (Quotient der n-Hexadecansäure und der α,ω -n-Hexadecandisäure). (s. Tab.20).

Aromatischer Reifeparameter: $\Sigma A.S.$ (Summe der aromatischen Säuren von 1 bis 9 und A bis E). (s. Tab.6).

zurückzuführen, daß sich zusätzliches Kohlendioxid aus der Oxidation von Kohlenhydraten in diesen beiden unreifen Kerogenen bildet (s. NMR-Daten der beiden Kerogene, Kap.3.1.2).

Die aus den diskutierten diskreten Oxidationsprodukten resultierenden Parameter sind in Tab.9 als Funktion der Reife des abgebauten Kerogens zusammengefaßt. Der Reifetrend der einzelnen Parameter ist in Abb.28 in Form von Diagrammen dargestellt.

Die Herkunft der Oxidationsprodukte (welchen ursprünglichen Kerogenstrukturen entstammen die diskutierten Oxidationsprodukte) wird in den folgenden Kapiteln 3.1.2 bis 3.1.4 anhand der IR- und NMR-spektroskopischen Pauschaldaten der Kerogene und anhand der Erfassung der Strukturkonversion von funktionellen Gruppen durch Rutheniumtetroxid abgeleitet.

3.1.2 IR- und NMR-Spektren der untersuchten Kerogene

Von den sechs Kerogenen der Hilsmulde werden IR- und NMR-Spektren gemessen. Die Spektren werden hinsichtlich vorhandener funktioneller Gruppen in den Kerogenen interpretiert.

NMR-Spektroskopie

Die charakteristische Meßgröße in der NMR-Spektroskopie ist die Resonanzfrequenz. Aus ihr ergibt sich die magnetfeldstärkenunabhängige, für den betrachteten Kern in seiner chemischen Umgebung charakteristische chemische Verschiebung δ , die die Abszisse in den Spektren darstellt.

Die Resonanzfrequenz und damit die chemische Verschiebung hängen von der effektiven Magnetfeldstärke am Kern ab. Diese resultiert in verdünnter Lösung in erster Linie aus der Elektronendichte am Kern, die von intra- und intermolekularen Nachbargruppen des Kerns beeinflusst wird. Neben der Elektronendichte am Kern beeinflusst noch die Spin-Spin-Kopplung der Kerne in geringerem Maß die Resonanzfrequenz, was die Multiplizität der NMR-Signale verursacht.

Festkörper wie Kerogene, Biopolymere (z.B. Guttapercha) oder synthetische Polymere (z.B. Buna S) erfordern aufgrund strukturell bedingter starker dipolarer Wechselwirkungen, Anisotropie der chemischen Verschiebung und langer Relaxationszeiten eine Kombination aus Dipolarer Entkopplung, Magic Angle Spinning und Cross Polarisation als experimentelle Meßtechniken.

Die im folgenden diskutierten Festkörper-NMR-Spektren der untersuchten Kerogene wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Witte am hiesigen Institut ICG-4 des Forschungszentrums Jülich gemessen.

In Abb.29 ist ein ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum des Wen-Kerogens dargestellt. Die chemische Verschiebung der einzelnen Banden ist in 6 Regionen unterteilt, denen funktionelle Gruppen zugeordnet sind. Demnach besteht das Wen-Kerogen (Diageneseende/Catagenesebeginn, $R_m=0,48\%$) in erster Linie aus aliphatischen (Region I) und in geringerem Maß aus aromatischen (Region III) Molekülbausteinen. Darüber hinaus sind noch in untergeordneter Menge Alkyloxy- (Region II), Aryloxy- (Region IV), Carboxylat- (Region V) und Keto- bzw. Aldehydgruppen (Region VI) vorhanden. Die Region VI der Aldehyd- und Keto-Resonanzen ist von der aromatischen Rotationsseitenbande (Tieffeldbande) überlagert und sollte daher keinen Anlaß zur Annahme geben, daß das Wen-Kerogen eine größere Anzahl Aldehyd- bzw. Ketogruppen enthielte. Die Region III umfaßt den olefinischen und aromatischen Kohlenstoff (umfangreiche Literatur zu ^{13}C -NMR-Spektren von Olefinen und Aromaten siehe sowohl Simons (1983) als auch Pham (1983)). Olefinische und aromatische C-C-Funktionen sind NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbar. Dieser Umstand birgt strukturinterpretatorische Probleme in sich im Rahmen sowohl der Kerogendiagenese als auch der Kerogencatagenese (wird in Kap.3.6 diskutiert).

Die Kerogencatagenese ist in Abb.30, das gesamte Ölfenster ($0,5 < R_m(\%) < 1,3$) umfassend, von $R_m=0,48\%$ (Wen) bis $R_m=1,45\%$ (Had) NMR-spektroskopisch dokumentiert. Die untersuchten Kerogene entstammen, wie einleitend erwähnt, dem nordwestdeutschen Posidonienschiefer der Hilsmulde und zeichnen bei unterschiedlicher Reife durch gleiches Ablagerungsmilieu aus. Sie eignen sich damit wie folgt zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Kerogencatagenese:

- Mit steigender Kerogenreife nimmt die Aliphaticität ab und die Aromatizität zu. Dieser Reifetrend ist mit dem NMR-Aromatizitätsfaktor f_a (Quotient aus Fläche von Region III zur Summe aus Fläche von Region I und III) erfaßt (siehe Abb.30).
- Ab dem Die-Kerogen mit $R_m=0,58\%$ sind mit steigender Kerogenreife NMR-spektroskopisch keine Alkoxy- (Region II), Aryloxy- (Region IV), Carboxylat- (Region V) und Keto- bzw. Aldehydgruppen (Region VI) mehr nachweisbar. Dies ist ein Hinweis darauf, daß O-Funktionen (Heterofunktionen) leichter crackbar sind als paraffinische C-C-Bindungen.

Das kontinuierliche Ansteigen der Resonanzen der Region III mit der Kerogenreife ist ein Hinweis dafür, daß es sich beim Wen-Kerogen ($R_m=0,48\%$) als Ausgangspunkt der Kerogencatagenese (Ölbildung) um aromatische Resonanzen handelt. Welche Rolle die Aromatisierung von Kerogenvorläuferstrukturen im Rahmen der Kerogenbildung spielt, ist in Kap.3.6 diskutiert.

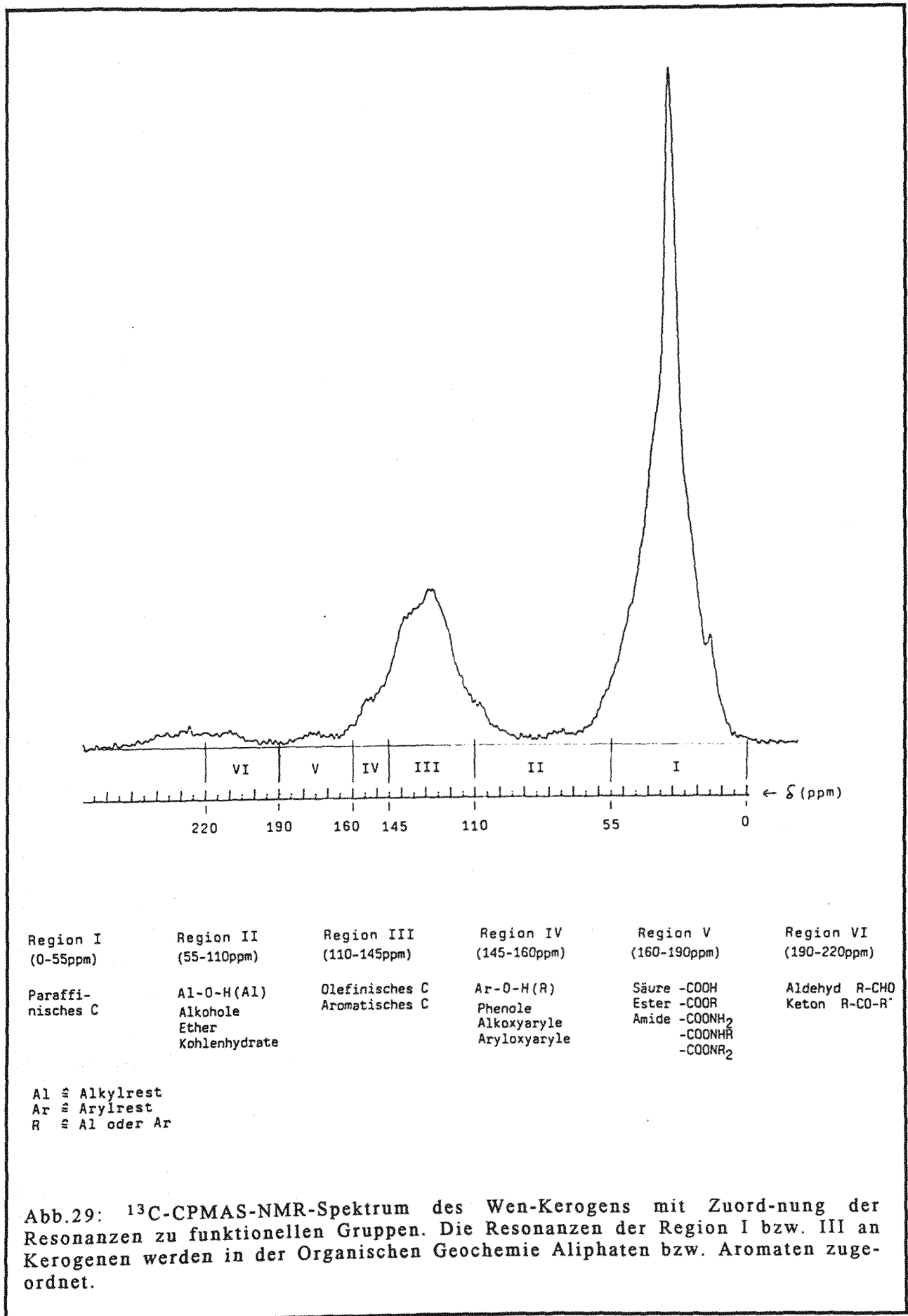


Abb.29: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum des Wen-Kerogens mit Zuordnung der Resonanzen zu funktionellen Gruppen. Die Resonanzen der Region I bzw. III an Kerogenen werden in der Organischen Geochemie Aliphaten bzw. Aromaten zugeordnet.

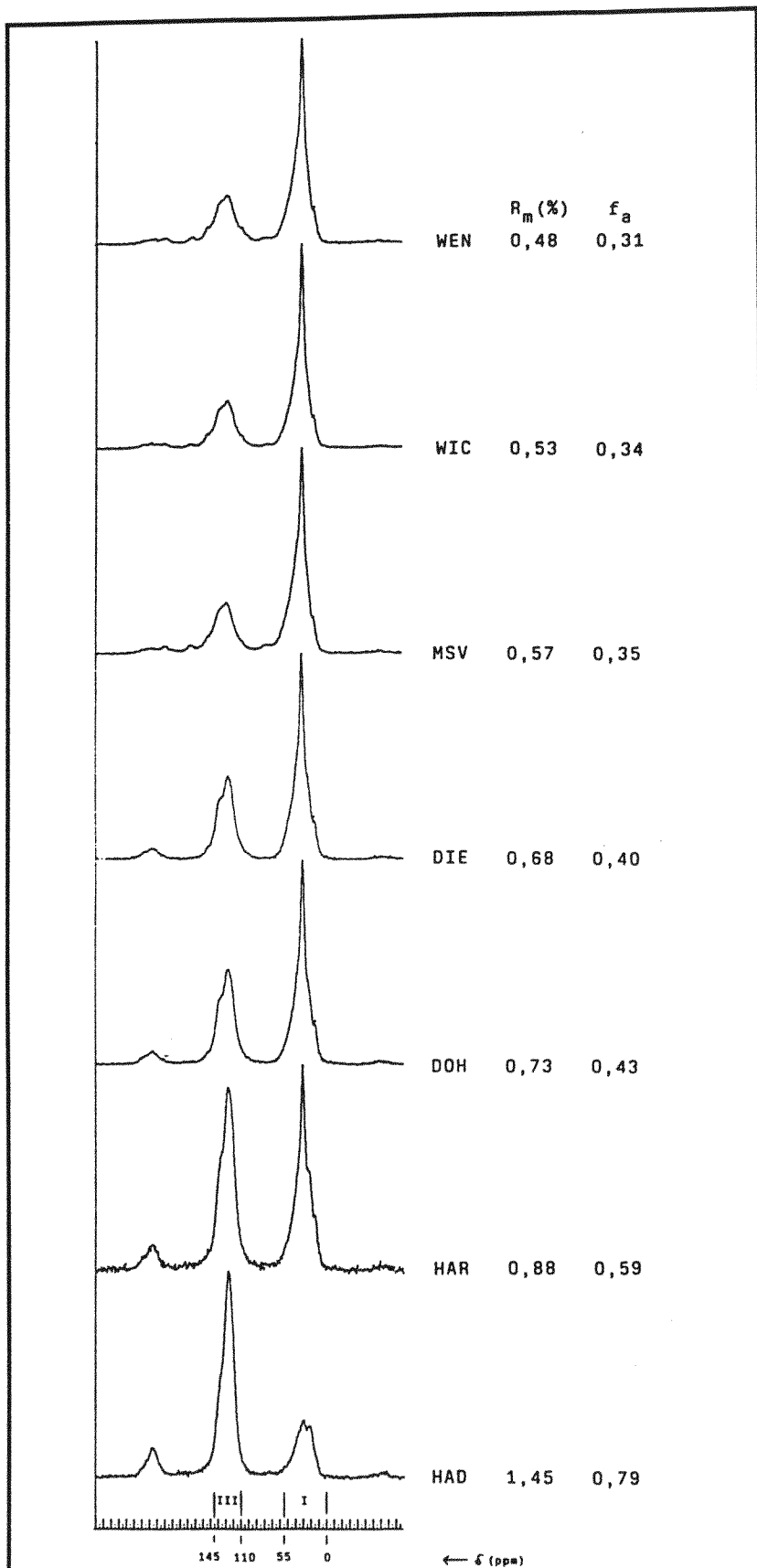


Abb.30: ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektren der 6 untersuchten Kerogene der Hilsmulde sowie des Msv-Kerogens aus dem Pariser Becken. (Region I und Region III siehe Abb.29; f_a : NMR-Reifeparameter; R_m : Reflexion des Vitrinitis; Erläuterung siehe Text).

IR-Spektroskopie

Die charakteristische Meßgröße in der IR-Spektroskopie ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung. Absorption tritt genau dann ein, wenn ein infolge einer Molekülschwingung sich änderndes Dipolmoment einer Atomgruppierung im Molekül mit dem elektrischen Vektor von elektromagnetischer Strahlung (des mittleren IR-Bereichs ($600\text{cm}^{-1} < \text{Wellenzahl} < 4000\text{cm}^{-1}$) in Wechselwirkung tritt.

In Abb.31 sind FTIR-Spektren der 6 untersuchten Kerogene der Hilsmulde dargestellt. Es wurden je 1mg Kerogen als KBr-Preßling (200mg KBr) mit einem Nicolet 55XC FTIR-Spektrometer vermessen. Die Zuordnung der beobachteten IR-Banden zu charakteristischen Schwingungen funktioneller Gruppen in den Kerogenen ergibt sich wie folgt (siehe Abb.31):

| | |
|--|--|
| $\nu(\text{C-H}_{\text{ali}})$ | Aliphatische C-H-Valenzschwingungsbanden ($2850\text{-}2890\text{cm}^{-1}$) und ($2900\text{-}2960\text{cm}^{-1}$). |
| $\nu(\text{C=O})$ | Carbonylvalenzschwingungsbande ($1650\text{-}1720\text{cm}^{-1}$) (die genaue Lage der Bande hängt davon ab, ob sie von Aldehyd-/Keton- oder Säure-, Ester- oder Amidfunktionen herrührt). |
| $\nu(\text{C=C}_{\text{aro}})$ | Aromatische C=C-Valenzschwingungsbande ($1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$). |
| $\delta_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{ali}})$ | Aliphatische, asymmetrische C-H-Deformations-schwingungsbande ($1430\text{-}1470\text{cm}^{-1}$). |
| $\delta_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{ali}})$ | Aliphatische, symmetrische C-H-Deformations-schwingungsbande ($1370\text{-}1390\text{cm}^{-1}$) |
| $\delta(\text{C-H}_{\text{aro}})_{\text{oop}}$ | Aromatische, out of plane C-H-Deformations-schwingungsbande ($680\text{-}900\text{cm}^{-1}$). Es treten in der Regel 4 Banden auf, die vom Substitutionsmuster am Aromaten abhängen (s. Abb.32). |

In Abb.32 ist die Lage und Anzahl der aromatischen out of plane C-H-Deformations-schwingungsbanden im IR-Spektrum als Funktion des Substitutionsmusters am Aromaten dargestellt. Damit stellt die IR-Spektroskopie neben der Analyse der aromatischen Oxidationsprodukte (siehe Tab.10 in Kap.3.1.3) eine weitere Methode dar, um Aufschluß über das Substitutionsmuster aromatischer Strukturen in Kerogenen zu erhalten.

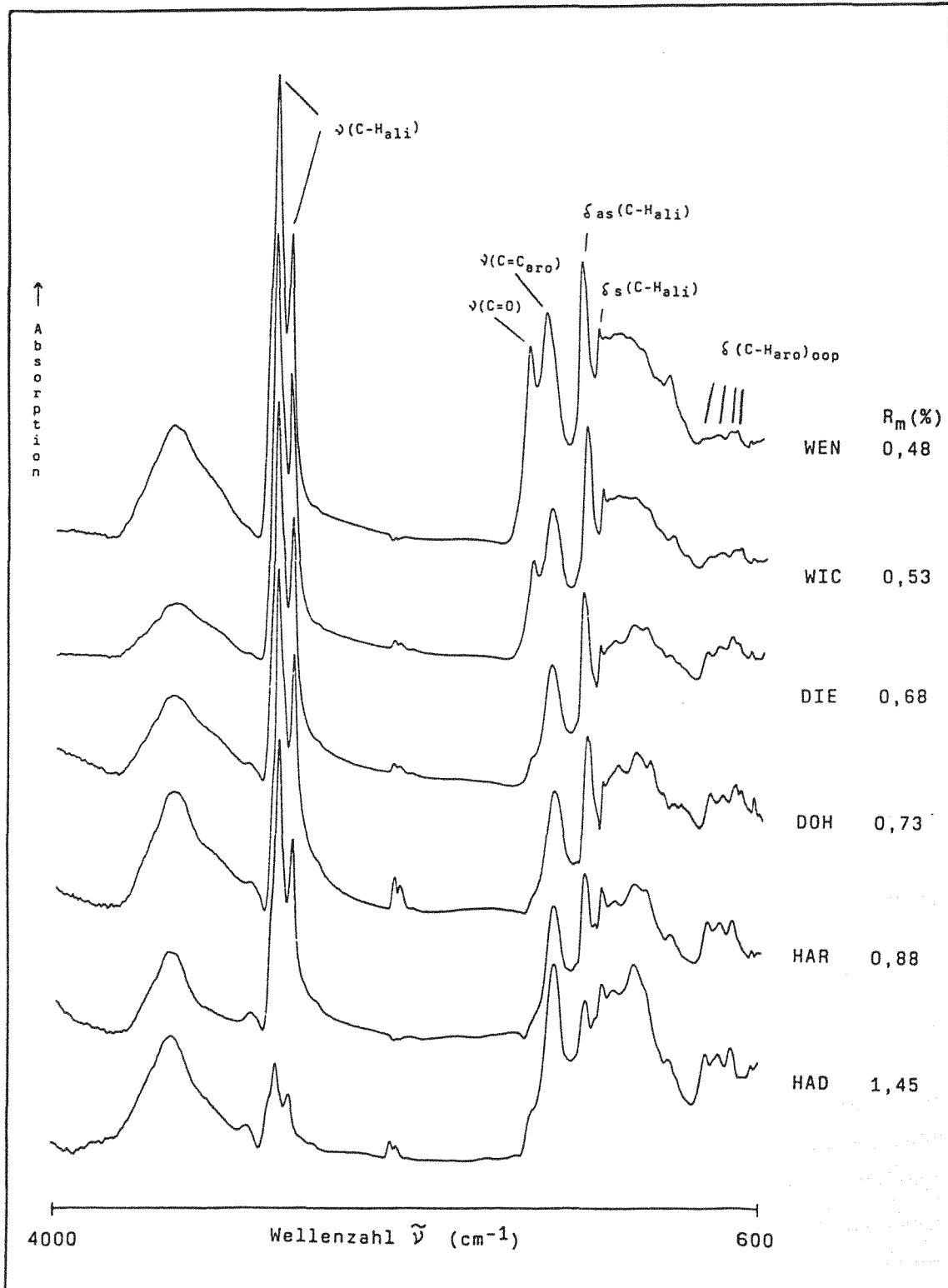
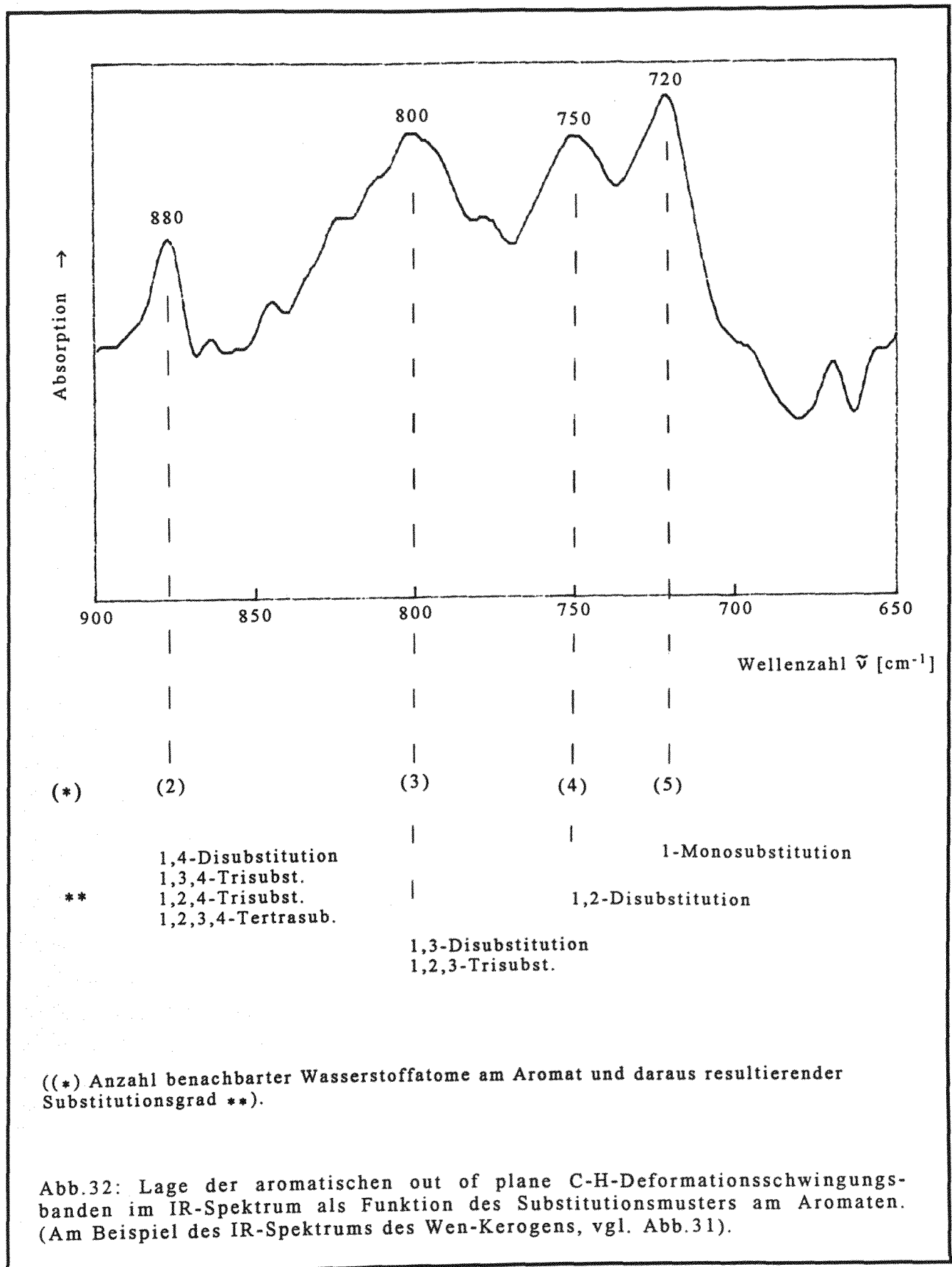


Abb.31: FTIR-Spektren der 6 untersuchten Kerogene der Hilsmulde (Erläuterungen zu den gekennzeichneten IR-Banden siehe Text).



Die Bandenintensität und damit die Anzahl funktioneller Gruppen ändert sich als Funktion der Reife wie folgt (siehe Abb.31):

- Die Intensitäten der aliphatischen Banden $\nu(\text{C-H}_{\text{ali}})$ und $\delta_{\text{as}}(\text{C-H}_{\text{ali}})$ und $\delta_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{ali}})$ sowie diejenigen der Carbonylvalenzschwingungsbande $\nu(\text{C=O})$ nehmen mit fortschreitender Reife ab.
- Die Intensitäten der aromatischen Banden $\nu(\text{C=C}_{\text{aro}})$ und $\delta(\text{C-H}_{\text{aro}})_{\text{oop}}$ nehmen mit fortschreitender Reife zu.
- Die Carbonylvalenzbande $\nu(\text{C=O})$ ist ab dem Die-Kerogen ($R_{\text{m}} = 0,68\%$) nahezu verschwunden (vgl. NMR-Spektrum des Die-Kerogens in Abb.30, auch dort ist die Carbonylresonanz (als Carboxylresonanz erfaßt) der Region V (160-190ppm) ab dem Die-Kerogen verschwunden).
- Auch die aliphatische C-H-Valenzschwingungsbande bei 3050cm^{-1} , die aufgrund ihrer geringen Intensität geringe diagnostische Bedeutung hat und in Abb.31 nicht explizit gekennzeichnet ist, steigt in ihrer Intensität mit zunehmender Reife.

Mitunter werden in der Literatur IR-Banden aus Messungen von rezenten Proben bzw. isolierten Mazeralen zitiert, die von Ether-, Acetal- (Cellulose), Alkohol- und Phenolgruppen herrühren. Banden dieser funktionellen Gruppen treten in den IR-Spektren der sechs spätdiagenetischen bis spätkatagenetischen Kerogene der Hilsmulde (siehe Abb.31) nicht mehr auf oder sind nicht aufgelöst. Daß solche in einem beliebigen Kerogen vorhandenen funktionellen Gruppen keinen Anlaß zu beobachtbaren Banden geben, kann zwei Ursachen haben:

- Die Konzentration der jeweiligen funktionellen Gruppe ist zu gering, so daß sich ihre korrespondierende IR-Bande nicht von Nachbarbanden abhebt. Eine Überlappung mit Nachbarbanden, die zu nicht aufgelösten Banden führt, tritt besonders bei funktionellen Gruppen auf, deren Banden im Fingerprintbereich ($<1500\text{cm}^{-1}$) liegen.
- Der molare, dekadische Extinktionskoeffizient ϵ (Lambert-Beersches Gesetz) einer funktionellen Gruppe ist zu klein (die mit einer Schwingung dieser funktionellen Gruppe einhergehende Änderung des Dipolmoments ist zu klein). Das kann dazu führen, daß trotz Vorhandensein einer funktionellen Gruppe mit kleinem ϵ ihre korrespondierende IR-Bande nicht aufgelöst beobachtbar ist.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Befunde zu aliphatischen und aromatischen funktionellen Gruppen als Funktion der Kerogenreife stimmen überein (siehe Abb.30 und Abb.31). In Abb.33 sind die nach IR- und NMR-spektroskopischen Befunden aus der Literatur in den untersuchten Kerogenen zu erwartenden funktionellen Gruppen zusammengefaßt aufgeführt.

Abb.33: Funktionelle Gruppen im Kerogen nach Bulkdaten (IR/NMR) und deren oxidative Konversion durch Rutheniumtetroxid.

| Funktionelle Gruppe | | IR-Bande [cm ⁻¹] | ¹³ C-NMR-Bande [ppm] | RuO ₄ -Konversion zu | |
|---------------------|----------------------------|--|---|------------------------------------|---------------------------|
| C-C | Polymethylengruppen Alkane | ν(C-H _{ali}) 2850-2960 s δ(C-H _{ali}) _{as} 1430-1470 m δ(C-H _{ali}) _{sy} 1370-1390 m | 0-55 | K.K. | |
| | Doppelbindungen | Alkene | ν(C-H _{ole}) 3010-3095 m ν(C=C _{ole}) 1620-1680 s | 110-145 | Säuren, Ketone |
| | | Aromaten | ν(C-H _{aro}) 3010-3040 w δ(C-H _{aro}) 680- 900 s ν(C=C _{aro}) 1500-1600 m | | Säuren (CO ₂) |
| C-O | Hydroxygruppen | Prim. Alkohole | δ(O-H) 2260-1410 s ν(C-O) 1040-1150 s | 55-110 | Säuren |
| | | Sek. Alkohole | | Ketone | |
| | | Phenole | | 145-160 | CO ₂ |
| | Ethergruppen | Prim. Alkylether | ν(C-O) 1070-1150 s | 55-110 | Ester |
| | | Sek. Alkylether | | Ketone | |
| | | Arylalkylether | | 145-160 | Säuren (CO ₂) |
| | Carbonylgruppen | Aldehyde | ν(C=O) 1700-1720 s | 190-220 | Säuren |
| | | Ketone | ν(C=O) 1685-1705 s | | K.K. |
| Carboxylgruppen | Säuren/Ester | ν(C=O) _{Säure} 1690-1710 s ν(C=O) _{Ester} 1715-1735 s | 160-190 | K.K. | |
| C-N/-S | N-/S-Verbindungen | Sek. Amine → Amide → Imide Sulfide → Sulfoxide → Sulfone | δ(N-H) 1560-1650 m ν(N-H) 3300-3500 m ν(S-H) 2550-2600 w ν(C=S) 1050-1200 s | | |

s=strong ali=aliphatisch ν=Valenzschwingung
 m=medium aro=aromatisch δ=Deformationsschwingung
 w=weak ole=olefinisch

K.K.: Keine Konversion

- Die erfaßte selektive Konversion funktioneller Gruppen durch Rutheniumtetroxid basiert auf der globalen Literatur über Rutheniumtetroxid als Oxidans in der Organischen Chemie (1953-1992), (die Literatur umfaßt keine weiteren funktionellen Gruppen und deren Oxidation durch Rutheniumtetroxid als die hier aufgeführten).

- (O- und N-Funktionen werden an der α-Methylengruppe oxidiert, während S-Funktionen am Heteroatom selbst oxidiert werden.)

Die in Abb.33 dargestellte oxidative Konversion dieser funktionellen Gruppen wird im folgenden Kapitel behandelt.

3.1.3 Strukturelektivität der oxidativen Kerogenkonversion mit Rutheniumtetroxid

Im folgenden wird erläutert, wie Rutheniumtetroxid funktionelle Gruppen, die nach IR- und NMR-spektroskopischen Befunden Bestandteile von Kerogenteilstrukturen darstellen (Abb.33), oxidativ konvertiert. Zur Beantwortung der Frage, welche Kerogenteilstrukturen von Rutheniumtetroxid zu welchen Abbauprodukten oxidiert werden, wird die gesamte Literatur über Rutheniumtetroxid seit 1953 herangezogen, als Djerassi und Engle Rutheniumtetroxid als Oxidans in die Organischen Chemie einführen.

Polymethylengruppen (Paraffine)

Polymethylengruppen werden durch Rutheniumtetroxid nicht oxidiert. Im nächsten Kapitel sind die experimentellen Befunde der Oxidation von n-Octadecan und von Polyethylen dargestellt, die bestätigen, daß Polymethylengruppen durch Rutheniumtetroxid nicht oxidierbar sind.

Eine Ausnahme bilden in diesem Zusammenhang ungehinderte tertiäre C-H-Bindungen in verbrückten polycyclischen Alkanen. Diese werden zu tertiären Hydroxygruppen und unter Ringspaltung zu Ketonen oxidiert (Tenaglia et al. 1990).

Olefinische C=C-Bindungen (Alkene)

Olefinische C=C-Bindungen werden zu Säuren bzw. Ketonen oxidiert (u.a. Mentlein et al. 1984 und Webster et al. 1987).

Aromatische C=C-Bindungen (Aromaten)

Aromatische C=C-Bindungen werden wie folgt oxidiert:

- Mehrkernige Aromaten werden zu Benzolpolycarbonsäuren und CO₂ oxidiert (u.a. Kasai et al. 1982).
- Alkylierte Benzole (Phenylalkane) werden zu Mono-n-carbonsäuren und Kohlendioxid oxidiert (s. Nuñez et al. 1990, Trifileff 1987 und Ilsley 1986). In Abb.39 (Kap.3.1.4) ist das Reaktionsschema der Oxidation von Dodecylbenzol dargestellt, wie es aus den experimentellen Befunden der Oxidation mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen folgt.

Hydroxygruppen (Alkohole, Phenole)

Primäre Hydroxygruppen werden zu Carbonsäuren (Nakano 1982, Chong und Sharpless 1985) und sekundäre Hydroxygruppen werden zu Ketonen (Morris et al. 1987) oxidiert. Phenole werden als Monoaromaten von Rutheniumtetroxid zu Kohlendioxid oxidiert (u.a. Ayres et al. 1986).

Ethergruppen

Ether mit primären Alkylresten (und damit α -Methylengruppen) werden zu Estern oxidiert (Smith et al. 1980, Mallya et al. 1984, March 1985 und Ilsley et al. 1986), während Ether mit sekundären Alkylresten (ohne α -Methylengruppe) unter C-O-Spaltung zu Ketonen und Säuren oxidiert werden (z.B. wird 3- β -Cholestanolmethylether zu Cholestan-3-on oxidiert)(s.a. Lee et al. 1973, Carlsen et al. 1981 und Ayres et al. 1986).

Carbonylgruppen (Aldehyde, Ketone)

Aldehyde werden zu Säuren oxidiert (Carlsen et al. 1981).

Ketone (Dialkylketone) werden nicht oxidiert, stellen sie doch Produkte der Oxidation von sekundären Alkoholen sowie von Ethern mit sekundären Alkylresten dar. Phenylketone (Arylalkylketone) werden als Monoaromaten zu Säuren und Kohlendioxid oxidiert (siehe Ilsley et al. 1986).

Carboxylgruppen (Säuren, Ester)

Säuren werden als Oxidationsprodukte von Alkenen, Alkylaromaten, primären Alkoholen und Aldehyden nicht weiter oxidiert. Im nächsten Kapitel wird dies anhand der Oxidationsprodukte von Dodecylbenzol dokumentiert.

Ester werden von Rutheniumtetroxid nicht weiter oxidiert. Dies wird im nächsten Kapitel anhand der Oxidationsprodukte von Dioctylether veranschaulicht.

Amide werden als Zwischenprodukte der Oxidation von primären Aminen zu Imiden oxidiert (Yoshifuri et al. 1985).

N- und S-Heterofunktionen

α -Methylengruppen (α -ständig zum Aminstickstoff) werden zu Amidn und weiter zu Imiden oxidiert. Primäre Amine werden zu Amidn oxidiert. Sekundäre Amine werden über die Amidstufe zu Imiden oxidiert. Tertiäre Amine werden zu Amidn oxidiert (Felix et al. 1968).

Acyclische und alicyclische Thioether sowie aromatische Schwefelheterocyclen (z.B. bianellierte Thiophene) werden über die Sulfoxidstufe zu Sulfonen oxidiert (Mojelsky et al. 1992 und Lowe et al. 1983). Sulfinine werden zu Sulfiniden oxidiert (Veale et al. 1978).

Die Rutheniumtetroxidoxidation jeder einzelnen unterscheidbaren Kerogenteilstruktur (funktionellen Gruppe im Kerogen) verläuft nach ihrem eigenen Mechanismus. In Abb. 34a, b, c, und d sind Mechanismen der oxidativen Konversion einzelner funktioneller Gruppen durch Rutheniumtetroxid nach Courtney 1986 dargestellt. Tenaglia et al. (1990) schlagen für die Oxidation tertiärer, ungehinderter C-H-Bindungen zu tertiären Hydroxygruppen einen konzertierten Mechanismus unter Beteiligung verschiedener Oxorutheniumspezies vor. Der genauere Mechanismus ist jedoch unklar.

Die Abbauprodukte, zu denen funktionelle Gruppen im Kerogen durch Rutheniumtetroxid konvertiert werden, sind in Abb.33 (Kap. 3.1.2) dargestellt.

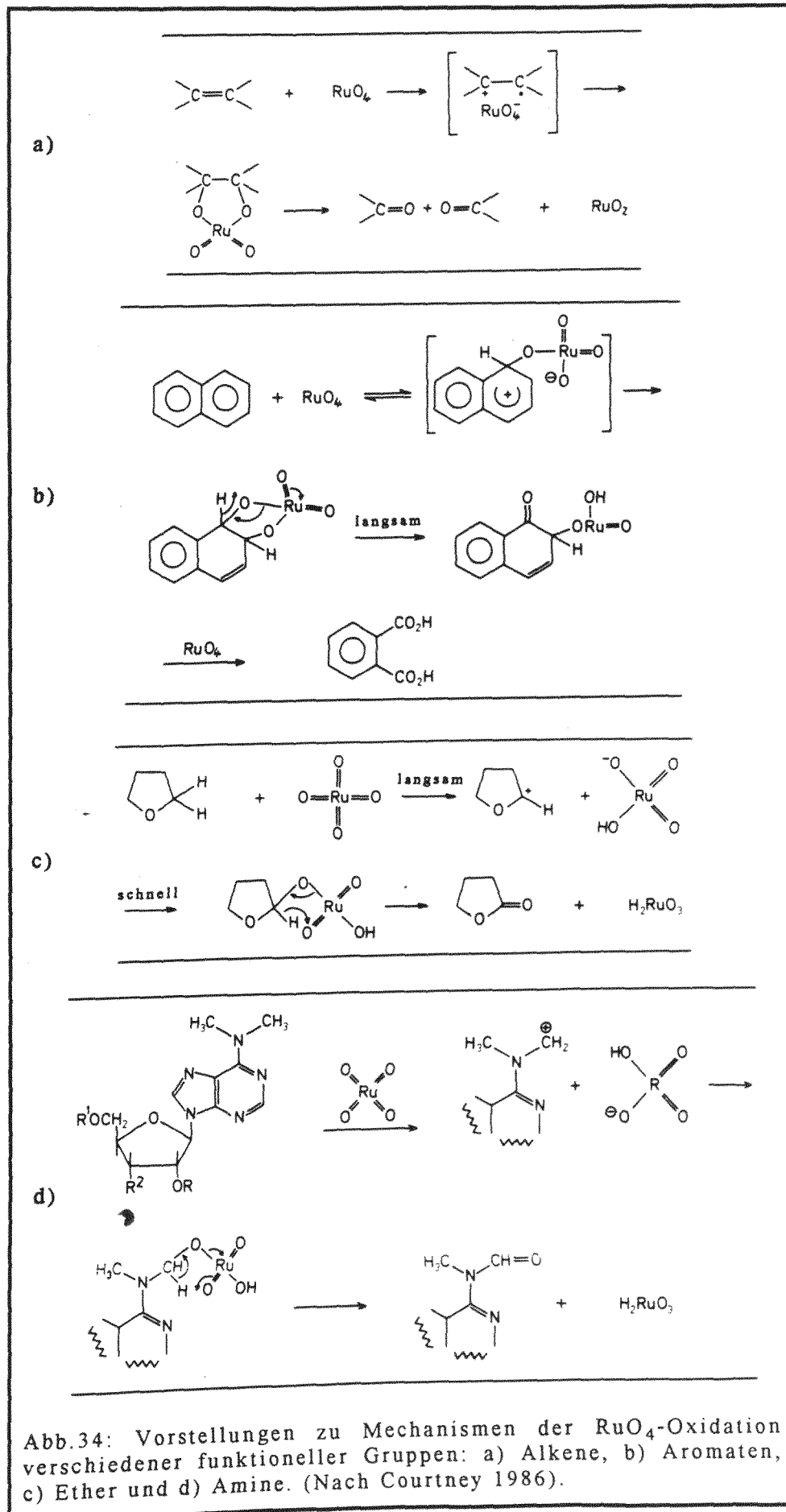
Mehrkernige Aromaten werden von Rutheniumtetroxid zu Benzolpolycarbonsäuren oxidiert (Stock und Wang 1986). In Tab.10 sind die Benzolpolycarbonsäuren als aromatische Kerogenoxidationsprodukte ihren hypothetischen Strukturvorläufern im makromolekularen Kerogen zugeordnet.

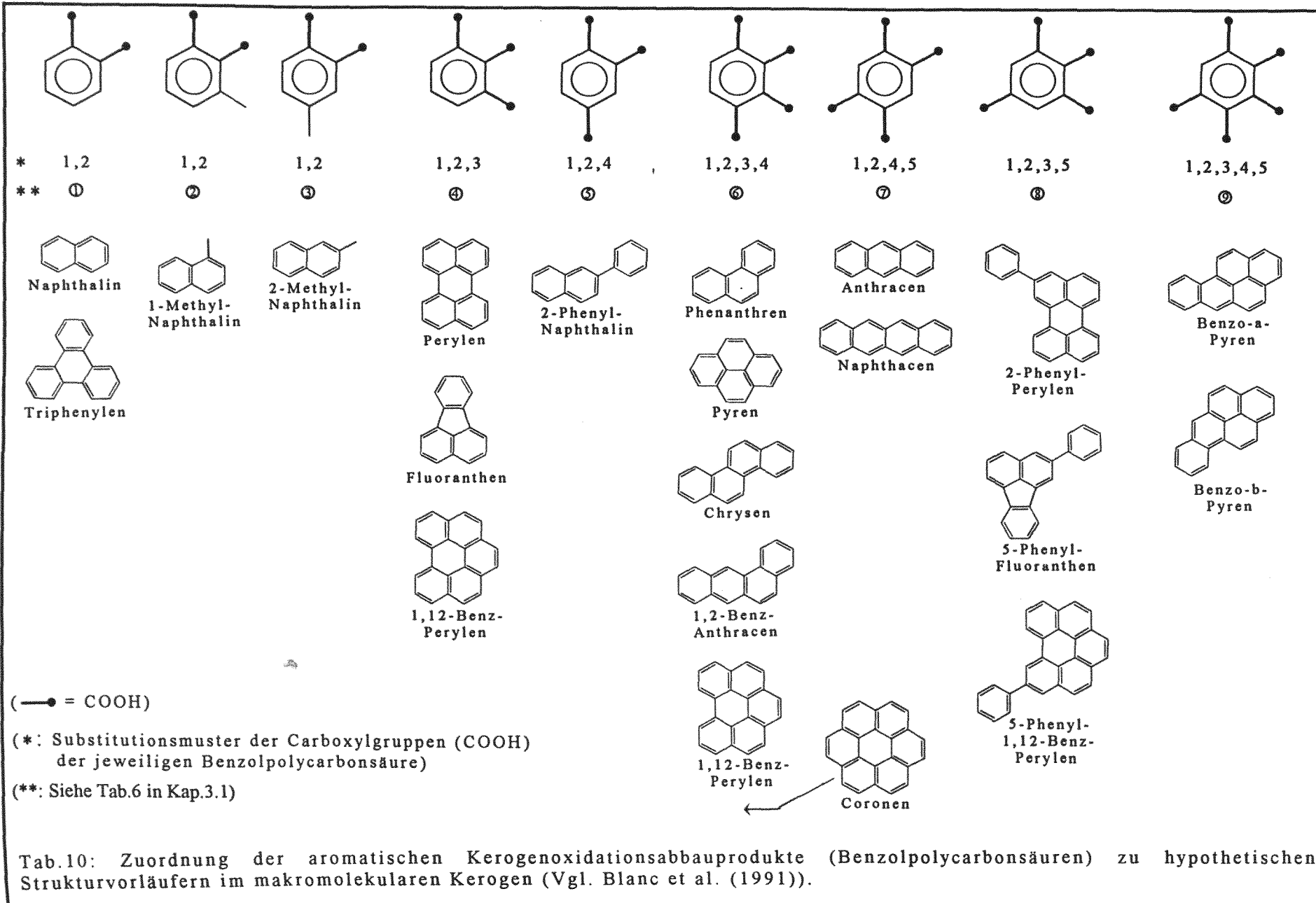
3.1.4 Rutheniumtetroxidoxidation von funktionellen Gruppen an Modells-substanzen

Sechs Modells-substanzen (Tab.11), deren funktionelle Gruppen nach IR- und NMR-spektroskopischen Pauschaldaten Teilstrukturen in den untersuchten Kerogenen darstellen (Abb.33, Kap.3.1.2), werden unter Standardbedingungen in Analogie zu den Kerogenen oxidiert, um anhand der resultierenden Oxidationsprodukte Hinweise auf Teilstrukturen der abgebauten Kerogene abzuleiten.

In Abb. A4a-c (s. Anhang) sind die Gaschromatogramme der drei Produkte nach der Oxidationsreaktion sowie der korrespondierenden drei Edukte des Octadecans, Tridecan-2-ons und des Tetradecansäureeicosylesters dargestellt. Aus diesen folgt, wie in Tab.11 dargestellt, daß n-Alkane, Dialkylketone und Wachsester unter den angewandten Oxidationsbedingungen nicht oxidiert werden. Auch erfolgt bei einem pH-Wert von 5 des Oxidationsmilieus keine Wachsesterspaltung, die Anlaß zur Oxidation des gebildeten Eicosanols zur Eicosansäure gegeben hätte (es werden weder Eicosansäure noch Tetradecansäure als Oxidationsprodukte erfaßt).

In Abb.35 sind das Totalionenstromchromatogramm (TIC) und die Massenspektren der Oxidationsprodukte sowie das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte des Dioc-tyl-ethers dargestellt. Dioctylether wird unter den angewandten Oxidationsbedingungen





| Edukt | | Produkt | | Fazit |
|-----------------------------|----------------------------------|---------|--|--------------------------------|
| Funktionelle Gruppe | Substanz | Edukt | Produkt | |
| Alkan Polymethylengruppe | n-Octadecan | 100 | - | Keine Oxidation |
| | LDPE | 100 | .* | |
| Keton | Tridecan-2-on | 100 | - | Keine Oxidation |
| Ester | Tetradecansäure- eicosylester | 100 | - | Keine Oxidation |
| Dialkylether | Diocylether | 67,3 | Octyloctanoat (32,7) | Oxidation ohne Molekülabbau |
| α -Aryl-n-Alkan | Dodecylbenzol | 89,4 | Tridecansäure (7,4) Undecylphenylketon (3,2) Dodecansäure (<0,1) | Oxidation mit Molekülabbau |

(* LDPE ist mit einer Abbaurrate von <0,02% oxidativ nicht konvertierbar (siehe Text)).

Tab.11: Darstellung der experimentellen Befunde zur oxidativen Konversion von funktionellen Gruppen in Kerogenmodellsubstanzen mit Rutheniumtetroxid unter Standardoxidationsparametern. (Werte in %).

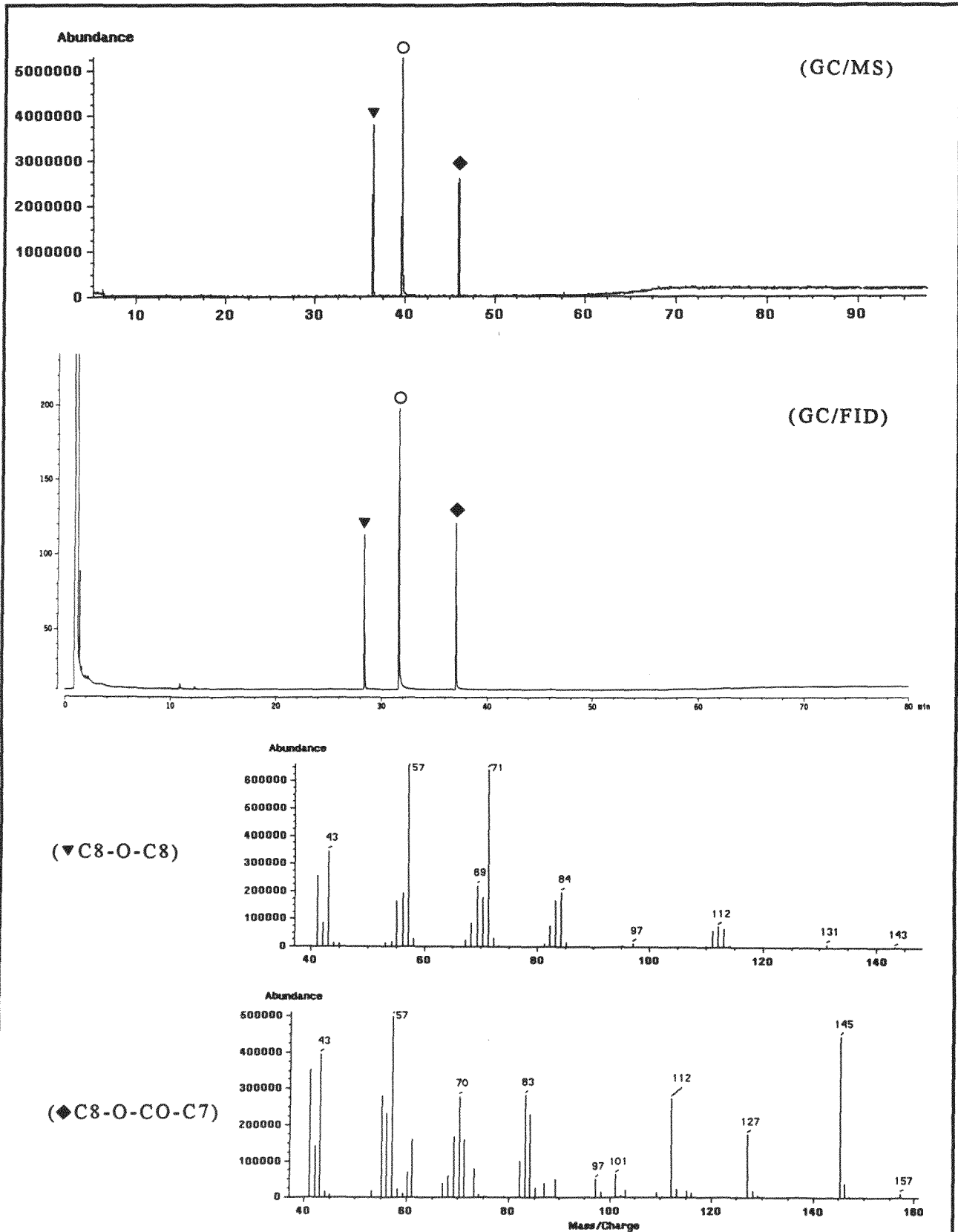


Abb.35: Darstellung des Totalionenstromchromatogramms (TIC; GC/MS) und des Gaschromatogramms (GC/FID) der Oxidationsprodukte des Diocylethers sowie der Massenspektren des Diocylethers (\blacktriangledown C8-O-C8)($M^+ \rightarrow 242$)* und des Octyloctanoats (\blacklozenge C8-O-CO-C7)($M^+ \rightarrow 256$)*. (*: Das Molekölion wird vom Datensystem aufgrund zu geringer Intensität nicht erkannt). (O 5 α -Androstan, int. Standard). (GC-Parameter: A1 (GC/FID) und E1 (GC/MS), s. Abb.19 in Kap.2.6).

an der α -ständigen Methylengruppe zu ca. einem Drittel (32,7%) zum Octyloctanoat ohne Molekülspaltung oxidiert. Auch hier findet bei leicht saurem Oxidationsmilieu (pH=5) keine Esterspaltung statt.

In Abb.36 sind das Totalionenstromchromatogramm und das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte des Arylalkans (Alkylaromaten) Dodecylbenzol dargestellt. Es werden neben unumgesetztem Edukt die folgenden drei Oxidationsprodukte erfaßt: Tridecansäure (M13), Phenylundecylketon und Spuren an Dodecansäure (M12). Die Massenspektren der drei methylierten Oxidationsprodukte und dasjenige von Dodecylbenzol sind in Abb.37 dargestellt. Das Massenspektrum des Phenylundecylketons ist in der NBS-Spektrenbibliothek (McLafferty 1989) nicht erfaßt. Aus dem in Abb.38 dargestellten Fragmentierungsmuster des Phenylundecylketons folgt, daß es sich beim Massenspektrum in Abb.37 um das des Phenylundecylketons handelt. Dodecylbenzol wird unter den angewandten Oxidationsbedingungen zu 10,6% in 69,7% Tridecansäure (M13), 30,1% Phenylundecylketon und zu <0,5% in Dodecansäure oxidiert.

Dodecylbenzol ist die einzige der untersuchten Kerogenmodellssubstanzen, die unter Molekülspaltung oxidiert wird. In Abb.39 ist das aus den experimentellen Befunden resultierende Reaktionsschema der oxidativen Konversion des Dodecylbenzols als Vertreter eines Alkylaromaten dargestellt. Alkylaromaten (Dodecylbenzol) werden dadurch oxidiert, daß die Alkylkette unter oxidativer Spaltung einer aromatischen C=C-Doppelbindung aus dem aromatischen Ring unter Bildung einer Mono-n-carbonsäure (Tridecansäure) 'herausgeschnitten' wird (s. Abb.39a, s.a. Mojelsky et al. 1992, Isley et al. 1986 sowie Stock und Wang 1986). Der zurückbleibende Aromatrest wird zu CO₂ aufoxidiert. Parallel dazu wird der Alkylaromat in α -Stellung zur aromatischen C=C-Doppelbindung (zum Phenylrest) zum Arylalkylketon (Phenylundecylketon) oxidiert (s. Abb.39b). Dies geschieht in Analogie zu den elektronegativen Heteroatomen O (vgl. Dioctylether) und N, die ebenfalls an der α -Methylengruppe oxidiert werden (s. Abb.33 in Kap.3.1.2). Das stabile Phenylalkylketon wird langsam unter Oxidation des Aromaten zu CO₂ in die um ein Kohlenstoffatom ärmere Mono-n-carbonsäure (Dodecansäure) oxidiert (s. Abb.39b).

Im folgenden ist die Oxidation von Polyethylen (LDPE) als Kerogenmodellssubstanz dargestellt.

Zur Oxidation wird reines LDPE (low density polyethylene, Hochdruckpolyethylen) verwendet, das direkt dem Rohrreaktor entstammt und frei von Antioxidantien, Weichmachern und anderen Zusätzen ist.

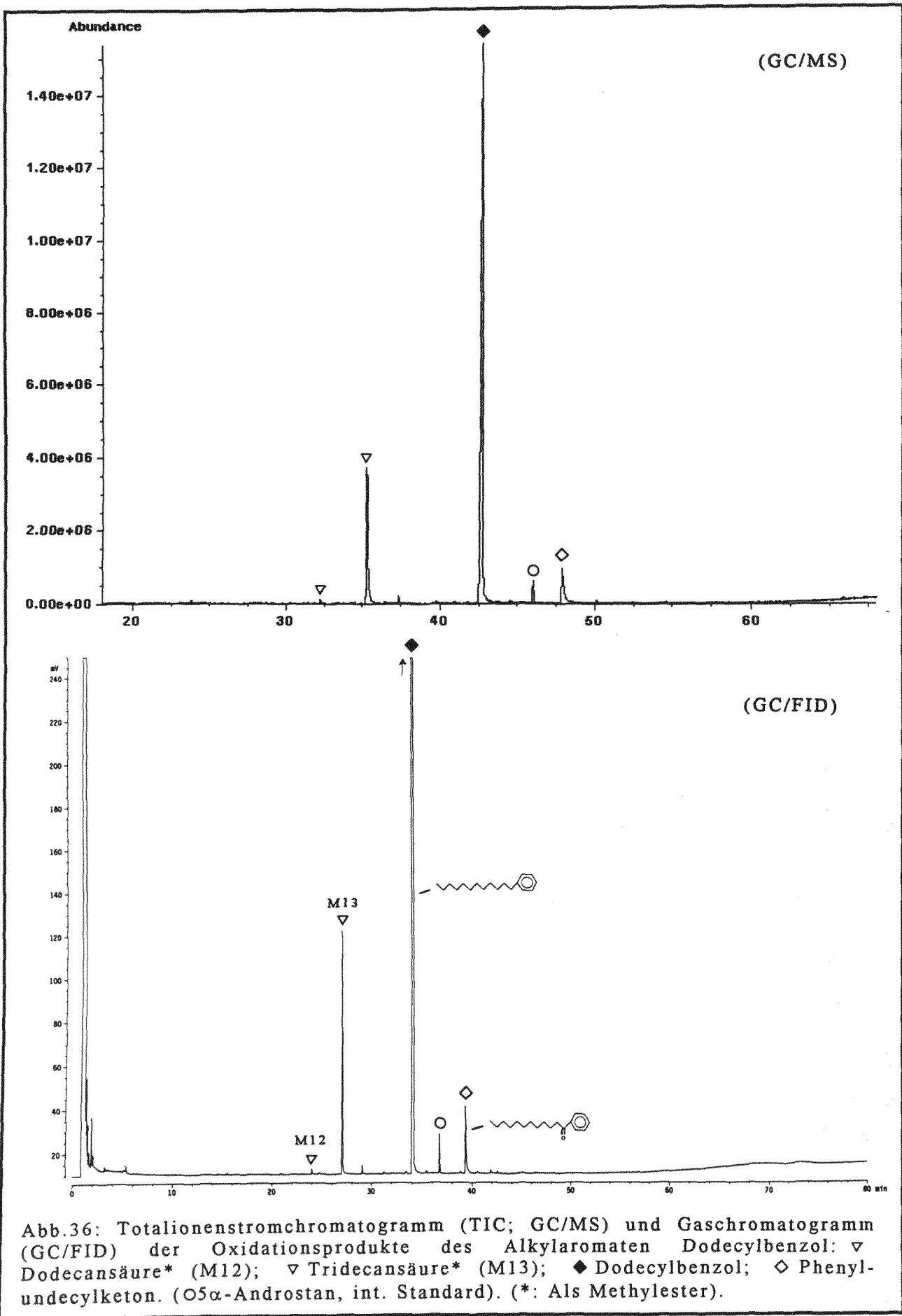


Abb.36: Totalionenstromchromatogramm (TIC; GC/MS) und Gaschromatogramm (GC/FID) der Oxidationsprodukte des Alkyaromaten Dodecylbenzol: ▽ Dodecansäure* (M12); ▽ Tridecansäure* (M13); ◆ Dodecylbenzol; ◇ Phenylundecylketon. (O5 α -Androstan, int. Standard). (*: Als Methylester).

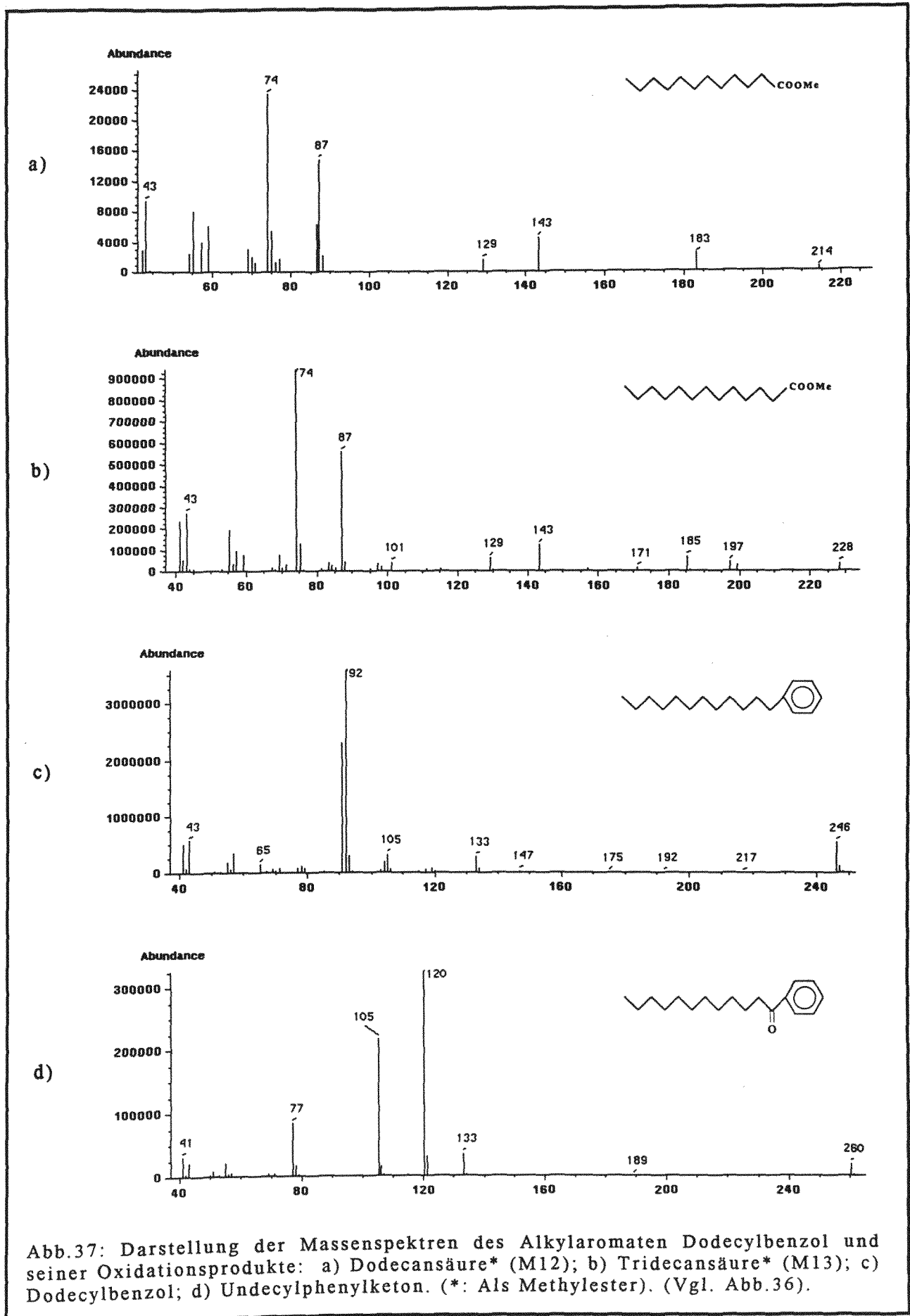
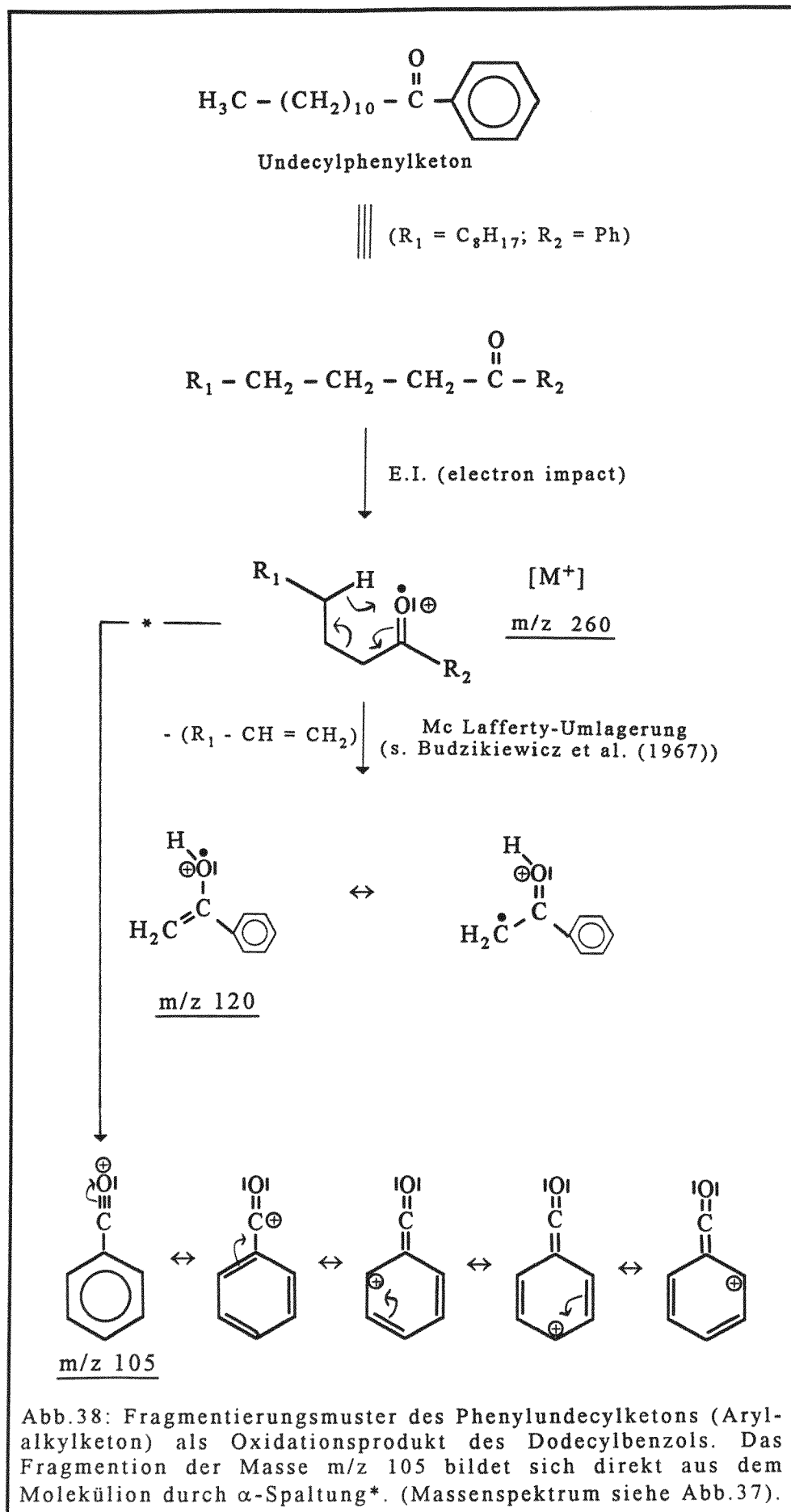
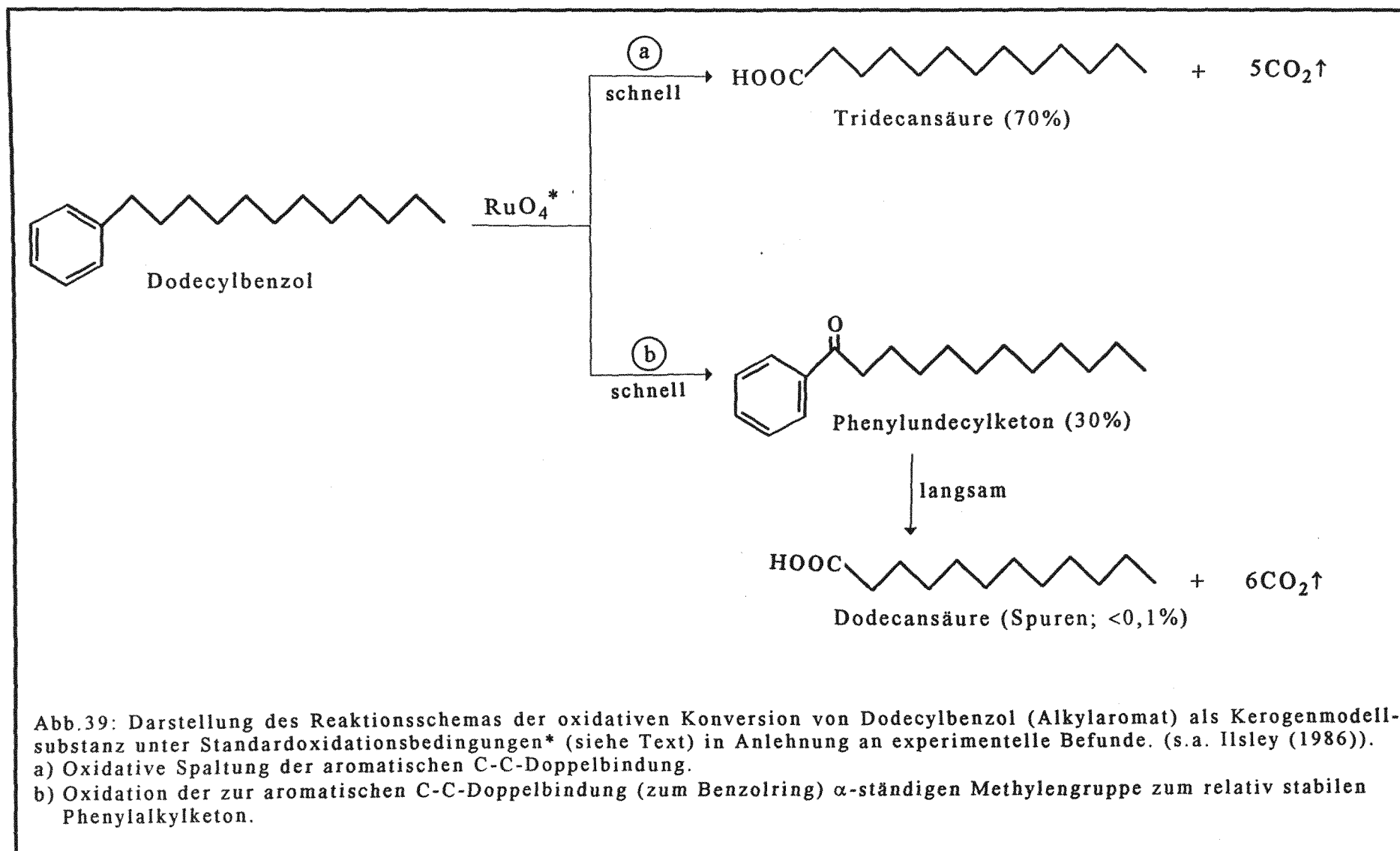


Abb.37: Darstellung der Massenspektren des Alkyaromaten Dodecylbenzol und seiner Oxidationsprodukte: a) Dodecansäure* (M12); b) Tridecansäure* (M13); c) Dodecylbenzol; d) Undecylphenylketon. (*: Als Methylester). (Vgl. Abb.36).





In Abb. A5 (s. Anhang) sind das Totalionenstromchromatogramm und das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte des LDPE dargestellt. Als Oxidationsprodukte von LDPE werden homologe Reihen an Mono-n-carbonsäuren und n-Alkylcyclohexanen identifiziert.

In Abb. A6 (s. Anhang) sind die Fragmentogramme der drei homologen Reihen der Mono-n-Carbonsäuren (als Methyl ester, $m/z=74$), n-Alkylcyclohexane ($m/z=83$) und der von unbekannt Substanzen ($m/z=85$) als Oxidationsprodukte des LDPE dargestellt.

In Abb. A7 bzw. Abb. A8 (s. Anhang) sind die Massenspektren einiger Vertreter der homologen Reihe der n-Alkylcyclohexane bzw. der der unbekannt Verbindungen mit der Basisionenmasse $m/z=85$ dargestellt.

Die Mono-n-carbonsäuren zeichnen sich durch eine Dominanz der Homologen mit geradzahlicher Kettenlänge aus, während die n-Alkylcyclohexane von Homologen mit ungeradzahlicher Kettenlänge dominiert werden. Auch die homologe Reihe der unbekannt Verbindungen zeigt eine Dominanz von Homologen, die sich um C_2 -Einheiten unterscheiden. Das ist nicht verwunderlich, da Polyethylen aus Ethylen- C_2 -Bausteinen zusammengesetzt wird. (Analoges gilt für die natürlichen, biogenen Fettsäuren, die aus Acetatbausteinen biosynthetisiert werden).

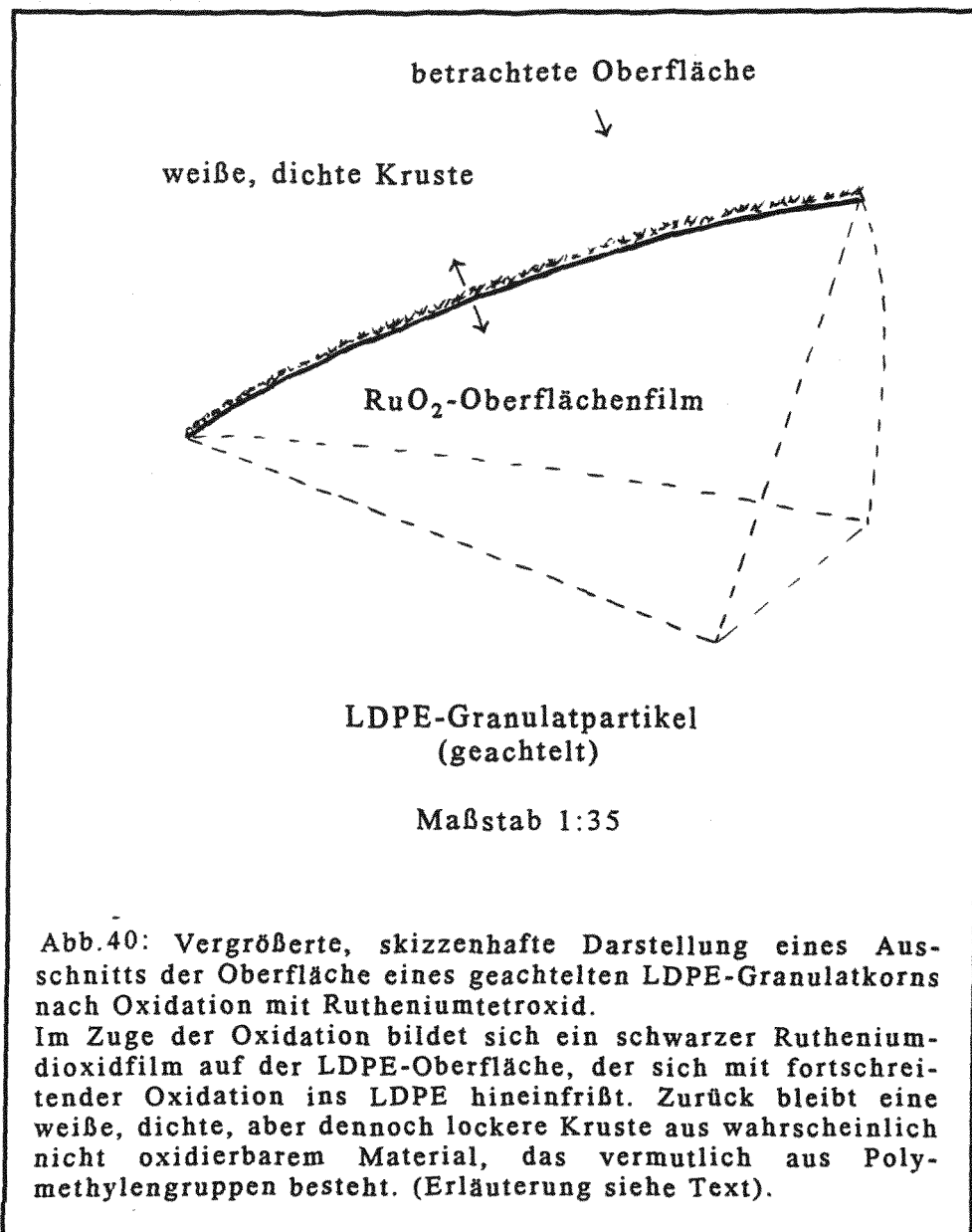
Es treten keine α,ω -Di-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte auf.

Die mittels internem Standard quantifizierte Menge an gaschromatographisch erfaßbaren Oxidationsprodukten (Methode siehe in Kap.2.5) beträgt 0,0017% der Menge an zur Oxidation eingesetztem LDPE.

Beobachtung während der LDPE-Oxidation mit RuO_4 :

Die LDPE-Granulatkörner werden vor der Oxidation per Skalpell geachtelt, um die Oberfläche zu vergrößern. Im Zuge der Oxidation mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen schlägt sich nach ca. einer halben Stunde auf den Granulatkörnern eine schwarze Schicht von Rutheniumdioxid nieder, was zur Bildung von schwarzen Partikeln in der Reaktionssuspension führt. Nach Beendigung der Oxidation hat sich dieser schwarze Rutheniumdioxidniederschlag ins Innere des LDPE-Granulatpartikels fortgefressen und ist von einer weißen amorphen Schicht umgeben, die sich mehr oder weniger leicht abkrusten läßt. In Abb.40 ist eine Skizze dieser makroskopischen Beobachtung dargestellt. Die Beobachtung ist so zu deuten, daß sich Rutheniumtetroxid unter fortwährender Reduktion zu Rutheniumdioxid und anschließender Oxidation zum Rutheniumtetroxid ins Polyethylen hineinoxidiert. Dabei hinterläßt es die wahrscheinlich aus Polymethylengruppen bestehende weiße, dichte, aber dennoch lockere, amorphe Kruste, die nicht oxidiert wird, auf der PE-Oberfläche. Der allergrößte Teil des LDPE verbleibt dabei unoxidiert als Kruste auf der PE-Oberfläche.

Die Oxidation des Kerogens läuft wahrscheinlich nach demselben Schema unter weitgehenderer Oxidation vermutlich ohne übergeordnete Bildung einer nichtoxidierbaren



Oberflächenkruste ab. Wichtig beim Kerogen ist dabei, daß Rutheniumtetroxid als Oxidans permanent unmittelbar an der Kerogenoberfläche mit ihren reaktiven Zentren durch Oxidation des reaktiv niedergeschlagenen Ruthenium-dioxidoberflächenfilms gebildet wird. Damit wird die Nachlieferung des zur Oxidation des Rutheniumdioxids erforderlichen und in hoher Konzentration verfügbaren Perjodats durch die Reaktionslösung unmittelbar an der Kerogenoberfläche wahrscheinlich zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Diffusion der katalytischen Mengen an Rutheniumtetroxid durch die Weite der Reaktionslösung zu den reaktiven Zentren an der Kerogenoberfläche wird dadurch als Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit irrelevant (s. Interpretation).

In Analogie zum Polyethylen überzieht sich auch das zunächst weiße Teflon (PTFE) der Magnetrührfische mit einer Rutheniumdioxidschicht, die sich bei wiederholtem Einsatz im Rahmen der Durchführung von Oxidationen mit Rutheniumtetroxid jedoch nicht ins Innere hineinfrisst.

Ebenfalls oxidiertes HDPE führt unter Bildung des schwarzen Oberflächenrutheniumdioxidfilms ohne Krustenbildung zu keinen nachweisbaren Oxidationsprodukten. HDPE ist mit 1-5 Seitenketten pro 1000 Ketten-C-Atomen weit weniger verzweigt als LDPE mit 8-40 Seitenketten pro 1000 Ketten-C-Atomen.

Die experimentellen Befunde zur oxidativen Konversion der sechs in Anlehnung an IR- und NMR-spektroskopische Daten ausgewählten Kerogenmodellsubstanzen unter Standardoxidationsbedingungen sind in Tab.11 (s. Kapitelbeginn) zusammengefaßt dargestellt.

Interpretation der experimentellen Befunde zur Rutheniumtetroxidoxidation von funktionellen Gruppen an ausgesuchten Modellsubstanzen

Von den fünf experimentell untersuchten funktionellen Gruppen (s. Tab.11), die nach IR- und NMR-spektroskopischen Daten ausschließlich Bestandteile des Kerogens sein könnten (s. Abb.33 in Kap.3.1.3 sowie Abb.31 und Abb.30 in Kap.3.1.2), werden lediglich Alkylaromaten (Arylalkane, s. Dodecylbenzol) oxidativ unter Molekülabbau konvertiert (s. Tab.11). Der Molekülabbau von Alkylaromaten kommt dabei durch Aufoxidation von aromatischen C=C-Doppelbindungen zustande. Als Folge daraus ist anzunehmen, daß die **Mono-n-Carbonsäuren und α,ω -Di-n-Carbonsäuren** als GC-aufgelöste **Hauptoxidationsprodukte des Kerogens** (s. Abb.24 in Kap.3.1.1) von **alkylaromatischen Kerogenstrukturen** herrühren.

Sowohl die Oxidationsprodukte der unterschiedlich reifen Kerogene (s. Kap.3.1.1) als auch die der funktionellen Gruppen in den Kerogenmodellsubstanzen werden unter

denselben Standardoxidationsparametern erzeugt (Kap.2.1.1). Es ergeben sich zwei Schlußfolgerungen:

- Die Oxidation des Dodecylbenzols führt unter Standardoxidationsbedingungen zur Bildung der Tridecansäure und Spuren von Dodecansäure. Die Bildung einer homologen Reihe von Mono-n-carbonsäuren, deren Kettenlänge kürzer als die der Tridecansäure ist, wird nicht beobachtet. Damit entstammen die homologen Reihen der Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als Kerogenoxidationsprodukte unter Standardoxidationsbedingungen (s. Abb.24 in Kap.3.1.1) diskreten Kerogenteilstrukturen. Das Auftreten der homologen Reihen kann nicht als Folgeerscheinung einer Aufoxidation primär gebildeter länger-kettiger Kerogenoxidationsprodukte interpretiert werden.

Isley et al. (1986) beobachten unter anderen Oxidationsbedingungen während der Oxidation von Pentadecylbenzol die Bildung einiger homologer kürzerkettigerer Mono-n-Carbonsäuren als Hexadecansäure. Diese Beobachtung wurde durch die Vermutung interpretiert, die kürzerkettigen Homologen könnten durch fortschreitende Oxidation der primär gebildeten Hexadecansäure entstanden sein. Diese Interpretation regte zu der Vermutung an, daß dieser Artefakt auch bei der Bildung von Kerogenoxidationsprodukten eine Rolle gespielt haben könnte. Für den Fall der in Abb.24 in Kap.3.1.1 dargestellten Kerogenoxidationsprodukte trifft diese Vermutung, wie oben ausgeführt, nicht zu.

Neben Isley et al. (1986) untersucht Trifilieff (1987) die oxidative Konversion von Alkylbenzolen durch Rutheniumtetroxid. Die hiesigen experimentellen Befunde stimmen mit denen von Isley et al. und Trifilieff überein, wobei unterschiedliche Oxidationsparameter zu verschiedenen Oxidationsproduktverteilungen und -ausbeuten führen.

- LDPE und HDPE sind oxidativ mit Rutheniumtetroxid unter Standardoxidationsbedingungen nicht abbaubar. Die Struktur der mehr oder weniger verzweigten und quervernetzten Polymethylengruppen im Polyethylen hat somit keinen Modellcharakter für die Struktur des Kerogens, dessen Oxidationsprodukte in Abb.24 (Kap.3.1.1) dargestellt sind. Nip et al. (1987) bzw. Burczyk et al. (1988) vermuten anhand ähnlicher Verteilungsmuster von n-Alkanen und n-Alkenen als Pyrolyseprodukte von einerseits Polyethylen und von andererseits 'hochaliphatischen Biopolymeren' aus Pflanzencuticulae (Nip) bzw. sporopolleninartigen resistenten Algenzellwandpolymeren (Burczyk) eine strukturelle Verwandtschaft dieser beiden Klassen von makromolekularen Struktursystemen (PE und Biomakromolekül). Dies trifft für die Existenz von Polymethylenbausteinen in diesen beiden Makromolekülen zu. Die experimentellen Befunde der selektiven Oxidation mit Rutheniumtetroxid an PE (siehe dieses Kap.) und nichthydrolysierbaren Biomakromolekülen aus Grün- und Blaualgen (siehe Kap.3.4.1) zeigen jedoch, daß dies nicht für die Feinstruktur dieser beiden Makromoleküle gilt.

3.1.5 Zusammenfassung

Die Oxidation von sechs Kerogenen unterschiedlicher Reife aus dem Posidonienschiefer der Hilsmulde führt zu aliphatischen (Mono-n-carbonsäuren und α,ω -Di-n-carbonsäuren) und aromatischen (Benzolpolycarbonsäuren) Oxidationsprodukten.

Die Polymethylengruppen der aliphatischen Carbonsäuren entstammen der Oxidation von Alkylaromaten als ursprünglichen Kerogenteilstrukturen. So bilden sich die α,ω -Di-n-carbonsäuren aus über Polymethylengruppen vernetzten aromatischen Kerogenstrukturen. Die Benzolpolycarbonsäuren resultieren aus der Oxidation von mehrkernigen Aromaten als ursprüngliche Kerogenteilstrukturen.

Als Funktion der Reife der oxidierten Kerogene ändert sich das Verteilungsmuster der Oxidationsprodukte. Anhand von ausgesuchten Oxidationsprodukten werden molekulare Kerogenreifeparameter definiert (Abb.28, Kap.3.1.1). Die Kerogenreifeparameter spiegeln die katagenetische Kerogenstrukturkonversion auf molekularer Ebene wieder.

Die Konzentration an α,ω -Di-n-carbonsäuren in den Oxidationsprodukten sinkt mit zunehmender Kerogenreife. Dieser Befund deutet auf ein Aufbrechen von über Polymethylengruppen vernetzten aromatischen Kerogenteilstrukturen als molekulares Charakteristikum der Kerogenkatagenese hin.

3.2 Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid als Funktion der Oxidationsparameter

Der Einfluß folgender Oxidationsparameter auf die Ausbeute an Oxidationsprodukten ist in Tab.12 zusammengefaßt dargestellt:

- Phasentransferkatalysatorkonzentration (CH_3CN) P
- Oxidanskonzentration (RuO_2) R
- Cooxidanskonzentration (NaIO_4) N
- Reaktionstemperatur T
- Reaktionszeit t

Es werden je 25mg Wen-Kerogen unter den aus Tab.12 ersichtlichen Oxidationsparametern oxidiert und analog zu der in Kap.2.1.1 erläuterten Methode aufgearbeitet. Die Identifikation (Retentionszeit) und Quantifizierung (interner Standard) der Oxidationsprodukte erfolgt gaschromatographisch (Kap.2.4). Als Maß für die Ausbeute an Oxidationsprodukten gelten die Summe der Mono-n-carbonsäuren ($\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$, M14-M20)(ΣM) und die der α,ω -Di-n-carbonsäuren ($\text{C}_{14}\text{-C}_{20}$, D14-D20)(siehe Abb.41)(ΣD), die in Tab.12 als Funktion der jeweiligen Oxidationsparameter dargestellt sind.

Diskussion der Ausbeuten an Oxidationsprodukten als Funktion der Oxidationsparameter:

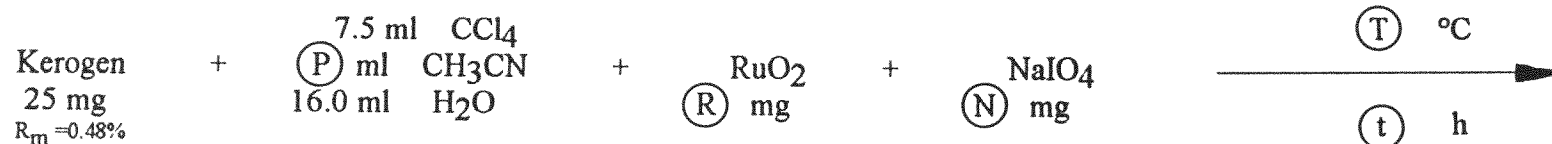
- Phasentransferkatalysator (Acetonitril)

Acetonitril wirkt sich auf zwei Weisen beschleunigend auf die Oxidation von organischen Substanzen (Kerogen) aus:

a) Die RuO_4 -Oxidation von Kerogen geschieht in zweiphasiger Reaktionssuspension. In der oberen wäßrigen Phase (enthält wenig Acetonitril und kaum Tetrachlorkohlenstoff) erfolgt die Bildung des Rutheniumtetroxids durch Oxidation von Rutheniumdioxid mit Hilfe der im Wasser gelösten Periodatanionen. In der organischen Phase (bestehend aus Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril, enthält wenig Wasser), die allein das Kerogen zu benetzen in der Lage ist, erfolgt die Kerogenoxidation mit Rutheniumtetroxid unter Rutheniumdioxidbildung. Damit sind die Reaktionspartner (Periodatanionen und Kerogen) auf zwei miteinander nicht oder wenig mischbare Phasen verteilt. Die erwünschte Aufoxidation des Rutheniumtetroxids kann nur an der Phasengrenze eintreten und verläuft dementsprechend langsam. Je mehr Acetonitril im ternären Lösungsmittelsystem als *Phasenvermittler* zwischen wäßriger und organischer Phase vorhanden ist, desto schneller verläuft die reaktionsbeschleunigend wirkende Oxidation des Rutheniumdioxids zum Rutheniumtetroxid.

b) Acetonitril stabilisiert die Kerogen-Ruthenium-Komplexe als Zwischenprodukte der Rutheniumtetroxidoxidation von organischen Strukturen aufgrund seiner Tendenz zur

RuO₄ - KEROGEN - OXIDATION als Funktion der OXIDATIONS-PARAMETER



| \textcircled{P} Phasentransfer- R=5 katalysator- N=300 konzentration T=25 t=4 | | | | | \textcircled{R} Oxidans- P=10 konzentration N=300 T=20 t=4 | | | | \textcircled{N} Cooxidans- R=5 konzentration P=10 T=20 t=4 | | | | \textcircled{T} Reaktions- R=5 temperatur P=10 N=300 t=4 | | | | \textcircled{t} Reaktionszeit R=5 P=10 N=300 T=20 | | | | | | | | |
|--|-------------------------------------|-------------|-------------|-----------------------------|---|------------------------|-------------|-------------|---|-----|-------------------------|-------------|---|-----------------------------|-----|----|--|-------------|-----------------------------|-----|----|-------------|-------------|-----------------------------|-----|
| | CH ₃ CN ml (vol.%) | M14- M20 | D14- D20 | $\frac{\Sigma M}{\Sigma D}$ | | RuO ₂ mg | M14- M20 | D14- D20 | $\frac{\Sigma M}{\Sigma D}$ | | NaIO ₄ mg | M14- M20 | D14- D20 | $\frac{\Sigma M}{\Sigma D}$ | | °C | M14- M20 | D14- D20 | $\frac{\Sigma M}{\Sigma D}$ | | h | M14- M20 | D14- D20 | $\frac{\Sigma M}{\Sigma D}$ | |
| P1 | 0 | 0 | 438.3 | 49.2 | 8.9 | R1 | 0.2 | 156.8 | 58.4 | 2.7 | N1 | 30 | 87.3 | 22.1 | 4.0 | T1 | 0 | 908.4 | 436.8 | 2.1 | t1 | 0.5 | 493.4 | 241.4 | 2.0 |
| P2 | 1.5 | 6 | 543.2 | 104.0 | 5.2 | R2 | 0.7 | 640.4 | 353.4 | 1.8 | N2 | 90 | 358.7 | 83.3 | 4.3 | T2 | 20 | 805.5 | 571.8 | 1.4 | t2 | 2 | 686.9 | 393.2 | 1.7 |
| P3 | 3.0 | 11 | 697.1 | 129.6 | 5.4 | R3 | 3.0 | 982.1 | 654.6 | 1.5 | N3 | 200 | 712.5 | 457.1 | 1.6 | T3 | 40 | 1267.5 | 842.1 | 1.5 | t3 | 4 | 739.2 | 414.9 | 1.8 |
| P4 | 16 | 30 | 1078.1 | 720.6 | 1.5 | R4 | 5.0 | 860.6 | 584.1 | 1.4 | N4 | 500 | 819.0 | 530.3 | 1.5 | T4 | 60 | 1084.2 | 572.7 | 1.9 | t4 | 8 | 858.0 | 557.6 | 1.5 |
| P5 | 28 | 54 | 923.7 | 558.8 | 1.6 | R5 | 10.0 | 822.6 | 517.1 | 1.6 | N5 | 1000 | 633.0 | 267.3 | 2.4 | | | | | | t5 | 16 | 894.0 | 567.2 | 1.6 |
| | | | | | | R6 | 15.0 | 740.9 | 510.6 | 1.5 | | | | | | | | | | | t6 | 24 | 990.6 | 674.6 | 1.5 |

Tab.12: Darstellung der Summen der Mono-n-carbonsäuren* (M14-M20) und α,ω -Di-n-carbonsäuren* (D14-D20) als Funktion der gewählten Oxidationsparameter. (* Methyl- bzw. Dimethylester). Erläuterung siehe Text.

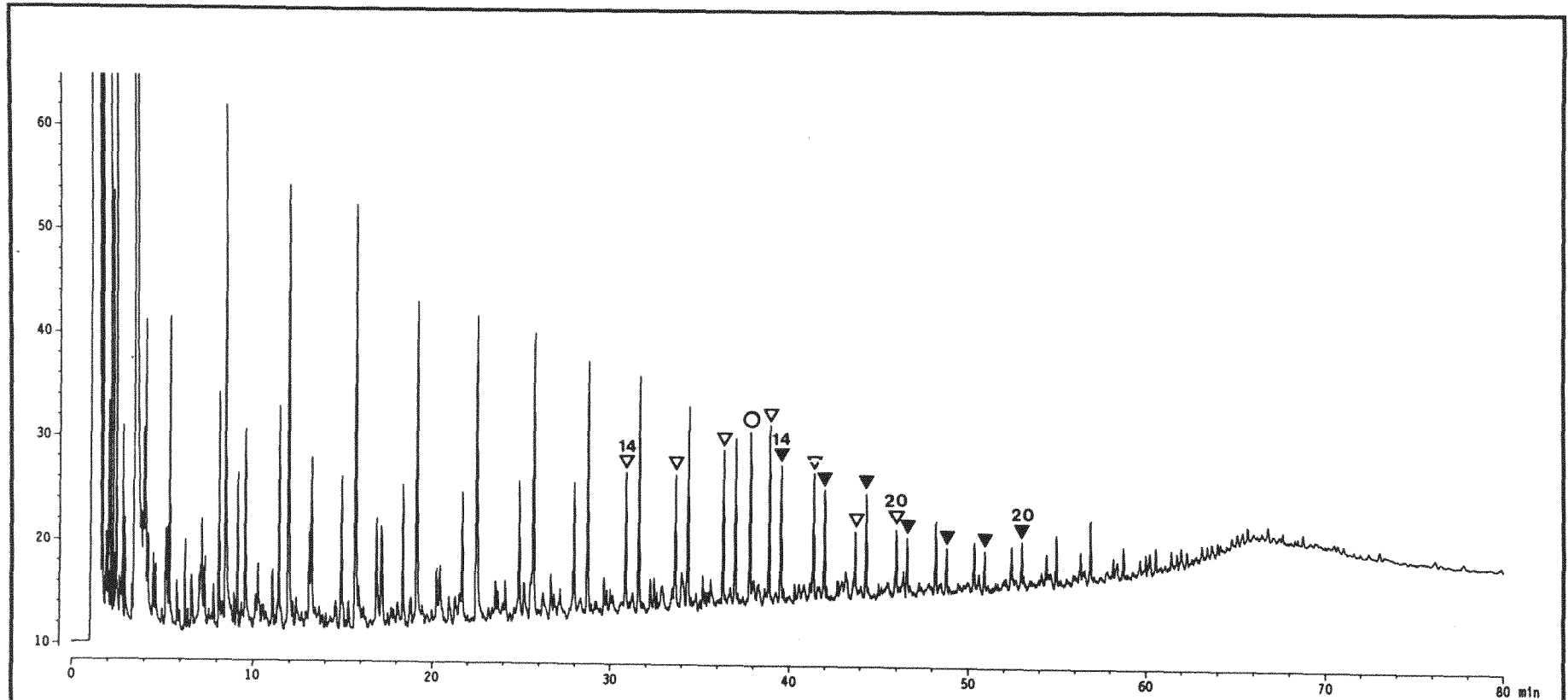


Abb.41: Darstellung der Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als Maß der Ausbeute an Oxidationsprodukten als Funktion der Oxidationsparameter (hier: Beispiel N3, s. Tab.12). (GC-Parameter; A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). ▽ Mono-n-carbonsäuren* (C₁₄-C₂₀); ▼ α,ω -Di-n-carbonsäuren* (C₁₄-C₂₀); ○ 5 α -Androstan (int. Standard). (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester).

Komplexbildung mit niederwertigen Übergangsmetallen (Ru) (siehe Trahanovsky 1973 und Carlsen et al. 1981, vgl. Kap.6 Reaktionsmechanismus). Die dadurch bedingte Senkung der freien Aktivierungsenthalpie beschleunigt die Oxidation.

Die phasenvermittelnde a) und zwischenproduktstabilisierende b) Wirkung des Acetonitrils wird hier als Phasentransferkatalyse bezeichnet. Dies ist üblich, obwohl die Wirkung des Acetonitrils nicht der der eigentlichen Phasentransferkatalyse entspricht, wie sie u.a. in Christen (1982), Weber et al. (1977) und Dehmlow et al. (1983) erläutert ist.

Sharpless (s. Carlsen et al. 1981) führte Acetonitril als Phasenvermittler zwischen der wäßrigen und organischen Phase im bis dahin verwandten dualen Lösungsmittelsystem in die Organik der Rutheniumtetroxidoxidation ein.

Wie aus Tab.12 ersichtlich, steigen die Ausbeuten an Oxidationsprodukt mit zunehmender Konzentration an Phasentransferkatalysator bis zu einem Gehalt von 30Vol.% an. Gibt man mehr als 30% Acetonitril zu, sinken die Ausbeuten. Letzteres kann dadurch erklärt werden, daß das ternäre Lösungsmittelsystem mit zunehmender Acetonitrilkonzentration in ein einphasiges System übergeht, dessen physikalische und chemische Eigenschaften sich negativ auf den Reaktionsverlauf auswirken. Das ternäre Lösungsmittelsystem mit 54Vol.% Acetonitril (s. P5 in Tab.12) ist zwar noch zweiphasig, jedoch ist das Volumen der oberen wäßrigen Phase schon recht klein.

- Oxidationskonzentration (Rutheniumdioxid)

Da Rutheniumtetroxid als explosives Reagenz in reiner Form nicht handhabbar ist, wird es in reduzierter Form als Rutheniumdioxid der Reaktionssuspension zugegeben, um vom Cooxidans Natriumperodat zum Rutheniumtetroxid oxidiert zu werden, das dann in Lösung stabilisiert als Oxidans wirkt.

Die Ausbeute an Oxidationsprodukten steigt mit zunehmender Konzentration an Rutheniumdioxid von R1 bis R3 (3mg RuO_2) und sinkt anschließend (s. Tab.12). Die Deutung dieser Beobachtung wird durch experimentelle Befunde bei der Oxidation am Polyethylen (s. Kap.3.1.4) ermöglicht. Die Oxidation von transparentem Polyethylen führt während der Oxidation zur Bildung einer schwarzen Oberflächenschicht von ausgefallenem Rutheniumdioxid auf den PE-Granulatkörnern, die als schwarze Partikel durch die vom gelösten Rutheniumtetroxid gelblich gefärbte, heftig gerührte Reaktionslösung treiben (s. Abb.40 in Kap.3.1.4). Durch die auf diese Weise erkannte Bildung einer Oberflächenschicht von amorphem Rutheniumdioxid auf der zu oxidierenden Festkörperoberfläche ergibt sich folgender reaktionskinetischer Ablauf während der Kerogen- RuO_4 -Oxidation: Im Lösungsmittelsystem gebildetes Rutheniumtetroxid oxidiert zunächst nach und nach die reaktiven Zentren auf der Kerogenoberfläche. Dabei bildet sich auf der Kerogenoberfläche nach Maßgabe der zur

Verfügung stehenden Konzentration an an die Kerogenoberfläche herangeführtem Rutheniumtetroxid eine mehr oder weniger dichte Schicht von amorphem Rutheniumdioxid. Hat sich erst einmal diese mehr oder weniger dichte amorphe Rutheniumdioxidschicht auf der Kerogenoberfläche gebildet und die Oberflächenporen 'verkleistert', wird die Reaktionskinetik durch die an die ausgefallenen RuO_2 -Moleküle heranführbaren Perjodatanionen in der unmittelbaren Grenzschicht (amorphes RuO_2 /Lösungsmittelsystem) bestimmt. Je größer die Anfangskonzentration an Rutheniumtetroxidmolekülen ist, die aus der Reaktionslösung kommend die Kerogenoberfläche oxidieren, desto dichter und enger wird die Versiegelung der Kerogenoberfläche durch gebildetes Rutheniumdioxid sein. Das Aufbrechen der Rutheniumdioxidschicht durch Oxidation zum Rutheniumtetroxid durch herangeführtes Perjodat und die dadurch erst mögliche fortschreitende Kerogenoxidation wird umso schwieriger sein, je dichter der abzutragende Rutheniumdioxidfilm ist. Damit sind die niedrigen Abbauraten bei hoher Anfangsrutheniumdioxidkonzentration und damit hoher Anfangsrutheniumtetroxidkonzentration dadurch zu erklären, daß ein schnell gebildeter und damit umso dichter Kerogenoberflächenrutheniumdioxidfilm die weitere Kerogenoxidation sterisch hemmt. Diese Vorstellung, daß die Kerogenoxidation mit RuO_4 kinetisch gehemmt ist, wird auch durch Beobachtungen bei der CO_2 -Bildung während der Oxidation gestützt. So beginnt die Kohlendioxidbildung nach kurzer Anlaufphase (ca. 5 Minuten) recht heftig, um nach 1 bis 2 Stunden immer mehr abzunehmen. Dieser Befund ist anhand des ausflockenden BaCO_3 -Niederschlags während der Bestimmung von durch Kerogenoxidation gebildetem CO_2 zu erfassen.

- Cooxidanskonzentration (Natriumperjodat)

Mit zunehmender Konzentration an Cooxidans steigt die Ausbeute an Oxidationsprodukten von N1 bis N4 (s. Tab.12) stetig an, um bei N5 wieder abzunehmen. Die Abnahme der Abbaurate bei einem Cooxidans/Kerogen-Verhältnis von 40-50 unter den konstant gehaltenen übrigen Oxidationsparametern ist ebenfalls mit einer zu hohen Anfangskonzentration an Rutheniumtetroxid zu begründen, das die abzubauen Kerogenoberfläche durch einen schnell gebildeten und damit dichten amorphen Rutheniumdioxidfilm verkleistert und dadurch den oxidativen Kerogenabbau sterisch hemmt (vgl. Ausführungen zur Oxidanskonzentration).

- Reaktionstemperatur

Bis zu einer Reaktionstemperatur von 40°C steigt die Ausbeute an Oxidationsprodukten von T1 bis T3 (s. Tab.12) an. Bei 60°C bildet sich in 4h Reaktionszeit weniger Oxidationsprodukt als bei 40°C , da auch hier durch die anfangs schneller erreichte hohe Rutheniumtetroxidkonzentration ein dichter Rutheniumdioxidkerogenoberflächenfilm

gebildet wird, der die Oxidation sterisch hemmt (vgl. Ausführungen zur Oxidationskonzentration).

- Reaktionszeit

Mit zunehmender Reaktionsdauer steigen die Ausbeuten an Oxidationsprodukt asymptotisch an (nimmt die oxidative Kerogenkonversion asymptotisch zu) (s. Tab.12).

Alle einzelnen fünf veränderten Oxidationsparameter zeichnen sich bei Konstanzhaltung der übrigen vier Oxidationsparameter durch einen Maximalwert an Oxidationsprodukten wie folgt aus:

Phasentransferkatalysator P4 = 30Vol.% CH₃CN

Oxidationskonzentration R3 = 3mg RuO₂

Cooxidationskonzentration N4 = 500mg NaIO₄

Reaktionstemperatur T3 = 40°C

Reaktionszeit t = 24h

(Diese Oxidationsparameter gelten als Grundlage für die Wahl der Oxidationsbedingungen bei der Oxidation der Hydrogenolyserückstandskerogene (s. Kap.2.1.2.5)).

Die Oxidationsparameter der Maximalwerte an Oxidationsprodukten zeichnen sich durch einen einheitlichen Quotienten $\Sigma M/\Sigma D$ (s. Tab.12) von 1,5 aus.

Die experimentellen Befunde bestätigen die von Standen et al. (1992) ermittelten Tendenzen der Ausbeuten an Oxidationsprodukten als Funktion der Oxidationsparameter Reaktionszeit, Reaktionstemperatur und Cooxidationskonzentration.

3.3 Stufenweiser chemischer Kerogenabbau

Das Wen-Kerogen und das Msv-Kerogen werden nach den in Kap.2.1.2 beschriebenen Methoden wie folgt stufenweise abgebaut:

- Hydrolyse mit Kaliumhydroxid (KOH)
- Azidolyse mit Bortrichlorid (BCl₃)
- Pyritabbau mit Wasserstoff (H_{nasc.})
- Hydrogenolyse mit Wasserstoff (H₂)
- Oxidation mit Rutheniumtetroxid (RuO₄)

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse des stufenweisen chemischen Abbaus der beiden frühkatagenetischen Typ-II-Kerogene (Kap.1.5.1) dargestellt. Unter Zugrundelegung des Reaktionsmechanismus, nach dem das jeweils eingesetzte Abbaureagens funktionelle Gruppen konvertiert, werden die identifizierten Kerogenabbauprodukte mit Teilstrukturen des ursprünglichen Kerogens korreliert.

Im Rahmen der Zusammenfassung wird beurteilt, inwiefern die Ergebnisse des stufenweisen chemischen Kerogenabbaus und deren Interpretation die von Behar und Vandenbroucke (1987) vorgeschlagene Struktur eines frühkatagenetischen Typ-II-Kerogens (Abb.6 in Kap.1.3) stützen. Bei der Erstellung des Strukturmodells von Behar und Vandenbroucke (1987) fanden keine molekularen Kerogendaten Berücksichtigung (Kap.1.3).

3.3.1 Hydrolyse

Je ein Gramm Wen- und Msv-Kerogen werden nach der in Kap.2.1.2.1 beschriebenen Methode mit Kaliumhydroxid in Methanol hydrolysiert. Nach dem Eindampfen der beiden Hydrolysate resultieren 8,7mg (Wen) und 7,5mg (Msv) an Hydrolyseprodukten (S.21). Normiert man die Menge an Hydrolyseprodukten auf den Kohlenstoffgehalt der hydrolysierten Kerogene, werden das Wen- und Msv-Kerogen zu 1,4% (Wen) und 1,3% (Msv) hydrolytisch abgebaut. Die beiden Rückstandskerogene (Hydrolyserückstände) wiegen nach deren Trocknung mehr als die eingesetzten Kerogene (S.21). Sie enthalten wahrscheinlich noch Abbaureagens (Kaliumhydroxid), das im Zuge der Aufarbeitung nicht vollständig entfernt wurde.

Die Hydrolyseprodukte der beiden Hydrolysate werden derivatisiert (silyliert und anschließend methyliert) und zwecks Identifizierung und Quantifizierung per GC/MS und GC/FID vermessen (Kap.2.3-2.5).

Identifizierung der Abbauprodukte (GC/MS)

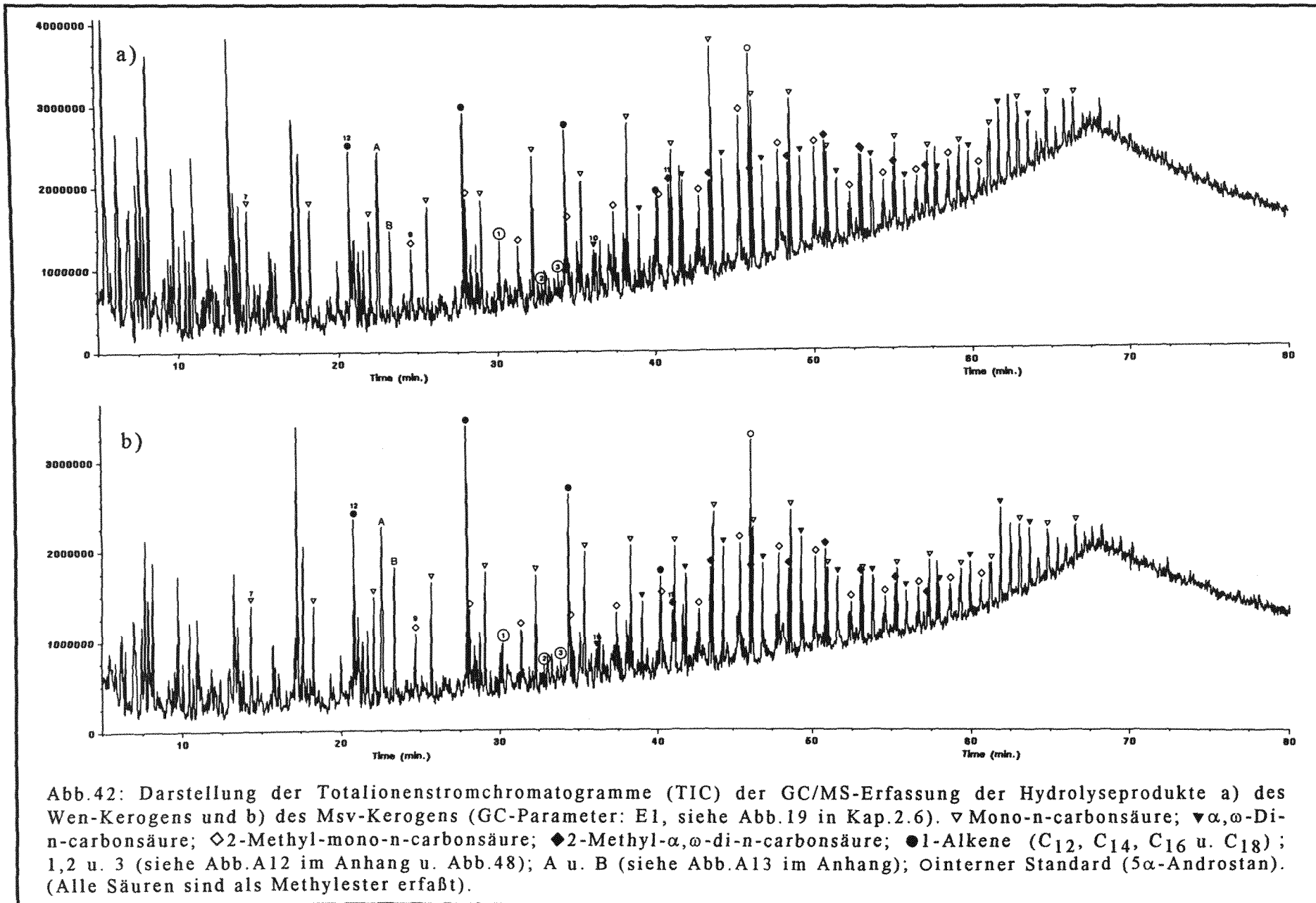
Die Hydrolyseprodukte des Wen- und Msv-Kerogens werden massenspektrometrisch per GC/MS-Messung identifiziert. Die Totalionenstromchromatogramme beider GC/MS-Messungen sind in Abb.42 dargestellt. In beiden Hydrolysaten werden folgende Hydrolyseprodukte identifiziert (vgl. Abb.42):

- Mono-n-carbonsäuren (C₇-C₂₉)
- α,ω -Di-n-carbonsäuren (C₁₀-C₂₆)
- 2-Methyl-mono-n-carbonsäuren (C₉-C₂₄)
- 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren (C₁₂-C₁₈)
- 1-n-Alkene (C₁₂,C₁₄,C₁₆,C₁₈)
- Phthalsäure, 3-Methyl-phthalsäure, 4-Methyl-phthalsäure (1, 2, 3)
- 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dion (A)
- 2-Ethyl-3-methyl-2-butendisäure (B)

Die Säuren liegen derivatisiert als Monomethyl- bzw. Dimethylester vor und werden als solche identifiziert.

Die Massenspektren der methylierten Mono-n-carbonsäuren und α,ω -Di-n-carbonsäuren entsprechen denen derselben Säurederivate als methylierte Kerogenoxidationsprodukte (s. Abb.A1 u. Abb.A2, Anhang). In Abb.A9 (s. Anhang) sind die Massenspektren von je zwei Vertretern der homologen Reihen der methylierten 2-Methyl-mono-n-carbonsäuren und der methylierten 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren dargestellt. Abb.A10 (s. Anhang) zeigt am Beispiel des Wen-Hydrolysats den Verlauf des Massenchromatogramms des Basispeaks der jeweiligen methylierten Vertreter der vier homologen n-Carbonsäurereihen ($m/z = 74$: Mono-n-carbonsäure, $m/z = 88$: 2-Methyl-mono-n-carbonsäure, $m/z = 98$: α,ω -Di-n-carbonsäuren bzw. 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren). Die Massenspektren der vier homologen 1-n-Alkene mit geradzahlicher Kettenlänge (C₁₂,C₁₄,C₁₆,C₁₈) sind in Abb.A11 (s. Anhang) aufgelistet. In Abb.A12 (s. Anhang) sind die Massenspektren der drei methylierten aromatischen Säuren 1, 2 und 3 (Phthalsäure, 3-Methyl-phthalsäure und 4-Methyl-phthalsäure) aufgeführt. Abb.A13 verdeutlicht die Massenspektren des 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dions (A) und der 2-Ethyl-3-methyl-2-butendicarbonsäure (als Dimethylester) (B) als Hydrolysat-komponenten.

Die Komponenten des Wen- und Msv-Hydrolysats sind nahezu identisch (s. Abb.42). Die Massenspektren der identifizierten Komponenten im jeweiligen Hydrolysat sind identisch, wobei in den Abbildungen A9 bis A13 (s. Anhang) die des Wen-Hydrolysats aufgeführt sind.



Quantifizierung der Abbauprodukte (GC/FID)

Die Quantifizierung der identifizierten Hydrolyseprodukte erfolgt gaschromatographisch mittels massenproportionalem Flammenionisationsdetektor FID und 5 α -Androstan als internem Standard.

In Abb.43 sind die Gaschromatogramme der GC/FID-Messung der Wen- und Msv-Hydrolyseprodukte dargestellt.

In Tab.13 sind die nach der in Kap.2.5 beschriebenen Methode quantifizierten Hydrolyseprodukte in $\mu\text{g/g}$ TOC aufgelistet. Namentlich sind die quantifizierten Hydrolyseprodukte in Tab.14 aufgeführt. Die Menge an gaschromatographisch erfaßtem Hydrolysat ist in Tab.13 unter Total in mg/g TOC angegeben. Jeweils ca. 50% an Hydrolysat (54%(Wen) und 45% (Msv)) werden gaschromatographisch erfaßt (s.S.21).

Interpretation der Abbaudaten

Im Rahmen der Interpretation der Daten der Kerogenhydrolyse wird zunächst der Mechanismus diskutiert, nach dem Kaliumhydroxid funktionelle Gruppen konvertiert:

KOH dissoziiert in wässrigem Methanol in OH-Anionen und K-Kationen. Diese katalysieren die basische Ester- und Amidverseifung. Der Mechanismus, nach dem die basisch katalysierte Verseifung abläuft, hängt von der Struktur des Esters bzw. Amids ab. In Abb.44 sind die 4 Mechanismen dargestellt, nach denen basische Esterverseifungen ablaufen. Wachsester mit Alkylresten werden nach einem SN_2 -Mechanismus mit tetraedrischem Übergangszustand verseift. Details zu den Mechanismen der Esterverseifung als Funktion ihrer Struktur siehe Ingold 1969, Christen 1982 und March 1985.

Jede basische Esterverseifung erfordert äquimolare Mengen an OH-Ionen, da als Verseifungsprodukt das Carboxylatanion vorliegt. Das Carboxylatanion besitzt keine Carbonylaktivität, weshalb basisch katalysierte Verseifungen irreversibel ablaufen. Diese Gegebenheit wird bei der Bemessung der zur Kerogenhydrolyse erforderlichen Menge an KOH berücksichtigt (Kap.2.1.2.1).

Ester, die basisch katalysiert verseifbar sind, sind auch sauer katalysiert verseifbar. Die 4 Mechanismen der sauer katalysierten Verseifung sind in Abb.44 aufgeführt. Sauer bzw. basisch katalysierte Amidverseifungen verlaufen analog zu den 8 Mechanismen der Esterverseifung, wie sie in Abb.44 dargestellt sind.

Ester- bzw. Amidstrukturen im Kerogen sollten demnach mit KOH zu Säuren und Alkoholen bzw. Aminen verseifbar sein.

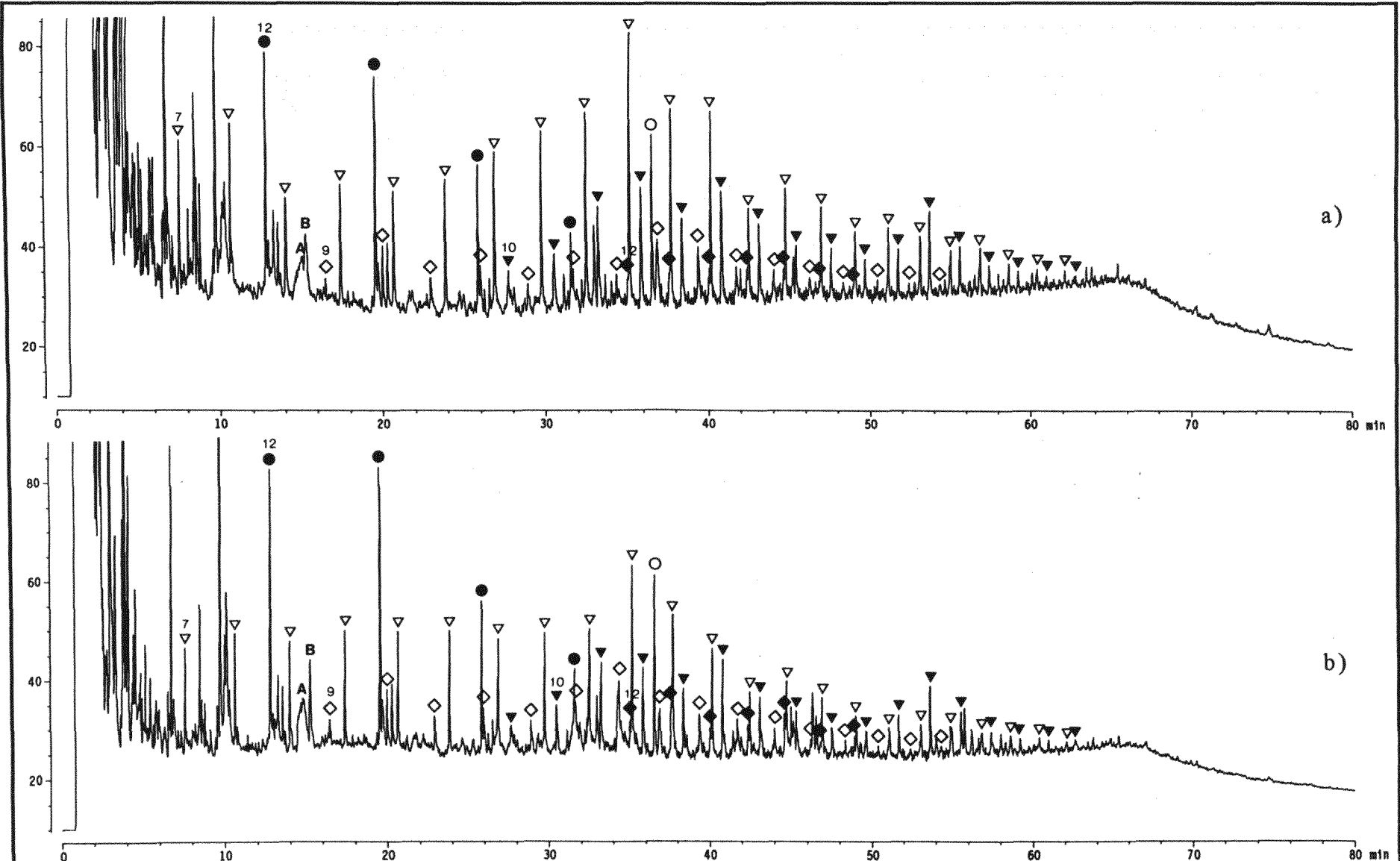


Abb.43: Darstellung der Gaschromatogramme der GC/FID-Erfassung der Hydrolyseprodukte a) des Wen-Kerogens und b) des Msv-Kerogens (GC-Parameter: A1, siehe Abb.19 in Kap.2.6). ▽ Mono-n-carbonsäure; ▼ α,ω -Di-n-carbonsäure; ◇ 2-Methyl-mono-n-carbonsäure; ◆ 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäure; ● 1-Alkene (C₁₂, C₁₄, C₁₆ u. C₁₈); A u. B (siehe Abb.A13 im Anhang); ○ interner Standard (5 α -Androstan). (Alle Säuren sind als Methylester erfaßt).

| C | Wen-Hydrolysat | | | | Msv-Hydrolysat | | | | Wen-K ₂ Cr ₂ O ₇ | |
|-------|----------------|-----|-----|-----|----------------|-----|-----|-----|---|-------|
| | M | D | 2MM | 2MD | M | D | 2MM | 2MD | M | D |
| 4 | | | | | | | | | | 28,8 |
| 5 | | | | | | | | | | 53,1 |
| 6 | | | | | | | | | | 94,0 |
| 7 | 6,7 | | | | 4,7 | | | | 18,0 | 116,0 |
| 8 | 9,5 | | | | 5,7 | | | | 60,7 | 115,7 |
| 9 | 8,3 | | 1,0 | | 5,9 | | 1,0 | | 74,2 | 111,5 |
| 10 | 6,3 | 3,2 | 3,4 | | 6,0 | 2,6 | 3,2 | | 108,9 | 93,5 |
| 11 | 7,5 | 3,8 | 2,3 | | 6,9 | 4,3 | 2,5 | | 105,1 | 86,7 |
| 12 | 8,3 | 6,0 | 2,3 | 0,9 | 6,8 | 6,5 | 2,5 | 0,8 | 195,3 | 93,7 |
| 13 | 7,6 | 7,4 | 2,0 | 0,8 | 7,5 | 6,0 | 2,6 | 0,6 | 159,1 | 78,3 |
| 14 | 11,5 | 7,5 | 1,9 | 0,9 | 7,4 | 4,0 | 2,9 | 0,2 | 215,0 | 58,1 |
| 15 | 10,3 | 7,9 | 1,7 | 0,8 | 9,5 | 6,9 | 3,5 | 0,9 | 147,0 | 54,3 |
| 16 | 14,4 | 5,3 | 3,9 | 0,7 | 12,3 | 4,9 | 4,2 | 1,7 | 501,7 | 42,8 |
| 17 | 11,7 | 4,0 | 3,2 | 0,7 | 11,2 | 3,6 | 3,2 | 0,3 | 162,5 | 32,2 |
| 18 | 9,6 | 2,7 | 2,3 | 0,4 | 7,9 | 1,4 | 2,8 | 0,7 | 430,1 | 23,2 |
| 19 | 5,8 | 2,7 | 1,5 | | 3,7 | 1,8 | 1,4 | | 70,1 | 30,9 |
| 20 | 5,8 | 3,1 | 0,8 | | 5,7 | 2,0 | 0,9 | | 67,6 | 29,7 |
| 21 | 4,6 | 5,0 | 0,7 | | 4,0 | 4,4 | 0,7 | | 49,4 | 38,8 |
| 22 | 4,1 | 3,0 | 0,4 | | 2,7 | 3,0 | 0,4 | | 53,9 | 30,6 |
| 23 | 3,6 | 1,8 | 0,5 | | 2,3 | 1,7 | 0,4 | | 36,1 | 15,6 |
| 24 | 3,7 | 1,5 | 0,8 | | 2,5 | 1,1 | 0,6 | | 28,0 | 22,9 |
| 25 | 3,9 | 0,5 | | | 3,1 | 0,6 | | | 18,4 | |
| 26 | 3,3 | 0,6 | | | 1,8 | 0,9 | | | 11,6 | |
| 27 | 2,1 | | | | 1,5 | | | | 12,3 | |
| 28 | 1,5 | | | | 1,1 | | | | | |
| 29 | 0,8 | | | | 0,9 | | | | | |
| 12-en | 13,0 | | | | 14,8 | | | | | |
| 14-en | 12,6 | | | | 15,6 | | | | | |
| 16-en | 8,1 | | | | 8,5 | | | | | |
| 18-en | 4,2 | | | | 7,1 | | | | | |
| A | 10,2 | | | | 9,3 | | | | | |
| B | 9,7 | | | | 8,8 | | | | | |
| Total | 7,4mg/g TOC | | | | 5,8mg/g TOC | | | | 47,6mg/gTOC | |

Tab.13: Liste der quantifizierten Hydrolyseprodukte in µg/g Kerogen-TOC.

(Im einzelnen sind die Hydrolyseprodukte in Tab.14 aufgelistet).

(Zum Vergleich sind die Oxidationsprodukte (Oxidation mit essigsäurem Dichromat) in µg/g TOC aufgeführt (siehe Text, Interpretation)).

Korrespondierende Gaschromatogramme siehe Abb.43 und Abb.46.

(Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter: Wen- und Msv-Hydrolysat siehe Q1, Produkte der Kerogenoxidation mit Dichromat siehe Q2 in Tab.4, Kap.2.5).

| | | | | | | | |
|-----|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-------|-----------------------------|-------|---|
| | D4 | α,ω -n-Butandisäure* | | | | | |
| | D5 | α,ω -n-Pentandisäure* | | | | | |
| | D6 | α,ω -n-Hexandisäure* | | | | | |
| M7 | n-Heptansäure* | D7 | α,ω -n-Heptandisäure* | | | | |
| M8 | n-Octansäure* | D8 | α,ω -n-Octandisäure* | | | | |
| M9 | n-Nonansäure* | D9 | α,ω -n-Nonandisäure* | 2MM 9 | 2-Methyl-n-nonansäure* | | |
| M10 | n-Decansäure* | D10 | α,ω -n-Decandisäure* | 2MM10 | 2-Methyl-n-decansäure* | | |
| M11 | n-Undecansäure* | D11 | α,ω -n-Undecandisäure* | 2MM11 | 2-Methyl-n-undecansäure* | | |
| M12 | n-Dodecansäure* | D12 | α,ω -n-Dodecandisäure* | 2MM12 | 2-Methyl-n-dodecansäure* | 2MD12 | 2-Methyl- α,ω -n-dodecandisäure* |
| M13 | n-Tridecansäure* | D13 | α,ω -n-Tridecandisäure* | 2MM13 | 2-Methyl-n-tridecansäure* | 2MD13 | 2-Methyl- α,ω -n-tridecandisäure* |
| M14 | n-Tetradecansäure* | D14 | α,ω -n-Tetradecandisäure* | 2MM14 | 2-Methyl-n-tetradecansäure* | 2MD14 | 2-Methyl- α,ω -n-tetradecandisäure* |
| M15 | n-Pentadecansäure* | D15 | α,ω -n-Pentadecandisäure* | 2MM15 | 2-Methyl-n-pentadecansäure* | 2MD15 | 2-Methyl- α,ω -n-pentadecandisäure* |
| M16 | n-Hexadecansäure* | D16 | α,ω -n-Hexadecandisäure* | 2MM16 | 2-Methyl-n-hexadecansäure* | 2MD16 | 2-Methyl- α,ω -n-hexadecandisäure* |
| M17 | n-Heptadecansäure* | D17 | α,ω -n-Heptadecandisäure* | 2MM17 | 2-Methyl-n-heptadecansäure* | 2MD17 | 2-Methyl- α,ω -n-heptadecandisäure* |
| M18 | n-Octadecansäure* | D18 | α,ω -n-Octadecandisäure* | 2MM18 | 2-Methyl-n-octadecansäure* | 2MD18 | 2-Methyl- α,ω -n-octadecandisäure* |
| M19 | n-Nonadecansäure* | D19 | α,ω -n-Nonadecandisäure* | 2MM19 | 2-Methyl-n-nonadecansäure* | | |
| M20 | n-Eicosansäure* | D20 | α,ω -n-Eicosandisäure* | 2MM20 | 2-Methyl-n-eicosansäure* | | |
| M21 | n-Heneicosansäure* | D21 | α,ω -n-Heneicosandisäure* | 2MM21 | 2-Methyl-n-heneicosansäure* | | |
| M22 | n-Docosansäure* | D22 | α,ω -n-Docosandisäure* | 2MM22 | 2-Methyl-n-docosansäure* | | |
| M23 | n-Tricosansäure* | D23 | α,ω -n-Tricosandisäure* | 2MM23 | 2-Methyl-n-tricosansäure* | | |
| M24 | n-Tetracosansäure* | D24 | α,ω -n-Tetracosandisäure* | 2MM24 | 2-Methyl-n-tetracosansäure* | | |
| M25 | n-Pentacosansäure* | D25 | α,ω -n-Pentacosandisäure* | | | | |
| M26 | n-Hexacosansäure* | D26 | α,ω -n-Hexacosandisäure* | | | | |
| M27 | n-Heptacosansäure* | | | | | | |
| M28 | n-Octacosansäure* | | | | | | |
| M29 | n-Nonacosansäure* | | | | | | |

12-en n-Dodecen
 14-en n-Tetradecen
 16-en n-Hexadecen
 18-en n-Octadecen

A 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dion
 B 2-Ethyl-3-methyl-2-butendisäure*

Tab.14: Liste der Mono-n-carbonsäuren* (M), 2-Methyl-mono-n-carbonsäuren* (2MM), α,ω -Di-n-carbonsäuren* (D) und 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren* (2MD), 1-n-Alkene sowie des 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dions (A) und der 2-Ethyl-3-methyl-2-butendisäure (B) als Abbauprodukte im Kerogenhydrolysat. (*: Sämtliche Carbonsäuren sind als Methylester bzw. Dimethylester quantifiziert).

| | | Name | Type | | |
|----------------|-----------------|------------------|------------------|--|---|
| Acid catalysis | Acyl cleavage | A _{AC1} | S _{N1} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OR}' \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{R}' \xrightleftharpoons[\text{R}'\text{OH}]{\text{slow}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} \xrightleftharpoons[\text{slow}]{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | |
| | | A _{AC2} | Tetra-hedral | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OR}' \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{slow}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})_2-\text{OR}' \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{R}' \xrightleftharpoons[\text{slow}]{\text{R}'\text{OH}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | |
| | Alkyl cleavage | A _{AL1} | S _{N1} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OR}' \xrightleftharpoons{\text{slow}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})=\text{O} + \text{R}'^+ \xrightleftharpoons[\text{slow}]{\text{H}_2\text{O}} \text{R}'\text{OH}_2^{\oplus} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}'\text{OH}$ | |
| | | A _{AL2} | S _{N2} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\text{OR}' \rightleftharpoons \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{OH})-\overset{\oplus}{\text{O}}\text{R}' \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{R}'\text{OH}_2^{\oplus} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{R}'\text{OH}$ | |
| | Basic catalysis | Acyl cleavage | B _{AC1} | S _{N1} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightarrow{\text{slow}} \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O} + \text{OR}'^- \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{OR}'^- \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{R}'\text{OH}$ |
| | | | B _{AC2} | Tetra-hedral | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightarrow[\text{slow}]{\text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\underset{\ominus}{\text{O}}}{\text{C}}-\text{OR}' \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{OR}'^- \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{R}'\text{OH}$ |
| Alkyl cleavage | | B _{AL1} | S _{N1} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightarrow{\text{slow}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{R}'^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R}'\text{OH}_2^{\oplus} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}'\text{OH}$ | |
| | | B _{AL2} | S _{N2} | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}' \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^- + \text{R}'\text{OH}$ | |

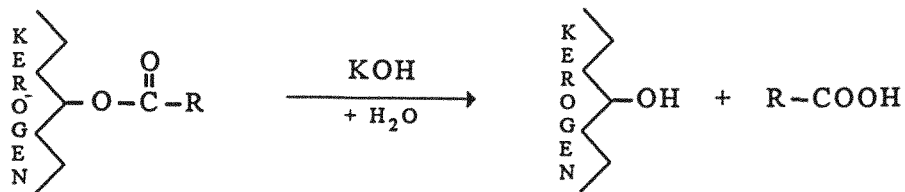
Abb.44: Klassifizierung der 8 Mechanismen der Esterhydrolyse nach Ingold 1969.

Die Hauptabbauprodukte in den Kerogenhydrolysaten sind Carbonsäuren. Es werden keine Alkohole gefunden.

Um zu testen, ob Alkohole im Rahmen der durchgeführten Aufarbeitung der Hydrolysate erfaßt werden, wird ein Wachsester (Eicosylmyristat) hydrolysiert und analog zu den Hydrolysaten aufgearbeitet (Kap.2.1.2.1 und Kap.2.3). In Abb.45 ist das Totalionenstromchromatogramm (GC/MS) und das Gaschromatogramm (GC/FID) des Wachsesterhydrolysats mit den beiden Peaks der Hydrolyseprodukte Myristinsäure (als Methylester) und Eicosanol (als TMS-Ether) dargestellt. Das Auftreten des derivatisierten Eicosanols zeigt, daß n-Alkanole als Kerogenhydrolyseprodukte in den Hydrolysaten als TMS-Ether erfaßt werden sollten.

Geht man davon aus, daß verseifte Ester Anlaß zur Bildung der nachgewiesenen Carbonsäuren geben, stellt sich die Frage nach dem Verbleib der korrespondierenden Alkohole. Es ergeben sich drei Möglichkeiten für das Nichtauftreten von Alkoholen in den Kerogenhydrolysaten:

- 1) Die Hydroxylfunktion des Alkohols verbleibt am Hydrolyserückstand (Rückstandskerogen).



Die beiden ^{13}C -ss-CPMAS-NMR-Spektren des Wen-Kerogens und des Wen-Hydrolyserückstands zeigen, was die Carbonyl- (Region V, Abb.29, Kap.3.1.2) und Alkoholresonanz (Region II) betrifft, keine Unterschiede. Das ist angesichts eines 2-prozentigen hydrolytischen Abbaus des Wen-Kerogens auch nicht zu erwarten. Hinzu kommt, daß eine quantitative NMR-spektroskopische Bestimmung funktioneller Gruppen aufgrund grundsätzlich schlecht aufgelöster Festkörper-NMR-Spektren (Kerogen-NMR-Spektren) problematisch ist.

Damit bleibt ungeklärt, ob alkoholische Hydroxylgruppen am Hydrolyserückstand verbleiben.

- 2) Die im Zuge einer Esterverseifung gebildeten Alkohole werden während der Hydrolyse zu z.B. Säuren oxidiert.

Um zu testen, inwieweit die Abbauprodukte in den Hydrolysaten durch Oxidation entstanden sein könnten, wird das Wen-Kerogen mit essigsaurem Dichromat (einem

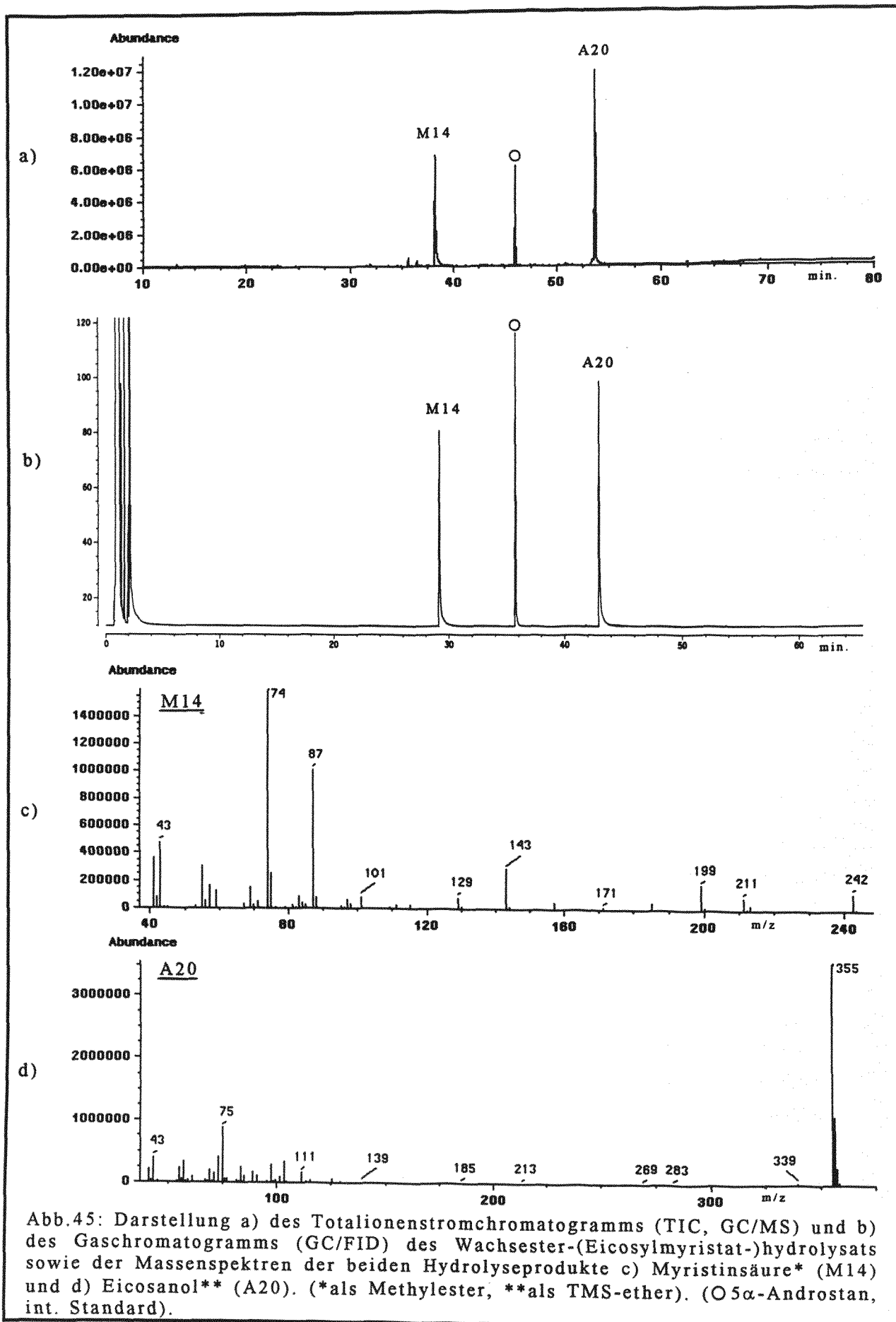


Abb.45: Darstellung a) des Totalionenstromchromatogramms (TIC, GC/MS) und b) des Gaschromatogramms (GC/FID) des Wachsester-(Eicosylmyristat-)hydrolysats sowie der Massenspektren der beiden Hydrolyseprodukte c) Myristinsäure* (M14) und d) Eicosanol** (A20). (*als Methylester, **als TMS-ether). (O 5 α -Androstan, int. Standard).

milden Oxidans) abgebaut (Kap.2.1.2.1). Die resultierenden Oxidationsprodukte werden mit den Hydrolyseprodukten verglichen. In Abb.46 sind die GC/MS- und GC/FID-Daten der derivatisierten Oxidationsprodukte dargestellt (quantifizierte Oxidationsprodukte s. Tab.13).

Die Verteilungen der Mono-n-carbonsäuren und der α,ω -Di-n-carbonsäuren in den Kerogenhydrolysaten ähneln den Verteilungen obiger Säuren im Kerogenoxidations-extrakt (essigsäure Dichromatoxidation)(siehe Histogramme in Abb.47).

Folgender weiterer Befund spricht für während der Kerogenhydrolyse ablaufende Oxidationsreaktionen. In den Hydrolysaten treten die aromatischen Säuren 1, 2 und 3 (s. Abb.42) auf. Diese kommen auch im Oxidationsextrakt vor. In Abb.48 sind die Massenchromatogramme der Basispeaks der methylierten aromatischen Säuren 1, 2 und 3 des Wen-Hydrolysats, Msv-Hydrolysats sowie des Wen-Oxidationsextrakts (nach Kerogenoxidation mit essigsäurem Dichromat) dargestellt. Darüberhinaus bilden diese drei aromatischen Säuren die Hauptoxidationsprodukte der RuO_4 -Kerogenoxidation des hochinkohlten Had-Kerogens (siehe Abb.21 in Kap.3.1).

Als weiterer experimenteller Befund, der für während der Kerogenhydrolyse ablaufende Oxidationsreaktionen spricht, gilt das Auftreten des Abbauprodukts A (3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dion) in den beiden Hydrolysaten (Abb.42). Das Abbauprodukt A, das sowohl in den beiden Hydrolysaten als auch im Wen-Oxidationsextrakt (Dichromat) vorkommt, stellt das Oxidationsprodukt des Etioporphyrins III dar (Abb.49). Das Etioporphyrin III ist das Hauptdiageneseprodukt des Chlorophylls a (Abb.50). Das Abbauprodukt B (2-Ethyl-3-methyl-2-butendisäure), das in beiden Hydrolysaten, nicht aber im Oxidationsextrakt (Dichromat) auftritt, entsteht durch Hydrolyse von A. Am Beispiel der Chlorophyllidiagenese wird damit in Abb.49 veranschaulicht, wie gekoppelte Oxidations- und Hydrolysereaktionen zu den Kerogenabbauprodukten A und B in den beiden Hydrolysaten führen.

3) Eine weitere Erklärung für das Nichtauftreten von n-Alkanolen als Hydrolysat-komponenten ist im Rahmen der Annahme gegeben, das Kerogen bestünde teilweise aus diagenetisch konvertiertem Lipopolysaccharid aus gramnegativen Bakterien (z.B. Cyanobakterien).

Lipopolysaccharide (LPS) sind kovalent gebundene Lipid-Polysaccharidkomplexe, die in den äußeren Membranen der Zellwand von gramnegativen Bakterien (u.a. Cyanobakterien, Blaualgen) vorkommen (gebundene Lipide). Abb.51 zeigt die Struktur des Lipids A aus dem Lipopolysaccharid von gramnegativen Salmonellenbakterien (aus Metzner 1981). Das Lipid A besteht aus Carbonsäuren, die mit Hydroxyfunktionen eines Disaccharids verestert sind (bzw. mit Disaccharidglucosaminen Amide bilden). Disaccharide (Glucosamindisaccharide) bilden die Alkoholkompartimente der Ester in

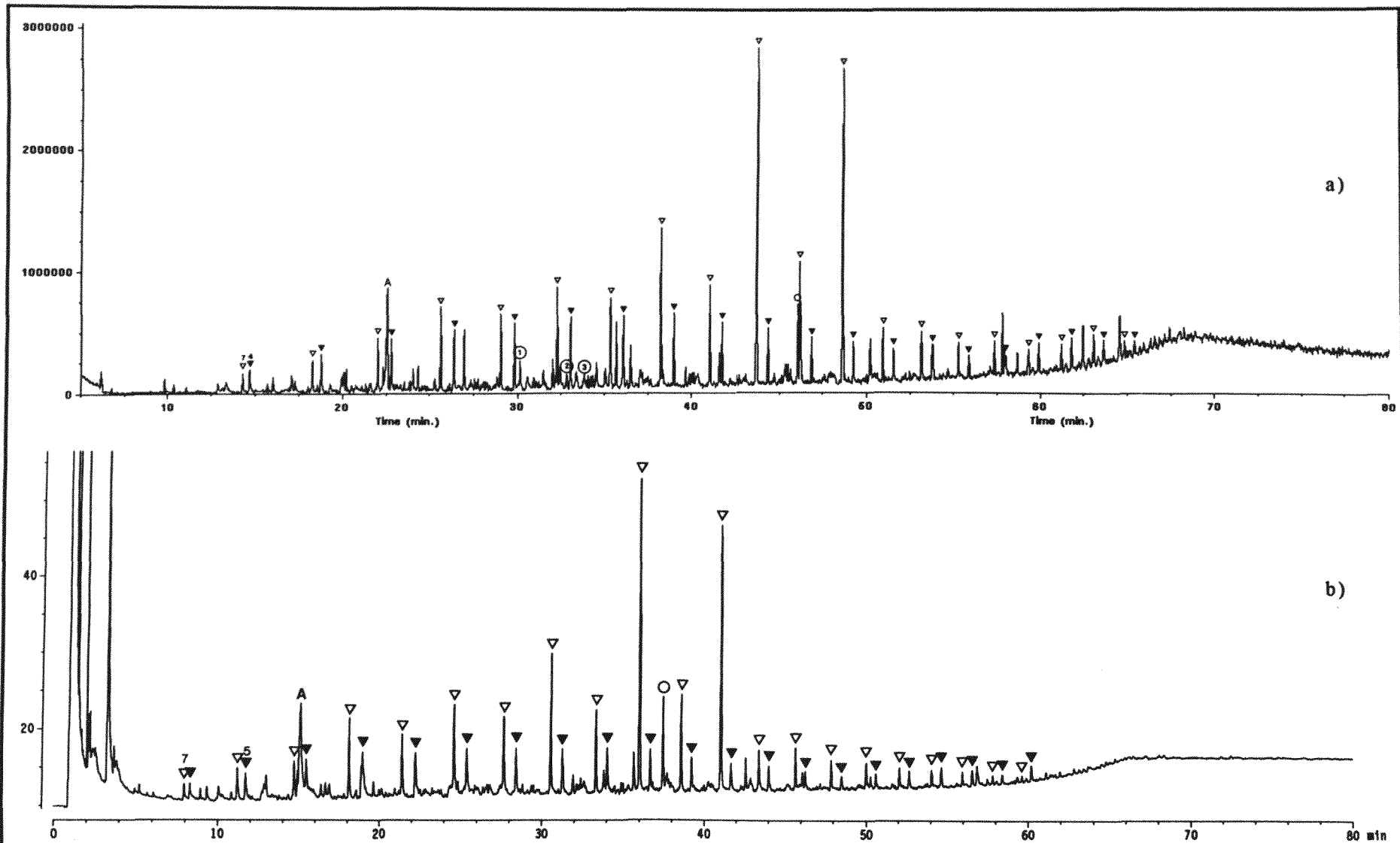


Abb.46: Darstellung der a) GC/MS-Daten und b) GC/FID-Daten des Extrakts der Oxidation des Wen-Kerogens mit essigsauerm Dichromat (GC-Parameter: GC/MS=E1, GC/FID=A1; siehe Abb.19 in Kap.2.6). ∇ n-Carbonsäure (C₇-C₂₇); \blacktriangledown α,ω -Di-n-carbonsäure (C₄-C₂₄); 1,2 u. 3 siehe Abb.A12 im Anhang u. Abb.48; A siehe Abb.A13 im Anhang; \circ interner Standard 5 α -Androstan (alle Säuren sind als deren Methylester erfaßt).

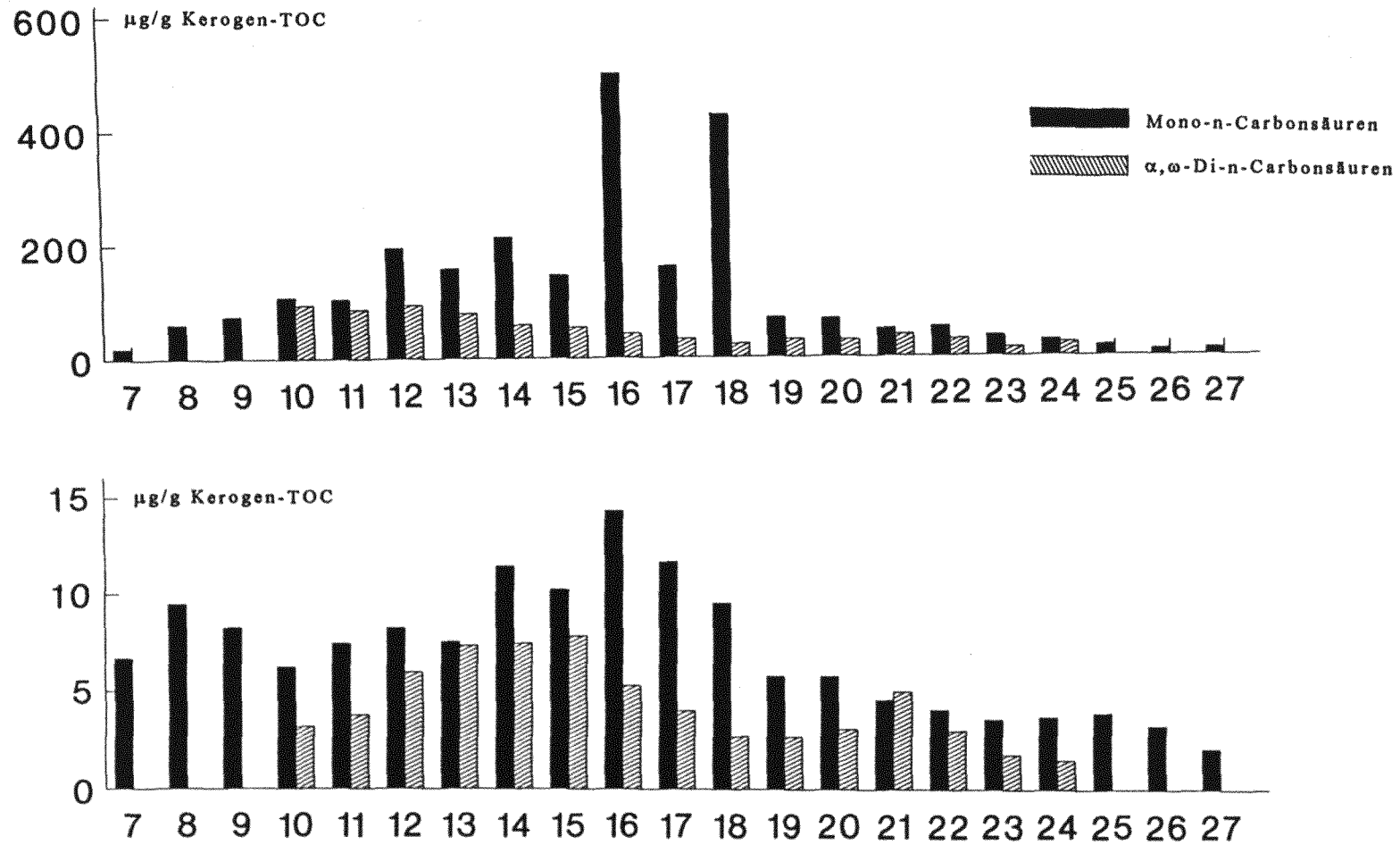


Abb.47: Darstellung der Histogramme der Mono-n-carbonsäuren (C₇-C₂₇) und α,ω-Di-n-carbonsäuren (C₁₀-C₂₄) a) im Hydrolysat des Wen-Kerogens und b) im Oxidationsextrakt (essigsäure Dichromatoxidation) des Wen-Kerogens. (Numerische Daten siehe Tab.13).

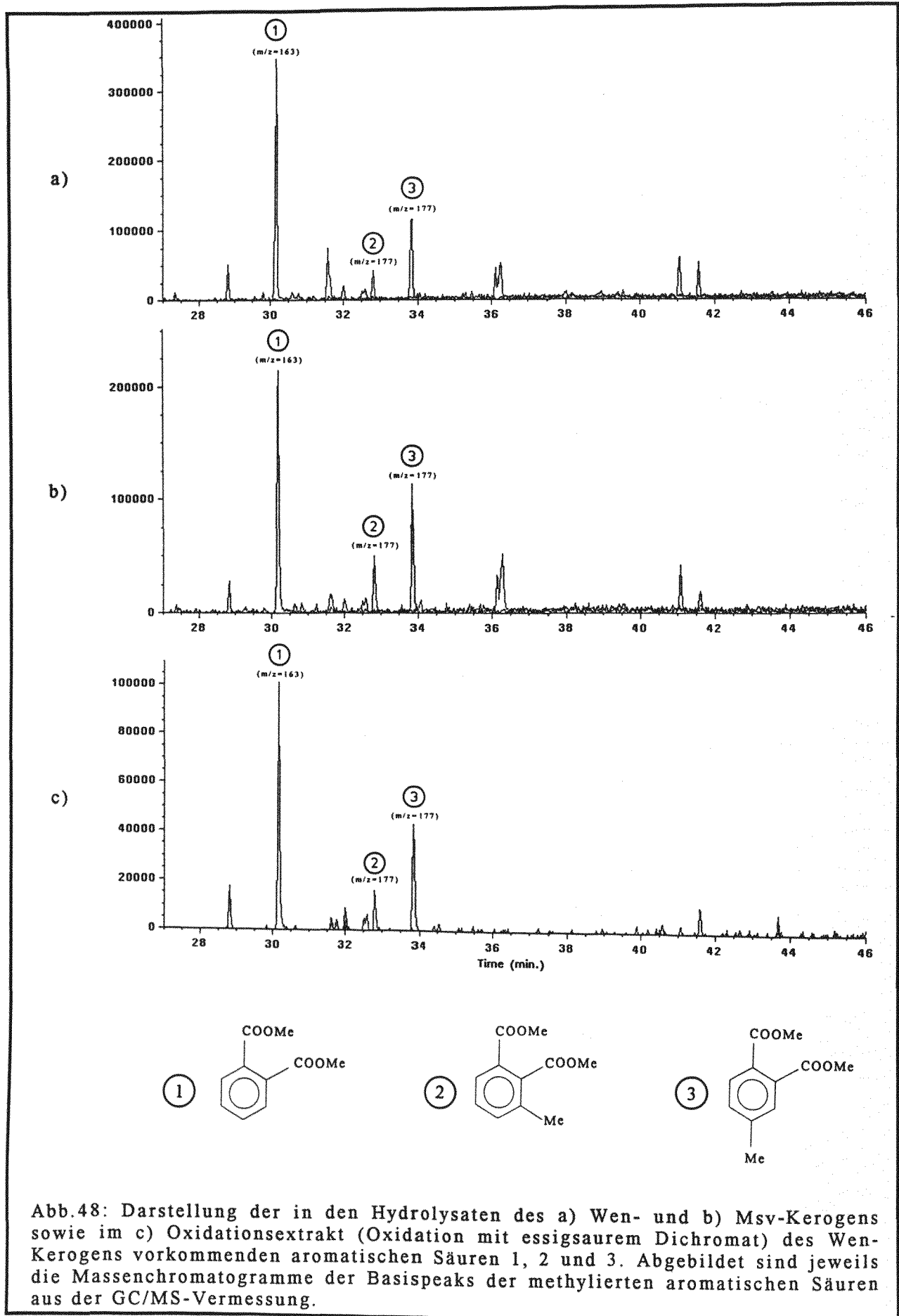
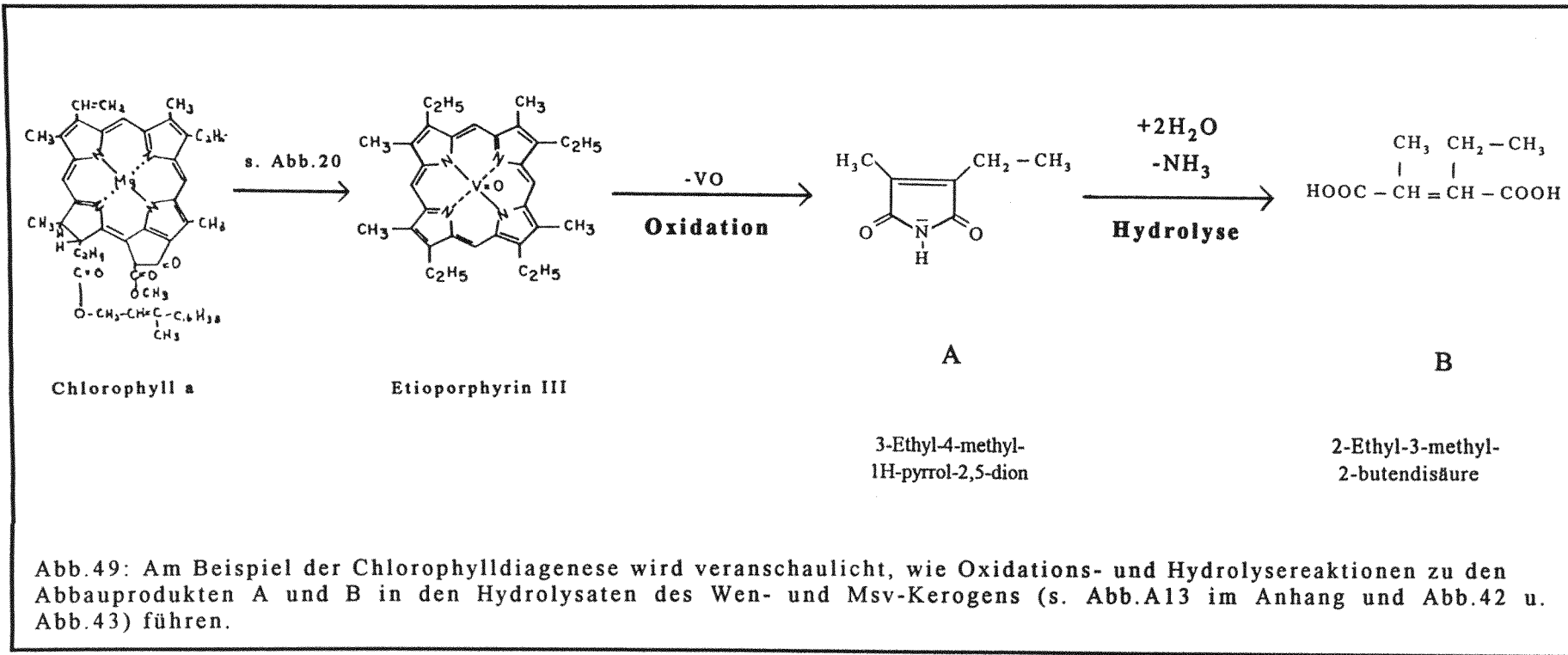
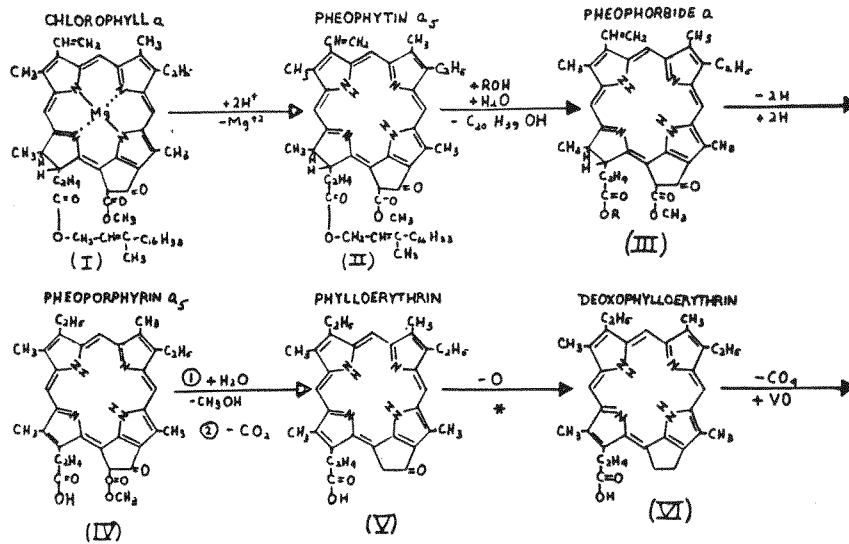


Abb.48: Darstellung der in den Hydrolysaten des a) Wen- und b) Msv-Kerogens sowie im c) Oxidationsextrakt (Oxidation mit essigsäurem Dichromat) des Wen-Kerogens vorkommenden aromatischen Säuren 1, 2 und 3. Abgebildet sind jeweils die Massenchromatogramme der Basispeaks der methylierten aromatischen Säuren aus der GC/MS-Vermessung.





(* Z.B. analog Wolff-Kishner)

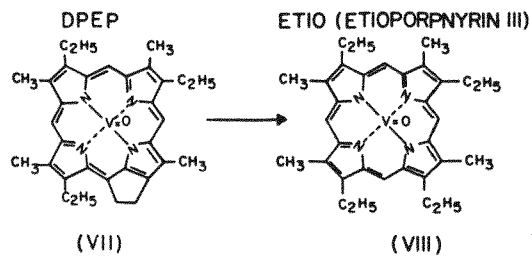


Abb.50: Diagenese von Chlorophyll a zu den Porphyrinen DPEP (Desoxyphylloerythroetioporphyrin) und Etioporphyrin III unter vollständiger Defunktionalisierung und Aromatisierung der Tetrapyrrolringe. (Nach Yen 1975).

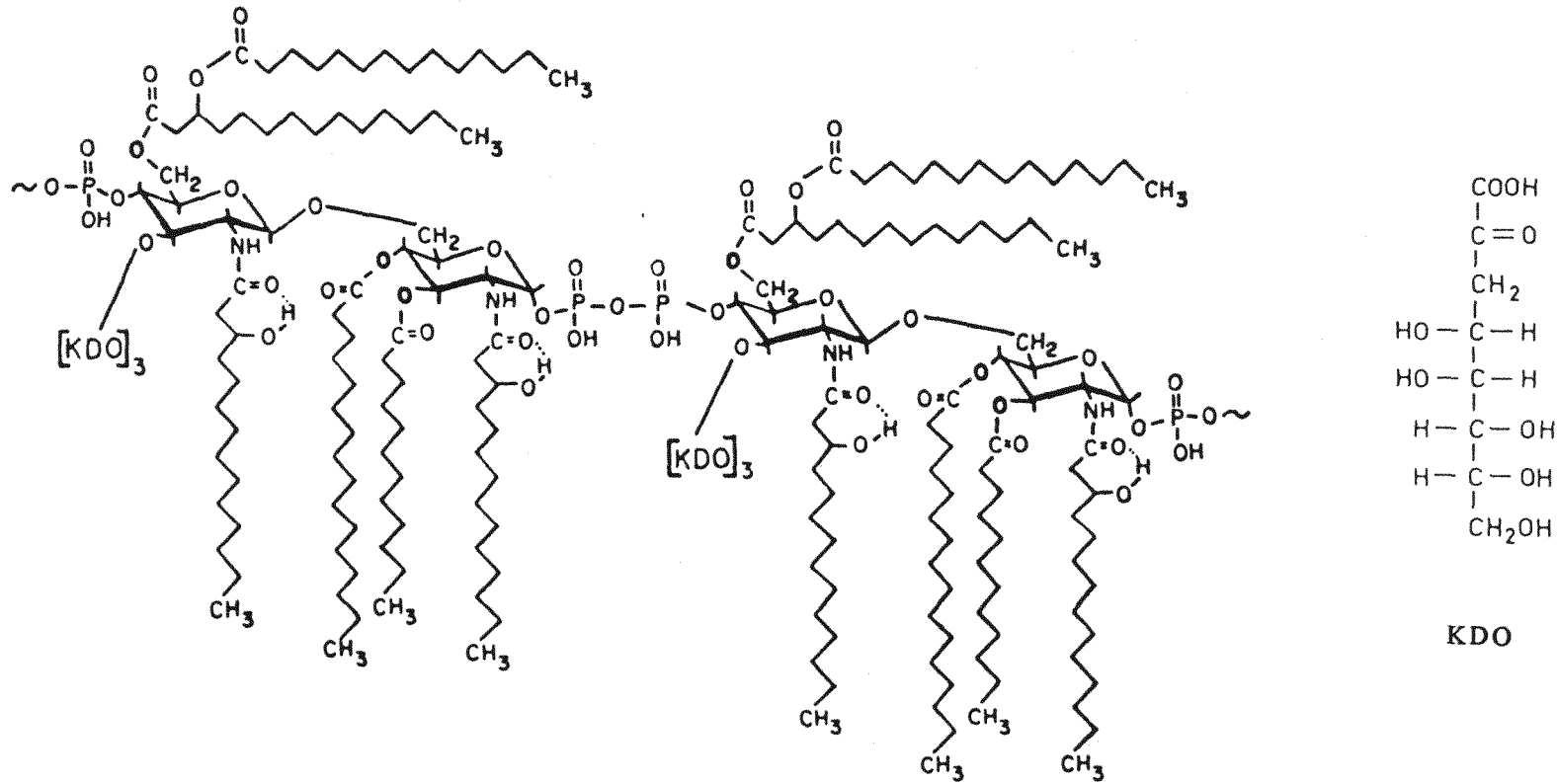


Abb.51: Darstellung der Struktur des Lipids A aus dem Lipopolysaccharid von gramnegativen Bakterien (hier Salmonellenbakterien). (Aus Metzner 1981). (KDO: 2-Keto-3-Desoxyoctonsäure).

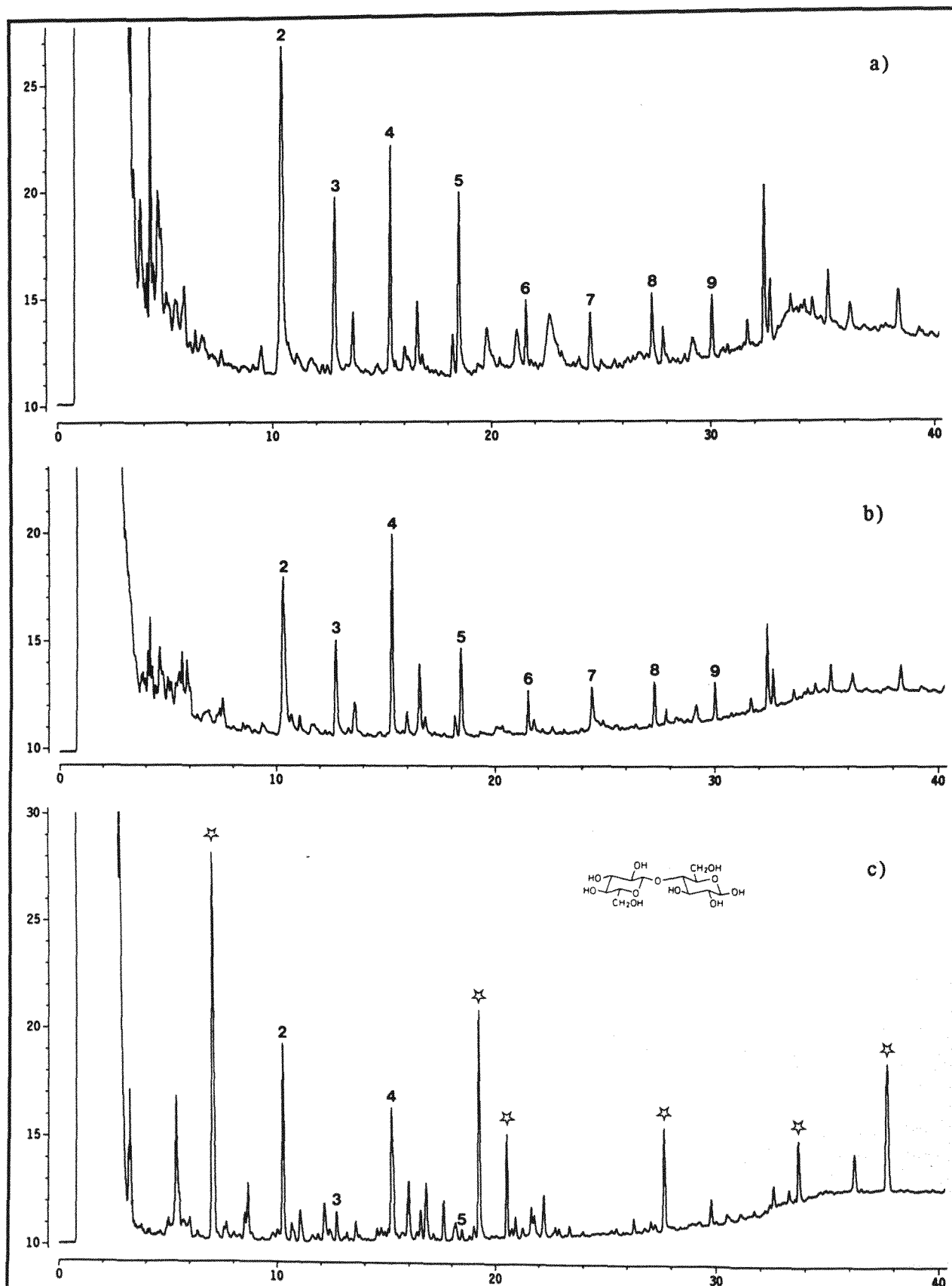


Abb.52: Darstellung der Gaschromatogramme des unterivatisierten Hydrolysats (Methylenchloridextrakt) a) des Wen-Kerogens, b) des Msv-Kerogens und c) der Cellobiose. (GC-Parameter: B2, s. Abb.19 in Kap.2.6). 2 Essigsäure, 3 Propionsäure, 4 Buttersäure, 5 Valeriansäure, 6 Capronsäure, ... , 9 n-Nonansäure; ☆ Cellobiosehydrolyseprodukte unbekannter Struktur.

LPS. n-Alkanole beispielsweise sind damit nicht als Hydrolyseprodukte von LPS zu erwarten. Vielmehr werden Poly-, Oligo- und Disaccharide hydrolytisch weiter zu kurzkettigen Carbonsäuren und anderen Hydrolyseprodukten abgebaut. Um zu klären, ob Disaccharide Bestandteile von Kerogenen zu Katagenesebeginn (Wen-, Msv-Kerogen) sind, wird Cellobiose als Modelldisaccharid mit Kaliumhydroxid hydrolysiert (Kap.2.1.2.1). Anschließend werden das underivatisierte Cellobiosehydrolysat und die beiden underivatisierten Kerogenhydrolysate auf einer polaren Säule per GC/FID vermessen (Abb.52). Sowohl die Kerogenhydrolysate als auch das Cellobiosehydrolysat enthalten die Carbonsäuren von C₂ bis C₅ (Essig-, Propion-, Butter-, und Valeriansäure) (siehe Abb.52). Das Cellobiosehydrolysat zeichnet sich dabei dadurch aus, daß es viel Essig- und Buttersäure bei weniger Propion- und Valeriansäure enthält. Dieser Trend wird auch in den beiden Kerogenhydrolysaten beobachtet.

Die Zuordnung der FID-Signale zu den kurzkettigen Carbonsäuren (C₂-C₆, Essig- bis Capronsäure) erfolgt mittels externer Standards analog zur Erfassung kurzkettiger Carbonsäuren in den RuO₄-Oxidationsprodukten (s. Abb.15 in Kap.2.1.2.5).

Folgende Schlußfolgerungen resultieren:

- Das Fehlen der für das Cellobiosehydrolysat signifikanten Peaks unbekannter Hydrolyseprodukte in den Kerogenhydrolysaten deutet darauf hin, daß im Kerogen wahrscheinlich keine Disaccharide vorhanden sind. Auch fehlt den Kerogenhydrolysaten der für das Cellobiosehydrolysat charakteristische Karamelgeruch.
- Die experimentellen Befunde zur Cellobiosehydrolyse stehen nicht im Widerspruch zu der Annahme, daß die während der Kerogenhydrolyse entstandenen langkettigen Carbonsäuren möglicherweise von bakteriellen Lipopolysaccharidstrukturen herrühren, deren Disaccharidreste diagenetisch konvertiert sind und in deren Hydrolysaten grundsätzlich keine Alkohole im Sinne von längerkettigen n-Alkanolen zu erwarten sind.

Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Kerogenisolierung mit konzentrierten Mineralsäuren erfolgt (s. Kap.1.5) und daß dabei möglicherweise bereits ein hydrolytischer Kerogenabbau stattfindet (vgl. Mechanismen zur sauer katalysierten Esterverseifung, Abb.44), was die in diesem Kapitel dargestellte niedrige basische Hydrolyseabbaurate an den isolierten Kerogenen erklären könnte. Ein etwaiger hydrolytischer Abbau während der Kerogenisolierung kann nur von untergeordneter Natur sein (möglicherweise in ähnlichem Ausmaß wie der der basischen Hydrolyse, also von 1-2%), da die Festkörper-CPMAS-NMR-Spektren der isolierten Kerogene (s. Kap.3.1.2) und die der korrespondierenden Gesteinsmehle (s. Witte et al. 1987) identisch sind.

3.3.2 Azidolyse

Die Hydrolyserückstände des Wen- und Msv-Kerogens werden nach der in Kap.2.1.2.2 beschriebenen Methode mit Bortrichlorid in Methylenchlorid azidolysiert.

Der Begriff Azidolyse wird wie folgt definiert: Die Benennung der als Säure/Base-Reaktion aufzufassenden Spaltung von Ether- und Estergruppen durch Bortrichlorid erfolgt in Anlehnung an die Benennung der Spaltung von Kohlenstoff-Heteroatombindungen durch Wasserstoff (Hydrogenolyse). Während bei der Hydrogenolyse die Bindungsspaltung durch Addition von Wasserstoff erfolgt, ergibt sich bei der Azidolyse die Spaltung durch Addition einer Lewissäure (Bortrichlorid)(Abb.53).

Nach dem Eindampfen der beiden Azidolysate resultieren 1,9mg (Wen) und 2,1mg (Msv) an Azidolyseprodukten (S.23). Normiert man die Menge an Azidolyseprodukten auf den Kohlenstoffgehalt der Hydrolyserückstände, werden der Wen- und der Msv-Hydrolyserückstand zu 0,31%(Wen) und 0,37%(Msv) azidolytisch abgebaut. Die beiden Azidolyserückstände enthalten wahrscheinlich noch Borsäurereste, die bei der Aufarbeitung der Rückstandskerogene nicht vollständig entfernt wurden.

Die beiden Azidolyseprodukte werden nach der in Kap.2.2 dargestellten Methode säulenchromatographisch in je eine Hexan- und eine Ethylacetatfraktion getrennt. Die Hexanfraktion enthält die unpolaren und die Ethylacetatfraktion beinhaltet die polaren Azidolysatkomponenten. Die polaren Bestandteile der beiden Ethylacetatfraktionen werden anschließend silyliert (Kap.2.3).

Identifizierung der Abbauprodukte (GC/MS)

Die Identifizierung der Azidolyseprodukte des Wen- und Msv-Hydrolyserückstandskerogens erfolgt, was die beiden Hexanfraktionen betrifft, massenspektrometrisch und, was die zwei Ethylacetatfraktionen angeht, per gaschromatographischer Retentionszeit (siehe Quantifizierung der Abbauprodukte).

Die Totalionenstromchromatogramme der beiden Hexanfraktionen sind in Abb.54 dargestellt. In beiden Azidolysathexanfraktionen werden folgende Abbauprodukte identifiziert:

1-Chlor-n-Alkane (C₁₀-C₂₆)

1-n-Alkene (C₁₁-C₂₉)

Abb.55 zeigt den Totalionenstrom der Wen-Azidolysathexanfraktion sowie die korrespondierenden Ionenchromatogramme der Masse $m/z = 91$ (1-Chlor-n-alkane) und der Masse $m/z = 97$ (1-n-Alkene und Isomere).

Die Massenspektren repräsentativer Vertreter der beiden homologen Reihen (1-Chlor-n-alkane und 1-n-Alkene) sind in Abb.A14 (s. Anhang) dargestellt. Daneben ist dort das

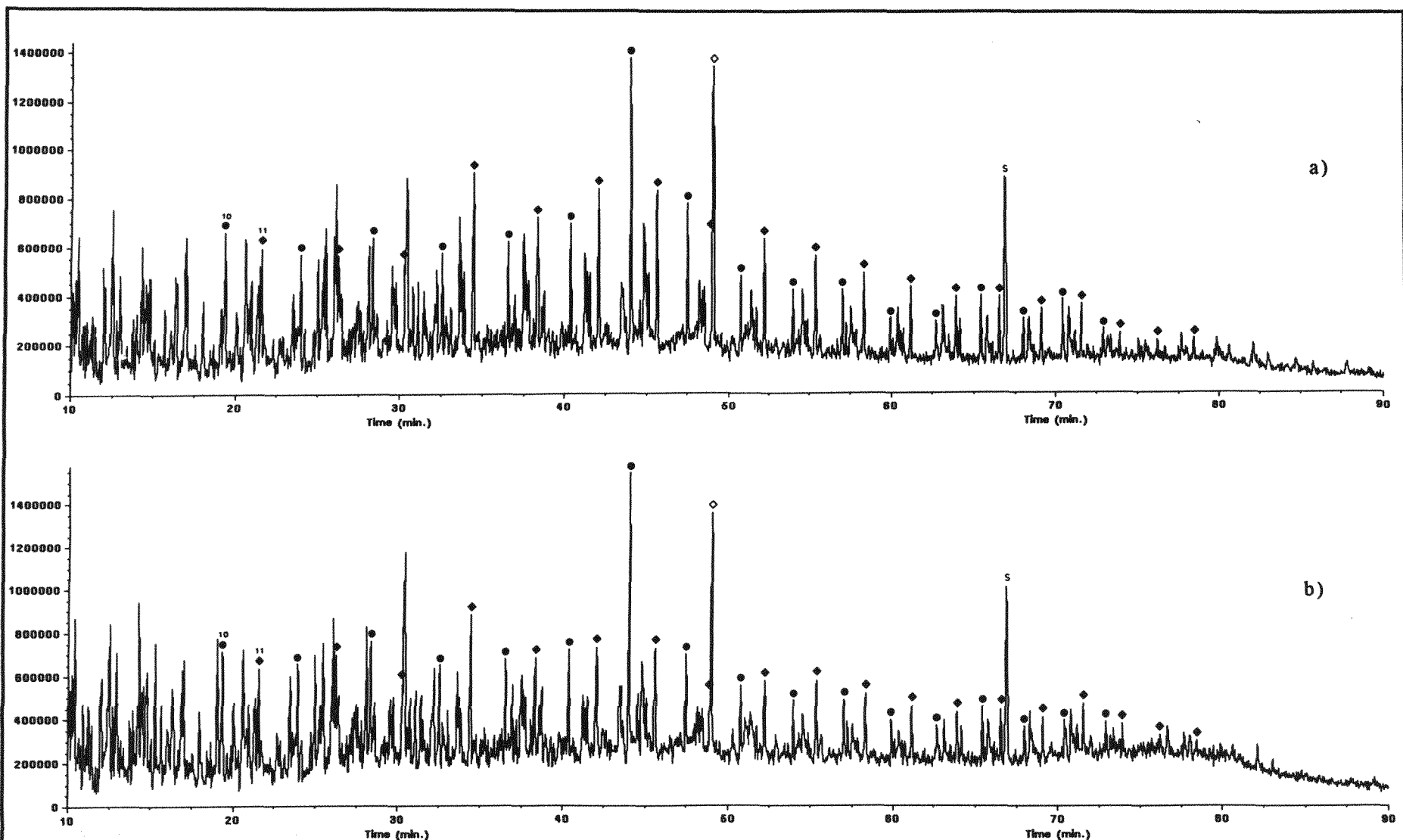
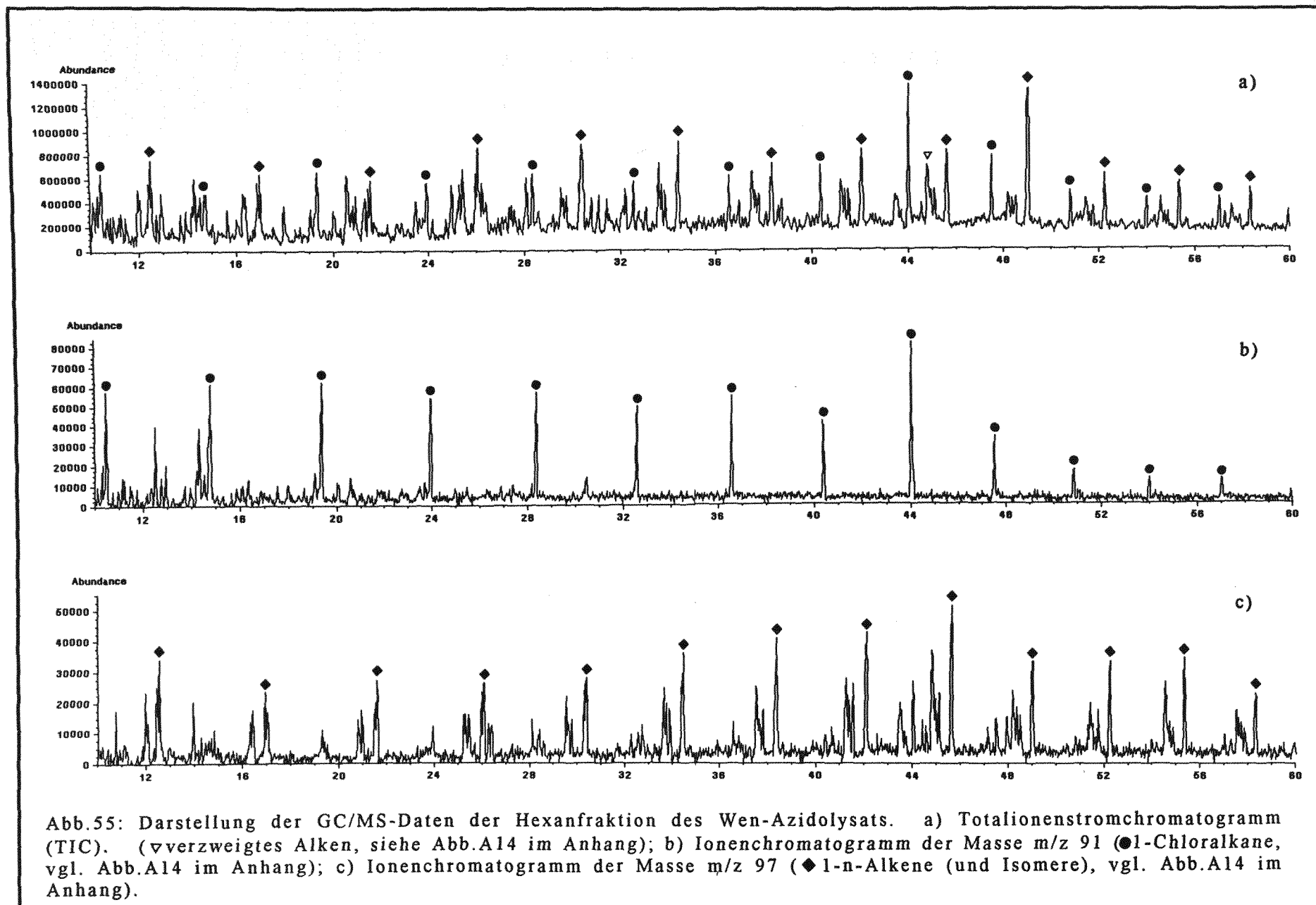


Abb.54: Totalionenstromchromatogramme der GC/MS-Messungen der Hexanfraktion a) des Wen-Azidolysats und b) des Msv-Azidolysats (GC-Parameter: E4, s. Abb.19 in Kap.2.6). ● 1-Chloralkane (C_{10} - C_{26}), ◆ 1-Alkene (C_{11} - C_{29}), S Squalan (int. Standard), ◇ Schwefel (S8).



Massenspektrum des Schwefels (als S_8) und eines verzweigten C_{17} -Alkens als Vertreter einer nicht aufgelösten weiteren homologen Reihe (siehe ∇ in Abb.55 und Abb.56) dargestellt.

Quantifizierung der Abbauprodukte (GC/FID)

Die Quantifizierung der Azidolyseprodukte erfolgt gaschromatographisch durch GC/FID-Messung mit internem Standard (Squalan bzw. 5α -Androstan) nach der in Kap.2.5 dargestellten Methode.

In Abb.56 sind die Gaschromatogramme der Hexanfraktionen des Wen- und des Msv-Azidolyseprodukts dargestellt.

Obwohl die Existenz der homologen Reihe an 1-Chlor-n-alkanen massenspektrometrisch erwiesen ist (siehe Massenspektrum des 1-Chlor-hexadecans in Abb.A14 im Anhang und Ionenchromatogramm der Masse $m/z = 91$ in Abb.55), wird an der Hexanfraktion des Wen-Azidolysats durch Zugabe von 1-Chlor-oktadecan mittels Coelution die Existenz der homologen Reihe gaschromatographisch erfaßt (siehe Abb.57).

Abb.58 zeigt die Gaschromatogramme der beiden Ethylacetatfraktionen des Wen- und Msv-Azidolysats. Die Zuordnung der FID-Signale zu den Konstitutionen der Abbauprodukte erfolgt durch Retentionszeitvergleich mit den FID-Signalen der Ethylacetatfraktionen der Hydrogenolyseprodukte (siehe Abb.66, Kap.3.3.4), (die Ethylacetatfraktionen sowohl der Azidolyseprodukte als auch der Hydrogenolyseprodukte enthalten die polaren Abbauprodukte als silylierte Derivate). Beide Ethylacetatfraktionen der Azidolysate enthalten n-Carbonsäure-TMS-ester mit einer Kettenlänge von C_6 bis C_{21} (Abb.58).

In Tab.15 sind die quantifizierten Azidolyseprodukte in $\mu\text{g/g}$ TOC aufgelistet, die im einzelnen namentlich in Tab.16 dargestellt sind.

Interpretation der Abbaudaten

Im Rahmen der Interpretation der Abbaudaten wird diskutiert, welche funktionellen Gruppen von Bortrichlorid auf welche Weise konvertiert werden (Reaktionsmechanismus).

Als Lewissäure bildet Bortrichlorid im Rahmen von Säure/Base-Reaktionen mit organischen funktionellen Gruppen als Lewisbasen zunächst Säure/Base-Addukte (Säure/Base-Komplexe), die nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus zu organischen Chloriden und Borsäureestern weiterreagieren, wonach die gebildeten Borsäureester zu Alkoholen und Borsäure hydrolysiert werden (siehe Abb.53, vereinfachtes Reaktionsschema zur Ether- und Esterspaltung mit Bortrichlorid).

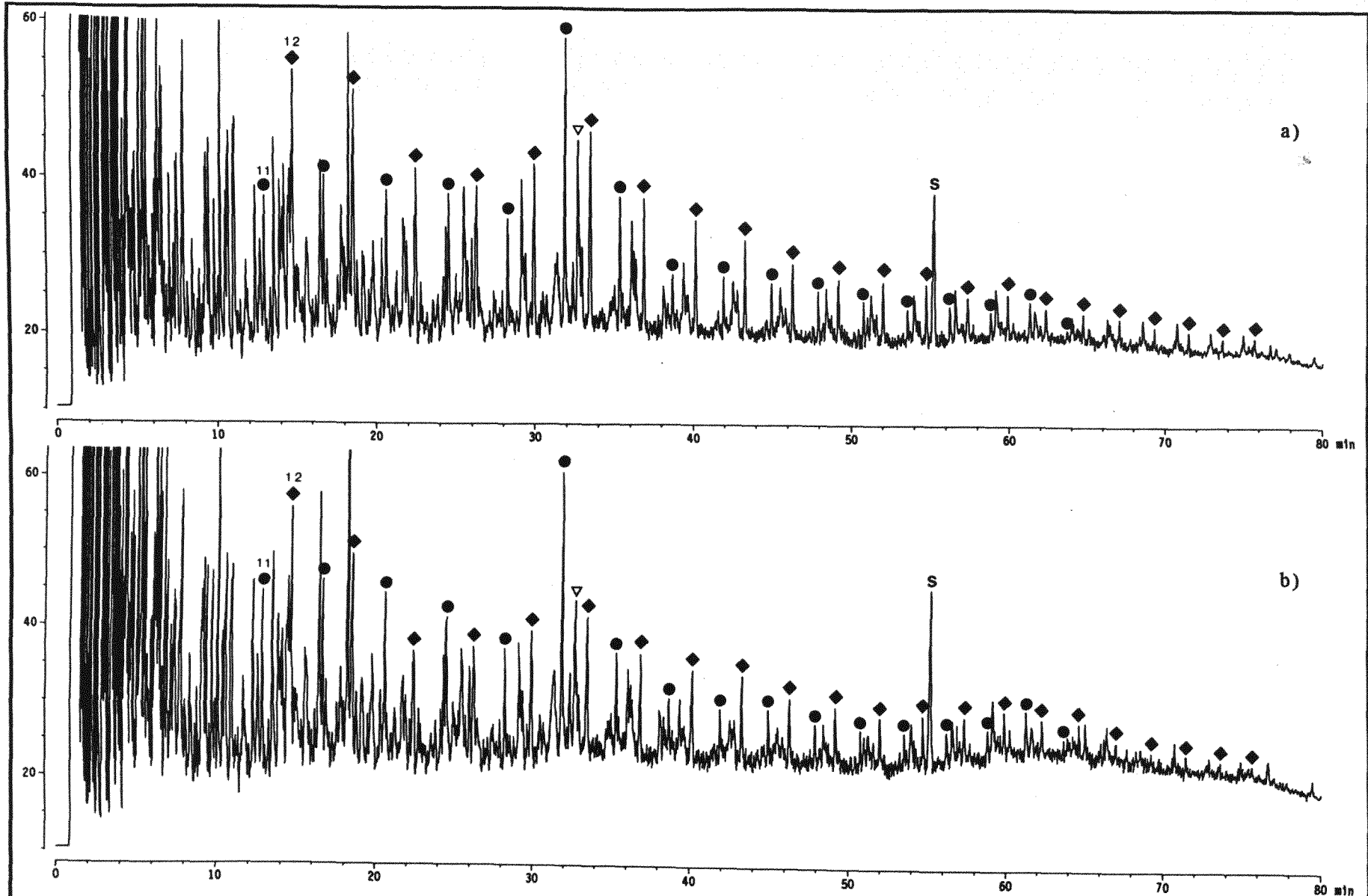


Abb.56: Gaschromatogramm der GC/FID-Messung der Hexanfraktion a) des Wen-Azidolysats und b) des Msv-Azidolysats (GC-Parameter: A4, s. Abb.19 in Kap.2.6). ● 1-Chloralkane (C_{11} - C_{27}); ◆ 1-Alkene (C_{12} - C_{33}); S Squalan (interner Standard); ▽ verzweigtes 1-Alken (siehe Text u. Abb.A14 im Anhang).

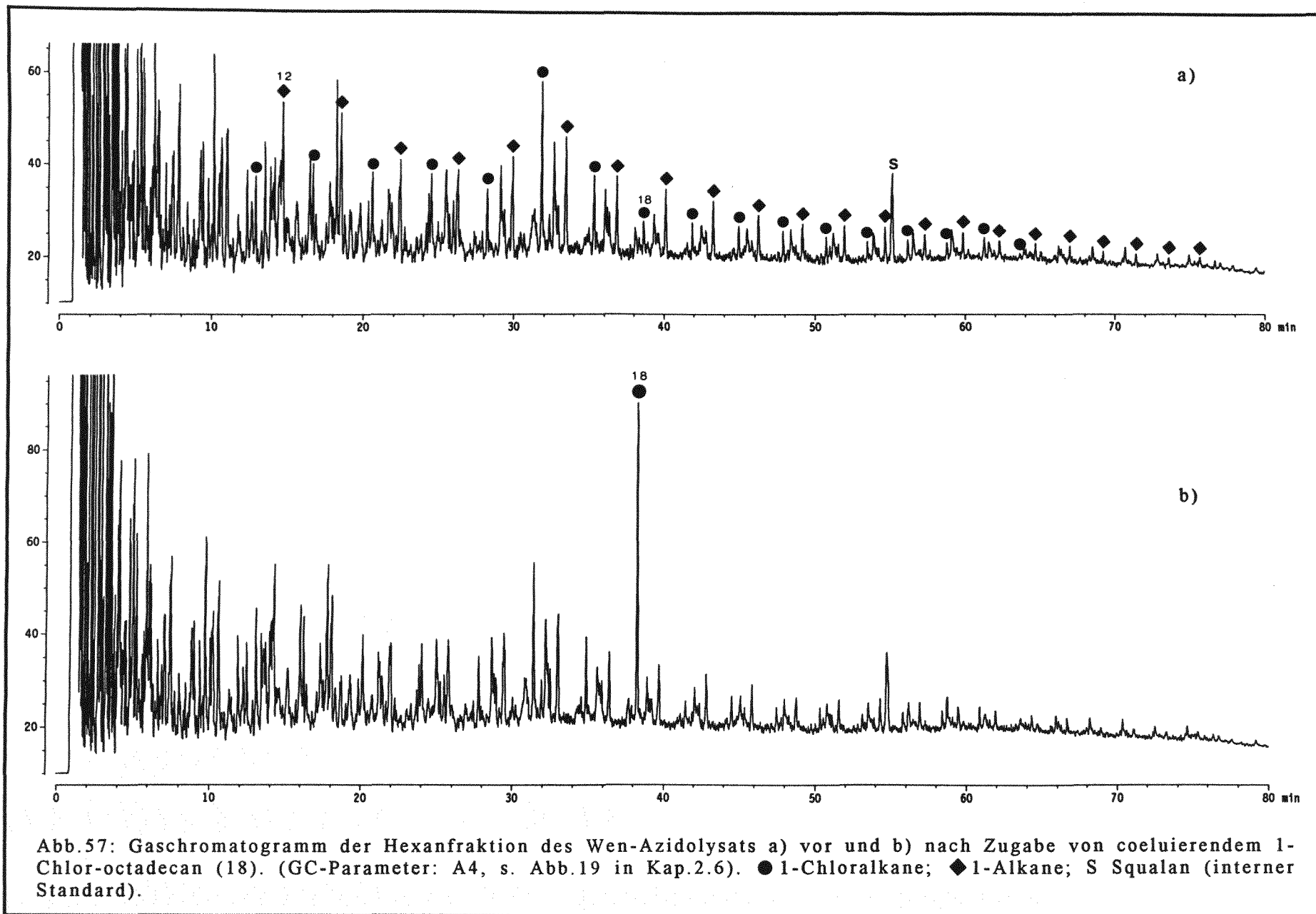
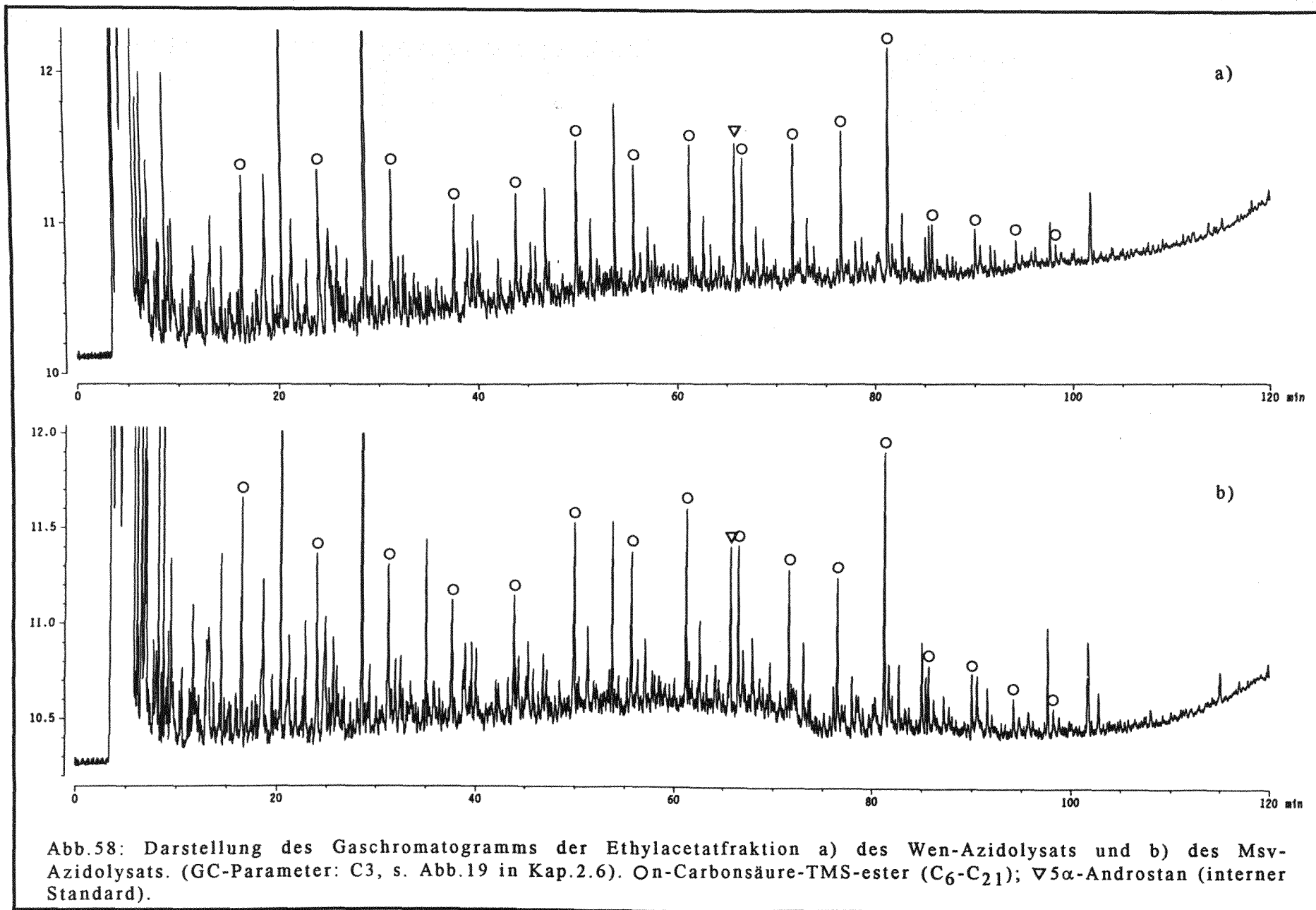


Abb.57: Gaschromatogramm der Hexanfraktion des Wen-Azidolysats a) vor und b) nach Zugabe von coelulierendem 1-Chlor-octadecan (18). (GC-Parameter: A4, s. Abb.19 in Kap.2.6). ● 1-Chloralkane; ◆ 1-Alkane; S Squalan (interner Standard).



| C | Wen-Azidolysat | | | Msv-Azidolysat | | |
|----|----------------|------|------|----------------|------|------|
| | Cl | EN | M | Cl | EN | M |
| 6 | | | 0,58 | | | 0,80 |
| 7 | | | 0,64 | | | 0,63 |
| 8 | | | 0,68 | | | 0,68 |
| 9 | | | 0,48 | | | 0,53 |
| 10 | | | 0,47 | | | 0,56 |
| 11 | 1,07 | | 0,62 | 1,77 | | 0,68 |
| 12 | 1,87 | 3,61 | 0,39 | 2,09 | 3,46 | 0,47 |
| 13 | 2,24 | 2,82 | 0,42 | 2,29 | 3,61 | 0,60 |
| 14 | 2,39 | 3,38 | 0,37 | 2,61 | 2,48 | 0,48 |
| 15 | 1,68 | 2,75 | 0,49 | 1,75 | 2,51 | 0,64 |
| 16 | 4,37 | 3,38 | 0,44 | 4,96 | 2,44 | 0,45 |
| 17 | 2,34 | 3,78 | 0,73 | 1,93 | 3,15 | 0,91 |
| 18 | 0,90 | 2,01 | 0,13 | 0,98 | 1,90 | 0,19 |
| 19 | 0,71 | 1,95 | 0,14 | 0,62 | 2,02 | 0,17 |
| 20 | 0,75 | 1,45 | 0,08 | 0,90 | 1,47 | 0,10 |
| 21 | 0,58 | 1,08 | 0,06 | 0,62 | 1,11 | 0,09 |
| 22 | 0,46 | 0,87 | | 0,45 | 0,91 | |
| 23 | 0,42 | 0,78 | | 0,38 | 0,72 | |
| 24 | 0,51 | 0,79 | | 0,40 | 0,62 | |
| 25 | 0,43 | 0,66 | | 0,59 | 0,71 | |
| 26 | 0,48 | 0,62 | | 0,74 | 0,82 | |
| 27 | 0,10 | 0,42 | | 0,21 | 0,38 | |
| 28 | | 0,28 | | | 0,37 | |
| 29 | | 0,20 | | | 0,21 | |
| 30 | | 0,14 | | | 0,17 | |
| 31 | | 0,19 | | | 0,14 | |
| 32 | | 0,18 | | | 0,17 | |
| 33 | | 0,18 | | | 0,13 | |
| Σ | 21,6 | 31,5 | 6,72 | 22,9 | 29,5 | 8,0 |

Tab.15: Liste der Azidolyseprodukte in µg/g Kerogen TOC

1-Chloralkane (C₁₁-C₂₇) (Cl)1-n-Alkene (C₁₂-C₃₃) (EN)n-Carbonsäuren (C₆-C₂₁)(als TMS-ester) (M)

Im einzelnen sind die Produkte in Tab.16 aufgelistet.

(Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter: 1-Chloralkane und 1-n-Alkene siehe Q3; n-Carbonsäuren siehe Q4 in Tab.4, Kap.2.5).

| | | | | | |
|-----------------|-------|--------------------|-------|-----|--------------------|
| C ₆ | | | | M6 | n-Hexansäure* |
| C ₇ | | | | M7 | n-Heptansäure* |
| C ₈ | | | | M8 | n-Octansäure* |
| C ₉ | | | | M9 | n-Nonansäure* |
| C ₁₀ | | | | M10 | n-Decansäure* |
| C ₁₁ | Cl 11 | 1-Chlor-undecan | | M11 | n-Undecansäure* |
| C ₁₂ | Cl 12 | 1-Chlor-dodecan | EN 12 | M12 | n-Dodecansäure* |
| C ₁₃ | Cl 13 | 1-Chlor-tridecan | EN 13 | M13 | n-Tridecansäure* |
| C ₁₄ | Cl 14 | 1-Chlor-tetradecan | EN 14 | M14 | n-Tetradecansäure* |
| C ₁₅ | Cl 15 | 1-Chlor-pentadecan | EN 15 | M15 | n-Pentadecansäure* |
| C ₁₆ | Cl 16 | 1-Chlor-hexadecan | EN 16 | M16 | n-Hexadecansäure* |
| C ₁₇ | Cl 17 | 1-Chlor-heptadecan | EN 17 | M17 | n-Heptadecansäure* |
| C ₁₈ | Cl 18 | 1-Chlor-octadecan | EN 18 | M18 | n-Octadecansäure* |
| C ₁₉ | Cl 19 | 1-Chlor-nonadecan | EN 19 | M19 | n-Nonadecansäure* |
| C ₂₀ | Cl 20 | 1-Chlor-eicosan | EN 20 | M20 | n-Eicosansäure* |
| C ₂₁ | Cl 21 | 1-Chlor-heneicosan | EN 21 | M21 | n-Heneicosansäure* |
| C ₂₂ | Cl 22 | 1-Chlor-docosan | EN 22 | | |
| C ₂₃ | Cl 23 | 1-Chlor-tricosan | EN 23 | | |
| C ₂₄ | Cl 24 | 1-Chlor-tetracosan | EN 24 | | |
| C ₂₅ | Cl 25 | 1-Chlor-pentacosan | EN 25 | | |
| C ₂₆ | Cl 26 | 1-Chlor-hexacosan | EN 26 | | |
| C ₂₇ | Cl 27 | 1-Chlor-heptacosan | EN 27 | | |
| C ₂₈ | | | EN 28 | | |
| C ₂₉ | | | EN 29 | | |
| C ₃₀ | | | EN 30 | | |
| C ₃₁ | | | EN 31 | | |
| C ₃₂ | | | EN 32 | | |
| C ₃₃ | | | EN 33 | | |

(* als TMS-ester)

Tab.16: Liste der 1-Chlor-n-Alkane, 1-n-Alkene und n-Carbonsäuren (als TMS-ester) als Kerogenazidolyseprodukte.

Aus der organisch-chemischen Literatur ergibt sich, daß Bortrichlorid mit Alkoholen sowie Estern und Ethern (incl. Laktamen und cycl. Ethern) zu Organyloxyboranen (Borsäureestern, $B(OR)_3$) und mit Aminen zu Aminoboranen (z.B. $B(NHR)Cl_2$) reagiert. (Zusammenfassende Darstellung in Larock (1989) und Genieser (1984), s. a. Gmelin (1977 und 1978)).

Im Rahmen eines chemischen Abbaus von makromolekularem Kerogen kommen als durch Bortrichlorid abbaubare funktionelle Gruppen Ether- und Estergruppen in Betracht, wie dies im vereinfachten Reaktionsschema in Abb.53 verdeutlicht ist. (Analoges gilt für Bortribromid).

Als harte Lewissäure reagiert Bortrichlorid bevorzugt mit harten Lewisbasen, deren Donoratome umso härter sind, je elektronegativer und höher oxidiert sie sind (zur Definition von harten und weichen Säuren und Basen siehe u. a. Hollemann u. Wiberg (1985)).

Donoratome in Lewis-Basen

härter $F > O >> N, Cl > Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb$ weicher

Damit erklärt sich auch, warum Thioether in der Praxis nicht von Bortrichlorid gespalten werden (Richnow 1990).

Die Säure/Base-Reaktion nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus zwischen Bortrichlorid und Kerogenether- bzw. Kerogenestergruppen findet an der Kerogenoberfläche statt. Dies macht es sterisch unwahrscheinlich, daß ein Molekül Bortrichlorid mit drei funktionellen Gruppen zu einem Trialkyloxyboran (Borsäuretriester) reagiert. Wahrscheinlich bilden sich an der Kerogenoberfläche Monoalkyloxydichlorborane, die, wie in Abb.53 dargestellt, hydrolytisch zu Alkoholen, Borsäure und Chlorwasserstoff aufgearbeitet werden. Damit sind zur Ether- und Esterspaltung an Kerogenen äquimolare Mengen an Bortrichlorid einzusetzen. Dies wird bei der Bemessung der erforderlichen Reagenzmenge berücksichtigt (Kap.2.1.2.2). Sollte nach Spaltung des zunächst gebildeten Säure/Base-Komplexes das Chlorid am Kerogenfestkörper verbleiben und das Monoalkyloxyboran in Lösung gehen, kann letzteres zu Di- und weiter zu Trialkyloxyboranen reagieren. Die hydrolytische Spaltung der Di- und Trialkyloxyborane führt dann analog zu der der Monoalkyloxyborane zu den entsprechenden Alkoholen und Borsäure. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Mono-, Di- und Trialkyloxyboranen sind in Gmelin (1977 u. 1978) dargestellt.

Bortrichlorid spaltet Ether bzw. Ester als funktionelle Kerogengruppen derart, daß als Kerogenazidolyseprodukte Chloride und Alkohole bzw. Säuren und Alkohole zu erwarten sind (Abb.53).

Die Analytik der Azidolysate ergibt als identifizierte Hauptprodukte n-Alkylchloride und 1-n-Alkene sowie in untergeordneter Menge n-Carbonsäuren als Kerogenabbauprodukte mit Bortrichlorid (siehe Tab.15). Dabei fällt auf, daß erwartete Alkohole nicht auftreten, dafür aber nicht erwartete 1-Alkene. Dieser experimentelle Befund wird dadurch erklärt, daß die im Zuge der Borsäureesterhydrolyse entstandenen Alkohole (siehe Abb.53) möglicherweise säurekatalytisch dehydratisiert werden. Die Hydrolyse der Monoalkyloxydichloride sowie die des überschüssigen Bortrichlorids führen zu einer hohen Konzentration an Chlorwasserstoff, der zu sehr kleinem pH des Reaktionsmediums führt (gemessener pH = 0). Das macht eine sauer katalysierte Alkanoldehydratisierung, wie sie in Abb.59 dargestellt ist, wahrscheinlich und führt zu den gefundenen 1-Alkenen.

Damit ergibt sich folgende Schlußfolgerung.

Kerogenethergruppen werden azidolytisch mit Bortrichlorid zu 1-Chlor-n-alkanen und 1-n-Alkanolen (liegen dehydratisiert als 1-n-Alkene vor) gespalten.

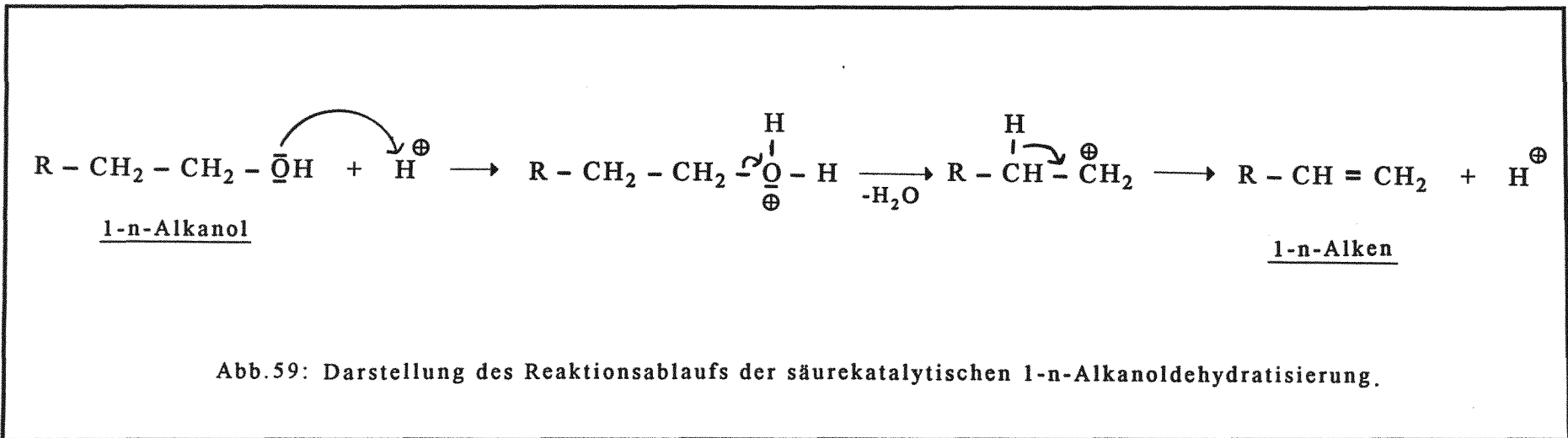
Kerogenestergruppen, die während des ersten Abbauschritts nicht hydrolysiert wurden, werden azidolytisch zu n-Carbonsäurechloriden (liegen nach der Hydrolyse als n-Carbonsäuren vor) und 1-n-Alkanolen (liegen dehydratisiert als 1-n-Alkene vor) gespalten.

Die geringe Abbaurate von 0,3% ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Azidolyse an der äußeren Kerogenoberfläche stattfindet und dort die Anzahl an sterisch zugänglichen Etherfunktionen zu gering ist, um ein reaktives Aufbrechen der Kerogenfestkörperstruktur zu ermöglichen. Die Abbaurate von 0,3% sollte daher keinen Anlaß zu quantitativen Interpretationen auf im Kerogen vorhandene Ethergruppen liefern.

Bortrichlorid als mildes Abbaureagens in der organischen Geochemie:

- Chappe, Albrecht und Michaelis (1982) bauen säulenchromatographisch abgetrennte polare Fraktionen aus Rohölen und Sedimentextrakten mit Bortrichlorid ab und finden langkettige C₄₀-Isoprenoidalkane als mit Lithiumaluminiumhydrid reduzierte Hauptabbauprodukte. Diese interpretieren sie als Bestandteile von Glycerindi- und -tetraethern, wie sie als Membranlipide in Archaeobakterien vorkommen. Dieser Befund dient ihnen als Beweis dafür, daß ein signifikanter Teil geologischen organischen Materials von Mikroorganismen herrührt (s. a. Chappe und Michaelis 1980).

- Jenisch, Richnow und Michaelis (1990 und 1991) bauen Kohle (Typ-III-Kerogen) und Kohleharze sowie Kohleasphaltene mit Bortrichlorid ab. Für unreife Kohlen ($R_m = 0,5\%$) liegt die auf TOC normierte Abbaurate unter 1%.



3.3.3 Pyritabbau

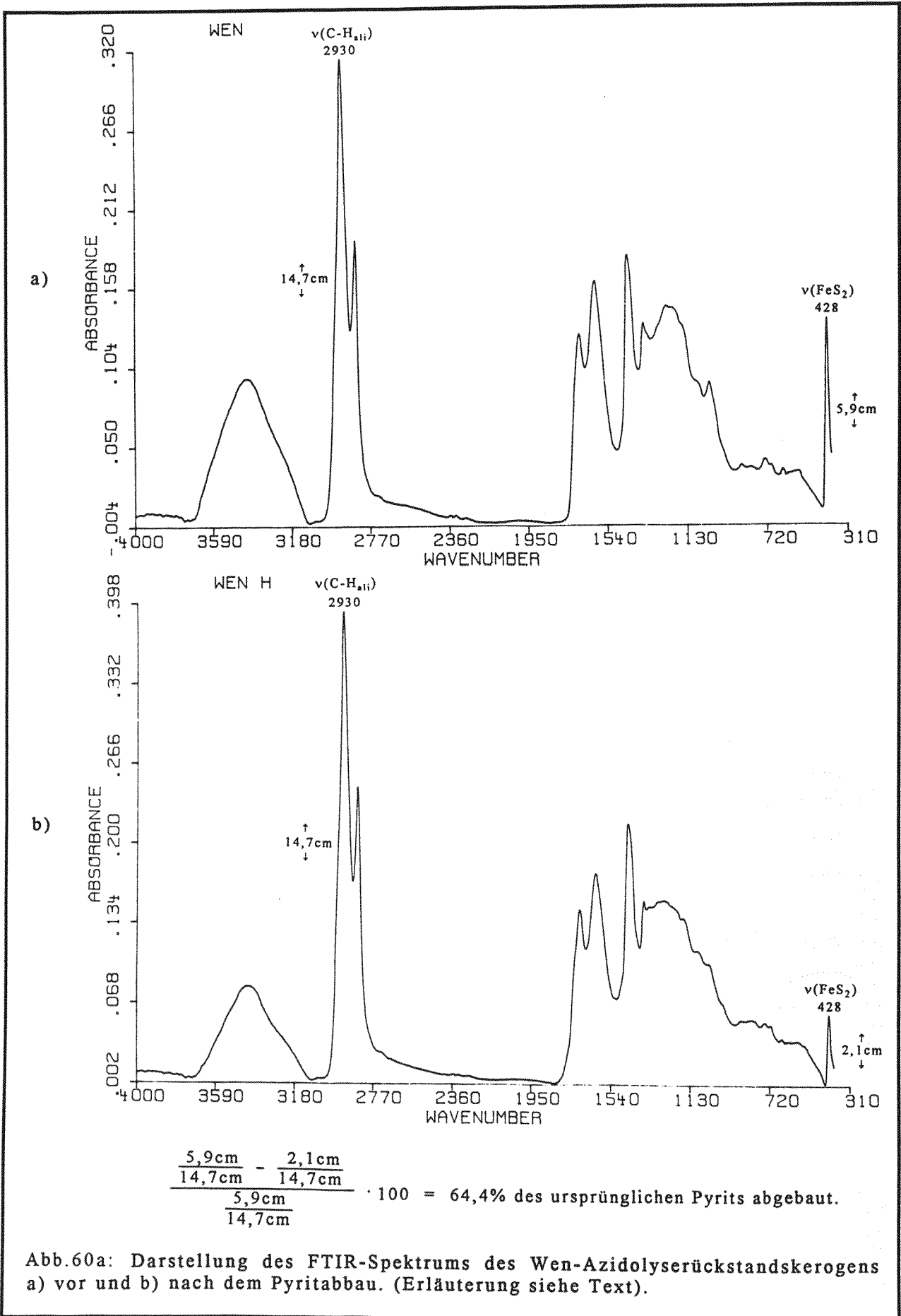
Der Pyrit in den beiden Rückstandskerogenen der Azidolyse wird nach der in Kap. 2.1.2.3 beschriebenen Methode mit naszierendem Wasserstoff abgebaut.

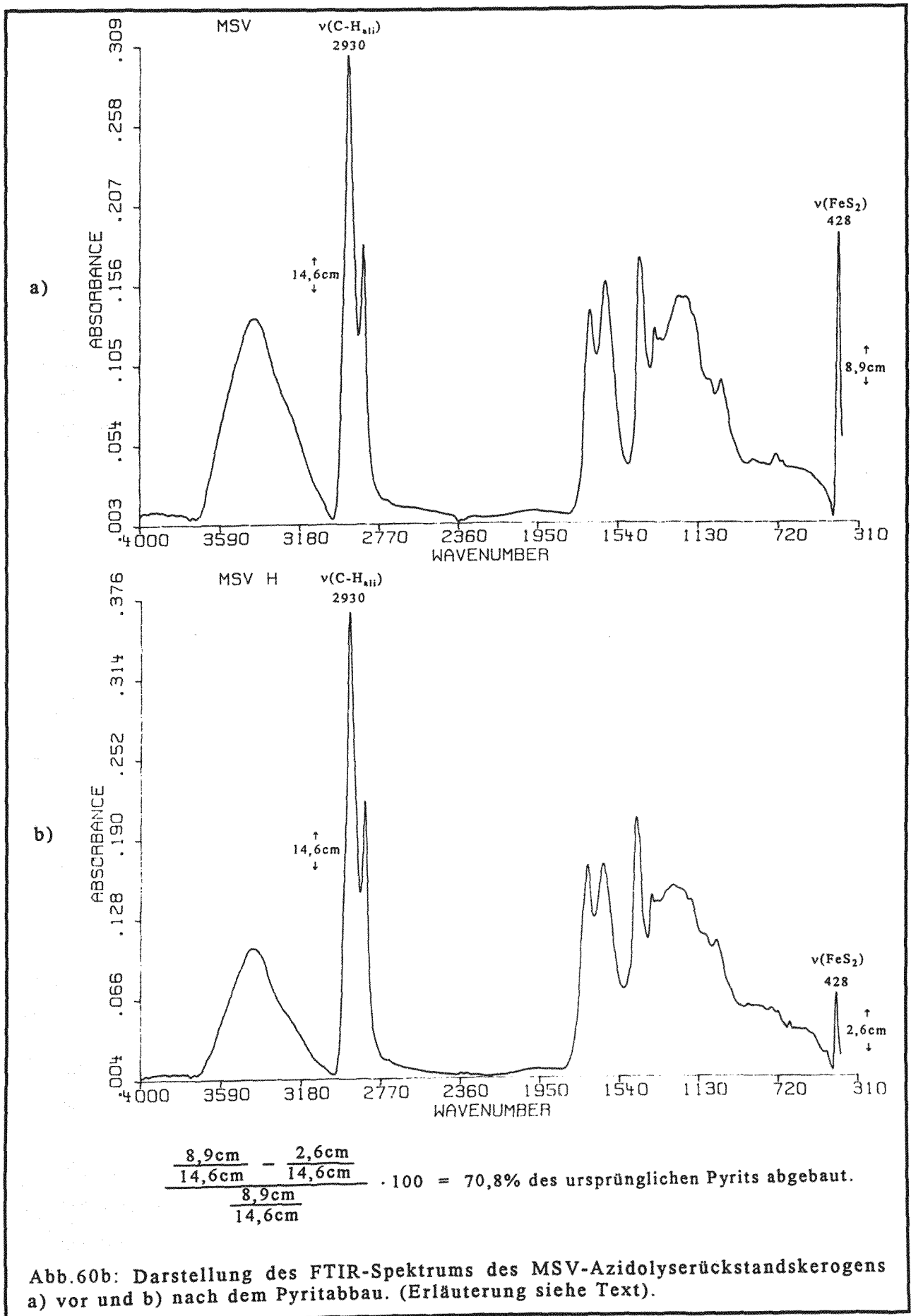
Der verbleibende Pyritgehalt in den Kerogenen nach dreifachem Pyritabbau wird IR-spektroskopisch anhand der Fe-S-Valenzbande (Wellenzahl 428) bestimmt (siehe Abb.60a und Abb.60b). Unter der Annahme, daß die organische Kerogenmatrix während des Pyritabbaus unverändert bleibt, wird die Absorption der Pyritbande auf die der aliphatischen C-H-Valenzbande (jeweils Peakhöhen) normiert. Unter Berücksichtigung der Pyritgehalte in den Ausgangskerogenen ergibt sich der Pyritgehalt in den Kerogenen nach den Pyritabbaureaktionen wie in Abb.60 dargestellt. Als Pyritgehalte der Kerogene (Azidolyserückstände) vor dem Pyritabbau werden dabei die Werte der Ausgangskerogene herangezogen (Tab.2, Kap.1.5.1). Dies erfolgt unter der Annahme, daß sich die prozentualen Pyritgehalte der Kerogene durch den hydrolytischen (1,4% Abbau) und azidolytischen (0,3% Abbau) Kerogenabbau vernachlässigbar geändert haben.

Durch den Pyritabbau sinkt der Pyritgehalt des Wen-Kerogens von ursprünglichen 18,7% Pyrit um 64% auf 6,7% Restpyrit, während der Pyritgehalt des Msv-Kerogens von 22,3% um 71% auf 6,5% Restpyrit abnimmt.

Die Gründe für den unvollkommenen Pyritabbau (ca. ein Drittel Restpyrit) sind im folgenden dargestellt:

- Der Erfolg des Pyritabbaus hängt davon ab, inwieweit es gelingt, den naszierenden Wasserstoff in direkten Kontakt zur Pyritkristalloberfläche zu bringen. Dies ist umso eher gewährleistet, je kleiner die Abstände zwischen dem Ort der Wasserstoffradikalbildung (Zinkoberfläche) und dem seines Verbrauchs (Pyritoberfläche) sind. Es ist bei heftigem Rühren also wenig Methanol, feines Zinkpulver und konzentrierte Salzsäure einzusetzen.
- Der Pyrit im Kerogen entsteht durch Reaktion von zweiwertigen Eisenionen mit durch mikrobielle Sulfatreduktion gebildetem Schwefelwasserstoff. Pyrit bildet sich damit in engem Kontakt zur Oberfläche des organischen Materials, das von den Bakterien veratmet wird. Das führt dazu, daß ein Teil des Pyrits von organischem Material eingehüllt ist, so daß dessen Abbau sterisch gehindert ist.





3.3.4 Hydrogenolyse

Die Hydrogenolyse der beiden entpyritierten Azidolyserückstände (Wen und Msv) (S.27) erfolgt in einem Autoklaven an einem auf Aluminiumoxid aufgetragenen Rhodiumkatalysator nach der in Kap. 2.1.2.4 dargestellten Methode.

Parallel dazu wird an einem gesondert gewonnenen Azidolyserückstand des Wen-Kerogens eine sogenannte Thermodruckextraktion nach der in Kap.2.1.2.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Thermodruckextraktion unterscheidet sich in ihrer Durchführung von der Hydrogenolyse lediglich durch den Einsatz von Stickstoff als Inertgas anstelle des zur Hydrogenolyse verwandten Wasserstoffs. Die Analyse der durch die Thermodruckextraktion gewonnenen Produkte und deren Vergleich mit denen aus der Hydrogenolyse soll Auskunft darüber liefern, welche der während der Hydrogenolyse gewonnenen Abbauprodukte sich durch Addition von Wasserstoff (hydrogenolytisch) gebildet haben.

Das resultierende Wen- und Msv-Hydrogenolysat und der resultierende Wen-Thermodruckextrakt werden nach der in Kap.2.2 dargestellten Methode per MPLC in je eine Aliphaten-, Aromaten- und polare Fraktion aufgetrennt. Es ergeben sich die in Tab.17 aufgelisteten Mengen an jeweiliger Fraktion.

Der Wen-Thermodruckextrakt entspricht 80% des Wen-Hydrogenolysats. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die beiden Hydrogenolysate einer Extraktion des jeweiligen Kerogens (Azidolyserückstands) entstammen und weniger von einem hydrogenolytischen Kerogenabbau herrühren.

Identifizierung (GC/MS) und Quantifizierung (GC/FID) der Abbauprodukte

Im folgenden sind die Identifizierung und Quantifizierung der Hydrogenolyseprodukte und Thermodruckextraktkomponenten in den jeweiligen Fraktionen (Aliphaten-, Aromaten- und polare (NSO-) Fraktion) dargestellt.

Aliphatenfraktion

In Abb.61 sind die Gaschromatogramme (GC/FID) der Aliphatenfraktion a) der Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts und b) der korrespondierenden Bitumina dargestellt.

Zur Klärung des Reifezustandes der Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts in Relation zu den korrespondierenden Bitumina werden die Aliphatenfraktionen massenspektrometrisch per GC/MS vermessen. Die Ionenchromatogramme der charakteristischen Ionen der für die Reifeauswertung relevanten Biomarker (Hopane m/z 191,

| | Gesamtfraktion | Aliphaten- fraktion | Aromaten- fraktion | polare (NSO-) Fraktion |
|-----------------------------|----------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Wen - Hydrogenolysat | 36,2 | 0,495 | 2,94 | 30,6 |
| Msv - Hydrogenolysat | 38,3 | 0,465 | 3,30 | 32,1 |
| Wen - Thermodruckextrakt | 28,3 | 0,495 | 1,44 | 24,2 |

Werte in mg

Tab.17: Liste der per MPLC aufgetrennten Fraktionen (Aliphaten, Aromaten und polare Komponenten (NSO-Komponenten)) der beiden Hydrogenolysate sowie des Thermodruckextrakts des Wen-Kerogens.

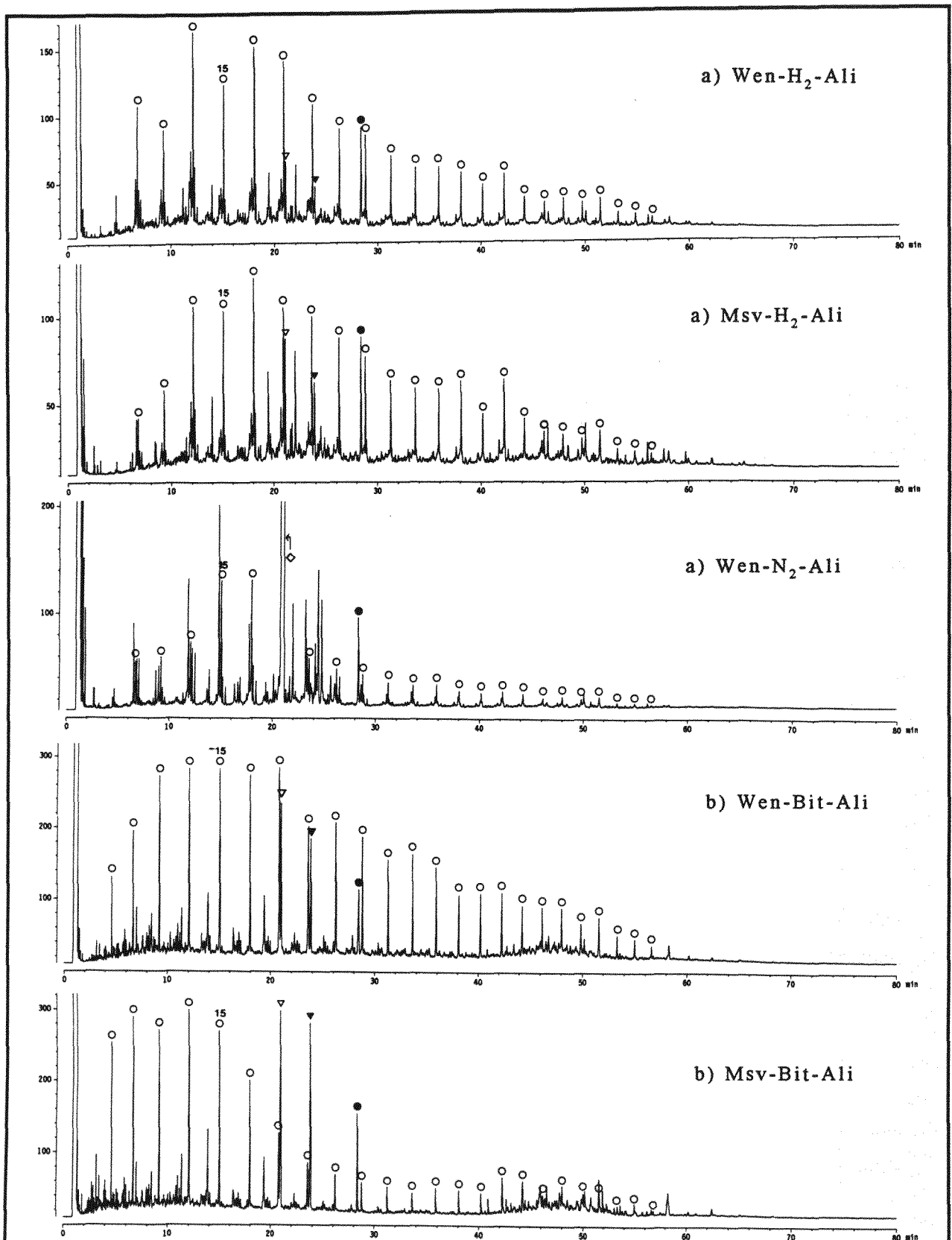


Abb.61: Gaschromatogramme der Aliphatenfraktion a) der Hydrogenolysate (Wen und Msv) und des Thermodruckextrakts (Wen) und b) der korrespondierenden Bitumina (Wen und Msv). (GC-Parameter: A5, s. Abb.19 in Kap.2.6). ○ n-Alkane; ▽ Pristan; ▼ Phytan; ◻ 5α-Androstan (interner Standard); ◇ Kontamination.

Sterane m/z 217 (m/z 218 nicht mit dargestellt) und Diasterene m/z 257) sind in Abb.62a-62c dargestellt.

Tab.18a u. 18b enthält eine Liste der zur Reifekorrelation zwischen Kerogenabbauextrakten (Hydrolysate und Thermodruckextrakt) und korrespondierenden Bitumina benutzten a) Hopan- und b) Steran- und Diasterenbiomarker.

In Tab.19 sind die Reifeparameter der Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Kerogenhydrolysate (Wen H_2 und Msv H_2) und des Kerogenthermodruckextrakts (Wen N_2) sowie der korrespondierenden Bitumina (Wen und Msv) dargestellt.

In Abb.63 sind die Massenspektren des C_{27} -Diasterens mit 20S- bzw. 20R-Konfiguration aus der GC/MS-Messung der Wen-Hydrogenolysealiphatenfraktion dargestellt. (siehe auch Abb.62c und Tab.18).

Aromatenfraktion

I) Die Aromatenfraktion der beiden Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts werden massenspektrometrisch (GC/MS) und gaschromatographisch (GC/FID) erfaßt.

II) Anschließend werden die drei Aromatenfraktionen gemeinsam mit den korrespondierenden Aromatenfraktionen der Bitumina (Wen und Msv) mittels HPLC in zwei Schritten aufgetrennt. Zunächst werden die fünf Aromatenfraktionen entschwefelt. Die Entschwefelung (Entfernung von Schwefelheterocyclen) erfolgt durch Ligandenaustauschchromatographie an mit Palladiumdichlorid imprägniertem Silicagel nach M. Nishioka et al. (1986). Danach werden die entschwefelten Aromatenfraktionen in einem zweiten HPLC-Schritt nach Radke, Willsch und Welte (1984) von monoalkylierten Benzolen befreit, um die als Reifeparameter ausgewerteten Aromaten gaschromatographisch auflösen zu können.

In Abb.64 ist die massenspektrometrische (GC/MS, Totalionenstrom TIC) und gaschromatographische (GC/FID und GC/HD (Hall-Detektor HD)) Vermessung der Gesamtaromatenfraktionen a) des Msv-Hydrogenolysats, b) des Wen-Hydrogenolysats und c) des Wen-Thermodruckextrakts dargestellt. Die Funktionsweise des Halldetektors ist in Kap.2.4 geschildert. Bei den hier vermessenen Aromatenfraktionen rühren die HD-Signale von schwefelhaltigen Substanzen her.

In Abb.A15a-A15c (s. Anhang) sind die Massenspektren der charakteristischen Komponenten in den Gesamtaromatenfraktionen der Hydrogenolysate und des Thermodruckextrakts aufgelistet (vgl. Abb.64a-64c). Bis auf zwei Trithiolane (cis- und trans-3,5-Dimethyl-1,3,4-trithiolan, S1a und S1b) ist die Struktur der den Massenspektren zugrundeliegenden Komponenten unaufgeklärt (in NBS-Spektrenbibliothek (McLafferty und Stauffer (1989)) nicht erfaßt).

→Fortsetzung des Textes auf S.154

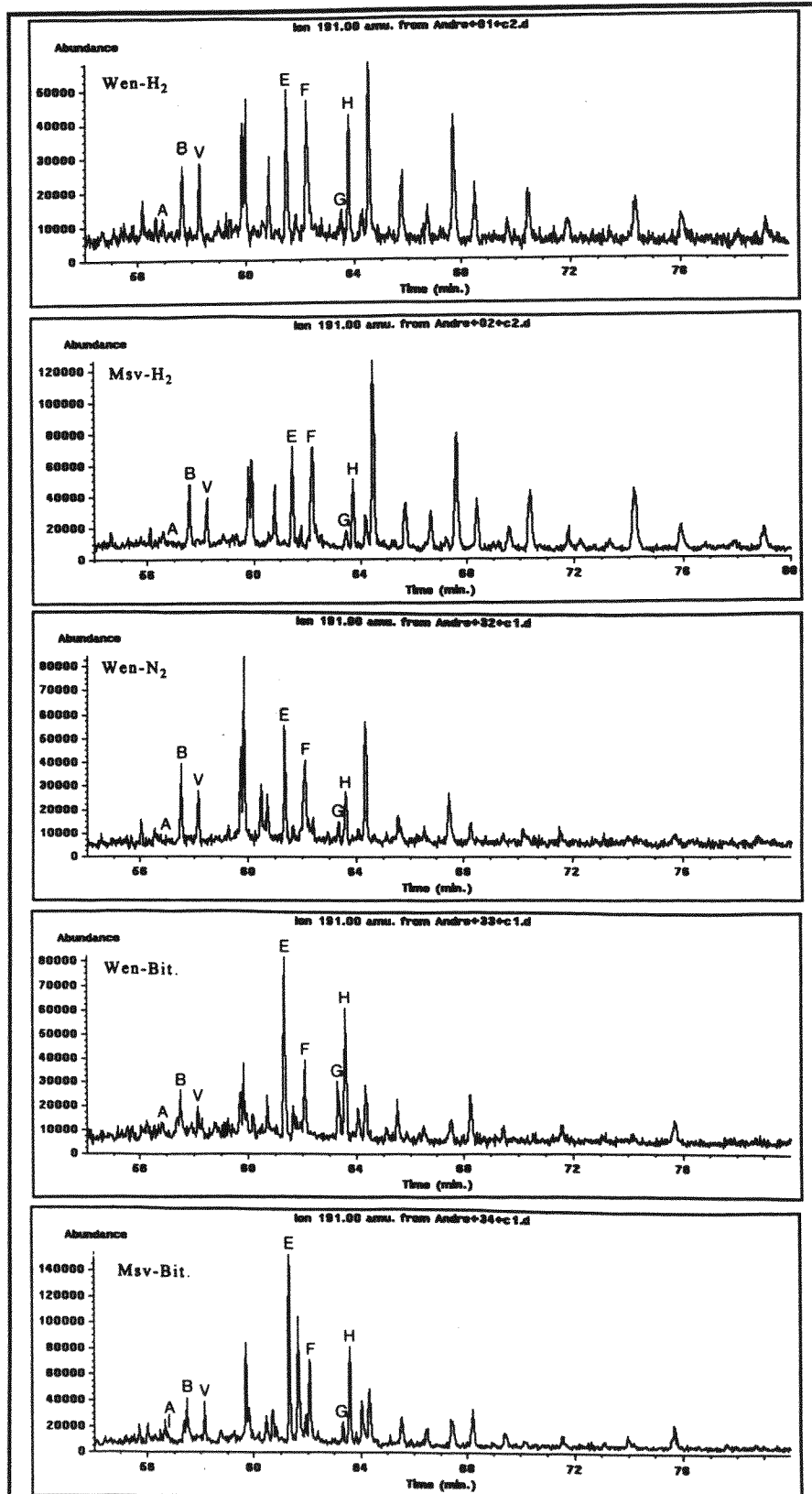


Abb.62a: Darstellung der Ionenchromatogramme der Masse m/z 191 (Hopane) der GC/MS-Messung der Aliphatenfraktion der Hydrogenolysate (Wen und Msv), des Thermodruckextrakts (Wen) und der korrespondierenden Bitumina (Wen und Msv). (Erläuterung siehe Text und Tab.18 u. Tab.19).

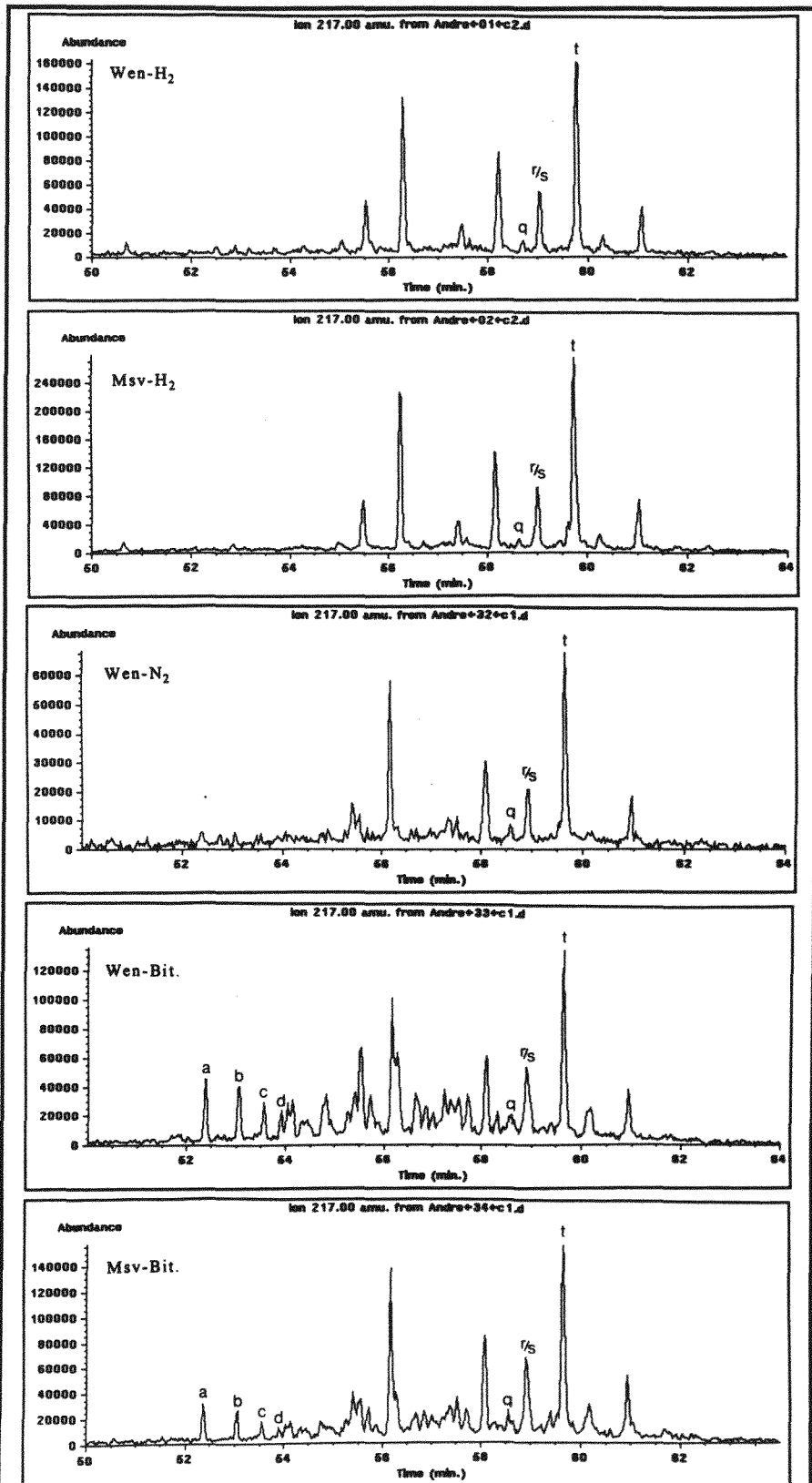


Abb.62b: Darstellung der Ionenchromatogramme der Masse m/z 217 (Sterane) der GC/MS-Messung der Aliphatenfraktion der Hydrogenolysate (Wen und Msv), des Thermodruckextrakts (Wen) und der korrespondierenden Bitumina (Wen und Msv). (Erläuterung siehe Text und Tab.18 u. Tab.19).

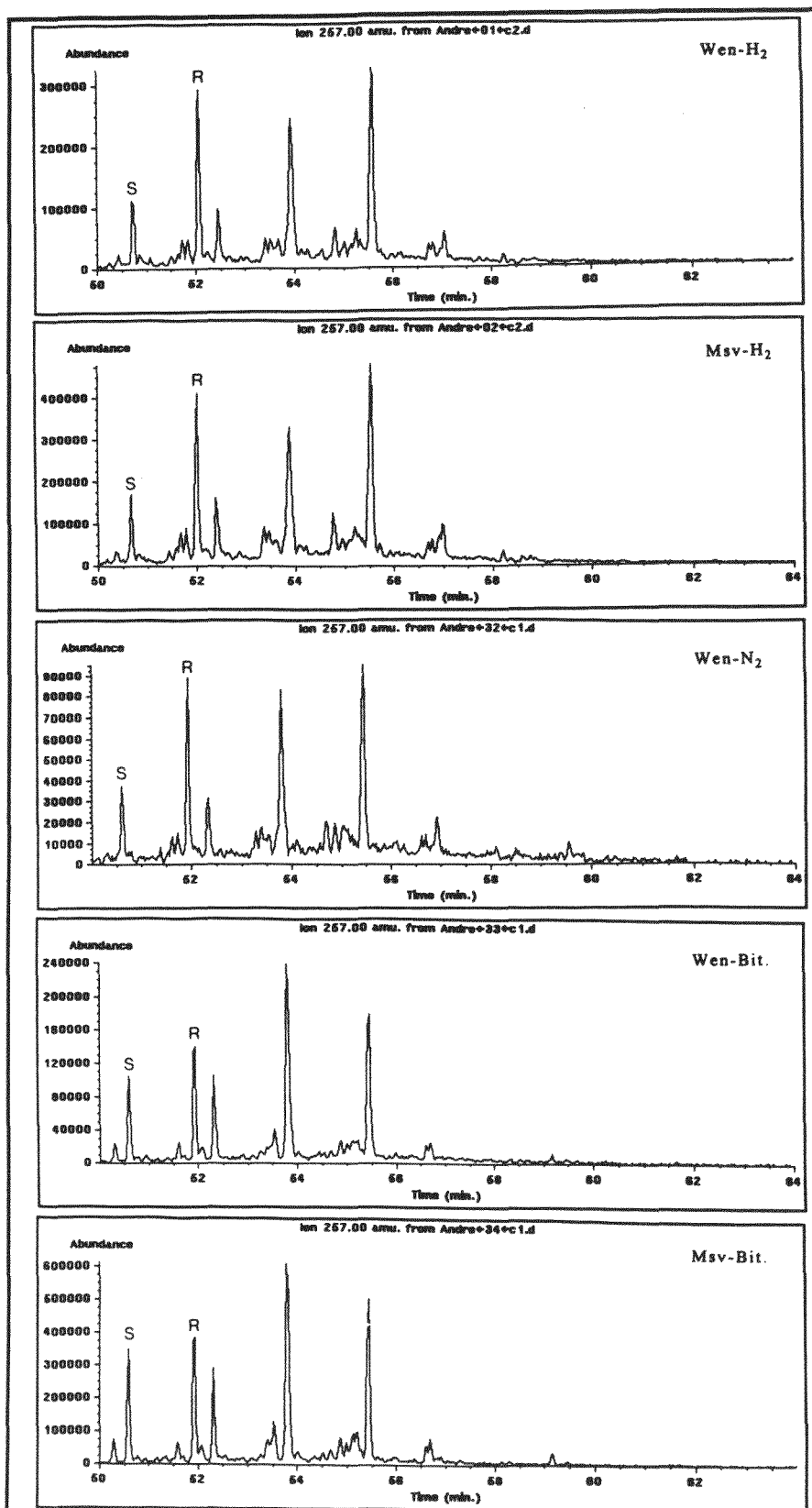
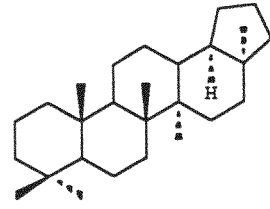
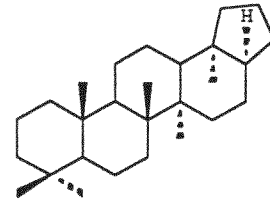


Abb.62c: Darstellung der Ionenchromatogramme der Masse m/z 257 (Diastereene) der GC/MS-Messung der Aliphatenfraktion der Hydrogenolysate (Wen und Msv), des Thermodruckextrakts (Wen) und der korrespondierenden Bitumina (Wen und Msv). (Erläuterung siehe Text und Tab.18 u. 19).

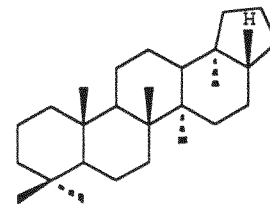
A C₂₇ 18 α (H)-Trisnorneohopan



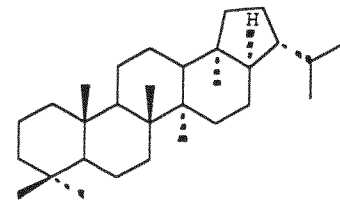
B C₂₇ 17 α (H)-Trisnorhopan



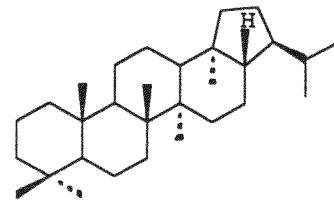
V C₂₇ 17 β (H)-Trisnorhopan



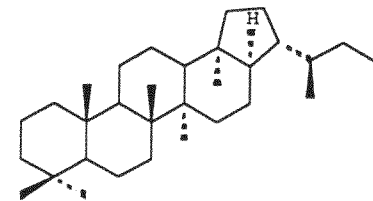
E C₃₀ 17 α (H),21 β (H)-Hopan



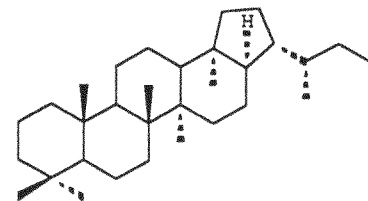
F C₃₀ 17 β (H),21 α (H)-Hopan



G C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-Homohopan (22S)



H C₃₁ 17 α (H),21 β (H)-Homohopan (22R)



Tab.18a: Liste der zur Reifekorrelation zwischen Kerogenabbauprodukten (Hydrogenolysate und Thermodruckextrakt) und korrespondierenden Bitumina genutzten Hopanbiomarker (s. Abb.62a und Tab.19).

| | | | |
|----------|-----------------------|---|--|
| q | C₂₉ | 24-Ethyl-14α(H),17α(H)-Cholestan (20S) | |
| r | C₂₉ | 24-Ethyl-14β(H),17β(H)-Cholestan (20R) | |
| s | C₂₉ | 24-Ethyl-14β(H),17β(H)-Cholestan (20S) | |
| t | C₂₉ | 24-Ethyl-14α(H),17α(H)-Cholestan (20R) | |
| S | C₂₇ | Diacholest-13(17)-en (20S) | |
| R | C₂₇ | Diacholest-13(17)-en (20R) | |
| a | C₂₇ | 13β(H),17α(H)-Diacholestan (20S) | |
| b | C₂₇ | 13β(H),17α(H)-Diacholestan (20R) | |
| c | C₂₇ | 13α(H),17β(H)-Diacholestan (20S) | |
| d | C₂₇ | 13α(H),17β(H)-Diacholestan (20R) | |

Tab.18b: Liste der zur Reifekorrelation zwischen Kerogenabbauprodukten (Hydrogenolysate und Thermodruckextrakt) und korrespondierenden Bitumina genutzten Steran- und Diasterenbiomarker (incl. Diasterane) (s. Abb.62b u. Abb.62c und Tab. 19).

| | Diasterene | Sterane | | Hopane | | | |
|--------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | $\frac{S}{S+R} \uparrow$ | $\frac{2(r+s)}{2(r+s)+q+t} \uparrow$ | $\frac{q}{q+t} \uparrow$ | $\frac{A}{A+B} \uparrow$ | $\frac{E}{E+F} \uparrow$ | $\frac{G}{G+H} \uparrow$ | $\frac{V}{V+B} \downarrow$ |
| Wen-H ₂ | 0,27 | 0,38 | 0,05 | <0,05 | 0,52 | 0,20 | 0,48 |
| Msv-H ₂ | 0,28 | 0,38 | 0,05 | <0,05 | 0,50 | 0,22 | 0,47 |
| Wen-N ₂ | 0,29 | 0,34 | 0,08 | <0,05 | 0,59 | 0,30 | 0,40 |
| Wen-Bit. | 0,46 | 0,39 | 0,1 | 0,27 | 0,73 | 0,28 | 0,45 |
| Msv-Bit. | 0,48 | 0,42 | 0,11 | 0,20 | 0,69 | 0,19 | 0,48 |

Tab.19: Darstellung der bestimmten Reifeparameter der Biomarker in den Aliphatenfraktionen der Kerogenhydrogenolysate (Wen-H₂ und Msv-H₂) und des Kerogenthermodruckextrakts (Wen-N₂) sowie der korrespondierenden Bitumina (Wen-Bit. und Msv-Bit.). (\uparrow Parameter steigt mit zunehmender Reife; \downarrow Parameter nimmt mit zunehmender Reife ab). Die einzelnen Biomarker sind in Tab.18 aufgelistet. Zugrundeliegende GC/MS-Daten siehe Abb.62a, Abb.62b und Abb.62c.

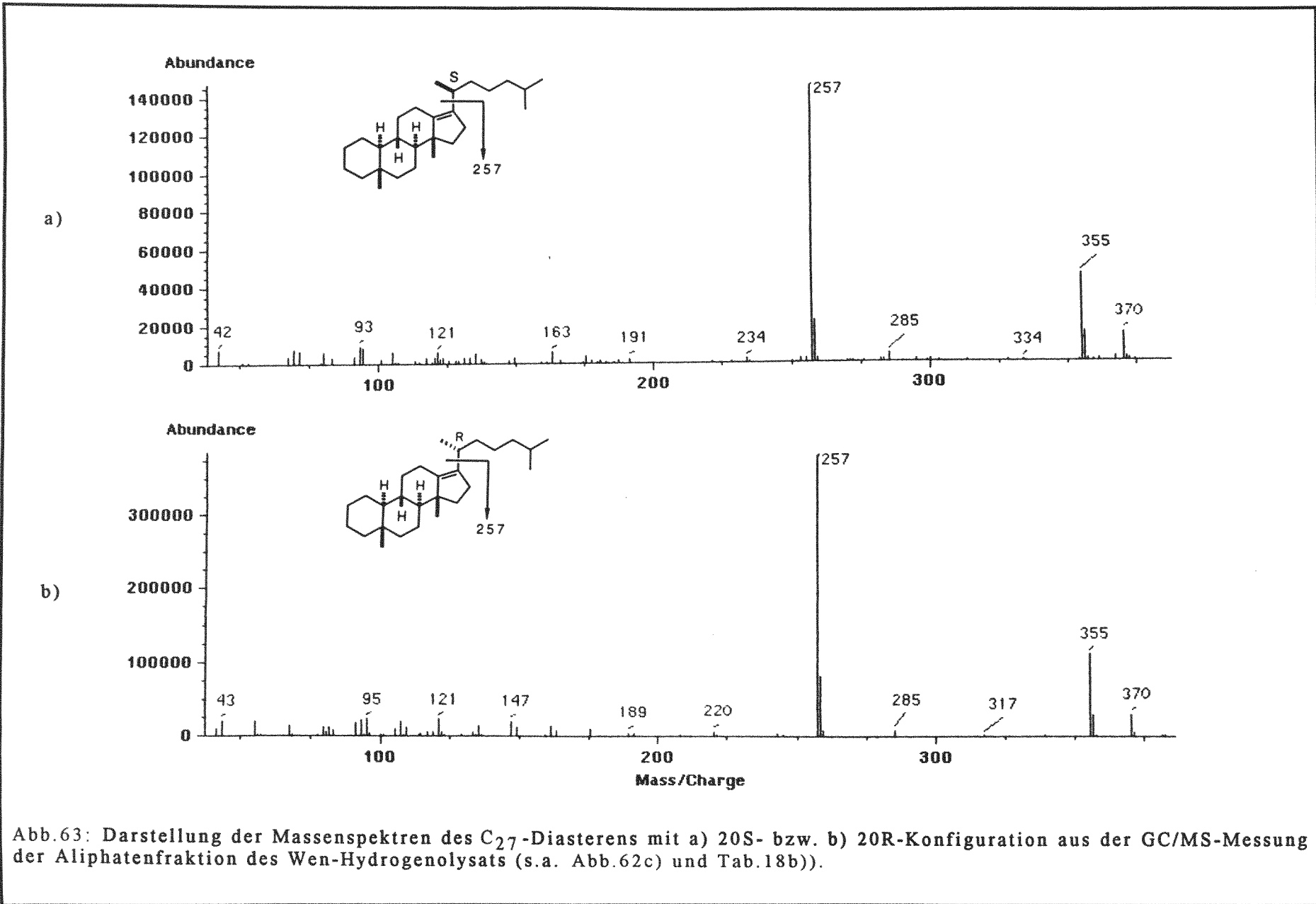


Abb.63: Darstellung der Massenspektren des C₂₇-Diasterens mit a) 20S- bzw. b) 20R-Konfiguration aus der GC/MS-Messung der Aliphatenfraktion des Wen-Hydrogenolysats (s.a. Abb.62c) und Tab.18b)).

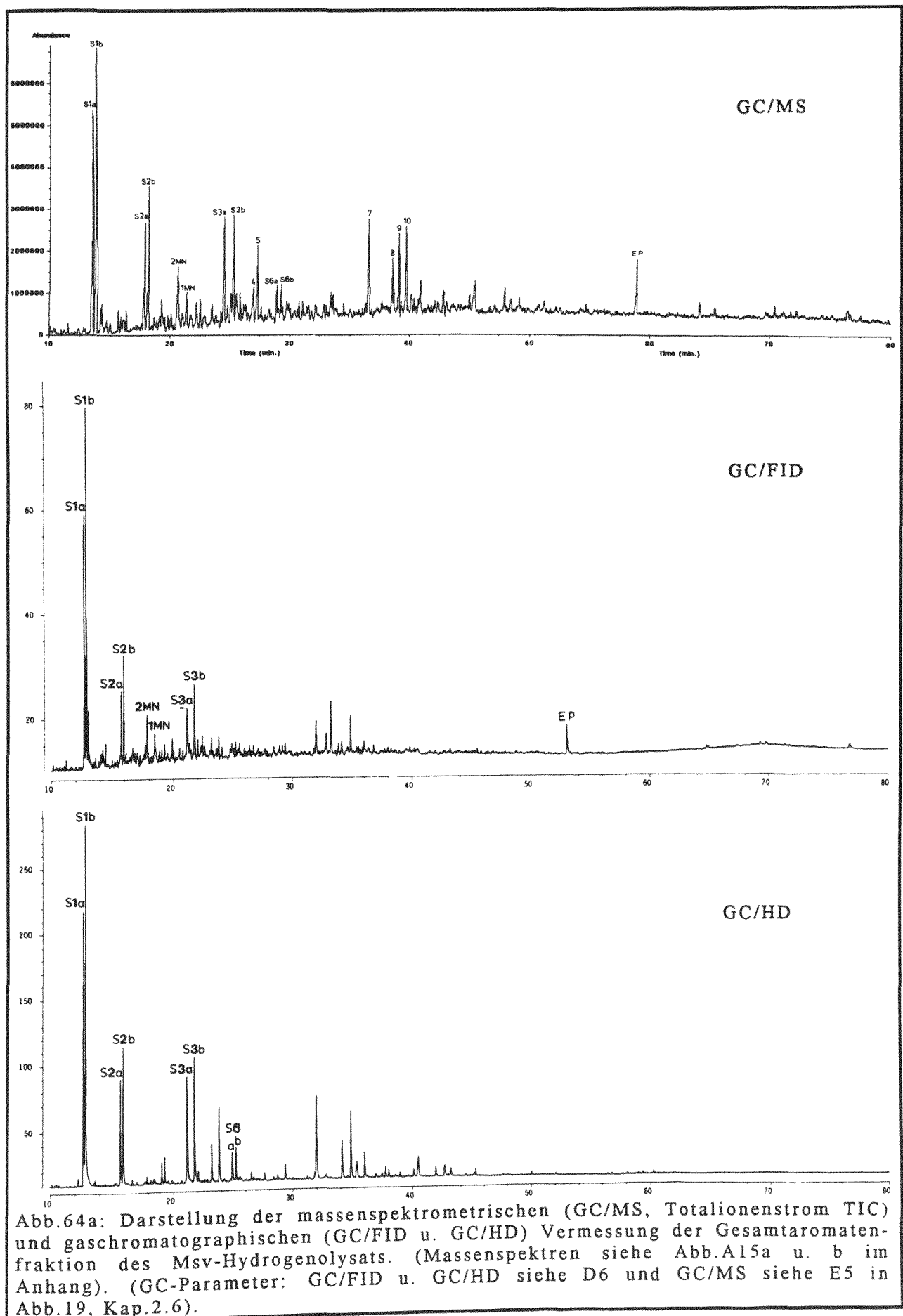


Abb.64a: Darstellung der massenspektrometrischen (GC/MS, Totalionenstrom TIC) und gaschromatographischen (GC/FID u. GC/HD) Vermessung der Gesamtaromatenfraktion des Msv-Hydrogenolysats. (Massenspektren siehe Abb.A15a u. b im Anhang). (GC-Parameter: GC/FID u. GC/HD siehe D6 und GC/MS siehe E5 in Abb.19, Kap.2.6).

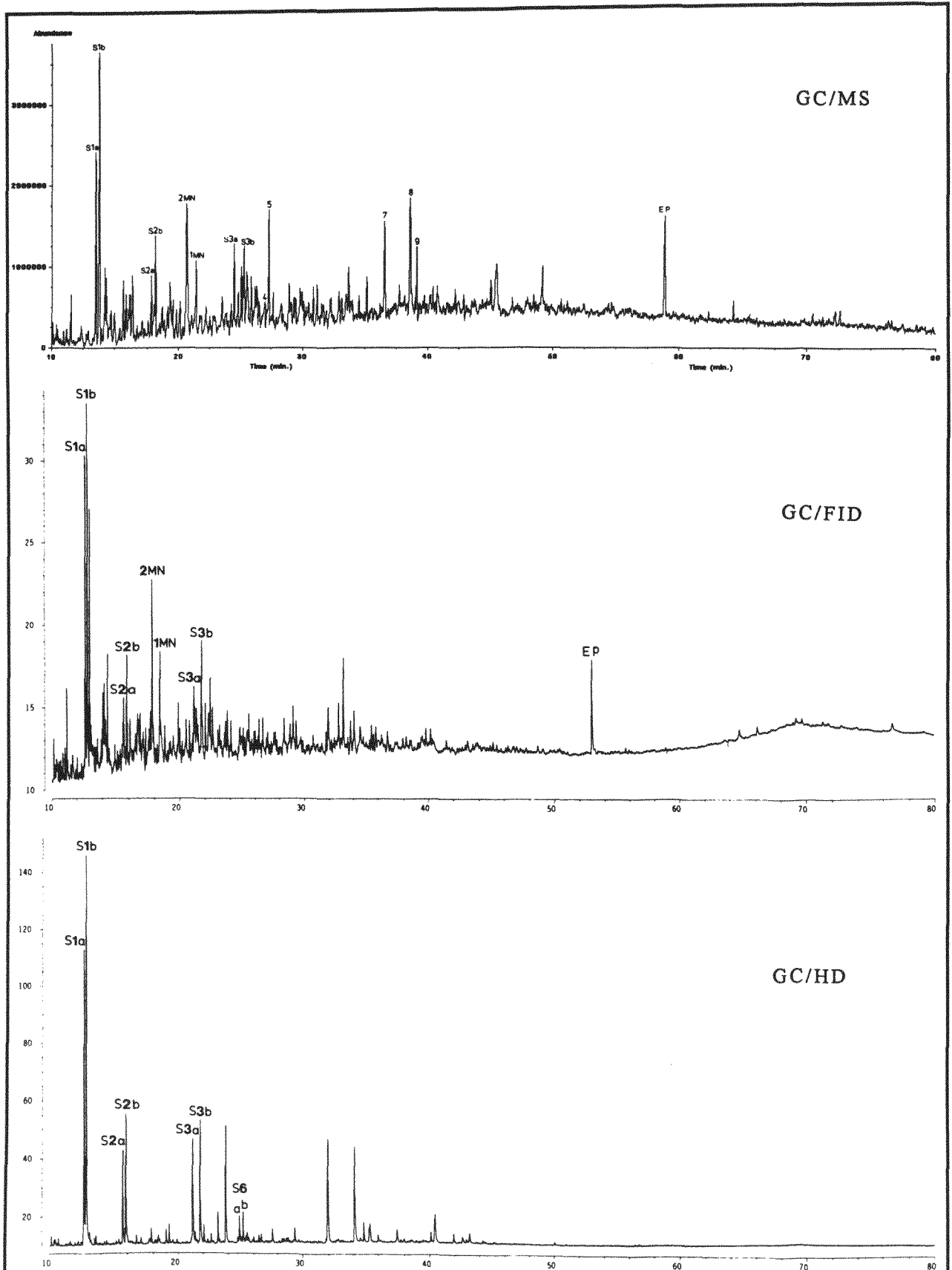


Abb.64b: Darstellung der massenspektrometrischen (GC/MS, Totalionenstrom TIC) und gaschromatographischen (GC/FID u. GC/HD) Vermessung der Gesamtaromatenfraktion des Wen-Hydrogenolysats. (Massenspektren siehe Abb.A15a u. b im Anhang). (GC-Parameter: GC/FID u. GC/HD siehe D6 und GC/MS siehe E5 in Abb.19, Kap.2.6).

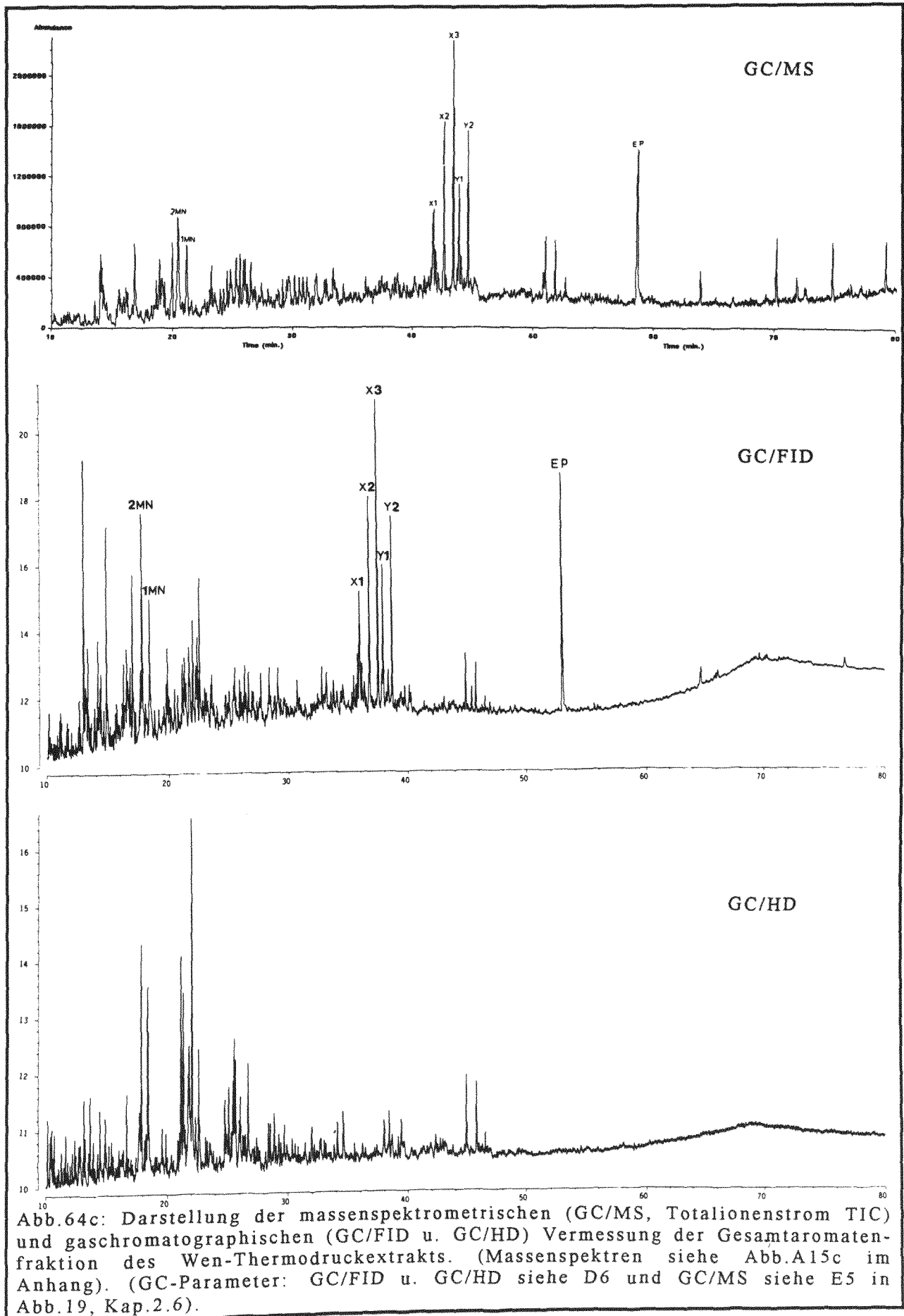


Abb.64c: Darstellung der massenspektrometrischen (GC/MS, Totalionenstrom TIC) und gaschromatographischen (GC/FID u. GC/HD) Vermessung der Gesamtaromatenfraktion des Wen-Thermopressur-Extrakts. (Massenspektren siehe Abb.A15c im Anhang). (GC-Parameter: GC/FID u. GC/HD siehe D6 und GC/MS siehe E5 in Abb.19, Kap.2.6).

Im folgenden ist die GC/MS-Erfassung der Aromatengesamtfractionen einerseits und die GC/FID- bzw. GC/HD-Erfassung der entschwefelten und von alkylierten Monoaromaten befreiten Aromatenfractionen andererseits der beiden Hydrogenolysate (Wen u. Msv), des Thermodruckextrakts (Wen) und der korrespondierenden Bitumina (Wen u. Msv) dargestellt:

In Analogie zur Reifekorrelation zwischen Abbauextrakt (Hydrogenolysat und Thermodruckextrakt) und Bitumen anhand von Steran-, Diasteren- und Hopan-biomarkerparametern (siehe Aliphatenfraction) werden anhand der obigen Aromaten-fractionen folgende Aromatenreifeparameter bestimmt:

- Methylnaphthalinparameter (MNR, methylnaphthalin ratio) als Quotient zwischen 2-Methylnaphthalin (2MN) und 1-Methylnaphthalin (1MN).
- Ethylnaphthalinparameter (ENR) als Quotient zwischen 2-Ethylnaphthalin (2EN) und 1-Ethylnaphthalin (1EN).
- Dimethylnaphthalinparameter (DNR) als Quotient zwischen der Summe aus 2,6-Dimethylnaphthalin (2,6DMN) und 2,7-Dimethylnaphthalin (2,7DMN) und dem 1,5-Dimethylnaphthalin (1,5-DMN).
- Methylphenanthrenparameter (MPR) als Quotient zwischen 2-Methylphenanthren (2MP) und 1-Methylphenanthren (1MP).
- Methyldibenzothiophenparameter (MDR) als Quotient zwischen 4-Methyldibenzothiophen (4MDBT) und 1-Methyldibenzothiophen (1MDBT).

Es werden fünf aromatische Reifeparameter bestimmt, deren zugrundeliegende Aromaten jeweils dasselbe massenspektrometrische Basision haben. Dadurch ist es möglich, neben der gaschromatographischen eine massenspektrometrische Reifeparameterbestimmung vorzunehmen. Die Massenspektren aller Aromatenisomere, die dem jeweiligen Reife-parameter zugrundeliegen, sind nahezu identisch und zeichnen sich durch ein gemeinsames Basision aus, das zugleich Molekülion ist.

Die fünf aromatischen Reifeparameter werden gaschromatographisch und massenspektrometrisch bestimmt:

- Die gaschromatographische Erfassung erfolgt an den durch HPLC aufgearbeiteten Aromatenfractionen per GC/FID-Messung (bis auf den MDR-Parameter, der zweckmäßigerweise am GC/HD-Signal bestimmt wird) über die Bestimmung der Peakflächen der jeweiligen Aromaten.
- Die massenspektrometrische Erfassung erfolgt an den Gesamtaromatenfractionen per GC/MS-Messung über die Peakhöhen in den Basisionenfragmentogrammen der jeweiligen Aromaten.

In Abb.65 ist die gaschromatographische und massenspektrometrische Erfassung der Aromatenreifeparameter a) MNR, b) ENR und DNR, c) MPR und d) MDR jeweils in den Aromatenfraktionen der Hydrogenolysate (Wen-H₂ und Msv-H₂), des Thermodruckextrakts (Wen-N₂) und der korrespondierenden Bitumina (Wen-Bit und Msv-Bit) dargestellt.

Tab.20 enthält die Zusammenfassung der bestimmten Aromatenreifeparameter.

Die gaschromatographische Bestimmung des Methylthiophenparameters MDR an den per HPLC chromatographisch aufgetrennten Aromatenfraktionen der beiden Hydrogenolysate (Wen-H₂ und Msv-H₂) scheitert an coeluiierenden Substanzen, ist aber massenspektrometrisch durchgeführt worden (vgl. Abb.65d und Tab.20).

Polare Fraktion (NSO-Komponenten)

Die polaren Fraktionen der beiden Hydrogenolysate werden jeweils in trockenem Ethylacetat gelöst, silyliert und massenspektrometrisch (GC/MS) und gaschromatographisch (GC/FID) vermessen.

Die polare Fraktion des Thermodruckextrakts wird mit Rutheniumtetroxid oxidiert (Kap. 3.4.2).

In Abb.66 sind die Totalionenstromchromatogramme der GC/MS-Messung der polaren Fraktion der beiden Hydrogenolysate (Wen und Msv) dargestellt. Es werden folgende Hydrogenolysatkomponenten identifiziert:

n-Carbonsäuren (als TMS-ester): C₈ (Octansäure) bis C₁₈ (Abb.A16*)

n-Alkanole (als TMS-ether): C₉ (Nonanol) bis C₂₀ (Abb.A17*)

n-Alkan-2-one : C₉ (Nonan-2-on) bis C₂₅ (Abb.A18*)

Phenole (als TMS-ether): Phenol (P), 2-Methylphenol (P1),

3-Methylphenol (P2), 4-Methylphenol (P3) (Abb.A19*)

Indole: 3-Methyl-1H-indol (I1), 2,3-Dimethyl-1H-indol (I2)

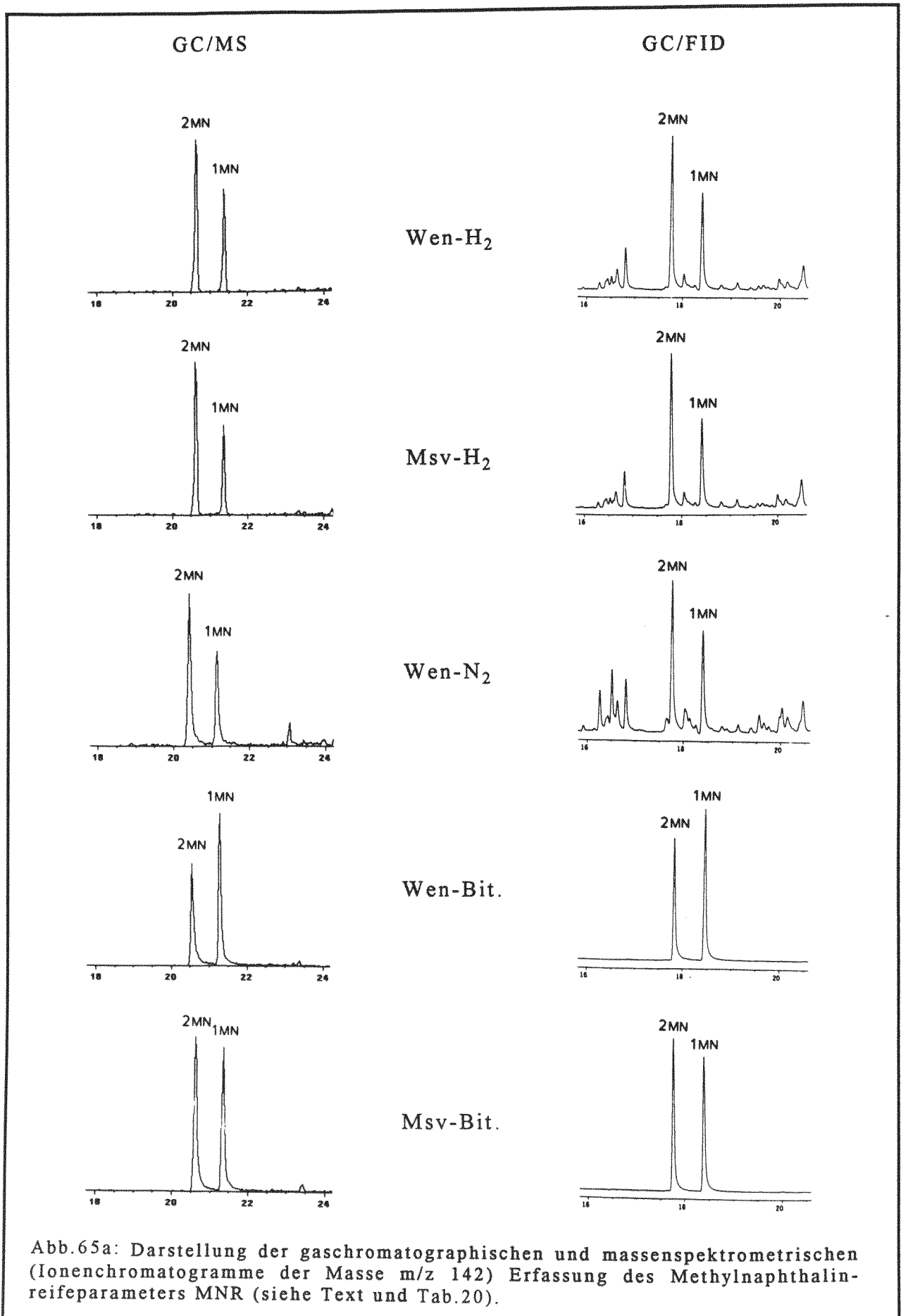
2,3,5-Trimethyl-1H-indol (I3) (Abb.A20*)

α- und β-Tocopherol T_α und T_β (Abb.A21*)

(*: Die Massenspektren der identifizierten Komponenten sind auszugsweise in den Abbildungen A16 bis A21 im Anhang dargestellt. In Abb.A22 sind die Ionenchromatogramme der drei trimethylsilylierten Methylphenole in der polaren Fraktion der beiden Hydrogenolysate dargestellt.)

In Abb.67 sind das Totalionenstromchromatogramm (TIC) sowie die Ionenchromatogramme der n-Carbonsäuren (TMS-Derivate, m/z 117), der n-Alkanole (TMS-Derivate, m/z 73) und der n-Alkan-2-one (m/z 58) der polaren Fraktion des Wen-Hydrogenolysats dargestellt.

→ Fortsetzung des Textes auf S.163



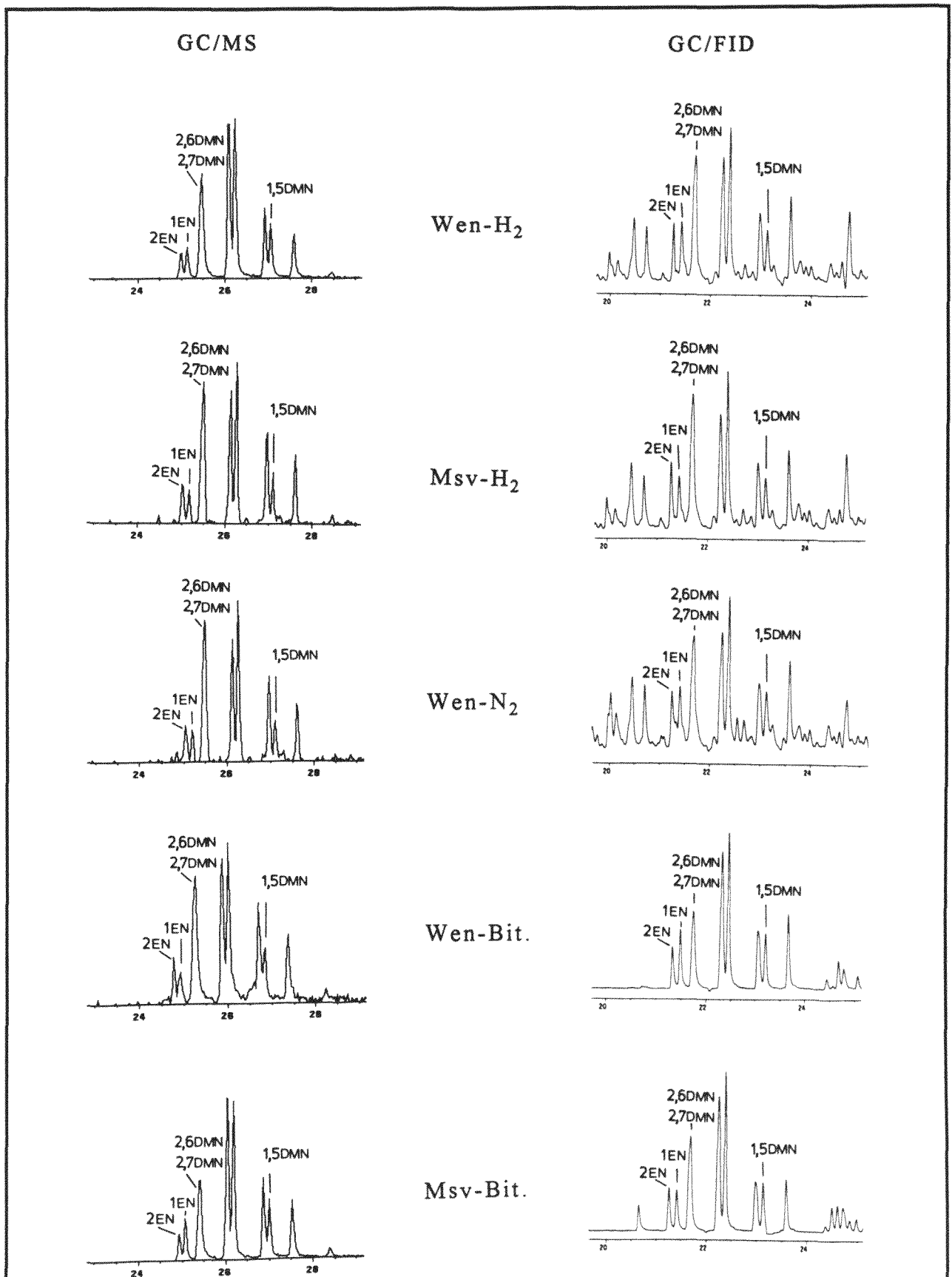
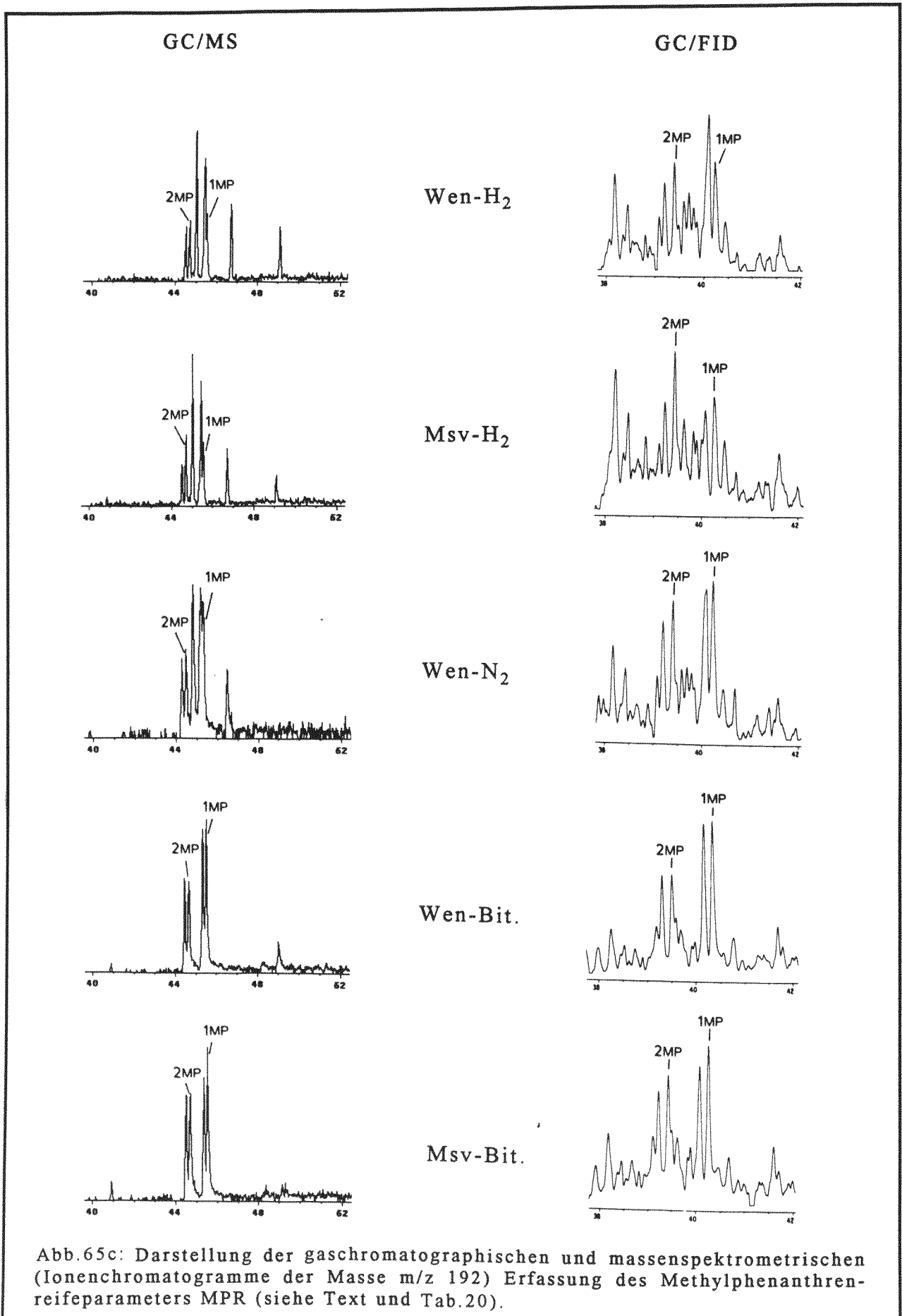
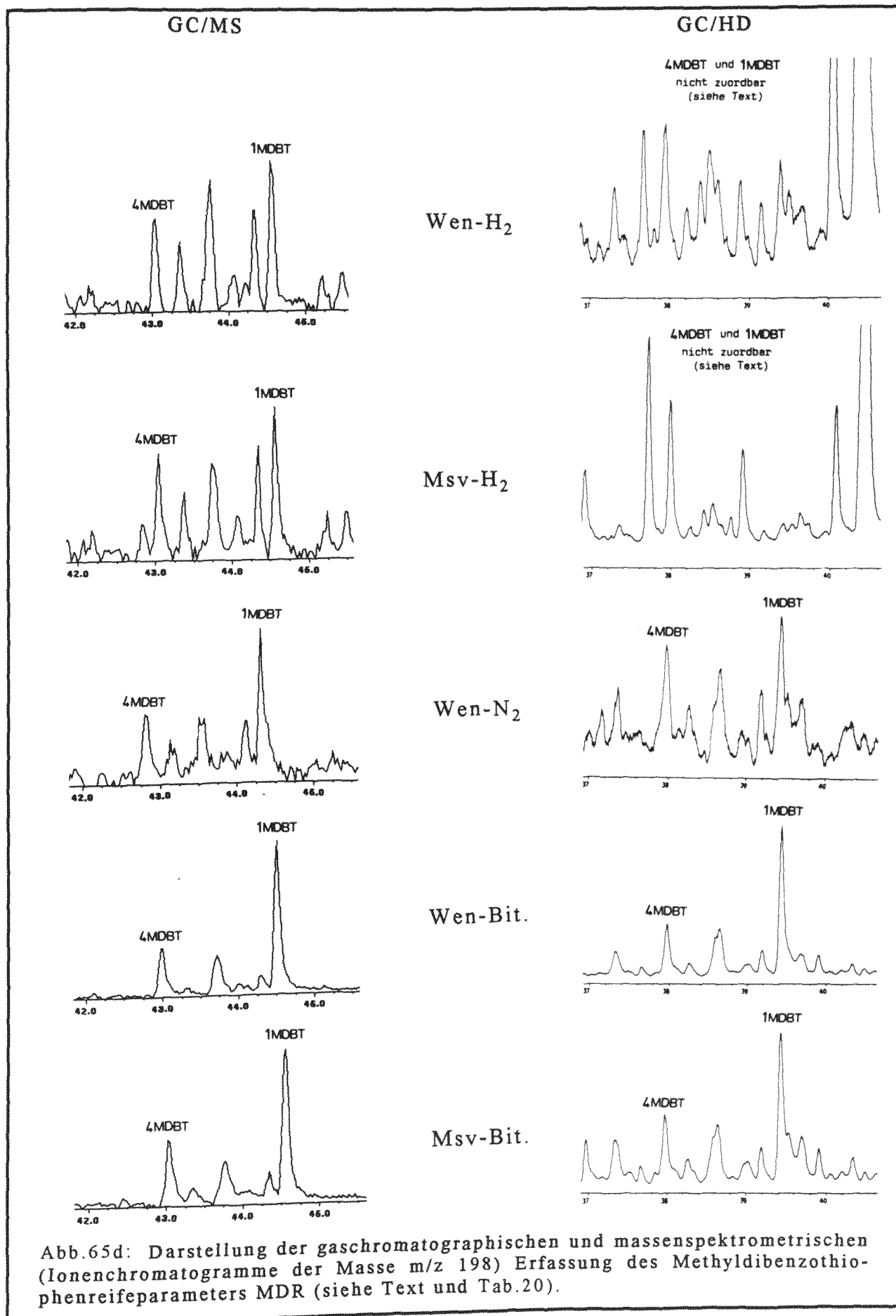


Abb.65b: Darstellung der gaschromatographischen und massenspektrometrischen (Ionenchromatogramme der Masse m/z 156) Erfassung des Ethlynaphthalin- und Methylnaphthalinreifeparameters ENR u. DNR (siehe Text und Tab.20).



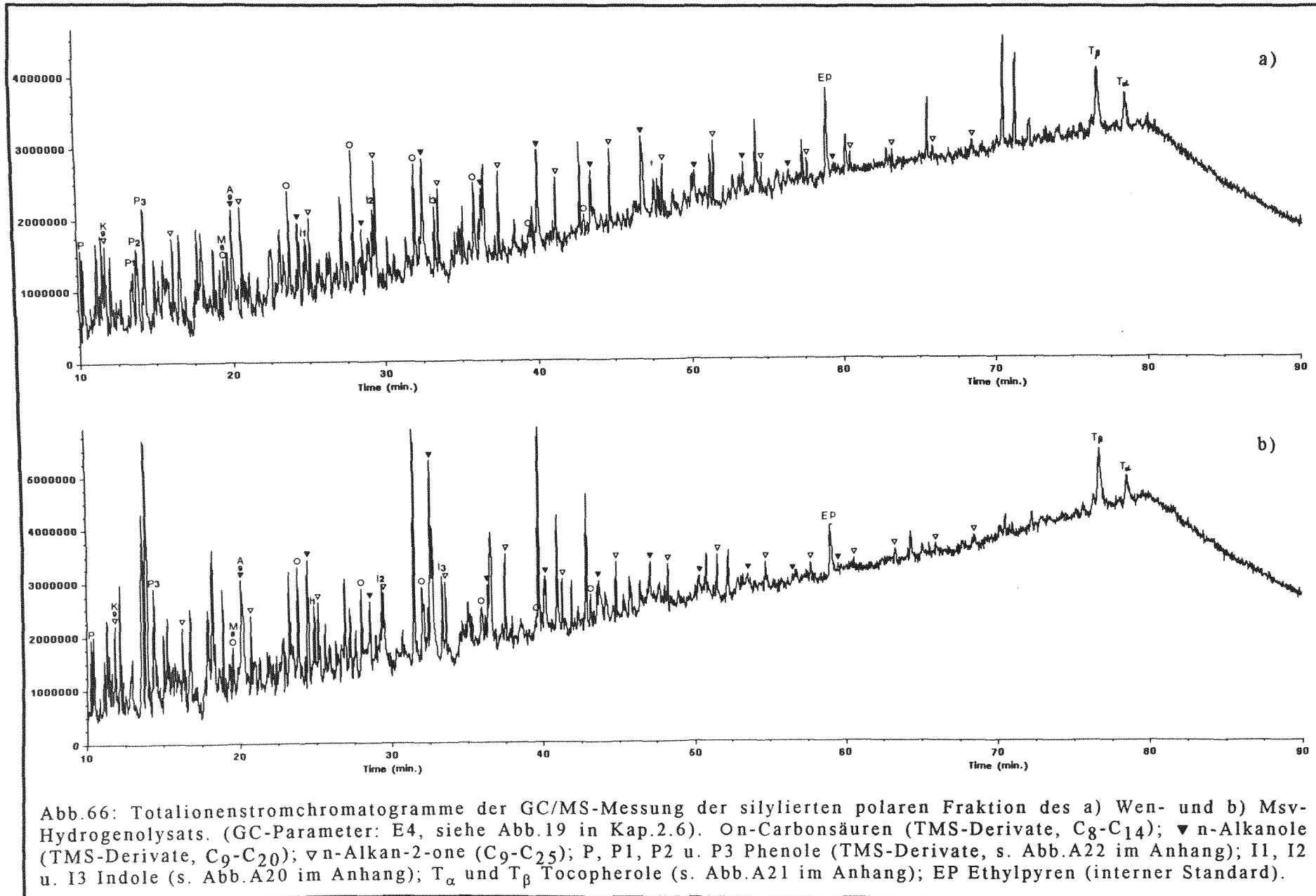


| | <u>Wen-Bit.</u> | <u>Msv-Bit.</u> | <u>Wen-N₂</u> | <u>Wen-H₂</u> | <u>Msv-H₂</u> |
|---|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| MNR $\left(\frac{2MN}{1MN}\right)$ | a) 0,81 b) 0,68 | a) 1,14 b) 1,06 | a) 1,48 b) 1,61 | a) 1,59 b) 1,47 | a) 1,73 b) 1,69 |
| ENR $\left(\frac{2EN}{1EN}\right)$ | a) 0,71 b) 0,61 | a) 1,04 b) 0,80 | a) 0,92 b) 1,50 | a) 0,98 b) 1,33 | a) 1,27 b) 1,15 |
| DNR $\left(\frac{2,6DMN+2,7DMN}{1,5DMN}\right)$ | a) 1,39 b) 1,32 | a) 1,93 b) 1,94 | a) 1,83 b) 2,32 | a) 2,31 b) 2,75 | a) 2,66 b) 3,38 |
| MPR $\left(\frac{2MP}{1MP}\right)$ | a) 0,66 b) 0,60 | a) 0,79 b) 0,70 | a) 0,88 b) 0,67 | a) 0,99 b) 0,89 | a) 1,38 b) 1,12 |
| MDR $\left(\frac{4MDBT}{1MDBT}\right)$ | c) 0,32 b) 0,32 | c) 0,75 b) 0,42 | c) 0,55 b) 0,46 | c) - b) 0,62 | c) - b) 0,70 |

Tab.20: Darstellung der Reifekorrelation zwischen zwei Kerogenhydrolysaten (Wen-H₂ u. Msv-H₂), einem Kerogenthermo-druckextrakt (Wen-N₂) und den korrespondierenden Bitumina (Wen-Bit. u. Msv-Bit.) zweier unreifer Posidonienschiefer (Wen u. Msv) anhand von fünf Aromatenreifeparametern. Die Werte aller fünf Reifeparameter steigen mit zunehmender Reife (Radke 1987 und Radke et al. 1982a, 1982b und 1986).

Gaschromatographische {a) FID (Peakflächenauswertung) u. c) HD (Peakflächenauswertung)} und **massenspektrometrische** b) Basisionen-TIC (Peakhöhenauswertung) Ermittlung der aromatischen Reifeparameter (siehe Abb.65a-d). (- nicht bestimmbar, siehe Text).

MNR: Methylnaphthalene Ratio (2-Methylnaphthalin/1-Methylnaphthalin); ENR: Ethylnaphthalene Ratio (2-Ethylnaphthalin/1-Ethylnaphthalin); DNR: Dimethylnaphthalene Ratio (2,6-Dimethylnaphthalin + 2,7-Dimethylnaphthalin/1,5-Dimethylnaphthalin); MPR: Methylphenantrene Ratio (2-Methylphenanthren/1-Methylphenanthren); MDR: Methyl dibenzothiophene Ratio (4-Methyl dibenzothiophen/1-Methyl dibenzothiophen).



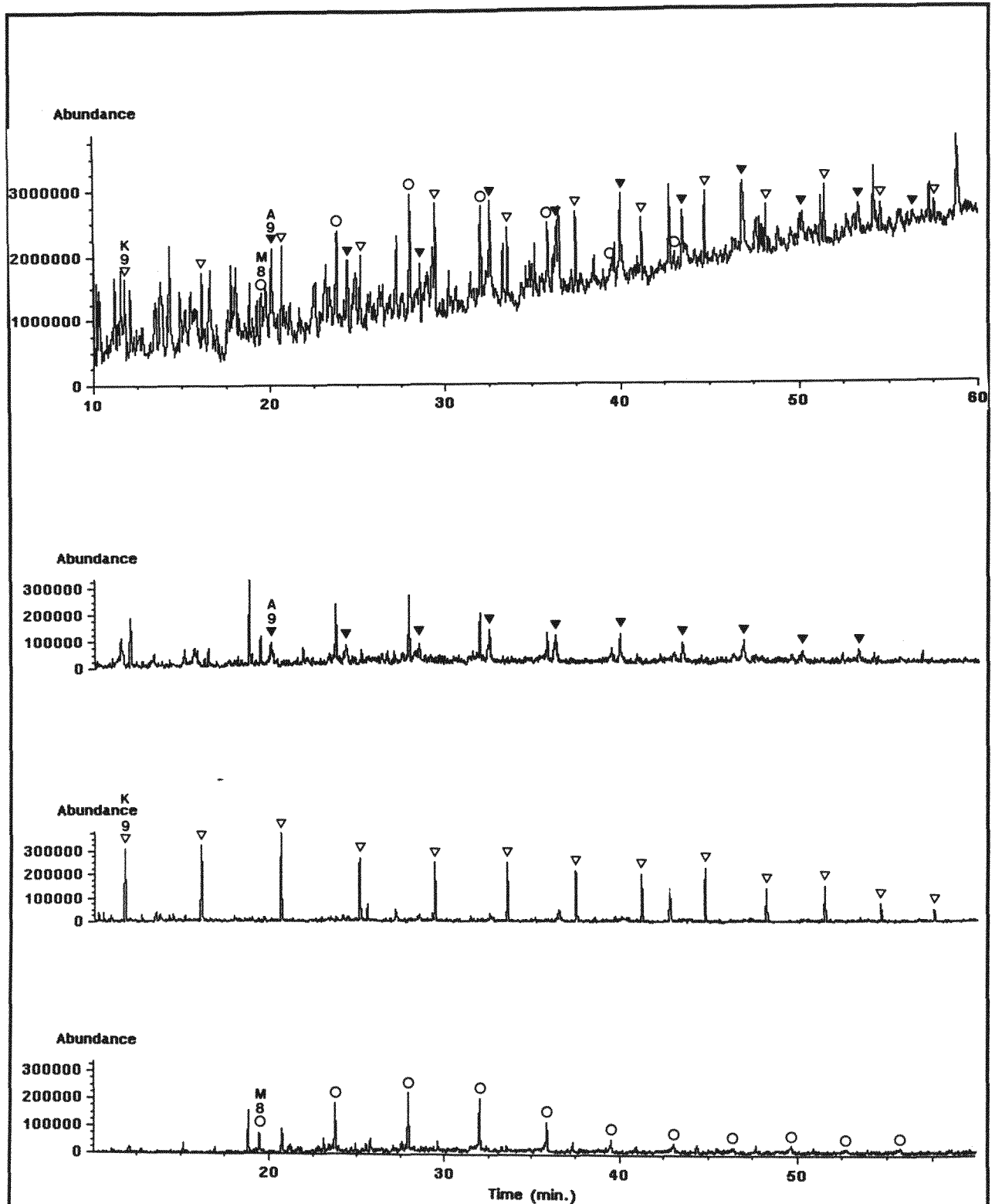


Abb.67: Darstellung des Totalionenstromchromatogramms TIC sowie der Ionenchromatogramme der \circ n-Carbonsäuren (TMS-Derivate, m/z 117, C₈-C₁₄), der ∇ n-Alkanole (TMS-Derivate, m/z 73, C₉-C₁₈) und der ∇ n-Alkan-2-one (m/z 58, C₉-C₂₁) der polaren Fraktion des Wen-Hydrogenolysats.

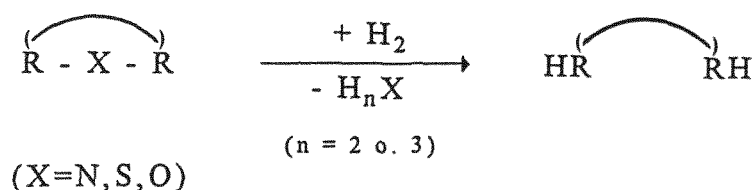
In Abb.68 sind die Gaschromatogramme (GC/FID) der polaren Fraktionen der beiden Hydrogenolysate dargestellt. Die Quantifizierung der Hydrogenolyseprodukte in den polaren Fraktionen erfolgt nach der in Kap.2.5 dargestellten Methode.

In Tab.21 sind die quantifizierten, polaren Hydrogenolyseprodukte des Wen- und Msv-Hydrogenolysats in $\mu\text{g/g}$ TOC aufgelistet. Im einzelnen sind die quantifizierten Komponenten der Hydrolyse in Tab.22 aufgeführt.

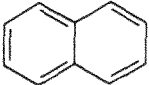



Interpretation der Abbaudaten

Im Rahmen der Interpretation der Hydrogenolysedaten wird zunächst die Selektivität diskutiert, mit der funktionelle Gruppen hydrogenolytisch konvertierbar sind.

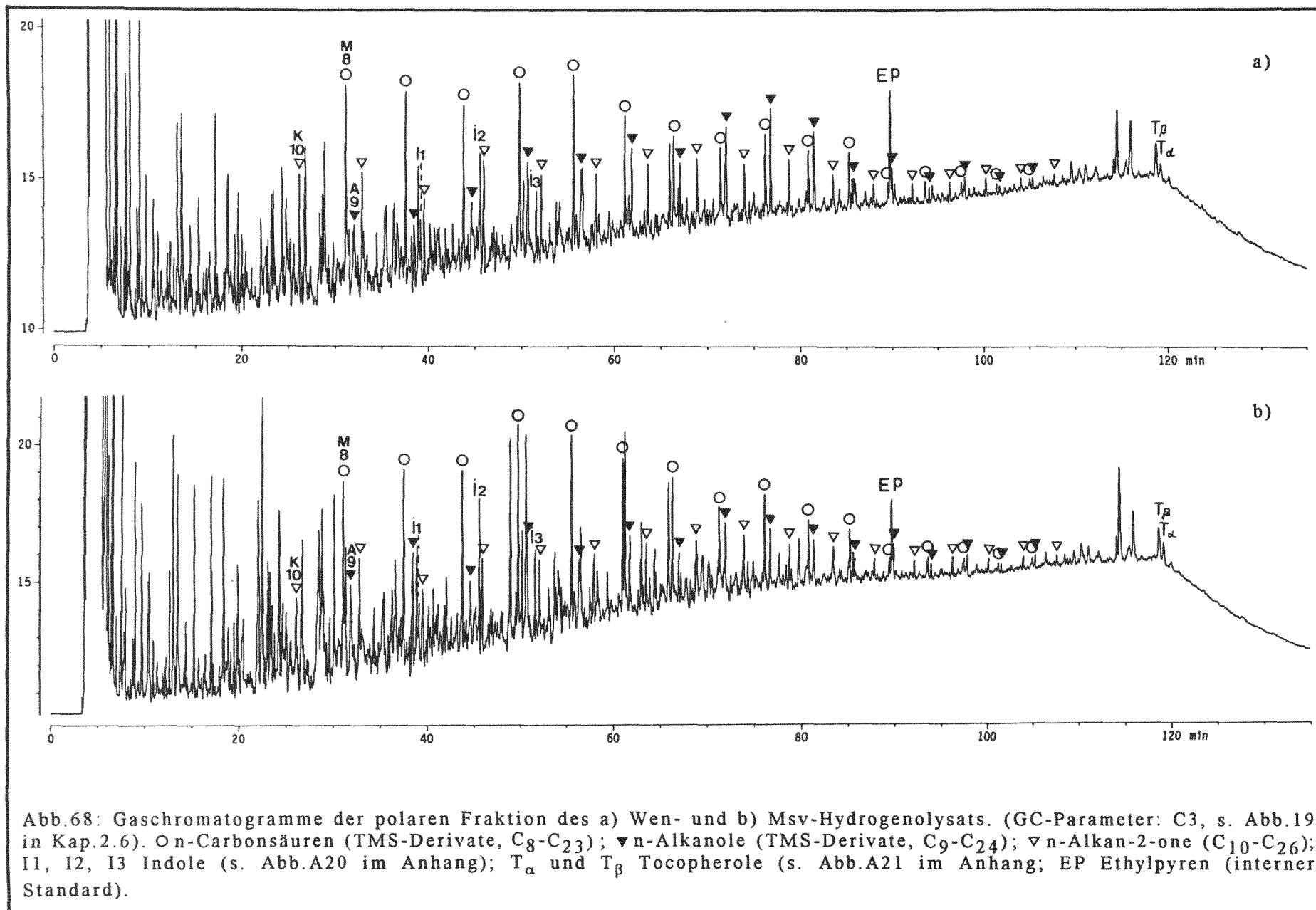
Als Hydrogenolyse bezeichnet man per Definition die katalytisch hydrierende Spaltung einer Kohlenstoff-Heteroatom-Bindung. Das führt zu folgendem Reaktionsschema der Hydrogenolyse von acyclischen und cyclischen Heteroaromaten und Heteroaliphaten:



Konkrete Vorstellungen über den molekularen Reaktionsablauf (Reaktionsmechanismus) von katalytischen Hydrierungen hängen von der jeweiligen Struktur (funktionellen Gruppe) der zu spaltenden Bindung ab. Tab.23 enthält eine Liste von katalytisch hydrierbaren funktionellen Gruppen nach March (1985).

| Substrate | Product | |
|---|---|----------------|
| RCOCl | RCHO | Easiest |
| RNO ₂ | RNH ₂ | |
| RC≡CR | RCH=CHR | |
| RCHO | RCH ₂ OH | |
| RCH=CHR | RCH ₂ CH ₂ R | |
| RCOR | RCHOHR | |
| ArCH ₂ OR | ArCH ₃ + ROH | |
| RC≡N | RCH ₂ NH ₂ | |
|  |  | |
| RCOOR' | RCH ₂ OH + R'OH | |
| RCONHR' | RCH ₂ NHR' | |
|  |  | Most difficult |
| RCOO ⁻ | | Inert |

Tab.23: Auflistung von katalytisch hydrierbaren funktionellen Gruppen nach March (1985). Die funktionellen Gruppen sind der Leichtigkeit ihrer Hydrierbarkeit nach geordnet.



| C | Wen | | | Msv | | |
|----------------|------|------|------|------|------|------|
| | M | A | K | M | A | K |
| 8 | 39,4 | | | 54,4 | | |
| 9 | 28,2 | 11,2 | | 32,7 | 40,7 | |
| 10 | 21,6 | 11,9 | 16,3 | 45,6 | 35,3 | 22,2 |
| 11 | 26,9 | 12,7 | 18,9 | 51,7 | 24,0 | 30,7 |
| 12 | 26,3 | 19,7 | 9,1 | 50,9 | 22,6 | 19,7 |
| 13 | 14,0 | 13,2 | 16,9 | 31,2 | 15,1 | 23,2 |
| 14 | 15,4 | 13,7 | 9,3 | 31,5 | 21,2 | 16,5 |
| 15 | 11,2 | 9,6 | 12,2 | 17,2 | 11,6 | 21,0 |
| 16 | 10,7 | 20,9 | 9,8 | 22,6 | 19,5 | 15,2 |
| 17 | 8,6 | 15,7 | 9,1 | 18,5 | 14,4 | 18,3 |
| 18 | 7,7 | 15,7 | 8,6 | 15,9 | 12,4 | 18,1 |
| 19 | 3,5 | 5,0 | 7,4 | 4,9 | 4,4 | 9,1 |
| 20 | 2,9 | 4,8 | 6,5 | 5,7 | 7,4 | 12,2 |
| 21 | 2,6 | 1,7 | 3,2 | 6,9 | 2,7 | 5,4 |
| 22 | 1,5 | 2,7 | 2,1 | 2,0 | 4,0 | 3,5 |
| 23 | 1,8 | 1,2 | 2,2 | 3,1 | 1,3 | 3,7 |
| 24 | | 1,4 | 2,3 | | 2,4 | 2,8 |
| 25 | | | 1,8 | | | 2,3 |
| 26 | | | 1,4 | | | 2,2 |
| I1 | | 16,5 | | | 25,2 | |
| I2 | | 20,8 | | | 25,7 | |
| I3 | | 7,6 | | | 11,3 | |
| T _α | | 9,9 | | | 14,4 | |
| T _β | | 3,2 | | | 6,3 | |

Tab.21: Liste der quantifizierten Hydrogenolyseprodukte in der polaren Fraktion des Wen- und Msv-Hydrogenolysats in $\mu\text{g/g}$ TOC. Im einzelnen sind die Produkte in Tab.22 aufgelistet. (Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter siehe Q5 in Tab.4, Kap. 2.5).

| | | | | | | |
|-----------------|-----|--------------------|-----|------------------|-----|-------------------|
| C ₈ | M8 | n-Octansäure* | A9 | n-Nonanol** | K10 | n-Decan-2-on |
| C ₉ | M9 | n-Nonansäure* | A10 | n-Decanol** | K11 | n-Undecan-2-on |
| C ₁₀ | M10 | n-Decansäure* | A11 | n-Undecanol** | K12 | n-Dodecan-2-on |
| C ₁₁ | M11 | n-Undecansäure* | A12 | n-Dodecanol** | K13 | n-Tridecan-2-on |
| C ₁₂ | M12 | n-Dodecansäure* | A13 | n-Tridecanol** | K14 | n-Tetradecan-2-on |
| C ₁₃ | M13 | n-Tridecansäure* | A14 | n-Tetradecanol** | K15 | n-Pentadecan-2-on |
| C ₁₄ | M14 | n-Tetradecansäure* | A15 | n-Pentadecanol** | K16 | n-Hexadecan-2-on |
| C ₁₅ | M15 | n-Pentadecansäure* | A16 | n-Hexadecanol** | K17 | n-Heptadecan-2-on |
| C ₁₆ | M16 | n-Hexadecansäure* | A17 | n-Heptadecanol** | K18 | n-Octadecan-2-on |
| C ₁₇ | M17 | n-Heptadecansäure* | A18 | n-Octadecanol** | K19 | n-Nonadecan-2-on |
| C ₁₈ | M18 | n-Octadecansäure* | A19 | n-Nonadecanol** | K20 | n-Eicosan-2-on |
| C ₁₉ | M19 | n-Nonadecansäure* | A20 | n-Eicosanol** | K21 | n-Heneicosan-2-on |
| C ₂₀ | M20 | n-Eicosansäure* | A21 | n-Heneicosanol** | K22 | n-Docosan-2-on |
| C ₂₁ | M21 | n-Heneicosansäure* | A22 | n-Docosanol** | K23 | n-Tricosan-2-on |
| C ₂₂ | M22 | n-Docosansäure* | A23 | n-Tricosanol** | K24 | n-Tetracosan-2-on |
| C ₂₃ | M23 | n-Tricosansäure* | A24 | n-Tetracosanol** | K25 | n-Pentacosan-2-on |
| C ₂₄ | | | | | K26 | n-Hexacosan-2-on |
| C ₂₅ | | | | | | |
| C ₂₆ | | | | | | |

(* als TMS-ester)

(** als TMS-ether)

I1 3-Methyl-1H-indol
 I2 2,3-Dimethyl-1H-indol
 I3 2,3,5-Trimethyl-1H-indol

T_α α-Tocopherol
 T_β β-Tocopherol

Tab.22: Liste der quantifizierten Hydrogenolyseprodukte in der polaren Fraktion des Wen- und Msv-Hydrogenolysats.

Experimentelle Befunde zu Reaktionsmechanismen der Hydrogenolyse von acyclischen und cyclischen N,S,O-Heteroaromaten und N,S,O-Heteroaliphaten sind auch in der Literatur zur Kohlechemie nicht zu finden.

Im folgenden werden die Hydrogenolyseprodukte in den beiden Hydrogenolysaten sowie die Komponenten im Thermodruckextrakt und in den korrespondierenden Bitumina in der jeweiligen Aliphaten-, Aromaten- und polaren Fraktion interpretiert.

Aliphatenfraktion

Bei den aliphatischen Biomarkern (Steranen (Diasteranen), Diasterenen und Hopanen) wird folgendes beobachtet (siehe Tab.18 und Tab.19 sowie Abb.62a-c):

- Nach allen bestimmten sieben Biomarkerreifeparametern ist das Hydrogenolysat unreifer als das korrespondierende Bitumen.

Die **Epimerisierung** der C₂₇-Hopane an C-17 (s. V/V+B in Tab.18a), der C₃₁-Hopane an C-22 (s. G/G+H in Tab.18a), der C₂₉-14 α (H),17 α (H)- und C₂₉-14 β (H),17 β (H)-Sterane an C-20 {s. [q/q+t] und [2(r+s)/2(r+s)+q+t] in Tab.18b} und der C₂₇-Diasterene an C-20 (s. S/S+R in Tab.18b), die **Isomerisierung** des C₃₀-17 β (H),21 α (H)-Hopans zum C₃₀-17 α (H),21 β (H)-Hopan (s. E/E+F in Tab.18a) und die **Gerüstumlagerung** des C₂₇-17 α (H)-Trisnorhopans zum C₂₇-18 α (H)-Trisnorneohopan (s. A/A+B in Tab.18a) zu jeweils thermodynamisch stabileren Konfigurationen und Konstitutionen (Umlagerung) finden demzufolge in Lösung (im Bitumen) statt. An im Kerogen gebundenen oder eingeschlossenen Biomarkern finden aufgrund sterischer Hinderung weder Epi- bzw. Isomerisierungen noch Gerüstumlagerungen in dem Maße statt, wie dies bei gleicher erlebter thermischer Vergangenheit im Bitumen der Fall ist.

Analoge Beobachtungen werden von Seifert (1978) am Hopan/ Moretan- (E/E+F) und 17 α (H)-/17 β (H)-Trisnorhopanverhältnis (V/V+B) in Kerogenpyrolysaten gemacht.

- Die Biomarkerverteilung in den beiden untersuchten Kerogenen (Wen (NW-deutsche Hilsmulde) und Msv (Pariser Becken)) stimmt, sowohl was die Hydrogenolysate einerseits als auch was die Bitumina andererseits betrifft, weitgehend überein. Diese Übereinstimmung ist u.a. in der Verteilung der Diasterene in den Hydrolysaten gegeben (vgl. Abb.62c, Msv-H₂ und Wen-H₂) und deutet auf ein ähnliches Ablagerungsmilieu und damit auf die paläobotanische Verwandtschaft beider Kerogene hin.

- Die Hydrogenolysate enthalten keine Diasterane, wohl aber die korrespondierenden Bitumina (siehe a, b, c u. d in Abb.62b) und Tab.18). Die Hydrogenolysate wie auch die Bitumina enthalten die entsprechenden C₂₇-Diasterene (siehe S u. R in Abb.62c) und Tab.18). Eine plausible Erklärung dieses Sachverhalts ergibt sich anhand experimenteller

Befunde und Theorien aus der Literatur wie folgt: Da die Diasterane nur im Bitumen, nicht aber im Kerogen vorkommen, ist anzunehmen, daß sie sich durch Diasterenhydrierung im freien Bitumen bilden. Die Diasterenbildung im Bitumen ist nach Albrecht und Ourisson (1977, in Seifert 1978) durch sauer katalysierte Umlagerung von Cholesterol und/oder Cholestanol erklärbar. Rubinstein et al. (1975) setzen sowohl 3 β -Cholestanol, Cholest-5-en als auch Cholest-2-en unter geologischen Reaktionsbedingungen zum Diasteren um. Diese Beobachtungen werden von Sieskind et al. (1979, 1985 und 1989) an ausgesuchten Tonmineralkatalysatoren und auch Brassell et al. (1984) bestätigt (siehe auch Lichtfouse 1989).

Demnach verläuft die Diasteranbildung möglicherweise wie in Abb.69 dargestellt ab. Ein über eine Etherbrücke ans Kerogen gebundener Sterenrest wird hydrogenolytisch als Steren abgespalten. Nach Protonenumlagerung bildet sich das tertiäre Carbeniumion als zentrale Zwischenstufe. Das tertiäre Carbeniumion reagiert auf zwei Weisen weiter. Einmal über eine kaskadenförmige Umlagerung zum Diasteren, das zum Diasteran hydriert wird. Zum anderen reagiert es unter Protonenabgabe zum Δ^4 -/ Δ^5 -Steren, das zum 5 α -/5 β -Steran hydriert wird.

Der in Abb.69 dargestellten hypothetischen Diasterenbildungsmechanismus steht in Einklang mit allen theoretischen und experimentellen Befunden (de Leeuw et al. 1989 und Rullkötter 1984).

Die Bindung von Sterylresten ans Kerogen erfolgt wahrscheinlich über Etherbrücken in 3-Position. Mycke und Michaelis (1985) weisen am Massenspektrum von deuteriertem 4-Methylsteran (C₃₀) aus der Kerogenhydrogenolyse mit D₂ anhand der charakteristischen Ringfragmente nach, daß der Sterylrest in 1-, 2- oder 3-Position über eine Etherbrücke ans Kerogen gebunden ist.

Aromatenfraktion

Die Aromaten zeigen hinsichtlich der Reifekorrelation zwischen Hydrogenolysaten und Bitumina einen den aliphatischen Biomarkern entgegengesetzten Reifetrend. Während die Biomarker in den Hydrolysatun unreifer sind als in den korrespondierenden Bitumina (s. Tab.19), sind die Aromaten in den Hydrogenolysaten reifer als in den korrespondierenden Bitumina (s. Tab.20).

Aus der gaschromatographischen und massenspektrometrischen Bestimmung der Aromaten in den Hydrogenolysaten, im Thermodruckextrakt und in den Bitumina folgt:

- Sowohl im Bitumen als auch im Hydrogenolysat sind die Aromaten aus dem Pariser Becken (Msv) reifer als die aus der Hilsmulde (Wen).

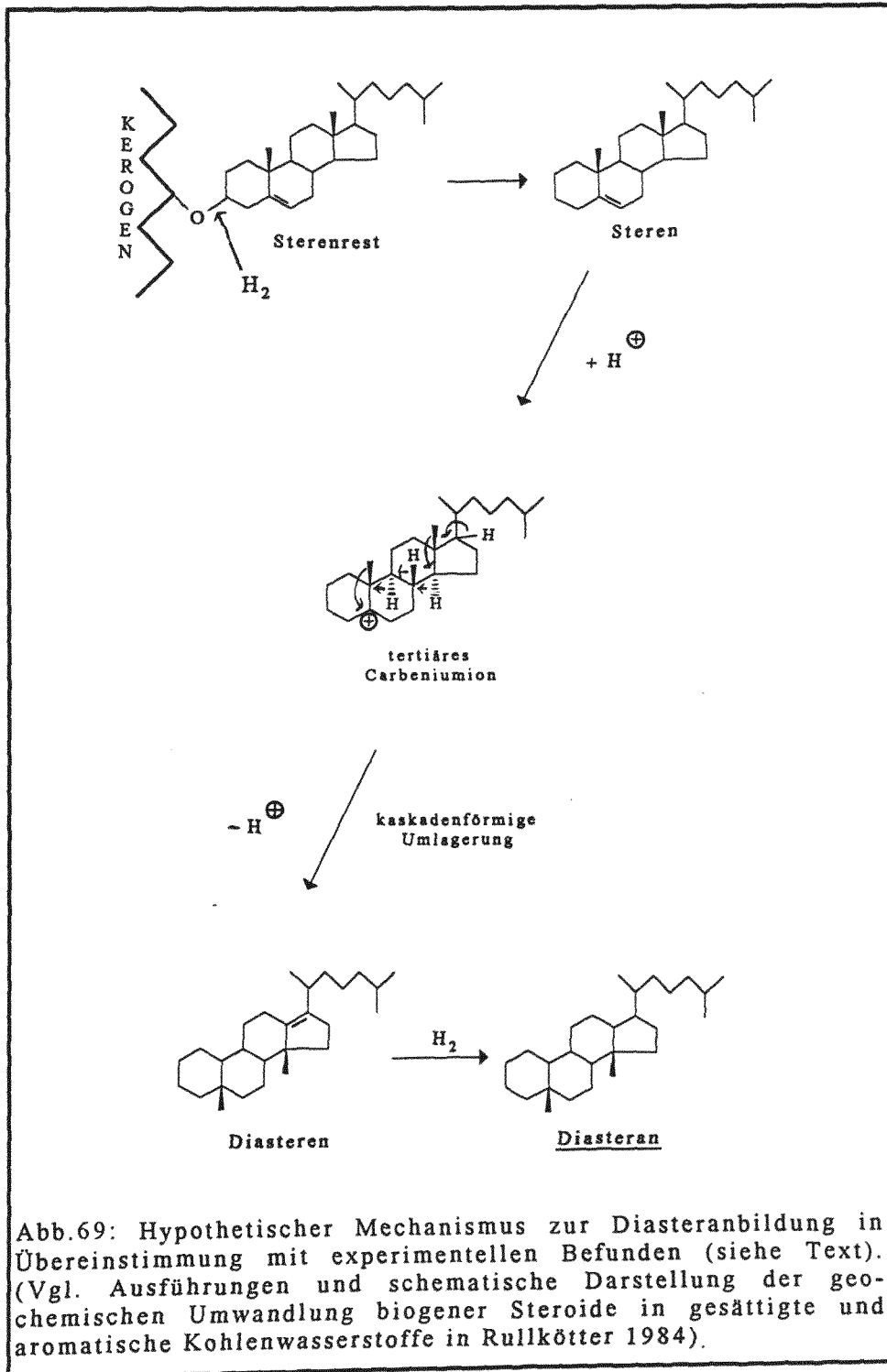


Abb.69: Hypothetischer Mechanismus zur Diasteranbildung in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden (siehe Text). (Vgl. Ausführungen und schematische Darstellung der geochemischen Umwandlung biogener Steroide in gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe in Rullkötter 1984).

- Im Hydrogenolysat sind die Aromaten stets reifer als im korrespondierenden Bitumen. Das gilt in abgeschwächter Form auch für den Thermodruckextrakt (Wen), dessen Aromaten reifer sind als die im entsprechenden Bitumen.

Diese beiden Trends werden in allen fünf Reifeparametern bestätigt und unabhängig davon, ob die Parameter gaschromatographisch oder massenspektrometrisch bestimmt werden.

Die höhere Reife der Aromaten in den Hydrogenolysaten und im Thermodruckextrakt wird damit erklärt, daß bei 200°C eine thermische Umwandlung der Aromaten entweder durch Transmethylierung zum thermodynamisch stabileren Isomer oder durch stärkeren Abbau des instabilen Isomers zu niedermolekularen Verbindungen stattfindet.

Die Trithiolane in der Aromatenfraktion beider Hydrogenolysate (siehe Abb.64a u. b und Abb.A15a (im Anhang)) können wie folgt entstanden sein:

- 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan kann sich, wie in Abb.70 dargestellt, aus Cystin bilden. Cystin (3,3'-Dithiobis[(R)-2-aminopropionsäure]) kommt in der Natur in zahlreichen Organismen vor, wo es u.a. in vielen Proteinen über Disulfidbrücken kovalente Bindungen zwischen Polypeptidketten herstellt und damit stabilisierend auf die Tertiärstruktur dieser Makromoleküle wirkt. Durch Cystindecaboxylierung kommt es zur Bildung von Cystamin, einem biogenen Amin. Ammoniakabspaltung führt zum reaktiven 3,3'-Dithiobisethylen, das unter H₂S-Anlagerung zum Trithiolan cyclisiert. Dieser vorgeschlagene Mechanismus steht in Einklang mit Praxis und Theorie von Struktur und Reaktivität in der organischen Chemie. Grundsätzlich wäre eine solchermaßen ablaufende Trithiolanbildung auch im frühdiagenetischen Stadium mit dem Faulschlammschwefelwasserstoff denkbar. Da sich die Trithiolane aber nicht im Thermodruckextrakt (kein Wasserstoff) finden, muß davon ausgegangen werden, daß sie selbst oder aber eine Vorstufe aus dem Kerogen heraufhydriert wurden. Als Vorstufe kommt kein biogenes Amin in Frage, da das Hydrogenolysegas kein Ammoniak enthält (nicht nach Ammoniak riecht). Möglicherweise wird ein dem Synthon A (Abb.70) äquivalenter Kerogenbaustein aus dem Kerogen abgespalten, der dann mit Schwefelwasserstoff im Reaktionsgas zum Trithiolan reagiert.

Aus geochemischer Sicht ist der vorgeschlagene hypothetische Bildungsmechanismus des 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolans insofern kritisch zu betrachten, als der Ursprung des Schwefels in Komponenten von Bitumina bzw. in Teilstrukturen von Kerogenen bislang wie folgt verstanden wird: Der während der bakteriellen Reduktion von Sulfat aus der Wassersäule gebildete Schwefelwasserstoff reagiert mit olefinischen Teilstrukturen in Analogie zur Vulkanisation von Polyisopren zu schwefelhaltigen Substanzen, die dann am Kerogenbildungsprozeß beteiligt sind. Daß der Schwefel in Kerogenen, wie im vor-

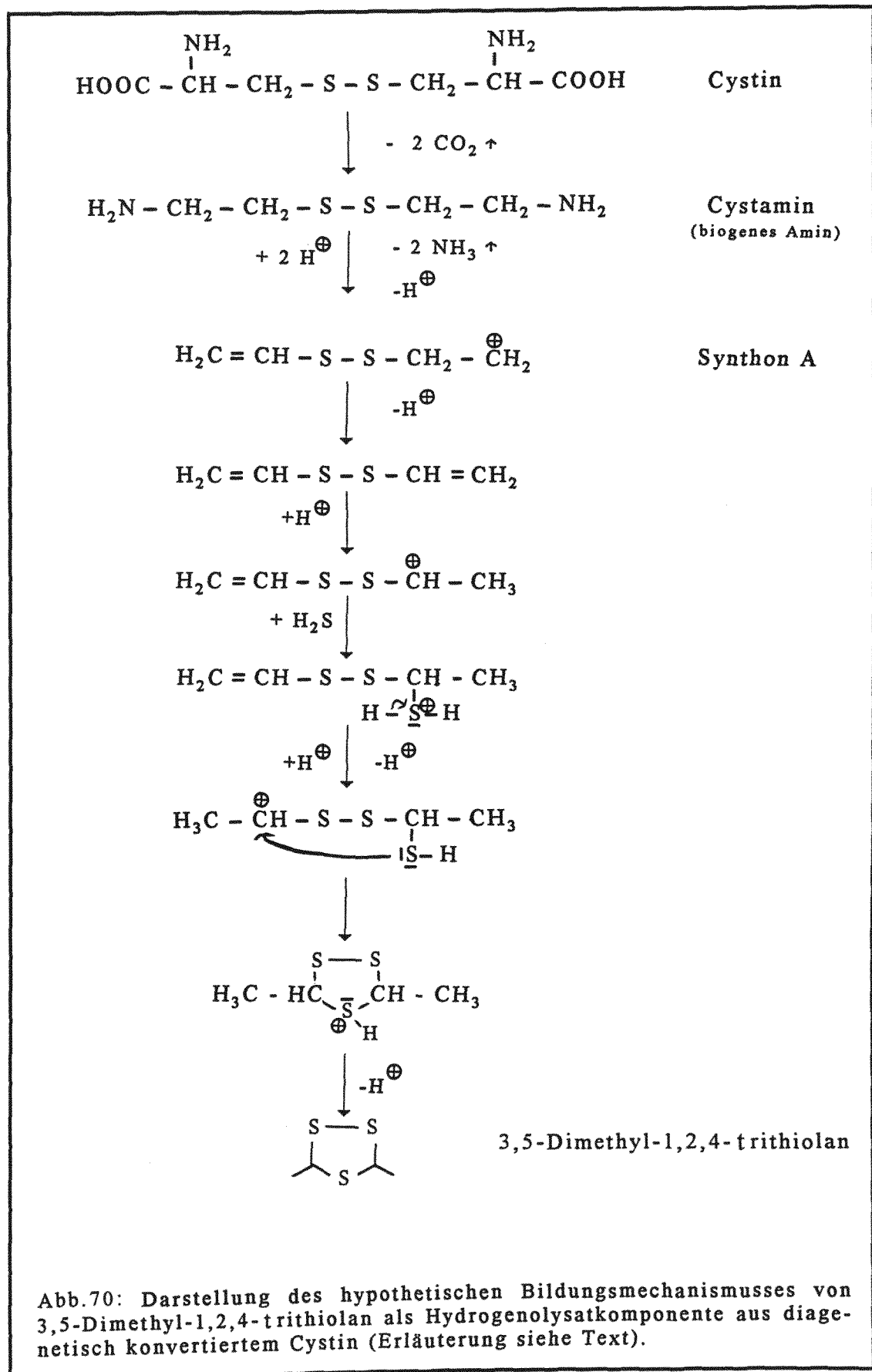


Abb.70: Darstellung des hypothetischen Bildungsmechanismus von 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan als Hydrogenolysatkomponente aus diagenetisch konvertiertem Cystin (Erläuterung siehe Text).

geschlagenen hypothetischen Mechanismus veranschaulicht, auch biogenen Ursprungs sein kann, wurde bislang nicht diskutiert.

- 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan könnte sich auch aus Schwefelwasserstoff, Disulfan (H_2S_2) und Dioxan (Lösungsmittel) während der Hydrogenolyse gebildet haben. Eine derartige Bildung würde, was die Interpretation betrifft, einen Artefakt darstellen.

Die Struktur und Herkunft der höheralkylierten Trithiolane (siehe Abb.A15a im Anhang) ist unaufgeklärt.

Polare Fraktion

Die Existenz der in den Hydrogenolysaten nachgewiesenen Komponenten wird wie folgt interpretiert.

Die n-Alkanole in den Hydrolysatens werden als hydrogenolytisch abgespaltene Kerogenbausteine aufgefaßt. Ihre Verteilung ähnelt der der n-Alkylchloride in den Azidolysaten (vgl. Tab.15, Kap.3.3.2 und Tab.21). Sie sind damit wahrscheinlich über Etherbrücken ans Kerogen gebunden.

Die n-Carbonsäuren können als Carboxylationen in der Reaktionssuspension (pH=8) nicht hydriert werden (vgl. Tab.23, Hydrogenolyse funktioneller Gruppen). Vermutlich sind sie gemeinam mit den n-Alkan-2-onen aus der Kerogenmatrix herausextrahiert worden.

Skatol (3-Methyl-1H-indol) als Vertreter der Indole (siehe Abb.66 und 68) entsteht aus der Aminosäure Tryptophan bei der Fäulnis von Proteinen oder durch Decarboxylierung von Indolessigäure, einem in höheren Pflanzen weit verbreiteten natürlichen Wachstoffs. Die Indole als Hydrogenolysatkomponenten werden wahrscheinlich analog zu den n-Carbonsäuren und den n-Alkan-2-onen aus der Kerogenmatrix herausextrahiert. Sie könnten aber auch über den basischen Stickstoff als Folge diagenetischer Konversionen ans Kerogen gebunden vorliegen, um hydrogenolytisch abgespalten worden zu sein.

Die beiden Tocopherole sind wahrscheinlich hydrogenolytisch vom Kerogen abgespalten worden. Sie kommen in der Natur in Membranfetten und -ölen vor, deren Oxidation durch Sauerstoff sie durch ihre Funktion als Radikalfänger bereits in geringen Konzentrationen verhindern. Dadurch tragen sie zur Erhaltung der Membranfluidität und damit zur Stabilisierung biologischer Membranen bei. Diese Rolle als Oxidationsinhibitoren könnten sie auch im Rahmen einer Kerogenbildung nach dem Lipidkondensationsmodell (siehe Kap.3.7.1.2) spielen.

Das Phenol und die drei Methylphenole (Kresole) sind vermutlich hydrogenolytisch vom Kerogen abgespalten worden. Die Kresole sind in der Natur als Metabolite verschiedener Mikroorganismen weit verbreitet.

Schlußbemerkung

Kerogenhydrogenolyse zu betreiben, macht im Rahmen der Kerogenstrukturaufklärung nur so lange Sinn, wie man unterhalb der C-C-Cracktemperatur (300-350°C) bleibt. Arbeitet man mit Wasserstoff oberhalb von 350°C, so erfolgt der Kerogenabbau in erster Linie durch thermisches C-C-Cracken und nur untergeordnet hydrogenolytisch.

Das thermische Kerogen cracken unterscheidet sich vom hydrogenolytischen Kerogenabbau dadurch, daß es bei ersterem im Rahmen eines disproportionierenden Kerogenabbaus zur Bildung von Öl und teurigem Koks kommt. Die Koksbildung ist dadurch bedingt, daß im Zuge des disproportionierenden Abbaus ein Teil des Kerogens Wasserstoffdonorfunktion übernimmt und es dadurch im Rahmen von Dehydroaromatisierungen zur Koksbildung kommt. Das thermische Kerogen cracken verläuft nach einem unselektiven und weitgehend unbekanntem Radikalmechanismus, der eine Korrelation zwischen Abbauprodukt und Kerogenstruktur nahezu unmöglich macht.

Die Hydrogenolyse hingegen verläuft unter strukturellem Erhalt der Kerogenmatrix. Mit der hier gewählten Hydrogenolysetemperatur von 200°C ist sichergestellt, daß kein thermischer Kerogenabbau stattfindet.

Ein weitgehenderer Kerogenabbau ist bei höheren Temperaturen möglich (vgl. Robinson et al. (1991)). Letztere setzen Kohle an Molybdänkatalysatoren bei 350°C und 62bar Wasserstoffinitialdruck um und bauen 49% ab (zum Vergleich: Das Wen- und Msv-Kerogen wird bei 200°C und 20bar Wasserstoffinitialdruck zu 6-7% (TOC-normiert) abgebaut). Fraglich ist hierbei, ob trotz des hohen Wasserstoffdrucks nicht doch disproportionierendes Kerogen cracken stattgefunden hat und das Rückstandskerogen damit verkokt vorliegt und somit im Rahmen der Kerogenstrukturanalyse durch weiteren Abbau nahezu wertlos ist.

3.3.5 Oxidation

Der Wen- und der Msv-Hydrogenolyserückstand werden nach der in Kap.2.1.2.5 beschriebenen Methode mit Rutheniumtetroxid oxidiert (S.31). Bis auf die Reaktionszeit wird die Oxidation unter den in Kap.3.2 erarbeiteten Oxidationsparametern maximalen oxidativen Abbaus durchgeführt. Die Reaktionszeit wird auf zwei Oxidationsstufen verteilt, um über die Oxidationsprodukte aus beiden Oxidationsstufen Rückschlüsse auf die ursprüngliche Kerogenstruktur vornehmen zu können. Nach jeder der je zwei Oxidationsstufen werden die Oxidationsprodukte aufgearbeitet (Kap.2.1.2.5).

Die Oxidationsprodukte der Hydrogenolyserückstandskerogene entsprechen denen der Hilsmuldenkerogene (Kap.3.1):

Mono-n-carbonsäuren (C₂-C₃₀)(M2-M30)

α,ω-Di-n-carbonsäuren (C₄-C₂₇)(D4-D27)

In Abb.71 und Abb.72 sind die Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der beiden Abbauschritte beider Hydrogenolyserückstandskerogene Wen1 u. Wen2 und Msv1 u. Msv2 dargestellt.

In Abb.73 sind die Gaschromatogramme der mittels einer polaren Säule erfaßten, kurzkettigen Mono-n-carbonsäuren (C₂-C₆; M2-M6) als Oxidationsprodukte beider Abbauschritte der beiden Hydrogenolyserückstandskerogene dargestellt.

Die Identifizierung der Oxidationsprodukte erfolgt anhand der GC/FID-Daten über relative Retentionszeiten durch Vergleich mit den GC/FID-Daten der Oxidationsprodukte der Hilsmuldenkerogene (Abb.24 in Kap.3.1).

Die Quantifizierung der Oxidationsprodukte einschließlich des während der Oxidation gebildeten Kohlendioxids wird nach den in Kap.2.5 dargestellten Methoden durchgeführt.

Die quantifizierten Oxidationsprodukte beider Hydrogenolyserückstandskerogene sind in Tab.24 aufgelistet. Im einzelnen sind die Oxidationsprodukte in Tab.7 (Kap.3.1) aufgeführt. Die Bestimmung der Menge an gaschromatographisch erfaßbaren Oxidationsprodukten geschieht nach der in Kap.2.5 erläuterten Methode. Die gaschromatographisch erfaßbaren Produkte sind unter Total in Tab.24 dargestellt.

Die Menge an während der Oxidation gebildeten Kohlendioxids ist in Tab.25 in mg zu Kohlendioxid oxidiertem Kerogenkohlenstoff pro Gramm TOC aufgelistet. Das Kohlendioxid als Oxidationsprodukt wird für jedes der beiden oxidierten Hydrogenolyserückstandskerogene als beide Abbauschritte umfassendes Gesamtkohlendioxid bestimmt. Die zugrundeliegenden Rohdaten sind in Tab.25 aufgeführt.

→ Fortsetzung des Textes auf S.180

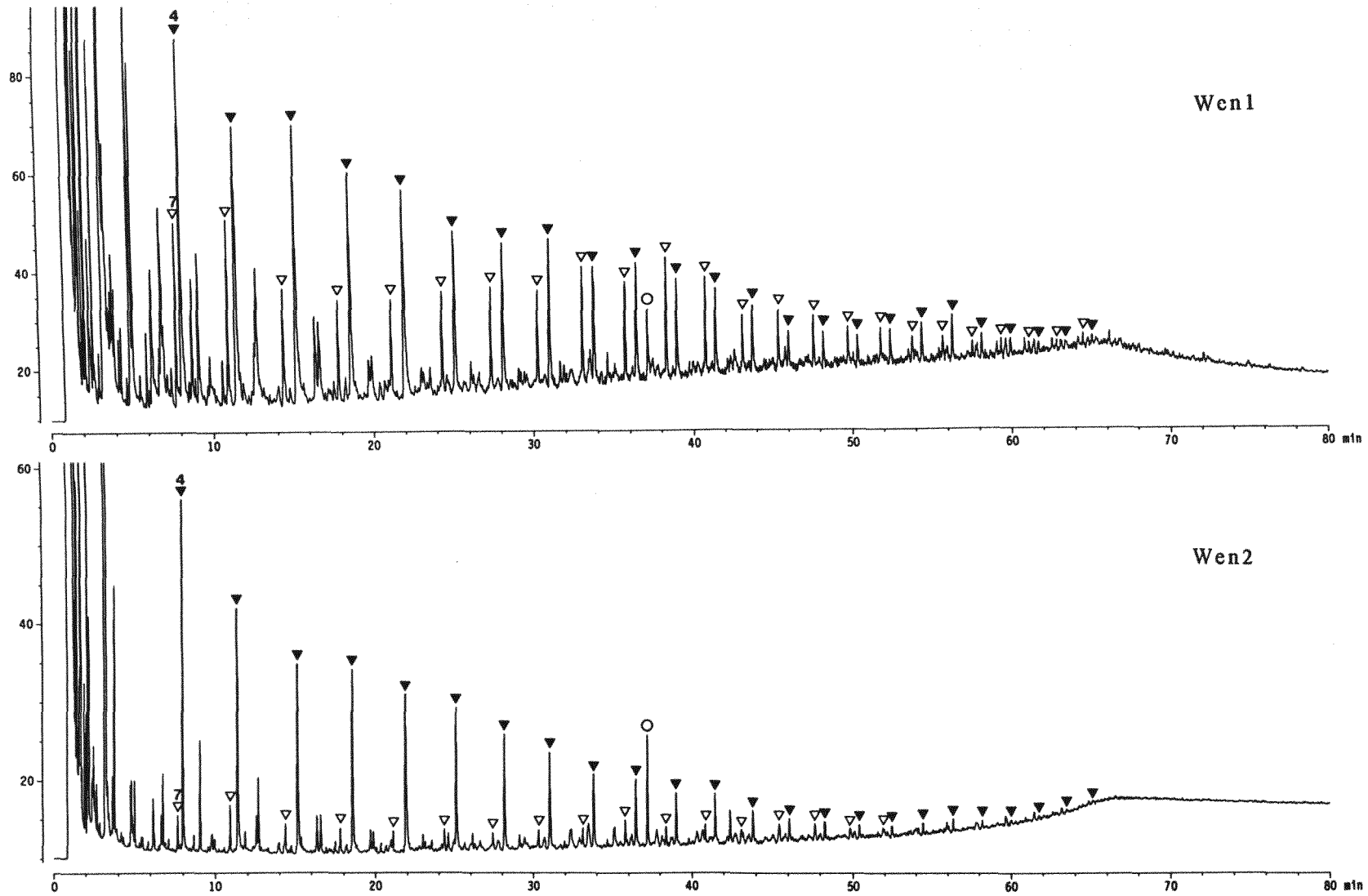


Abb.71: Darstellung der Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der beiden oxidativen Abbauschritte (Wen 1 und Wen 2) des Wen-Hydrogenolyserückstandskerogens. ▼ Mono-n-carbonsäure* (C_7 - C_{30} , M7-M30); ▲ α,ω -Di-n-carbonsäure* (C_4 - C_{27} , D4-D27); ○ 5α -Androstan (interner Standard); (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester). (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6).

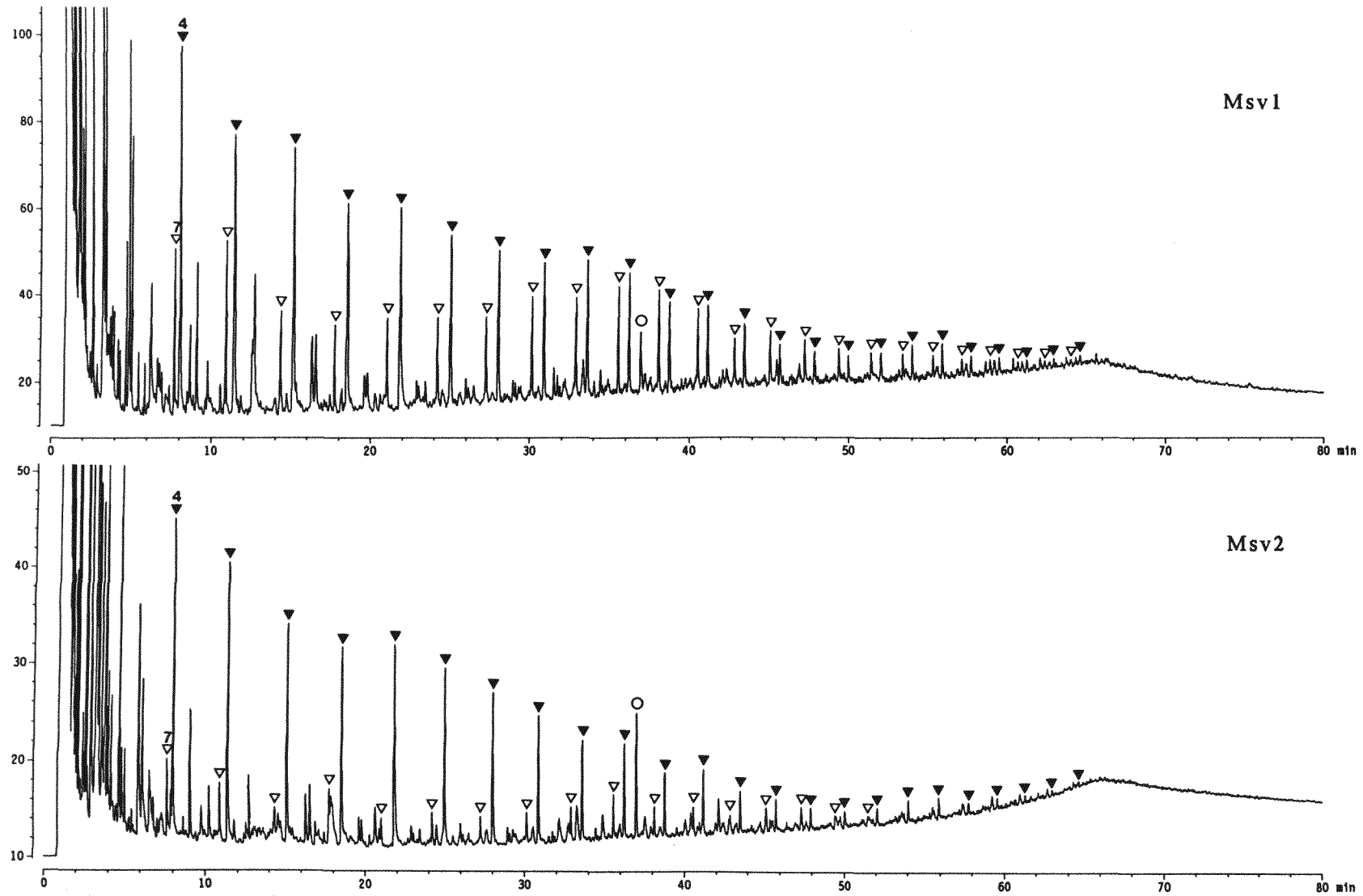


Abb.72: Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der beiden oxidativen Abbauschritte (Msv1 und Msv2) des Msv-Hydrogenolyserückstandskerogens. ▽ Mono-n-carbonsäure* (C₇-C₃₀, M7-M30); ▼ α,ω-Di-n-carbonsäure* (C₄-C₂₇, D4-D27); ○ α-Androstan (interner Standard); (*: Als Methyl- bzw. Dimethyl-ester). (GC-Parameter: A1, s. Abb.19, Kap.2.6).

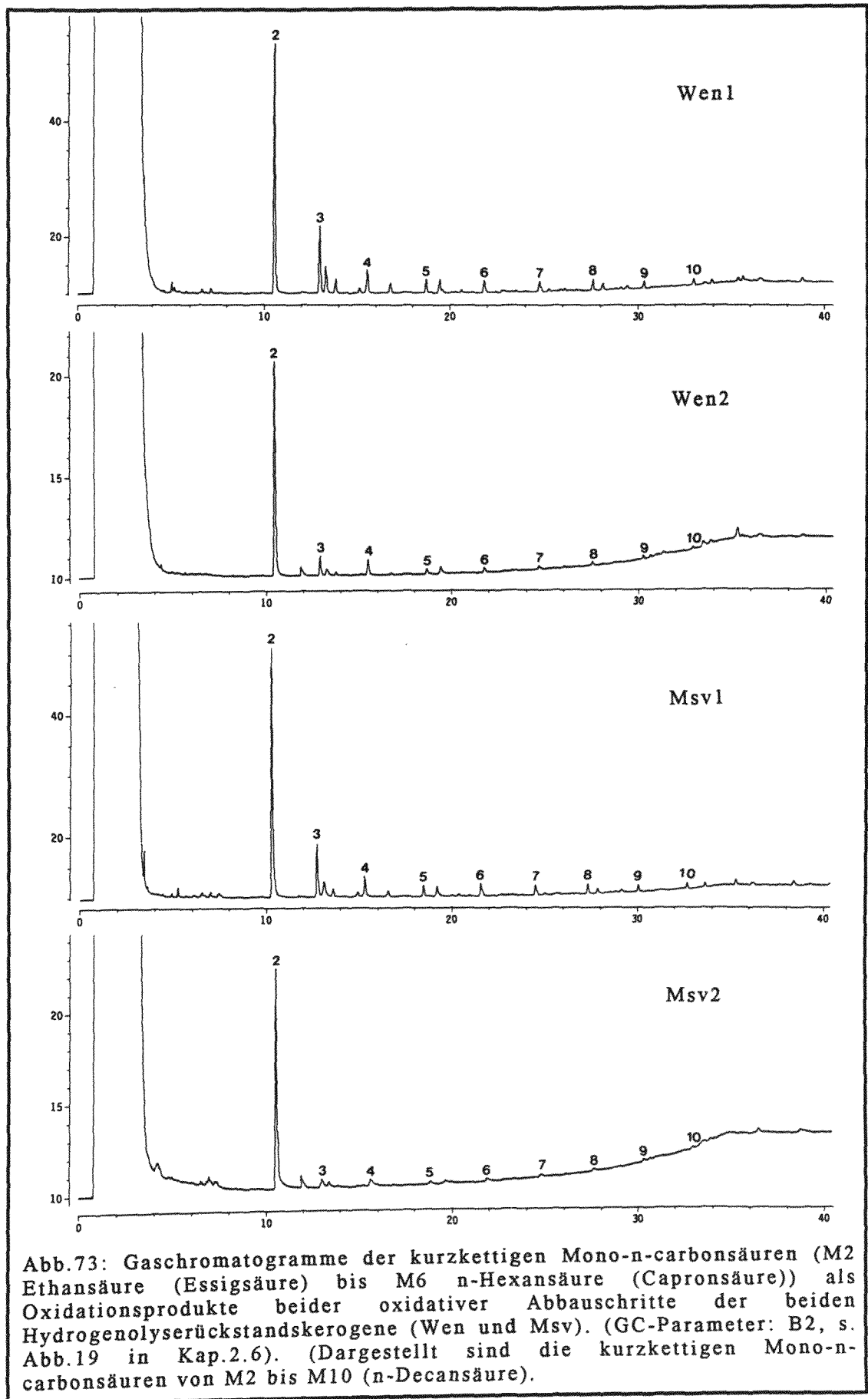


Abb.73: Gaschromatogramme der kurzketigen Mono-n-carbonsäuren (M2 Ethansäure (Essigsäure) bis M6 n-Hexansäure (Capronsäure)) als Oxidationsprodukte beider oxidativer Abbauschritte der beiden Hydrogenolyserückstandskerogene (Wen und Msv). (GC-Parameter: B2, s. Abb.19 in Kap.2.6). (Dargestellt sind die kurzketigen Mono-n-carbonsäuren von M2 bis M10 (n-Decansäure)).

| C | Wen 1 | | Wen 2 | | Msv 1 | | Msv 2 | |
|---------------------------------|---------------|------|---------------|-----|---------------|------|---------------|-----|
| | M | D | M | D | M | D | M | D |
| 2 | 43362* | | 21556* | | 41767* | | 23360* | |
| 3 | 6284* | | 1089* | | 5816* | | 1023* | |
| 4 | 2154* | 2076 | 904* | 765 | 2074* | 2222 | 992* | 880 |
| 5 | 987* | 2490 | 197* | 819 | 873* | 2501 | 191* | 754 |
| 6 | 1049* | 2426 | 147* | 722 | 1021* | 2211 | 174* | 651 |
| 7 | 743 | 1706 | 81 | 683 | 753 | 1695 | 148 | 637 |
| 8 | 864 | 1518 | 117 | 638 | 856 | 1500 | 182 | 589 |
| 9 | 675 | 1328 | 98 | 591 | 656 | 1305 | 107 | 543 |
| 10 | 508 | 1082 | 81 | 439 | 474 | 1102 | 116 | 412 |
| 11 | 680 | 991 | 82 | 363 | 612 | 995 | 154 | 367 |
| 12 | 607 | 879 | 87 | 311 | 557 | 937 | 85 | 313 |
| 13 | 574 | 726 | 91 | 261 | 557 | 826 | 94 | 248 |
| 14 | 571 | 550 | 81 | 183 | 583 | 605 | 108 | 180 |
| 15 | 597 | 492 | 87 | 176 | 704 | 552 | 109 | 180 |
| 16 | 520 | 392 | 103 | 106 | 592 | 404 | 86 | 109 |
| 17 | 661 | 219 | 70 | 66 | 561 | 234 | 75 | 118 |
| 18 | 537 | 172 | 80 | 40 | 479 | 147 | 83 | 46 |
| 19 | 337 | 128 | 41 | 31 | 321 | 124 | 69 | 37 |
| 20 | 311 | 181 | 82 | 30 | 303 | 166 | 77 | 40 |
| 21 | 276 | 198 | 71 | 29 | 263 | 185 | 60 | 44 |
| 22 | 201 | 238 | 53 | 31 | 188 | 175 | 24 | 40 |
| 23 | 177 | 102 | 32 | 26 | 196 | 108 | 20 | 21 |
| 24 | 126 | 77 | | 31 | 76 | 75 | | 18 |
| 25 | 143 | 58 | | 36 | 133 | 35 | | 14 |
| 26 | 91 | 59 | | 25 | 89 | 41 | | 7 |
| 27 | 70 | 32 | | 7 | 89 | 43 | | 8 |
| 28 | 59 | | | | 59 | | | |
| 29 | 40 | | | | 54 | | | |
| 30 | 49 | | | | 26 | | | |
| EM(7-30) | 9427 | | 1342 | | 9192 | | 1604 | |
| ED(4-27) | 18132 | | 6221 | | 18201 | | 6267 | |
| Total** | 344,0 (34,4%) | | 120,7 (12,1%) | | 321,0 (32,1%) | | 145,4 (14,5%) | |
| | Wen 1 + Wen 2 | | | | Msv 1 + Msv 2 | | | |
| ΣM+ΣD | 113 (11,3%) | | | | 113 (11,3%) | | | |
| Total** | 465 (46,5%) | | | | 466 (46,6%) | | | |
| CO ₂ ** | 135 (13,5%) | | | | 140 (14,0%) | | | |
| Total***+ CO ₂ ** | 60,0% | | | | 60,6% | | | |

{ΣM+ΣD: ΣM(C₂-C₃₀) + ΣD(C₄-C₂₇)}

Tab.24: Auflistung der Oxidationsprodukte beider Hydrogenolyserückstandskero- gene in µg/g TOC. M = Mono-n-carbonsäure; D = α,ω-Di-n-carbonsäure (als Methyl- bzw. Dimethylester). (* mit polarer Säule erfaßt; ** in mg/g TOC). (CO₂: zu CO₂ abgebauter Kerogenkohlenstoff in [mg zu CO₂ abgebautem Kerogenkohlenstoff/g TOC]. Total: Menge der gaschromatographisch erfaßbaren Oxidationsprodukte, siehe Text. Im einzelnen sind die Oxidationsprodukte in Tab.7 in Kap.3.1 aufgelistet. Zugrundeliegende Gaschromatogramme siehe Abb.71, Abb.72 und Abb.73. (Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter siehe Q6 in Tab.4, Kap. 2.5).

| | <u>0,01n HCl</u> [ml] | | | | <u>CO₂</u> | | <u>X</u> |
|-----|-----------------------|------|------|-----------|-----------------------|------------|-------------|
| | A | A | A | \bar{A} | E | [mg/g TOC] | [mg/g TOC] |
| Wen | 48,8 | 48,9 | 48,9 | 48,9 | 8,25 mg/16,0mg TOC | 515,6 | 135 (13,5%) |
| Msv | 49,1 | 49,0 | 49,2 | 49,1 | 8,03 mg/15,0mg TOC | 535,6 | 140 (14,0%) |

(X = zu Kohlendioxid oxidiertes Kerogenkohlenstoff)

Tab.25: Auflistung der Rohdaten zur Erfassung der während der Oxidation der Hydrogenolyserückstandskerogene gebildeten Mengen an Kohlendioxid (Erläuterung siehe Text).

Das unreife organische Material in beiden Hydrogenolyserückstandskerogenen liefert im Rahmen der oxidativen Konversion hauptsächlich aliphatische Säuren (s. Abb.71 und 72). Aromatische Säuren treten nur untergeordnet auf und werden, da sie mit anderen Produkten coeluieren, nicht quantifiziert.

Interpretation der Abbaudaten

Die zweistufige Oxidation der Hydrogenolyserückstandskerogene mit Rutheniumtetroxid unter rigorosen Reaktionsparametern führt mit einer TOC-normierten Abbaurrate von 97,9% (Wen) bzw. 97,8% (Msv) zu einem vollständigen Kerogenabbau. 60% des abgebauten Hydrogenolyserückstandskerogens werden als gaschromatographisch erfaßbare Oxidationsprodukte (46,5%, siehe Total in Tab.24) und als zu Kohlendioxid oxidiertem Kerogenkohlenstoff (13,5%) quantifiziert. 11,3% des abgebauten Rückstandskerogens werden als diskrete Mono-n-carbonsäuren (M2-M30) und α,ω -Di-n-carbonsäuren (D4-D27) quantifiziert (Tab.24). 40% des Hydrogenolyserückstandskerogens (Kerogenkohlenstoffs) werden nicht quantifiziert und verbleiben auf der GC- bzw. LC-Säule sowie untergeordnet als unextrahierte Oxidationsprodukte im zurückbleibenden Lösungsmittelsystem.

Die quantifizierten Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als aufgelöste Kerogenhauptoxidationsprodukte und der zu Kohlendioxid oxidierte Kerogenkohlenstoff werden hinsichtlich der ursprünglichen Kerogenstruktur wie folgt interpretiert:

Aus der Oxidation von Kerogenmodellsubstanzen, die alle IR- und NMR-spektroskopisch erfaßbaren funktionellen Gruppen in Kerogenen umfassen, folgt, daß ausschließlich Alkyларomaten oxidativ unter Molekülabbau konvertierbar sind (Kap.3.1.4). Dabei kommt es zur Bildung von Mono-n-carbonsäuren und Kohlendioxid. Benzolpolycarbonsäuren treten als Oxidationsprodukte der unreifen Kerogene nur in unbedeutender Konzentration auf, woraus abzuleiten ist, daß der zu Kohlendioxid oxidierte Kerogenkohlenstoff vornehmlich von monoaromatischen Kerogenteilstrukturen herrührt.

Die Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren und das Kohlendioxid als Hauptoxidationsprodukte der Hydrogenolyserückstandskerogene entstammen aromatischen Kerogenteilstrukturen (vornehmlich Monoaromaten), die über n-Alkylgruppen quervernetzt sind.

Daß sich während der jeweils zweiten Oxidationsstufe mehr α,ω -Di-n-carbonsäuren im Verhältnis zu den Mono-n-carbonsäuren bilden, spricht dafür, daß während der zweiten Oxidationsstufe in verstärktem Maße quervernetzende Polymethylengruppen aus α,ω -Diarylalkanen gegenüber Polymethylengruppen aus Monoarylalkanen aus dem Kerogen herausoxidiert werden.

3.3.6 Zusammenfassung

Im folgenden sind die Daten des vierstufigen chemischen Kerogenabbaus zweier unreifer Kerogene (Wen und Msv) zusammengefaßt.

Als Funktion der jeweils angewandten Abbaureaktionsbedingungen ergeben sich die in Tab.26 aufgeführten TOC-normierten Kerogenabbaudaten der einzelnen vier Abbaustufen:

Anhand der TOC-Werte der einzelnen Ausgangskerogene (bzw. Ausgangsrückstandskerogene) und der jeweils zurückbleibenden Rückstandskerogene ergeben sich die in Tab.26A dargestellten Abbauraten der einzelnen Abbauschritte. Normiert man die Abbauraten der jeweiligen Einzelabbauschritte auf den Ausgangskerogen-TOC, resultieren die in Tab.26B dargestellten Abbauraten im vierstufigen Abbau beider untersuchter Kerogene.

Beide unreifen Kerogene (Wen: $0,48\%R_m$ und Msv: $0,57\%R_m$) werden im Zuge des vierstufigen chemischen Abbaus **hydrolytisch zu 2%**, **azidolytisch zu 1%**, **hydrogenolytisch zu 7%** und **oxidativ zu 88%** abgebaut.

Unreife Kerogene sind damit im Sinne eines vollständigen Abbaus weder hydrolytisch, noch azidolytisch, noch hydrogenolytisch abzubauen. Lediglich oxidativer Abbau führt zu einem nahezu vollständigen Kerogenabbau. Die Folge daraus ist, daß eine Kerogenstrukturbestimmung mittels chemischer Kerogenabbaudaten an den Oxidationsprodukten erfolgen sollte. Repräsentieren diese doch, wenn auch mehr oder weniger stark konvertiert, das in niedermolekulare Einheiten zerlegte Kerogen.

Die Hydrolysebeständigkeit des Kerogens ist insofern verständlich, als das basische (Calcit) bzw. saure (Feldspäte sowie Tonminerale) anorganische Milieu, von dem das Kerogen in der geologischen Formation umgeben ist, eine entweder sauer oder basisch katalysierte Kerogenhydrolyse im Zuge der Jahrmillionen währenden Kerogendiagenese bewerkstelligt haben sollte.

Analoges gilt für die Azidolysebeständigkeit, ist doch das Kerogen von einer Mineralmatrix umgeben, die Bestandteile mit Lewissäurecharakter (z.B. Alkalikationen) enthält. Daß die untersuchten Kerogene unter den angewandten Hydrogenolyserandbedingungen nicht hydrierbar sind, liegt möglicherweise an der Reaktionsführung (Reaktionstemperatur, siehe hierzu Kap.3.3.4 Hydrogenolyse, Interpretation) und am Katalysator, der zu rasch durch z.B. Schwefel oder Schwefelwasserstoff deaktiviert wird.

Im folgenden wird diskutiert, inwiefern die aus den Ergebnissen des stufenweisen chemischen Kerogenabbaus abgeleiteten Aussagen über die Struktur der abgebauten Kerogene die von Behar und Vandenbroucke (1987) vorgeschlagene Struktur eines

| | A | | B | |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Wen (0,48%R _m) | Msv (0,57%R _m) | Wen (0,48%R _m) | Msv (0,57%R _m) |
| Hydrolyse (KOH) | 2,1% | 2,4% | 2,1% | 2,4% |
| Azidolyse (BCl ₃) | 1,1% | 0,9% | 1,1% | 0,9% |
| Hydrogenolyse (H ₂ /Rh) | 6,9% | 7,7% | 6,8% | 7,4% |
| Oxidation (RuO ₄) | 97,9% | 97,8% | 88,1% | 87,4% |
| | | | Σ 98,1% | Σ 98,1% |

Tab.26: Zusammenfassung der Kerogenabbaudaten des vierstufigen chemischen Kerogenabbaus zweier unreifer Kerogene. Darstellung der TOC-normierten Kerogenabbauraten als Funktion des jeweiligen Abbauschritts.
 A: TOC-normierte Abbauraten für jeden einzelnen Abbauschritt.
 B: Auf den jeweiligen Ausgangskerogen-TOC normierte Abbauraten des vierstufigen Kerogenabbaus.
 (Erläuterung siehe Text).

frühkatagenetischen Typ-II-Kerogens stützen. Die Diskussion erfolgt anhand der TOC-normierten Abbaudaten des Wen-Kerogens. Die folgenden prozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf den Kerogenkohlenstoff.

98% des Wen-Kerogens sind im Rahmen des stufenweisen chemischen Kerogenabbaus in niedermolekulare Produkte abgebaut worden. 88% des Kerogens werden oxidativ zu niedermolekularen Abbauprodukten konvertiert.

60% des oxidativ konvertierten Kerogens werden als gaschromatographisch erfaßte Oxidationsprodukte detektiert (46,5%) bzw. zu Kohlendioxid oxidiert (13,5%). Die übrigen 40% des oxidativ zu niedermolekularen Teilstrukturen abgebauten Kerogens bleiben im Rahmen der Aufarbeitung der Oxidationsprodukte unerfaßt. Sie verbleiben auf der LC- und GC-Säule und unextrahiert im zurückbleibenden Lösungsmittelsystem.

35,2% des oxidierten Kerogens liegen in Form von gaschromatographisch nicht aufgelösten Oxidationsprodukten vor und sind damit in ihrer molekularen Struktur mittels angewandter GC/MS-Analytik nicht zugänglich.

Über 75% des zu niedermolekularen Teilstrukturen oxidativ konvertierten Kerogens werden auf molekularer Ebene nicht erfaßt.

Lediglich 24,8% des oxidativ konvertierten Kerogens werden in Form von diskreten Oxidationsprodukten als Summe der Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren (11,3%) und als zu Kohlendioxid oxidiert (13,5%) erfaßt (Tab.24). Diese identifizierten und quantifizierten Abbauprodukte entstammen der Oxidation von Polymethylengruppen, die hauptsächlich an Monoaromaten gebunden sind. Über aromatische Teilstrukturen quervernetzte Polymethylengruppen repräsentieren ca. ein Viertel der Struktur eines frühkatagenetischen Typ-II-Kerogens.

Die erarbeiteten Abbaudaten erlauben keine endgültige Einschätzung, inwieweit die von Behar und Vandenbroucke 1987 (Abb.6 in Kap.1.3) vorgeschlagene, hypothetische Struktur eines frühkatagenetischen Typ-II-Kerogens dessen wahrer Struktur entspricht.

Folgende aus dem chemischen Abbau resultierende Strukturmerkmale eines frühkatagenetischen Kerogens finden in dem Modell von Behar und Vandenbroucke keine ausreichende Berücksichtigung: Die aus den Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte resultierenden homologen Polymethylengruppen als Kerogenteilstrukturen mit einem nivellierten Verteilungsmuster von C_6 bis C_{30} sind im Modell nicht in der erforderlichen Weise integriert. (Aus einer hypothetischen Oxidation des Modells mit Rutheniumtetroxid würden nicht diejenigen Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte mit ihren charakteristischen Verteilungen resultieren, wie sie sich z.B. aus der Oxidation des Wen-Kerogens ergeben.)

3.4 Rutheniumtetroxidoxidation von Kerogenmodellstrukturen

Im folgenden wird anhand der Oxidationsprodukte von biogenen Kerogenvorläufern, von Asphaltinen und NSO-Komponenten sowie von einem Humin dargestellt, inwiefern diese drei Struktursysteme Kerogenmodellcharakter besitzen:

3.4.1 Oxidation von biogenen Kerogenvorläufern

Es werden resistente, nicht hydrolysierbare Zellstrukturen rezenter Algen (Grünalgen) und Bakterien (gramnegative Cyanobakterien (Blaualgen)) untersucht. Ein Vergleich zwischen den Oxidationsprodukten dieser rezenter Algen- und Bakterienzellstrukturen und denen fossiler Kerogenstrukturen soll Aufschluß darüber geben, ob resistente, selektiv erhaltene biogene Strukturen im Rahmen der Kerogenbildung von zentraler Bedeutung sind.

3.4.2 Oxidation von Asphaltinen und NSO-Komponenten

Ein Vergleich zwischen den Oxidationsprodukten von Asphaltinen und NSO-Komponenten und denen von Kerogenen soll Auskunft über die strukturelle Verwandtschaft zwischen höhermolekularen bituminösen und kerogenoiden Strukturen aufzeigen.

3.4.3 Oxidation von Humin

Am Beispiel des Humins (Kerogen im Diagenesezustand) des Messeler Ölschiefers soll die Reifekluft zwischen der rezenter Grünalge (*Scenedesmus obliquus*) und dem frühkatagenetischen Wen-Kerogen geschlossen werden, um anhand der Oxidationsprodukte Informationen über den Kerogenbildungsmechanismus abzuleiten.

3.4.1 Oxidation von biogenen Kerogenvorläufern

Einleitend wird dargestellt, von welchen biogenen Vorläufern die untersuchten Kerogene herrühren.

Die sieben im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Typ-II-Kerogene entstammen dem Posidonienschiefer der nordwestdeutschen Hilsmulde sowie des Pariser Beckens. Die Kerogene sind in einem marinen Ablagerungsmilieu entstanden. Nach Littke und Rullkötter (1987) stellen Alginite (incl. Liptodetrinit) mit 75Vol.% gefolgt von unfiguriertem Bituminit mit 20Vol.% die Hauptmazerale von unreifem Kerogen der mergeligen Hilsmuldensedimente dar, wobei die Alginite mit zunehmender Reife unter katagenetischer Ölbildung in kollabierte Metaalginite konvertiert werden. Die Alginite stellen fossile Überreste von Algen dar.

Die Alginite als fossiles Mikroplankton werden maceralmikroskopisch ihrer Größe nach in Alginit A (20-250µm) und Alginit B (<20µm) unterteilt. Der Alginit A wird

paläontologisch in die Palynomorphen *Halosphaeropsis liassica* (20-35µm), *Tasmanites* sp. (52-85µm), *Leiosphaeridia pusilla* (40-60µm) und *Cymatiosphaera telca* (36-49µm) (siehe Mädler 1968) sowie in Acritarchen (bislang nicht zuordnbare Palynomorphe) unterteilt. Die jeweilige phykologische Zuordnung dieser mazeralmikroskopisch erfaßten Algen ist nicht immer eindeutig. Mädler (1968) stellt die *Halosphaeropsis liassica* zu den Chlorophyceen (Grünalgen), während er die übrigen drei aufgeführten Palynomorphen (*Tasmanites*, *Leiosphaeridia* und *Cymatiosphaera*) den Prasinophyceen {gehören heute als Ordnung zur Klasse der Chlorophyceen (van den Hoek 1978 und South et al. 1987)} zuordnet. Wall (1962) ordnet die *Tasmanites*-Algen Chlorophyceen zu. Braser (1980) und Pickett-Heaps (1975) ordnen die *Tasmanites*-Algen ebenfalls den Prasinophyceen als einzelligen Grünalgen zu.

Die unter 20µm kleinen, fossilen Algen (Alginit B) stellen nach Littke und Rullkötter (1987) das mit Abstand vorherrschende Mazeral in den unreifen Kerogenen der Hilsmulde dar. Da die kleinen Algen lichtmikroskopisch nicht auflösbar sind, ist deren Zuordnung zu rezenten Vertretern umso schwieriger. Nach Mädler (1968) können sie auf die Schizophyceengattung *Nostocopsis* (Blualge, Blaugrünalge, gramnegatives Cyanobakterium, Cyanophyce) zurückgehen (s.a. Teichmüller und Ottenjann 1977). Nach Klein (1984) könnten die kleinen Algen möglicherweise auch Wachstumsstadien der größeren Algen (Grünalgen) darstellen.

Sowohl von den Blualgen (Cyanobakterien, Schizophyceen) als auch von den Grünalgen (Chlorophyceen) ist bekannt, daß sie Algenblüten hervorrufen können (Kauffmann 1981 und Benton 1990).

Damit sind die fossilen, palynologisch erfaßten Algen als die mit Abstand vorherrschenden Macerale in den untersuchten Kerogenen wie folgt rezenten Algen phykologisch zuzuordnen:

- Der mengenmäßig untergeordnet vorkommende Alginit A (20-250µm) entspricht rezenten Grünalgen (Chlorophyceen).
- Der Alginit B, der die Hauptmasse des Alginits ausmacht, entspricht Blualgen (gramnegativen Cyanophyceen, Schizophyceen). Zu beachten ist beim Alginit B, daß seine Zuordnung zu rezenten Organismen problematisch ist und daß es sich bei ihm auch um Wachstumsstadien von Grünalgen handeln könnte (s. Interpretation der oxidativen Abbaudaten von nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteilen, dieses Kap.).

Unter Orientierung an den bisher diskutierten Befunden aus der Literatur werden folgende Grün- und Blualgen für die im weiteren dargestellten Untersuchungen herangezogen:

Grünalge: -*Scenedesmus obliquus*
Blaualge (gramnegative Cyanobakterien): -*Spirulina platensis*
-*Nostoc sp.*

Die Algen *Scenedesmus obliquus* und *Spirulina platensis* entstammen der deutsch-indischen Zusammenarbeit zur Biotechnologie und Ausbeutung von Algen (1976-1981) und wurden freundlicherweise von den Herren Prof.Dr. Kneifel und Dr. Mohn (beide Institut IBT-3, Forschungszentrum Jülich) zur Verfügung gestellt. Herr Dr. Hegewald (ebenfalls IBT-3) stellte dankenswerterweise eine Anzucht von *Nostoc sp.* zur Verfügung, die von mir aufgezogen und, wie im weiteren dargestellt, verwendet wurde. Damit stehen rezente Algen zur Verfügung, die nach dem erläuterten Literaturstudium den Vorläuferalgen des fossilen Alginits als vorherrschendem Mazeral in den untersuchten Kerogenen entsprechen.

Anhand der im weiteren ausgeführten Untersuchungen soll geklärt werden, inwieweit resistente nichthydrolysierbare Algenzellstrukturbausteine Bestandteile von makromolekularem, unreifem Kerogen nach diagenetischer Alghuminkonversion darstellen.

Die Substanzpräparate der drei Algen werden nach der in Kap.2.1.3 beschriebenen Methode hydrolysiert, und die zurückbleibenden nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteile werden anschließend mit Rutheniumtetroxid unter Standardbedingungen oxidiert (Kap.2.1.1).

Die Kohlenstoffwerte (TOC-Werte) der eingesetzten Algensubstrate liegen bei ca. 30-40% (S.32). Die Algensubstrate enthalten noch anorganische Begleitbestandteile. 15,0% des TOC der ursprünglichen Biomasse der Grünalge *Scenedesmus obliquus* und 7,1% des TOC der ursprünglichen Biomasse der Blaualge *Spirulina platensis* bleiben nach der Hydrolyse als nichthydrolysierbare Algenzellbestandteile (NHA) zurück. Die hydrolytischen Abbaudaten der Algen korrelieren mit der jeweiligen Algenzusammensetzung (Tab.27). Demnach sollten die Proteine und Kohlenhydrate vollständig aus der Algensubstanz heraushydrolysiert worden sein.

Die Oxidationsprodukte aller drei nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteile (NHA) bestehen analog zu denen der Kerogene aus homologen Reihen von Mono-n-carbonsäuren (C₇-C₃₁) und α,ω -Di-n-carbonsäuren (C₄-C₃₃).

In Abb.74 sind der Totalionenstrom (TIC) und das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte der Grünalge *Scenedesmus obliquus* dargestellt.

In Abb.75 sind die Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der Grünalge *Scenedesmus obliquus* und die der beiden Cyanobakterien *Spirulina platensis* und *Nostoc sp.* dargestellt.

| | Scenedesmus | Spirulina |
|---------------|-------------|-----------|
| Protein | 45-55 | 55-65 |
| Lipide | 8-12 | 2-6 |
| Kohlenhydrate | 10-15 | 10-15 |
| Rohfaser | 2-12 | 1-4 |
| Asche | 6-12 | 6-15 |
| Feuchtigkeit | 5-10 | 5-10 |

Tab.27: Zusammensetzung (% Trockenmasse) der Grünalge *Scenedesmus obliquus* und der Blaualge (Cyanobakterium, Cyanophyceae, Nostococales) *Spirulina platensis* nach Becker et al. (1982). (Werte in %).

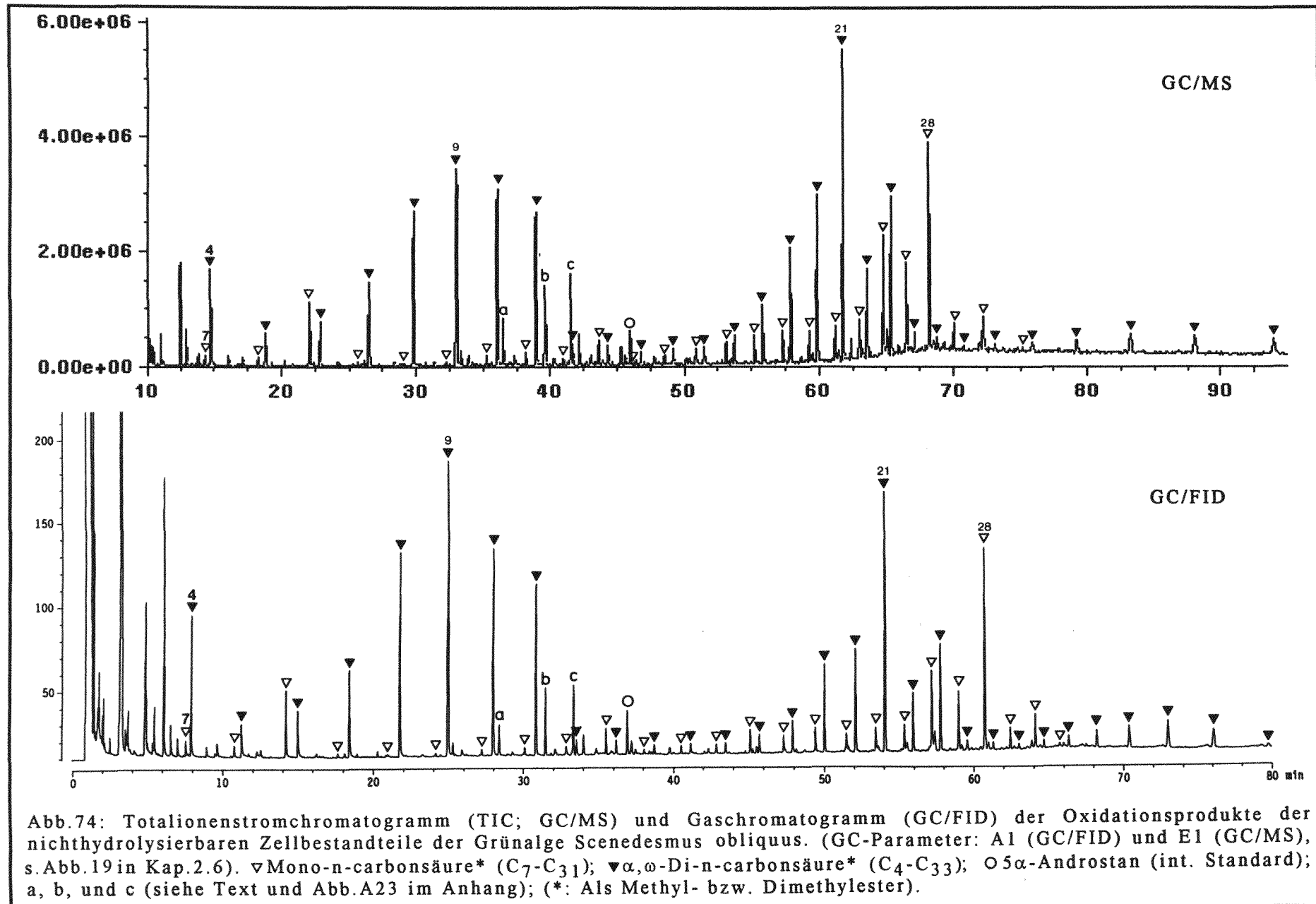


Abb.74: Totalionenstromchromatogramm (TIC; GC/MS) und Gaschromatogramm (GC/FID) der Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile der Grünalge *Scenedesmus obliquus*. (GC-Parameter: A1 (GC/FID) und E1 (GC/MS), s. Abb.19 in Kap.2.6). ▼ Mono-n-carbonsäure* (C₇-C₃₁); ▲ α,ω-Di-n-carbonsäure* (C₄-C₃₃); ○ α-Androstan (int. Standard); a, b, und c (siehe Text und Abb.A23 im Anhang); (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester).

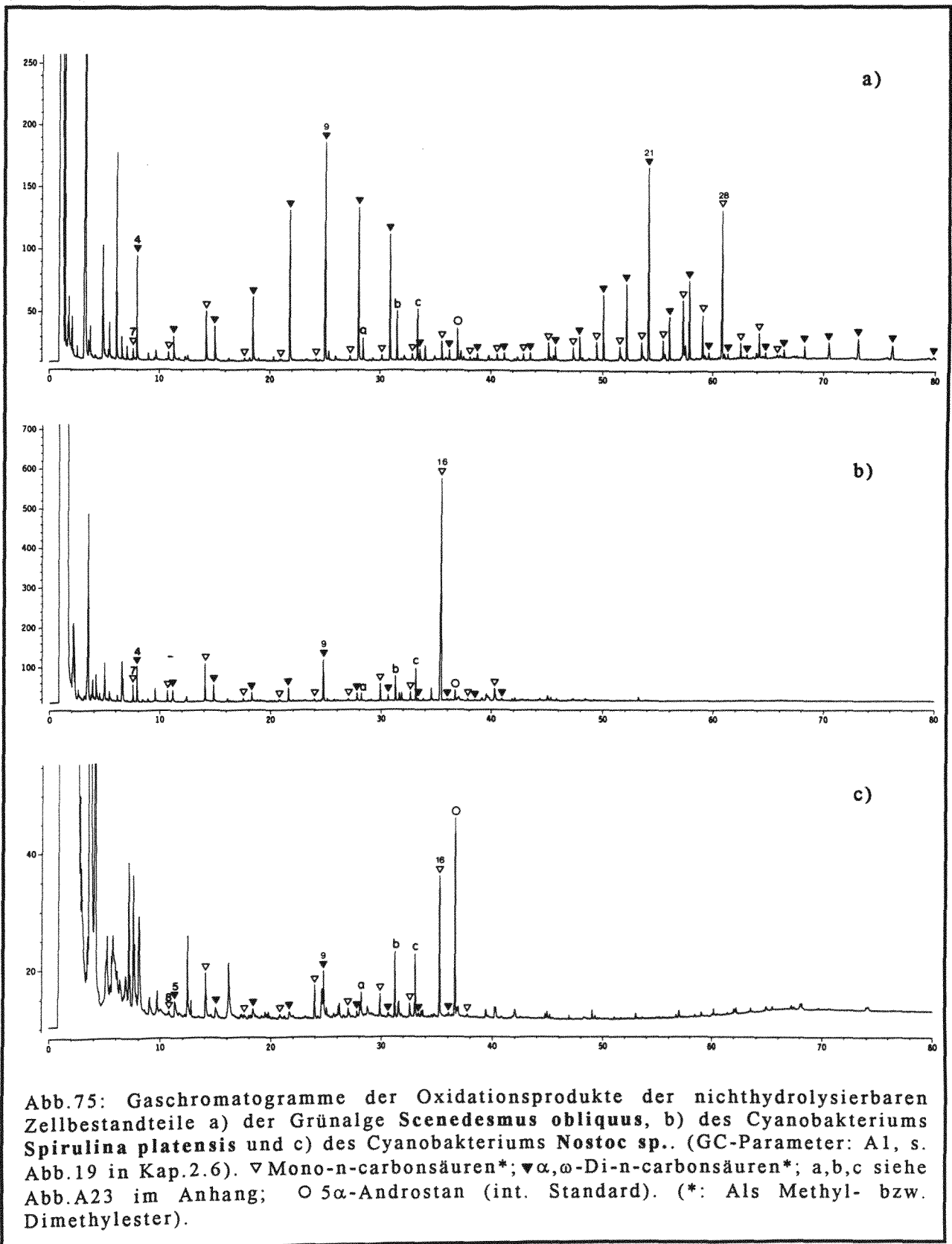


Abb.75: Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile a) der Grünalge *Scenedesmus obliquus*, b) des Cyanobakteriums *Spirulina platensis* und c) des Cyanobakteriums *Nostoc sp.* (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). ▽ Mono-n-carbonsäuren*; ▽ α, ω-Di-n-carbonsäuren*; a,b,c siehe Abb.A23 im Anhang; ○ 5α-Androstan (int. Standard). (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester).

Im Gegensatz zu den Oxidationsprodukten der Kerogene enthalten die Oxidationsprodukte der NHA keine aromatischen Säuren (Benzolpolycarbonsäuren). In Abb.76 sind die Totalionenstromchromatogramme (TIC) und die Massenchromatogramme der Basispeaks der fünf vorherrschenden Benzolpolycarbonsäuren als Oxidationsprodukte a) der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile der Grünalge *Scenedesmus obliquus* und b) des Wen-Kerogens dargestellt.

Als Oxidationsprodukte aller drei oxidierten nichthydrolysierbaren Algenzellsubstrate treten die in Abb.74 und Abb.75 mit a, b und c gekennzeichneten Verbindungen auf, deren Massenspektren in Abb.A23 (s. Anhang) dargestellt sind. Nach McLafferty und Stauffer (1989, NBS-Massenspektrenbibliothek) entspricht das Massenspektrum der Substanz a dem des Phytansäuremethylesters, während die Struktur der Substanzen b und c insofern unaufgeklärt ist, als deren Massenspektren weder in der NBS-Bibliothek (McLafferty und Stauffer 1989), noch im Eight-Peak-Index of Mass Spectra (Royal Society of Chemistry 1991) erfaßt sind. Die Phytansäure entstammt vermutlich dem Phytolrest des Chlorophyll-a. Während der Algenhydrolyse freigesetztes Phytol wird wahrscheinlich unter Hydrierung der α,β -Doppelbindung zu Phytanol geführt haben, das oxidativ zur erfaßten Phytansäure umgesetzt wird. Möglicherweise ist das Phytanol nach der basischen Hydrolyse der Algensubstrate (Kap.2.1.3) nicht vollständig als Hydrolysatkomponente extrahiert worden.

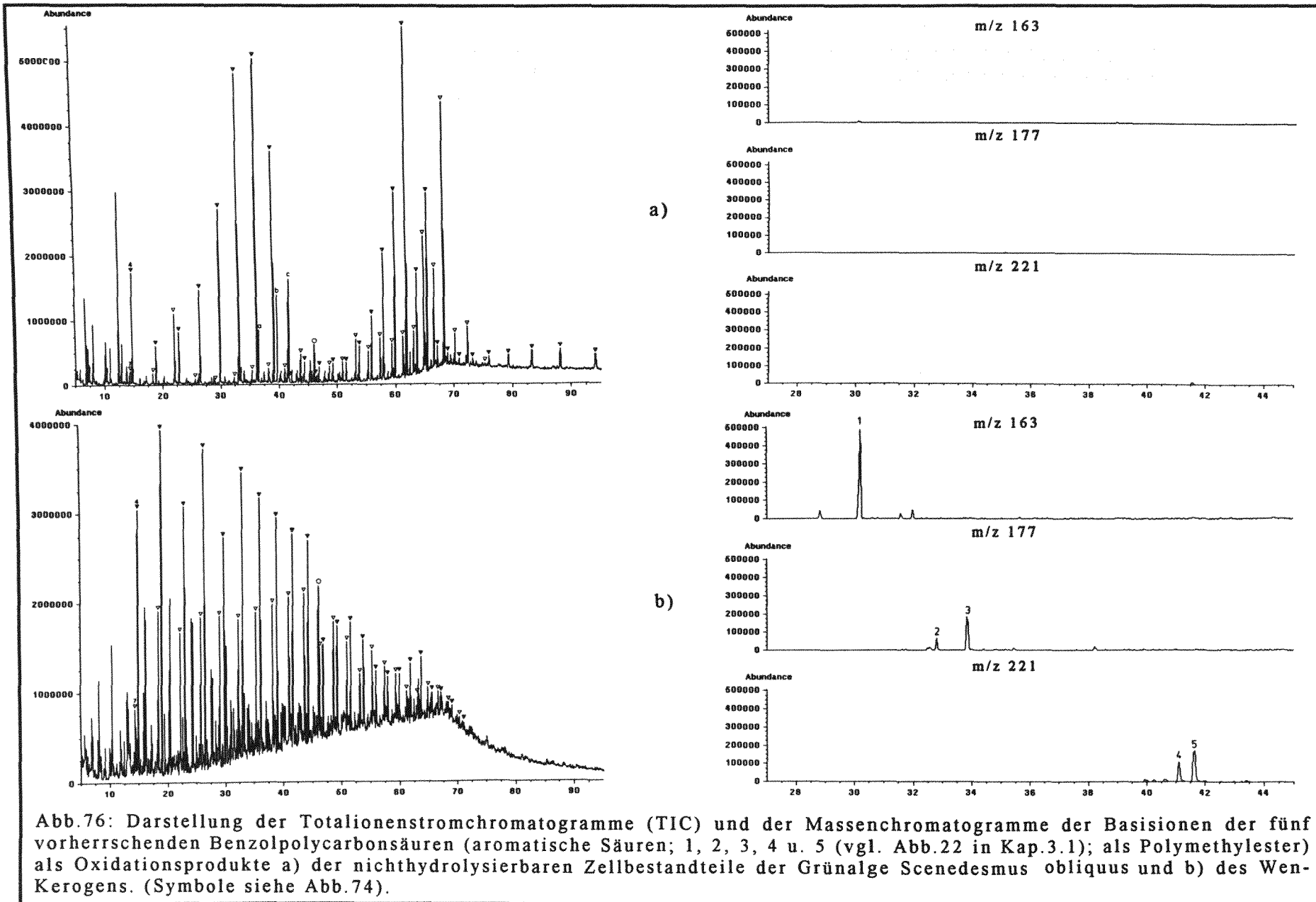
In Tab.28 sind die nach der in Kap.2.5 beschriebenen Methode quantifizierten Oxidationsprodukte der drei oxidierten nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteile aufgelistet. Im einzelnen sind die quantifizierten Oxidationsprodukte in Tab.29 aufgeführt.

Interpretation der Abbaudaten

Mono-n-carbonsäuren und α,ω -Di-n-carbonsäuren bilden die Hauptoxidationsprodukte sowohl von nichthydrolysierbaren Zellkomponenten von Grün- und Blaualgen (gramnegativen Cyanobakterien) einerseits als auch von unreifem Kerogen (Wen) andererseits {siehe Abb.75 und Abb.77 (nächstes Kap. (3.4.2))}.

Die *nichthydrolysierbaren Zellbestandteile rezenter Algen* unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Oxidationsprodukte vom ihnen phykologisch und palynologisch verwandten *fossilen Alginen* in folgenden Punkten:

- Während die Mono- und Disäuren aus der Kerogenoxidation ein nivelliertes, gleichförmiges Verteilungsmuster ohne dominante Homologe aufweisen, treten in den Verteilungsmustern der Mono- und Disäuren aus der Oxidation von nichthydrolysierbaren Algenbestandteilen (NHA's) dominante Homologe hervor (Diskussion siehe nächster Absatz).



| C | GS | | BS | | BN | |
|----|------|------|-------|------|------|------|
| | M | D | M | D | M | D |
| 4 | | 2564 | | 1196 | | |
| 5 | | 816 | | 571 | | 531 |
| 6 | | 1124 | | 647 | | 395 |
| 7 | 304 | 1912 | 491 | 431 | | 374 |
| 8 | 208 | 4620 | 359 | 575 | 138 | 223 |
| 9 | 1520 | 8548 | 1189 | 1805 | 1030 | 1067 |
| 10 | 88 | 5676 | 138 | 379 | 173 | 135 |
| 11 | 88 | 4744 | 115 | 220 | 170 | 101 |
| 12 | 80 | 380 | 82 | 76 | 576 | 135 |
| 13 | 172 | 396 | 88 | 100 | 201 | 97 |
| 14 | 252 | 284 | 636 | 47 | 482 | |
| 15 | 292 | 412 | 344 | 103 | 334 | |
| 16 | 660 | 280 | 11191 | | 2497 | |
| 17 | 164 | 412 | 110 | | 67 | |
| 18 | 252 | 776 | 726 | | 104 | |
| 19 | 260 | 1944 | | | | |
| 20 | 360 | 2840 | | | | |
| 21 | 500 | 6544 | | | | |
| 22 | 636 | 1524 | | | | |
| 23 | 644 | 2632 | | | | |
| 24 | 832 | 256 | | | | |
| 25 | 740 | 224 | | | | |
| 26 | 2104 | 144 | | | | |
| 27 | 1508 | 192 | | | | |
| 28 | 5212 | 328 | | | | |
| 29 | 516 | 540 | | | | |
| 30 | 840 | 896 | | | | |
| 31 | 160 | 1188 | | | | |
| 32 | | 1072 | | | | |
| 33 | | 220 | | | | |

Tab.28: Darstellung der quantifizierten Mono-n-carbonsäuren* (C₇-C₃₁, M₇-M₃₁) und α,ω -Di-n-carbonsäuren* (C₄-C₃₃, D₄-D₃₃) als Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile der Grünalge *Scenedesmus obliquus* (GS) sowie der beiden Cyanobakterien *Spirulina platensis* (BS) und *Nostoc sp.* (BN). Im einzelnen sind die Oxidationsprodukte in Tab.29 aufgelistet. Die zugrundeliegenden Gaschromatogramme sind in Abb.75 dargestellt. (* als Methyl- bzw. Dimethylester quantifiziert). Werte in $\mu\text{g/g}$ TOC. (Zugrundeliegende Quantifizierungsparameter siehe Q8 in Tab.4, Kap.2.5).

| | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------|
| C ₄ | | | D ₄ | α,ω-n-Butandisäure* |
| C ₅ | | | D ₅ | α,ω-n-Pentandisäure* |
| C ₆ | | | D ₆ | α,ω-n-Hexandisäure* |
| C ₇ | M ₇ | n-Heptansäure* | D ₇ | α,ω-n-Heptandisäure* |
| C ₈ | M ₈ | n-Octansäure* | D ₈ | α,ω-n-Octandisäure* |
| C ₉ | M ₉ | n-Nonansäure* | D ₉ | α,ω-n-Nonandisäure* |
| C ₁₀ | M ₁₀ | n-Decansäure* | D ₁₀ | α,ω-n-Decandisäure* |
| C ₁₁ | M ₁₁ | n-Undecansäure* | D ₁₁ | α,ω-n-Undecandisäure* |
| C ₁₂ | M ₁₂ | n-Dodecansäure* | D ₁₂ | α,ω-n-Dodecandisäure* |
| C ₁₃ | M ₁₃ | n-Tridecansäure* | D ₁₃ | α,ω-n-Tridecandisäure* |
| C ₁₄ | M ₁₄ | n-Tetradecansäure* | D ₁₄ | α,ω-n-Tetradecandisäure* |
| C ₁₅ | M ₁₅ | n-Pentadecansäure* | D ₁₅ | α,ω-n-Pentadecandisäure* |
| C ₁₆ | M ₁₆ | n-Hexadecansäure* | D ₁₆ | α,ω-n-Hexadecandisäure* |
| C ₁₇ | M ₁₇ | n-Heptadecansäure* | D ₁₇ | α,ω-n-Heptadecandisäure* |
| C ₁₈ | M ₁₈ | n-Octadecansäure* | D ₁₈ | α,ω-n-Octadecandisäure* |
| C ₁₉ | M ₁₉ | n-Nonadecansäure* | D ₁₉ | α,ω-n-Nonadecandisäure* |
| C ₂₀ | M ₂₀ | n-Eicosansäure* | D ₂₀ | α,ω-n-Eicosandisäure* |
| C ₂₁ | M ₂₁ | n-Heneicosansäure* | D ₂₁ | α,ω-n-Heneicosandisäure* |
| C ₂₂ | M ₂₂ | n-Docosansäure* | D ₂₂ | α,ω-n-Docosandisäure* |
| C ₂₃ | M ₂₃ | n-Tricosansäure* | D ₂₃ | α,ω-n-Tricosandisäure* |
| C ₂₄ | M ₂₄ | n-Tetracosansäure* | D ₂₄ | α,ω-n-Tetracosandisäure* |
| C ₂₅ | M ₂₅ | n-Pentacosansäure* | D ₂₅ | α,ω-n-Pentacosandisäure* |
| C ₂₆ | M ₂₆ | n-Hexacosansäure* | D ₂₆ | α,ω-n-Hexacosandisäure* |
| C ₂₇ | M ₂₇ | n-Heptacosansäure* | D ₂₇ | α,ω-n-Heptacosandisäure* |
| C ₂₈ | M ₂₈ | n-Octacosansäure* | D ₂₈ | α,ω-n-Octacosandisäure* |
| C ₂₉ | M ₂₉ | n-Nonacosansäure* | D ₂₉ | α,ω-n-Nonacosandisäure* |
| C ₃₀ | M ₃₀ | n-Triacontansäure* | D ₃₀ | α,ω-n-Triacontandisäure* |
| C ₃₁ | M ₃₁ | n-Hentriacontansäure* | D ₃₁ | α,ω-n-Hentriacontandisäure* |
| C ₃₂ | | | D ₃₂ | α,ω-n-Dotriacontandisäure* |
| C ₃₃ | | | D ₃₃ | α,ω-n-Tritriacontandisäure* |

Tab.29: Auflistung der in Tab.28 aufgeführten Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteile. (* als Methyl- bzw. Dimethylester quantifiziert).

Oxidation von biogenen Kerogenvorläufern

- Im Gegensatz zu den Kerogenoxidationsprodukten enthalten die Oxidationsprodukte der NHA's keine aromatischen Polycarbonsäuren (Abb.76).
- Die Oxidationsprodukte a (Phytansäure), b und c der rezenten NHA's kommen nicht als Kerogenoxidationsprodukte vor (Abb.77, Kap.3.4.2).

Die Dominanz von Homologen der Mono- und Disäuren in den Oxidationsprodukten der nichthydrolysierbaren Zellkomponenten von rezenten Algen (s. Abb.95) kann wie folgt interpretiert werden:

-I) Die Dominanz der jeweiligen Homologen der Mono- und Disäuren in den Oxidationsprodukten korreliert folgendermaßen mit der Fettsäurezusammensetzung in den Lipiden der korrespondierenden Alge (Tab.30):

- Scenedesmus (Grünalge): Die Dominanz der C₉-Disäure (α,ω -n-Nonandisäure) in den Oxidationsprodukten der Scenedesmus entstammt vermutlich der Oxidation der vorherrschenden ungesättigten Fettsäuren (C_{18:1} und C_{18:3} (beide cis Δ^9); s. Tab.30).
- Spirulina (Blualge, gramnegatives Cyanobakterium): Die Dominanz der C₁₆-Monosäure (Palmitinsäure) als Oxidationsprodukt der Spirulina korreliert mit ihrer Lipidfettsäurezusammensetzung. Auch hier entstammt die domonierende C₉-Disäure wahrscheinlich den ungesättigten C_{18:2}- und C_{18:3}-Fettsäuren (beide cis Δ^9); s. Tab. 30.

-II) In folgenden Punkten ist die Verteilung der Homologen der Mono- und Disäuren in den Oxidationsprodukten nicht mit der Fettsäurezusammensetzung in den Lipiden der korrespondierenden Alge korrelierbar. Scenedesmus (Grünalge): Die Dominanz der C₈- und C₁₀-Disäure (α,ω -n-Octan- und α,ω -n-Decandisäure) ist anhand der Lipidfettsäurezusammensetzung nicht erklärbar. Das Auftreten der Säuren mit einer Kettenlänge größer C₁₈ (Mono- und Disäuren) ist mit der Lipidfettsäureverteilung nicht korrelierbar. Das gilt besonders für die domonierende C₂₁-Disäure (α,ω -n-Henicosandisäure) und die ebenfalls domonierende C₂₈-Monosäure (n-Octacosansäure). Das Auftreten der langkettigen (>C₂₀) Mono- und Disäuren als Oxidationsprodukte von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen spricht für die Bildung von langkettigen Alkanen aus von Grünalgen herrührendem fossilem Alginat im Rahmen der katagenetischen Ölbildung von Typ-II-Kerogenen. Dies widerspricht der weitverbreiteten Meinung, daß längerkettige Alkane (>C₂₄) in Ölen und Bitumina höheren Landpflanzen entstammten und damit terrestrischen Ursprungs sind (s. u. a. Robinson et al. 1991 und Rashid 1985).

Die ausgeprägte Dominanz der Palmitinsäure und das Nichtvorhandensein langkettiger Säuren als Oxidationsprodukte der NHA's beider Cyanobakterien stehen in besonders krassem Widerspruch zur Oxidationsproduktverteilung des Wen-Kerogens. Es wird daher vermutet, daß Cyanobakterien keinen größeren Beitrag zum Alginat der

| | Scenedesmus | Spirulina |
|-------------------|-------------|-----------|
| C _{14:0} | 8,4 | 1,2 |
| C _{16:0} | 8,2 | 38,6 |
| C _{16:1} | 1,8 | 3,6 |
| C _{16:2} | 1,3 | 4,4 |
| C _{16:4} | 15,5 | - |
| C _{18:0} | 1,0 | 0,4 |
| C _{18:1} | 13,2 | 5,1 |
| C _{18:2} | 10,1 | 25,6 |
| C _{18:3} | 40,5 | 21,3 |

C_{14:0} (Tetradecansäure), C_{16:0} (Hexadecansäure, Palmitinsäure), C_{16:1} (cis- Δ^9 -Hexadecensäure, Palmitoleinsäure), C_{16:2} (cis,cis- Δ^9,Δ^{12} -Hexadecadiensäure), C_{16:4} (Hexadecatetraensäure), C_{18:0} (Octadecansäure, Stearinsäure), C_{18:1} (cis- Δ^9 -Octadecensäure, Ölsäure), C_{18:2} (cis,cis- Δ^9,Δ^{12} -Octadecadiensäure, Linolinsäure), C_{18:3} (all-cis- $\Delta^9,\Delta^{12},\Delta^{15}$ -Octadecatriensäure, Linoleinsäure).

Die Daten korrelieren mit denen von Piorreck et al. (1984) (*Scenedesmus obliquus*) bzw. Wood (1974), Nichols (1970), Tornabene et al. (1985) und Sallal et al. (1990) (*Spirulina platensis*).

Tab.30: Relative Verteilung der Fettsäuren aus Lipiden von *Scenedesmus obliquus* und *Spirulina platensis* nach Becker et al. (1982). (Werte in %).

Oxidation von biogenen Kerogenvorläufern

Hilsmuldenkerogene beigesteuert haben. Dies würde die von Klein (1984) aufgestellte Vermutung stützen, daß die kleinen, fossilen Algen des Alginits B (als vorherrschendem Mazeral der Hilsmuldensedimente) Wachstumsstadien der größeren Algen des Alginits A (Grünalgen) darstellen und nicht, wie von Mädler (1968) vermutet, von Cyanobakterien herrühren.

Bis auf die Existenz der Oxidationsprodukte a, b und c, bis auf das unterschiedliche Verteilungsmuster der homologen Reihen der Mono- und Disäuren und bis auf das Fehlen aromatischer Säuren (Benzolpolycarbonsäuren) stimmen die Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellkomponenten der Grünalge *Scenedesmus* mit denen des unreifen Wen-Kerogens überein.

Das Verschwinden der Strukturvorläufer der Oxidationsprodukte a, b und c einerseits sowie die Angleichung der bimodalen Verteilung der Mono- und Disäuren an das nivellierte Kerogenoxidationsproduktverteilungsmuster andererseits sind zwei möglicherweise mit der Diagenese von nichthydrolysierbaren Algenzellstrukturen einhergehende Prozesse. Das gleiche gilt vermutlich für die Aromatisierung von nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteilen. Überlegungen zu Mechanismen, nach denen die Dehydrocyclisierung von ungesättigten Fettsäuren aus Zellmembranlipiden diagenetisch Aromatizität ins Kerogen bringen kann, sind in Kap. 3.7.1.2 diskutiert.

Die oxidativen Abbaudaten der Grün- und Blaualgen stimmen mit denen von Philp und Calvin (1976) im wesentlichen überein. Philp und Calvin (1976) bauen nichthydrolysierbare Rückstände von Grün- (*Chlorella pyrenoidosa*) und Blaualgen (*Nostoc muscorum*) mit Kaliumpermanganat oxidativ ab und kommen zu Oxidationsprodukten mit den gleichen Charakteristika (Verteilung der Mono- und Disäuren), wie sie hier anhand von *Scenedesmus* und *Spirulina* beschrieben sind. Beide interpretieren die beobachtete Verteilung der Oxidationsprodukte als aus der unlöslichen Algenzellstruktur resultierend. Erstmals erkennen Philp und Calvin (1976) die Ähnlichkeit zwischen den oxidativen Abbauprodukten von einerseits fossilen Kerogenen und andererseits unlöslichen Rückständen der Hydrolyse von rezenten Algen und Bakterien. Beide interpretieren diesen experimentellen Befund dahingehend, daß diese unlöslichen Rückstände im Zuge der diagenetischen Konversion Bestandteile von fossilen Kerogenen bilden könnten. Damit geht die Philosophie zur Kerogenbildung der 'resistant aliphatic biopolymers' in ihren Grundzügen auf Philp und Calvin (1976) zurück. Die mögliche Vorläuferbeziehung der Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellkomponenten der rezenten Algen zu deren Lipiden (ungesättigte Fettsäuren) wird von Philp und Calvin (1976) nicht erwähnt.

Aus den oxidativen Abbaudaten ergibt sich keine direkte strukturelle Verwandtschaft zwischen nichthydrolysierbaren Bestandteilen von rezenten Grünalgen bzw.

Cyanobakterien und frühkatagenetischem Kerogen (s. Abb.75 und Abb.76), als dessen Vorläufer Grün- und Blaualgen gelten.

Ferner ergibt sich keine direkte Beziehung zwischen den oxidativen Abbauprodukten von nichthydrolysierbaren Grün- und Blaualgenzellbestandteilen und denen von korrespondierenden Lipiden in diesen Organismen (vgl. hierzu Anmerkungen zu: Lipide in Algen und Cyanobakterien in Kap.3.7.1.2, Lipidmodell).

Im Rahmen der Sedimentation und Diagenese der organischen Zellbestandteile von Mikroorganismen gehen nichthydrolysierbare Zellkomponenten wegen ihrer Resistenz bevorzugt in den Kerogenbildungsprozeß ein, während einerseits Protein- und Kohlenhydratzellkomponenten zu Monomerbausteinen abgebaut werden, die im Sediment bzw. in der Wassersäule veratmet werden (s. Abb.89 in Kap.3.7.3), und andererseits Lipide im Rahmen von Kondensationsreaktionen Kerogenteilstrukturen liefern können (s. Kap.3.7.1.2). Sollte sich ein bedeutenden Teil des unreifen Kerogens des Posidonienschiefers aus resistenten, nichthydrolysierbaren Zellkomponenten seiner rezenten Vorläufer (Grün- und Blaualgen) nach dem Erhaltungsmodell gebildet haben, so folgt aus den erarbeiteten oxidativen Abbaudaten (s. Abb.75 und Abb.76), daß die Diagenese des Alghumins mit einer einschneidenden Strukturkonversion von nichthydrolysierbaren Zellbestandteilen verknüpft ist. In diesem Zusammenhang ist zu prüfen, ob die in der Literatur verbreitete Vorstellung der Kerogenbildung durch **selektive Erhaltung** von resistenten **Biomakromolekülen** den experimentellen Befunden Rechnung trägt, wenn man sie als eine Erhaltung auf **molekularer** Ebene auffaßt (vgl. Kap.3.7.3: Zusammenfassung zum Verständnis des Kerogenbildungsprozesses).

3.4.2 Oxidation von Asphaltene und NSO-Komponenten

Asphaltene und NSO-Komponenten werden unter Standardoxidationsbedingungen oxidiert, um anhand der Oxidationsproduktverteilung im Vergleich zu der der Kerogenoxidationsprodukte Rückschlüsse auf deren Struktur zu ermöglichen.

Asphaltene stellen höhermolekulare Bestandteile von Bitumina oder Kerogenkonversionsprodukten (z.B. Pyrolysate) dar und sind über deren Unlöslichkeit in n-Pentan definiert.

NSO-Komponenten stellen ebenfalls Bestandteile von Bitumina und Kerogenkonversionsprodukten dar und sind über die Adsorption an Kieselgelen als stationäre LC-Phasen definiert.

Es werden die Asphaltene des Wen-Kerogens und die Wen-NSO-Komponenten des Thermodruckextrakts des Wen-Azidolyserückstands (Kap.3.3.4) nach der in Kap.2.1.1 beschriebenen Methode oxidiert.

In Abb.77 sind die Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte der Wen-Asphaltene und Wen-NSO-Komponenten gemeinsam mit denen des Wen-Kerogens und denen der nichthydrolysierbaren Scenedesmus-Grünalgenzellkomponenten dargestellt.

In Tab.31 sind die nach der in Kap.2.5 dargestellten Methode quantifizierten Oxidationsprodukte der Wen-Asphaltene und der Wen-NSO-Komponenten aufgelistet. Im einzelnen sind die Oxidationsprodukte in Tab.29 (Kap.3.4.1) aufgeführt.

Interpretation der Abbaudaten

Die Verteilung der Mono- und Disäuren als Oxidationsprodukte der Wen-Asphaltene und Wen-NSO-Komponenten gleichen weitgehend der des Wen-Kerogens (Abb.77). Damit liegen diesen drei makromolekularen Systemen vergleichbare molekulare Strukturen zugrunde. Dieser Befund wird in Abb.78 verdeutlicht.

Weiterhin erkennt man bei den Oxidationsprodukten der Wen-Asphaltene und Wen-NSO-Komponenten dominierende homologe Mono- und Disäuren, die wie folgt auf eine strukturelle Verwandtschaft der Asphaltene und NSO-Komponenten mit nichthydrolysierbaren Grünalgenzellkomponenten hindeuten (Abb.77): Die C₂₁-Disäure (α,ω -n-Heneicosandisäure) in den Oxidationsprodukten der Asphaltene und die C₉-Disäure (α,ω -n-Nonandisäure) in den Oxidationsprodukten der NSO-Komponenten rühren möglicherweise von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellstrukturen her.

Damit sind die höhermolekularen Bestandteile (Asphaltene und NSO-Komponenten) des Bitumens oder die von Abbauextrakten strukturell sowohl mit nichthydrolysierbaren Grünalgenzellkomponenten, als auch mit Kerogenbausteinen verwandt.

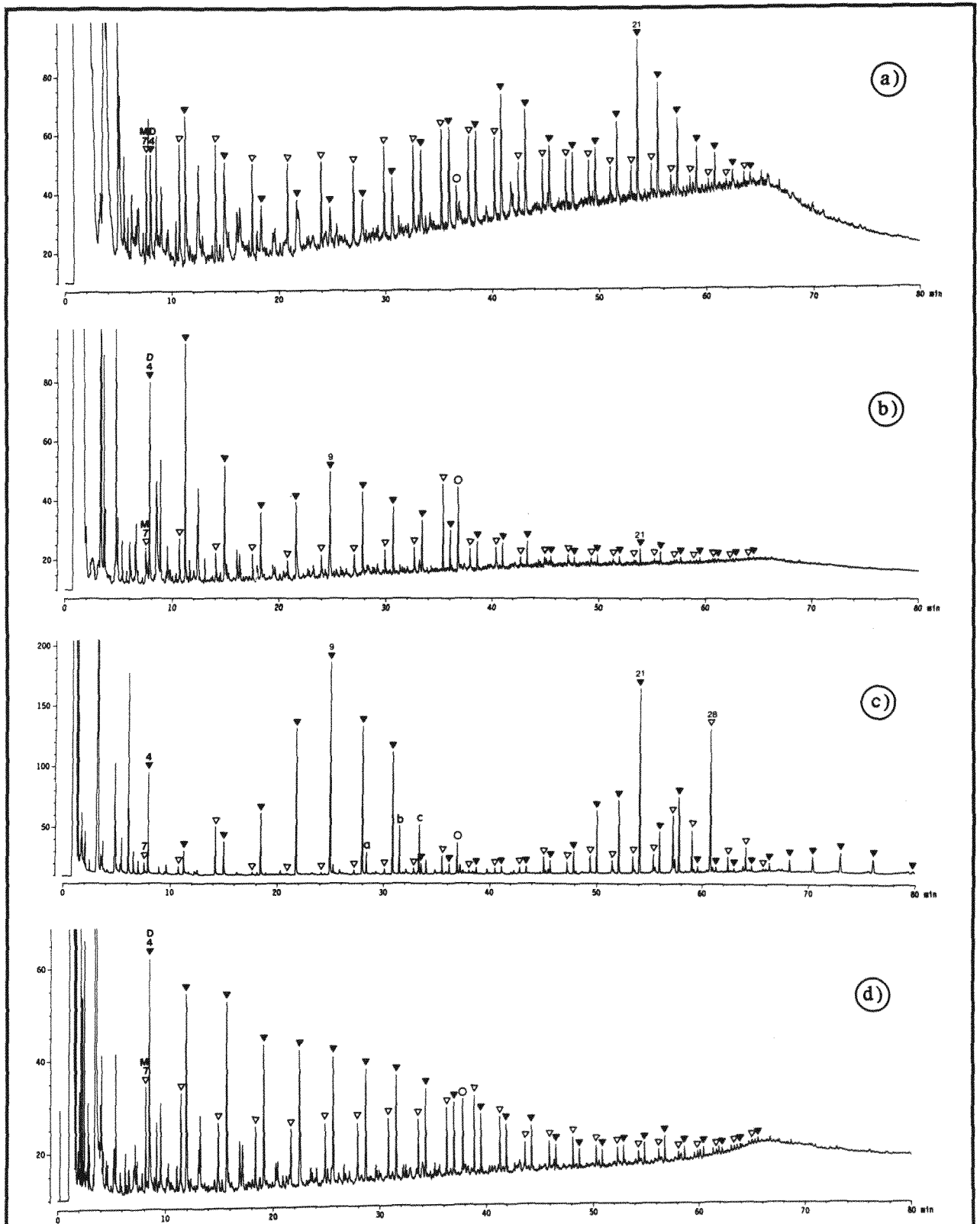
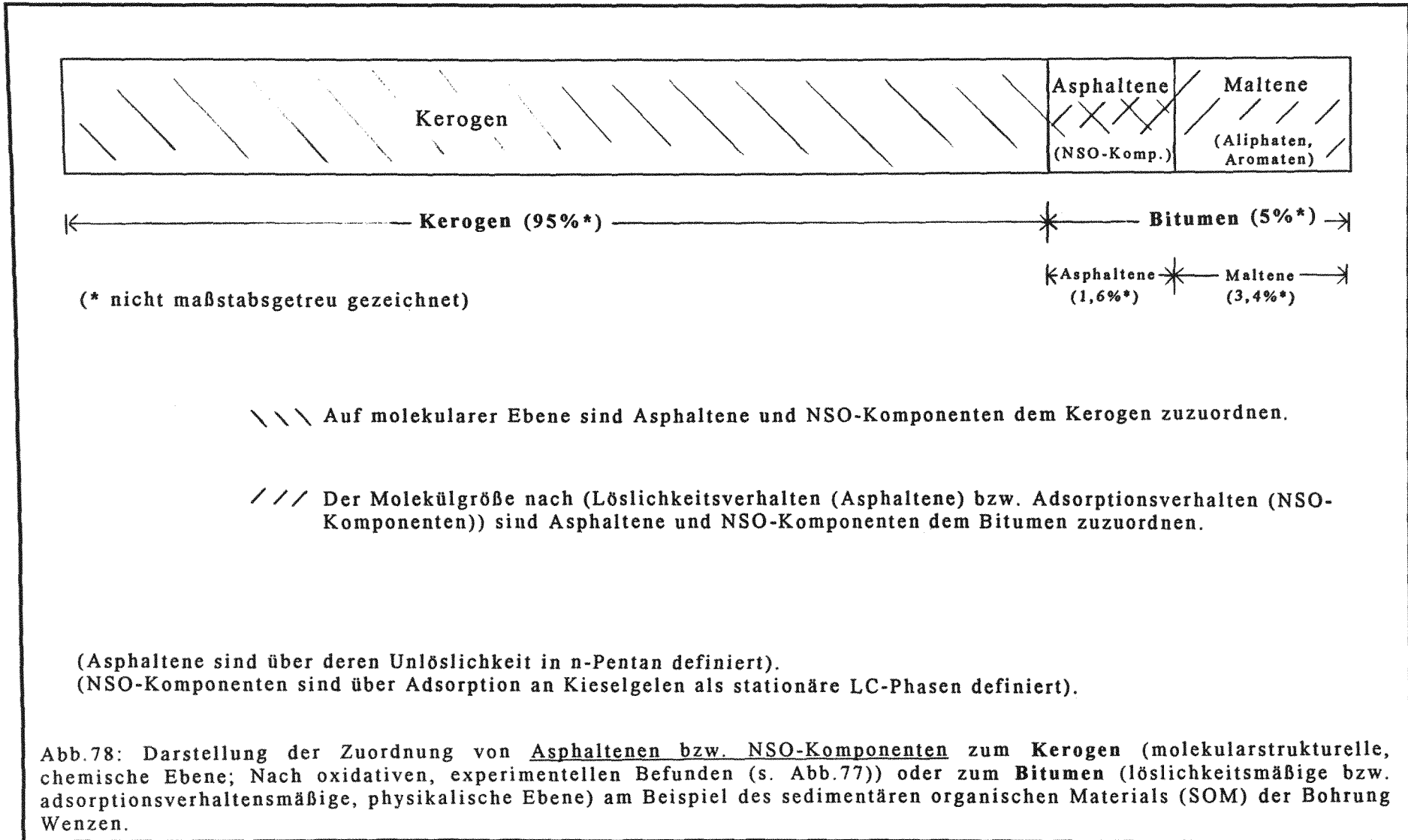


Abb.77: Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte a) der Wen-Asphaltene, b) der Wen-NSO-Komponenten, c) der nichthydrolysierbaren Scenedesmus-Grünalgenzellbestandteile und d) des Wen-Kerogens. (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). ▼ Mono-n-carbonsäuren*; ▲ α,ω-Di-n-carbonsäuren*; a, b und c (s. Abb.74 und Abb.A23 im Anhang); ○ 5α-Androstan (int. Standard). (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester).



3.4.3 Oxidation von Humin

Um die Reifekluft zwischen der rezenten Grünalge *Scenedesmus obliquus* und dem frühkatagenetischen Wen-Kerogen zu schließen, wird ein Humin (Kerogen im Diagenesezustand) des Messeler Ölschiefers ($R_m=0,23\%$; Bohrung 2; E-Nr. 11717; s. Rullkötter et al. 1988) unter Standardoxidationsbedingungen nach der in Kap. 2.1.1 beschriebenen Methode mit Rutheniumtetroxid oxidiert.

In Abb. 79 ist das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte des Messel-Humins gemeinsam mit den Gaschromatogrammen der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens sowie der nichthydrolysierbaren *Scenedesmus*-Grünalgenzellbestandteile dargestellt.

In Abb. 80 sind das Totalionenstromchromatogramm und das Gaschromatogramm der Oxidationsprodukte des Messel-Humins dargestellt.

Die Oxidationsprodukte des Messel-Humins weisen oxidierte Sterane und Triterpene auf (Abb. 80 und Abb. 81).

Das C_{30} -4 α -Methylsteran-3-on bildet sich wahrscheinlich oxidativ aus einem C_{30} -4 α -Methylsteran, das in 3-Position über eine Etherbrücke an eine Kerogenteilstruktur gebunden ist. Ether mit sekundären Alkylresten und damit ohne α -Methylengruppe werden von Rutheniumtetroxid unter C-O-Spaltung zu Ketonen oxidiert (Lee und Van Den Engh 1973, Carlsen et al. 1981 und Ayres und Levy 1986). Das C_{30} -4 α -Methylsteran-3-on kann auch der Oxidation von 4 α -Methyl-24-ethyl-cholestanol entstammen, das in der Alkoholfraktion des Extrakts (Bitumens) des Messeler Ölschiefers in ungewöhnlich hoher Konzentration vorkommt (Rullkötter et al. 1988) und möglicherweise nicht vollständig vom hier untersuchten Humin abgetrennt worden ist.

Die drei identifizierten Hopanoidsäuren (C_{30} , C_{31} und C_{32}) haben biogene 17 β (H), 21 β (H)-Konfiguration. Ihr Auftreten in den Oxidationsprodukten stellt ein Indiz dafür dar, daß Membranlipidkomponenten am Kerogenbildungsprozeß beteiligt sind. Die Oxidationsprodukte der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile von {Grünalgen und} Blaualgen (gramnegative Cyanobakterien), die resistente Biomakromoleküle umfassen, enthalten keine Hopanoidsäuren (Kap. 3.4.1), obwohl gerade Cyanobakterien Hopanoide enthalten (s. u. a. Poralla 1982). Damit spricht das Auftreten der Hopanoidsäuren als Huminoxidationsprodukte für die Bildung von Kerogenteilstrukturen nach dem Lipidmodell (Kap. 3.7.1.2) unter Beteiligung von Membranlipidkomponenten.

Unabhängig davon, ob die erfaßten Hopanoidsäuren der oxidativen Huminkonversion entstammen oder als inkludierte ehemalige Biomembranlipidkomponenten in der Huminstrukturmatrix vorliegen und im Zuge des oxidativen Aufschlusses dieser Huminstrukturmatrix freigesetzt werden, stellt sich die Frage nach den Vorläuferstrukturen der

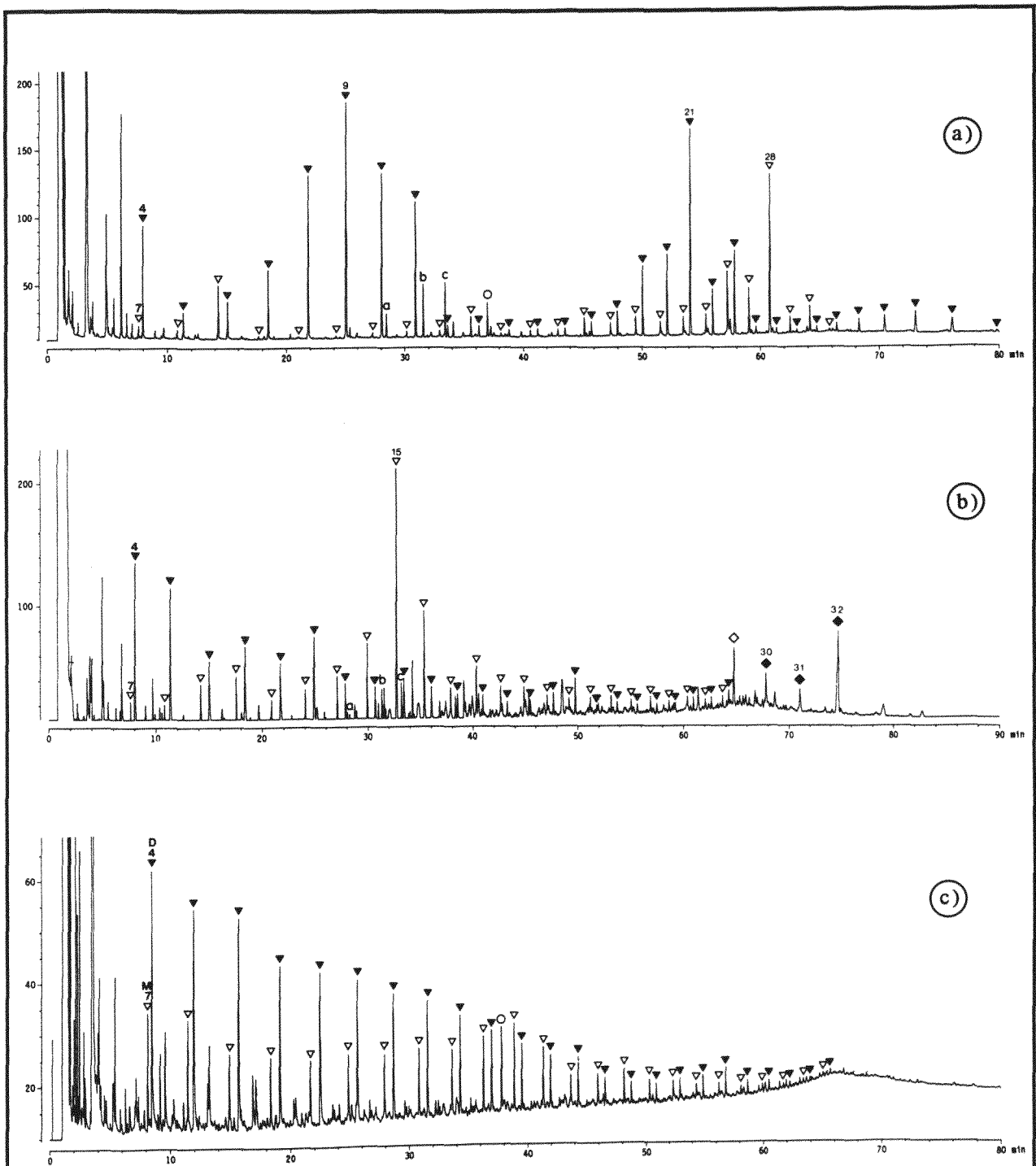
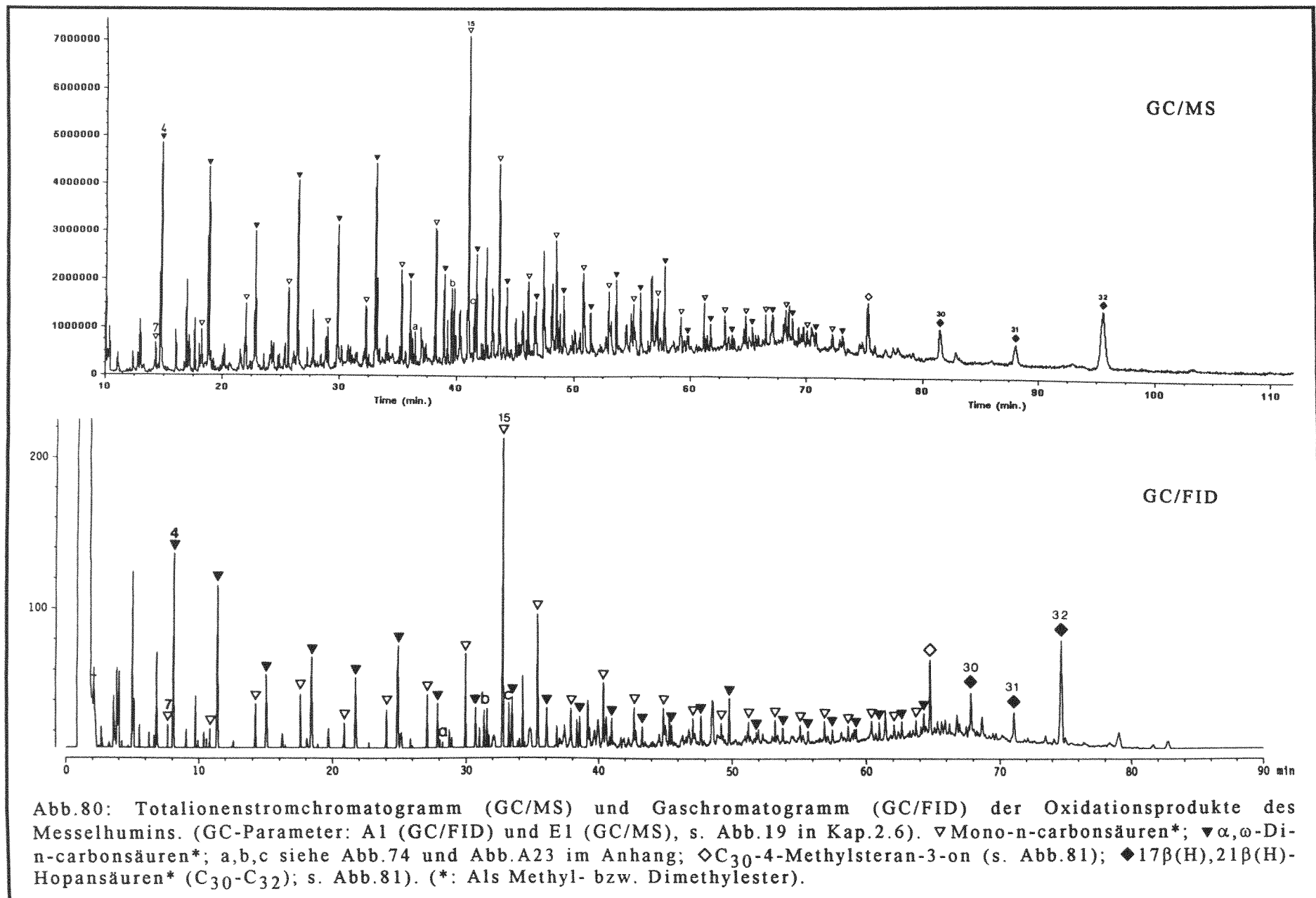


Abb.79: Gaschromatogramme der Oxidationsprodukte a) der nichthydrolysierbaren Zellbestandteile der rezenten Grünalge *Scenedesmus Obliquus*, b) des Diagenetischen Humins des Messeler Ölschiefers und c) des frühcatagenetischen Kerogens des Hilsmuldenposidonien-schiefers. (GC-Parameter: A1, s. Abb.19 in Kap.2.6). ∇ Mono-n-carbonsäuren*; \blacktriangledown α,ω -Di-n-carbonsäure*; \diamond C₃₀-4-Methylsteran-3-on (s. Abb.81); \blacklozenge 17 β (H),21 β (H)-Hopansäuren* (C₃₀-C₃₂)(s. Abb.81); \circ 5 α -Androstan (int. Standard). (*: Als Methyl- bzw. Dimethylester).



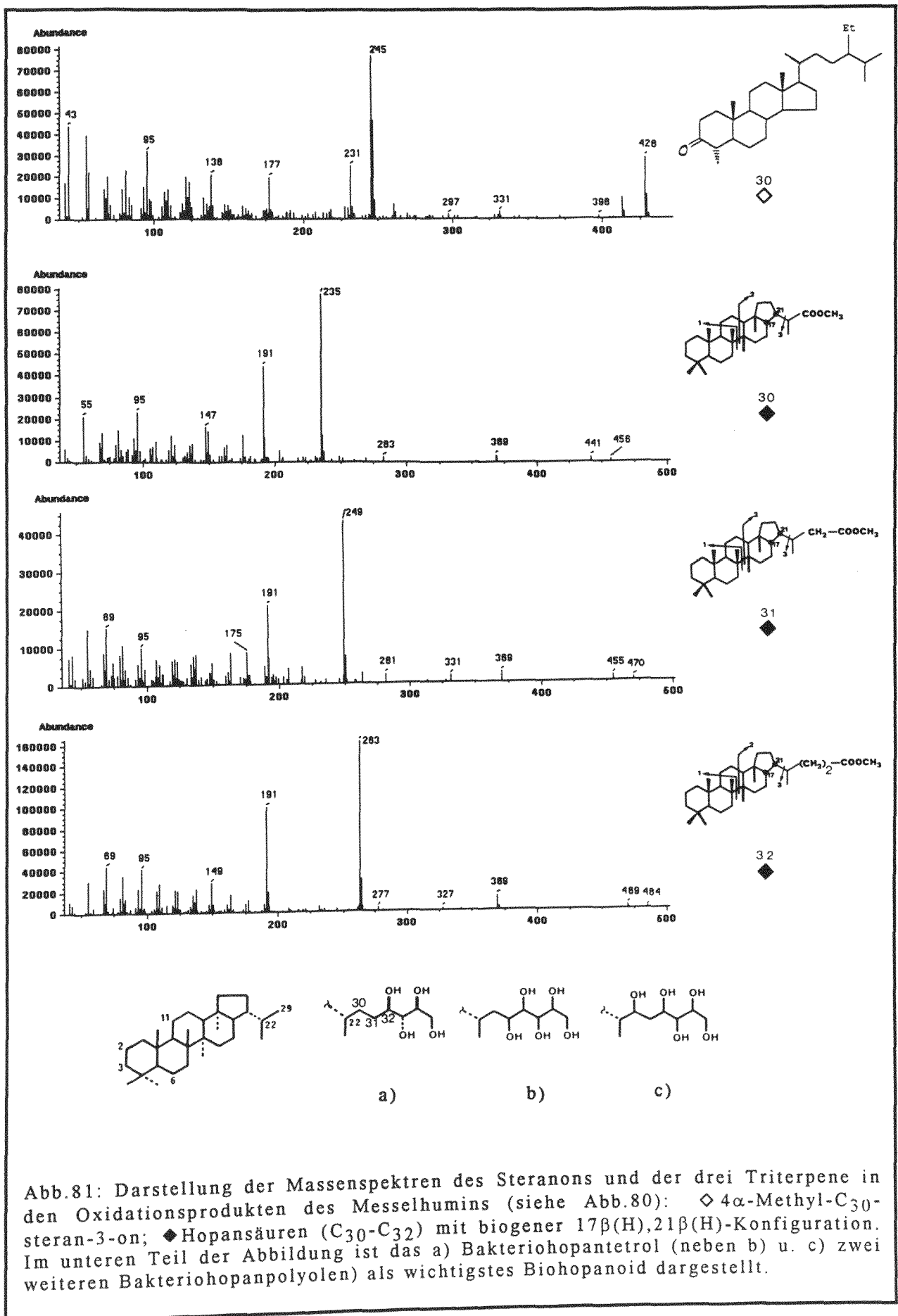


Abb.81: Darstellung der Massenspektren des Steranons und der drei Triterpene in den Oxidationsprodukten des Messelhumins (siehe Abb.80): \diamond 4 α -Methyl-C₃₀-steran-3-on; \blacklozenge Hopansäuren (C₃₀-C₃₂) mit biogener 17 β (H),21 β (H)-Konfiguration. Im unteren Teil der Abbildung ist das a) Bakteriohopantetrol (neben b) u. c) zwei weiteren Bakteriohopanpolyolen) als wichtigstes Biohopanoid dargestellt.

beobachteten Hopanoidsäuren. Während der Diagenese verlieren die Biohopanoide aus Prokaryonten (zusammengefaßt in : Ourisson et al. 1987) ihre hydrophilen Gruppen (hauptsächlich Hydroxygruppen). Am Beispiel des wichtigsten Biohopanoids, des Bakteriohopantetrols, sowie weiterer Bakteriohopanpolyole (Abb.81) ist im Zuge einer diagenetischen Defunktionalisierung (z.B. Dehydratisierung unter Bildung olefinischer C=C-Doppelbindungen) die Bildung von Strukturen denkbar, die unter oxidativer Konversion die beobachteten Hopanoidsäuren liefern können.

Interpretation der Abbaudaten

Das Verteilungsmuster der Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte des Messel-Humins stellt eine Zwischenstufe zwischen dem akzentuierten Verteilungsmuster der Mono- und Disäuren als Grünalgenoxidationsprodukte und dem nivellierten Verteilungsmuster der Mono- und Disäuren als Wen-Kerogenoxidationsprodukte dar (Abb.79). Offensichtlich verläuft die Kerogenbildung (Humindiagenese) mit einer Nivellierung der Kettenlängenverteilung von Polymethylengruppen als Kerogenbausteine einher. Diese Polymethylengruppen als Kerogenteilstrukturen liegen sowohl im diagenetischen, als auch im katagenetischen Kerogen sehr wahrscheinlich als an C=C-Doppelbindungen (an aromatische (bzw. olefinische) Strukturen) gebunden vor.

3.5 Mechanischer Kerogenabbau

Die unreifen Kerogene (Wen und Msv) sind hydrolytisch nur zu 2% abbaubar. IR- (Carbonylvalenzbande in Abb.31) und NMR-spektroskopische (Carboxylresonanz, Region V in Abb.29) Daten deuten jedoch darauf hin, daß mehr hydrolysierbar sein sollte (Kap.3.1.2). Möglicherweise liegt die Ursache für diese Diskrepanz darin, daß das Reagenz (im Falle der basisch katalysierten Hydrolyse die OH-Ionen) aufgrund der Kerogenpartikelgröße keinen räumlichen Zugang zu den hydrolysierbaren funktionellen Gruppen hat. Um diese mögliche Ursache näher zu untersuchen, wird das Kerogen wie folgt mechanisch abgebaut.

In einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch werden 10g Wen-Kerogen drei mal je 5 Minuten lang bei -190°C (unter flüssigem Stickstoff) gemahlen.

Der Mahlreaktor (250ml) und die 8 Mahlkugeln bestehen aus Zirkonoxid. Der Mahlmechanismus in Planetenkugelmühlen führt zu einer erheblich höheren Schlagenergie gegenüber reinen Schwerkraft- oder Fliehkraftkugelmühlen. Nach erfolgtem mechanischem Abbau wird das gemahlene Kerogen mazeralmikroskopisch mit dem ursprünglichen Kerogen verglichen. In Abb.82 ist die Fluoreszenz eines Alginat-A-Partikels (fossile Tasmanialesalge (Grünalge)) vor und nach dem mechanischen Abbau dargestellt. Die fossilen Algenkörper haben eine Länge von $60\mu\text{m}$. Die Dicke der fossilen 'Zellwand' beträgt $7\mu\text{m}$. Der gesamte fluoreszierende Algenkörper besteht aus organischer Materie. Erstaunlich ist, daß trotz der rigorosen Mahlbedingungen der Algenkörper nicht versprödet zerkleinert wird. Offensichtlich besitzt der fossile Alginat gummielastische Eigenschaften und ist möglicherweise quervernetzt. Dieser experimentelle Befund ist, auch was die Größe und Morphologie der Algenkörper betrifft, im Rahmen des Verständnisses der Kerogenbildung von Bedeutung und wird in Kap.3.7.1.2 diskutiert.

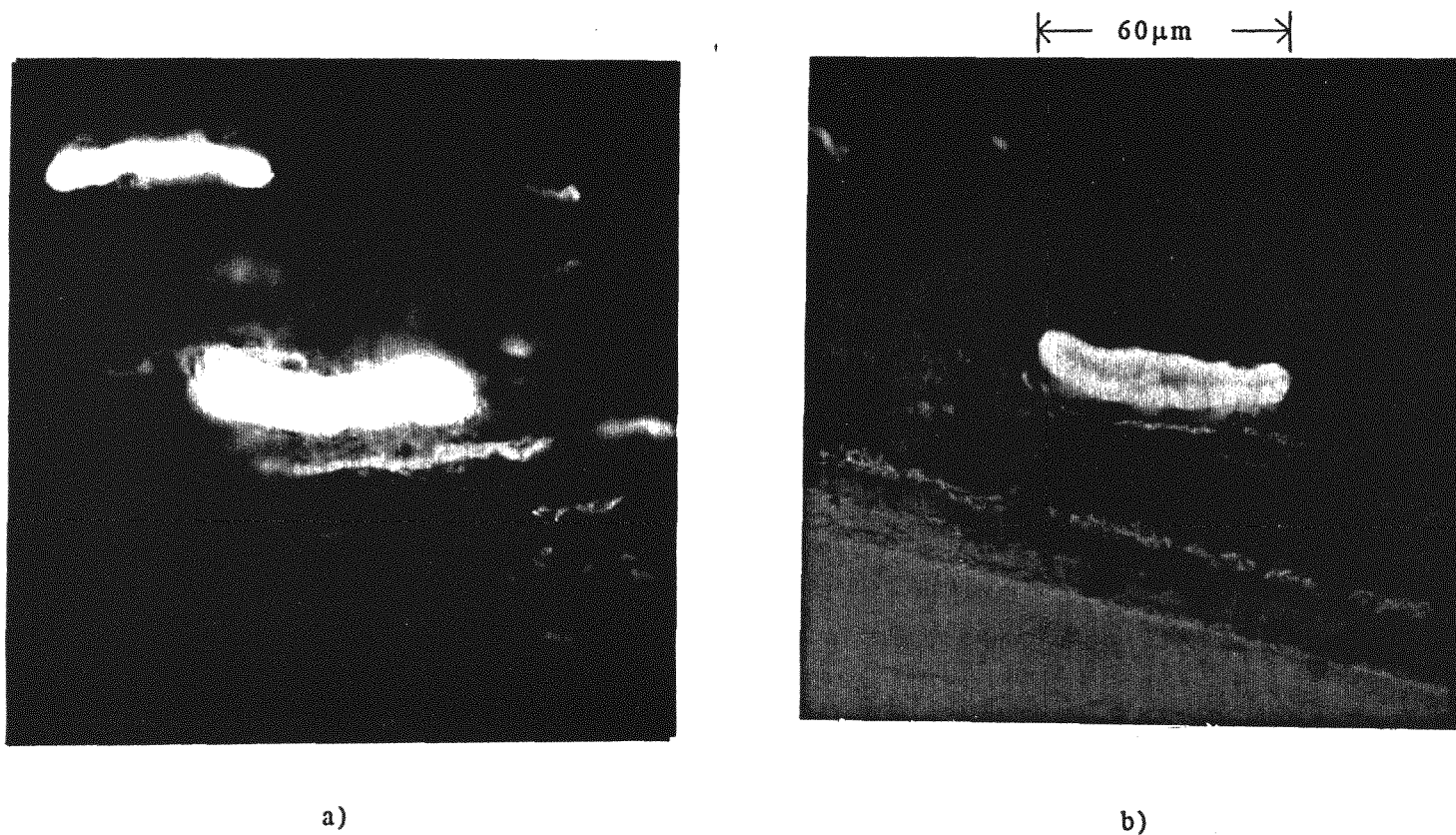


Abb.82: Darstellung der Fluoreszenz des Alginits A (fossile Tasmanales Algen, Grünalgen) a) vor mechanischem Abbau (Gesteinsschliff) und b) nach mechanischem Abbau (Schliff von eingebettetem Kerogenmehl).

3.6 Zusammenfassung der experimentellen Befunde

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erarbeiteten experimentellen Befunde werden hinsichtlich ihres Beitrags zum Verständnis der Kerogenstruktur sowie des Kerogenbildungsprozesses zusammenfassend wie folgt interpretiert:

- Nach Zermahlen von Kerogen mittels einer Rotationskugelmühle unter flüssigem Stickstoff bleibt die Zellmorphologie der in ihrer Ganzheit aus organischem Material bestehenden fossilen Algen (Alginit A) erhalten (s. Fluoreszenzaufnahmen in Abb.82, Kap.3.5).

⇒ Dieser Befund deutet auf eine **gummiartig quervernetzte Struktur** der fossilen Algen hin.

⇒ Die gute Erhaltung der Morphologie der Algen deutet, was die Zelldimension betrifft (die Wanddicke der elliptischen Algenkörper beträgt $6\mu\text{m}$, deren Länge $60\mu\text{m}$), darauf hin, daß **größere Anteile der ursprünglichen Algenbiomasse** ($>> 1\%$) am Aufbau des erhalten gebliebenen organischen Materials im fossilen Alginit A zu Diagenesebeginn beteiligt gewesen sein sollten. Analoges gilt wahrscheinlich auch für die kleinen fossilen Algen (Alginit B)(Kap.3.4.1).

- Unreifes Kerogen ($R_m=0,5\%$) ist im Sinne einer hohen Abbaurate **nur oxidativ** unter rigorosen Oxidationsparametern **abbaubar** (Kap.3.3).

⇒ Dieser Befund ist ein Hinweis auf die resistente Struktur des makromolekularen Kerogens, die wahrscheinlich von quervernetzten Teilstrukturen herrührt, die die Erhaltung des Kerogens über Jahrtausende ermöglichten.

- Unter Orientierung an IR- und NMR-spektroskopischen Befunden zu funktionellen Gruppen im Kerogen (Kap.3.1.2) werden Kerogenmodellsubstanzen ausgewählt. Die Standard-RuO₄-Oxidation dieser Kerogenmodellsubstanzen zeigt, daß ausschließlich Alkyларomaten bzw. kondensierte Aromaten Anlaß zu molekularem Abbau geben (Kap.3.1.4). Dieser experimentelle Befund steht im Einklang mit der Literatur zur oxidativen Konversion von organischen Strukturen durch Rutheniumtetroxid (Kap. 3.1.3).

⇒ Damit kommen als Vorläufer der Kerogenoxidationsprodukte (Mono- und α,ω -Din-carbonsäuren bzw. Benzolpolycarbonsäuren) und somit als **Kerogenteilstrukturen ausschließlich Alkyларomaten bzw. kondensierte Aromaten** in Frage.

- In den Oxidationsprodukten von nichthydrolysierbaren Zellbestandteilen rezenter Algen treten keine aromatischen Säuren (Benzolpolycarbonsäuren) auf. Die Verteilung

der Oxidationsprodukte ist zum Teil mit ungesättigten Lipidfettsäuren korrelierbar (Kap.3.4.1). Die Hauptbestandteile in den Oxidationsprodukten von rezenten Grünalgen gleichen denen von unreifen Kerogenen (Kap.3.4.1). In beiden Fällen bilden homologe Reihen von Mono- und Di-n-carbonsäuren die gaschromatographisch aufgelösten Hauptoxidationsprodukte.

⇒ In rein aliphatischen nichthydrolysierbaren Algenzellkomponenten geben olefinische Strukturen Anlaß zur Bildung von homologen Reihen an Mono- und Di-n-carbonsäuren als Oxidationsprodukte. Die gleichen homologen Reihen an Mono- und Di-n-carbonsäuren treten als Oxidationsprodukte von unreifen, aromatischen Kerogenen auf, wo sie der Oxidation von n-Alkyaromaten entstammen.

Daraus ergibt sich die Frage, wie olefinische Strukturen in rezenten Algen im Rahmen diagenetischer Konversion Anlaß zur Bildung von aromatischen Strukturen in fossilen Algen zu Diageneseende bzw. Katagenesebeginn geben können (siehe Lipidmodell (Kap.3.7.1.2): Hypothetischer Mechanismus der Bildung von Kerogenteilstrukturen durch quervernetzende Dehydroaromatisierung von polyungesättigten Lipidfettsäuren (Abb.84)).

- NMR- und IR-spektroskopische Befunde an den Hilsmuldenkerogenen weisen auf eine zunehmende Aromatisierung von Kerogenteilstrukturen während der katagenetischen, ölbildenden Kerogenkonversion hin (Kap.3.1.2).

⇒⇒ Als Schlußfolgerung aus obigen experimentellen Befunden ergibt sich folgende als - Zentrale Frage in der Organischen Geochemie - bezeichnete Fragestellung:

Wie kommt die Aromatizität ins Kerogen?

Die Antwort auf diese Frage ist unmittelbar mit der Aufklärung der Kerogenstruktur sowie des Kerogenbildungsprozesses verknüpft.

- Die Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren (Mono- und Disäuren) als Hauptoxidationsprodukte von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen weisen ein bimodales Verteilungsmuster auf (Maxima der Disäuren bei C₉ und C₂₁ sowie Maximum der Monosäuren bei C₂₈ mit Submaximum bei C₁₆), während die Mono- und Disäuren von unreifem Kerogen, dem als Vorläufer phykologisch und palynologisch u.a. Grünalgen zugeordnet werden, ein nivelliertes Verteilungsmuster aufweisen (Abb.77, Kap.3.4.1).

⇒ Sollten nichthydrolysierbare Grünalgenzellbestandteile, wie sie im Rahmen dieser Arbeit isoliert werden, eine mengenmäßig relevante Rolle als Kerogenvorläuferstrukturen spielen, ist dies nur im Zuge einer weitgehenden diagenetischen Strukturkonversion der nichthydrolysierbaren Zellkomponenten denkbar. Damit wären diagenetische

Konversionen von biogenen Strukturen während der Kerogenbildung nicht nur beim Lipidmodell, das in erster Linie auf Kondensationsreaktionen basiert, sondern auch beim Erhaltungsmodell von zentraler Bedeutung.

- Die Mono- und Disäuren als Hauptoxidationsprodukte von Asphaltenen bzw. NSO-Komponenten zeichnen sich durch ein Verteilungsmuster aus, das mit dem des korrespondierenden unreifen Kerogens nahezu identisch ist (Abb.77, Kap.3.4.1). Darüberhinaus weisen die Disäuren der Asphaltenoxidationsprodukte ein Maximum bei C₂₁ und die Disäuren der NSO-Komponentenoxidationsprodukte ein Maximum bei C₉ auf. Diese beiden Maxima im Disäureverteilungsmuster sind Charakteristika des Oxidationsproduktverteilungsmusters von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen.

⇒ Asphaltene und NSO-Komponenten als höhermolekulare Bitumenbestandteile sind strukturell sowohl mit dem korrespondierenden Kerogen als auch mit nicht-hydrolysierbaren Grünalgenzellbausteinen verwandt.

- Die Konzentration der Disäuren mit ihrem charakteristischen nivellierten Verteilungsmuster als Oxidationsprodukte der sechs Hülsmuldenkerogene nimmt mit zunehmender Kerogenreife, den gesamten Bereich des Ölfensters umfassend, kontinuierlich ab (Abb.24, Kap.3.1).

⇒ Die über Polymethylenbrücken quervernetzten aromatischen Kerogenteilstrukturen werden während der Kerogenkatagenese im Rahmen der Bildung von Öl aus Kerogen geothermisch gespalten. Dieser Vorgang wird als molekulares Charakteristikum der Kerogenkatagenese interpretiert.

3.7 Theorien zur Kerogenbildung

In der Organischen Geochemie existieren zwei Theorien zur Kerogenbildung: Das Kondensations- und das Erhaltungsmodell (Abb.4, Kap.1.2).

Die Kerogenbildung nach dem Kondensationsmodell, das sich in das Modell der Protein-Polysaccharidkondensation (Melanoidinmodell) und das Modell der Lipidkondensation (Lipidmodell, Kondensation polyungesättigter Lipide) unterteilen läßt, und die Kerogenbildung nach dem Erhaltungsmodell sind im folgenden dargestellt und diskutiert.

Aktuelle Vorstellungen zur Kerogenbildung nach dem Kondensations- bzw. Erhaltungsmodell sind in Übersichtsartikeln von Rullkötter und Michaelis (1990), Horsfield und Rullkötter (1993, im Druck) und de Leeuw und Largeau (1993, im Druck) dargestellt.

3.7.1 Kondensationsmodell

Die Kerogenbildung nach dem Kondensationsmodell läßt sich in das Melanoidinmodell, nach dem die Kerogenbildung durch Kondensationsreaktionen unter Beteiligung von Proteinen und Kohlenhydraten erfolgt, und das Lipidmodell unterteilen, nach dem die Kerogenbildung durch Dehydroaromatisierung von polyungesättigten Lipiden aus Zellbestandteilen charakterisiert ist.

3.7.1.1 Melanoidinmodell

Proteine und Kohlenhydrate reagieren in einer nichtenzymatischen Reaktion zu hochmolekularen, unlöslichen Polymeren, den sogenannten Melanoidinen. Die Reaktion wird nach ihrem Entdecker (Maillard 1912) auch Maillard-Reaktion genannt.

Ähnliche Eigenschaften zwischen den auf diese Weise gebildeten Melanoidinen und natürlichen Huminstoffen (ähnliche Tendenz zur Gelbildung, ähnliche Elementaranalysen) geben in der älteren Literatur Anlaß zu der These, daß Melanoidine Kerogenvorläuferstrukturen darstellen (Hoering und Hare 1973 und Hedges 1978).

Die Kondensation von Polysacchariden und Proteinen kann aber grundsätzlich nicht zur Bildung längerkettiger Polymethylengruppen führen, wie sie als molekular identifizierte Hauptkomponenten in Kerogenkatageneseprodukten (n-Alkane in Bitumina bzw. Rohölen) oder Kerogenoxidationsprodukten (Mono- und α,ω -Di-n-carbonsäuren) auftreten. Damit spielen Melanoidine, wenn sie denn überhaupt Kerogenbestandteile

darstellen, mengenmäßig wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle bei der Kerogenbildung.

Trotzdem ist es sinnvoll zu überlegen, inwieweit Kohlenhydrate (Saccharidstrukturen) am diagenetischen Kerogenbildungsprozeß teilnehmen (s.a. Collins et al. 1992), um u.a. NMR-Befunde an Kerogenen besser interpretieren zu können. So ist es denkbar, daß die Resonanzen der Region II (Abb.29 in Kap.3.1.2) in NMR-Spektren von frühkatagenetischem Kerogen möglicherweise von Kohlenhydratstrukturen herrühren, die über Lipidkondensationsreaktionen von Glycolipiden oder Lipopolysacchariden ins Kerogen diagenetisch eingebaut werden. Eine derartige Teilnahme von Kohlenhydratstrukturen am Kerogenbildungsprozeß wäre aber nicht mehr dem Melanoidinmodell zuzuordnen, sondern würde eine Kerogenbildung nach dem Lipidmodell favorisieren.

3.7.1.2 Lipidmodell

Die Kerogenbildung nach dem Lipidmodell geht auf Harvey et al. (1983) zurück. Harvey et al. 1983 erklären die Bildung von im Meerwasser gelösten höhermolekularen marinen Huminstoffen durch photooxidative radikalische Quervernetzung von polyungesättigten Lipiden (Abb.83)(s.a. Hedges 1988 und Harvey und Boran 1985). Sie stützen ihr Modell u.a. auf experimentelle Befunde zur synthetischen Quervernetzung von ungesättigten Di- bzw. Triglyceriden. Harvey (unveröffentlicht, in Harvey und Boran 1985) setzt marine Fulvinsäuren (säurelöslich und frei von aromatischen Protonen) zwei Tage lang dem Sonnenlicht und dem Luftsauerstoff aus. Es resultieren zurückbleibende Huminsäuren, die säureunlöslich sind und über aromatische Protonen verfügen. Harvey et al. 1983 liefern für ihr in Abb.83 dargestelltes Modell der Lipidkondensation zu Huminstoffen keinen Erklärungsansatz auf molekularer Ebene. So bleibt undiskutiert, nach welchem Mechanismus die Quervernetzung von polyungesättigten Lipiden zu Fulvinsäuren und deren anschließende Aromatisierung zu Huminsäuren ablaufen könnte. In Abb.84 ist am Beispiel der Ölsäure (als einer der Hauptfettsäuren in Algenzelllipiden) ein hypothetischer Mechanismus der quervernetzenden Dehydrokondensation (Dehydrocyclisierung) und Dehydroaromatisierung von (poly)ungesättigten Fettsäuren aus Membranlipiden dargestellt. Die Kondensation der ungesättigten Fettsäuremoleküle erfolgt über ein mesomeriestabilisiertes Allylion als Zwischenstufe. Die Bildung der allylionischen Zwischenstufe könnte sedimentminerkatalysiert ablaufen. Der Ringschluß erfolgt unter Bildung eines thermodynamisch favorisierten Sechsrings. Die Aromatisierung erfolgt unter Reduktion von Eisen-III- zu Eisen-II-Ionen (Miles et al. 1981) bzw. Mangan-IV- zu Mangan-II-Ionen (Sunda et al. 1983). Der an einem einfachen System (Ölsäure) vorgeschlagene hypothetische Mechanismus dient zur

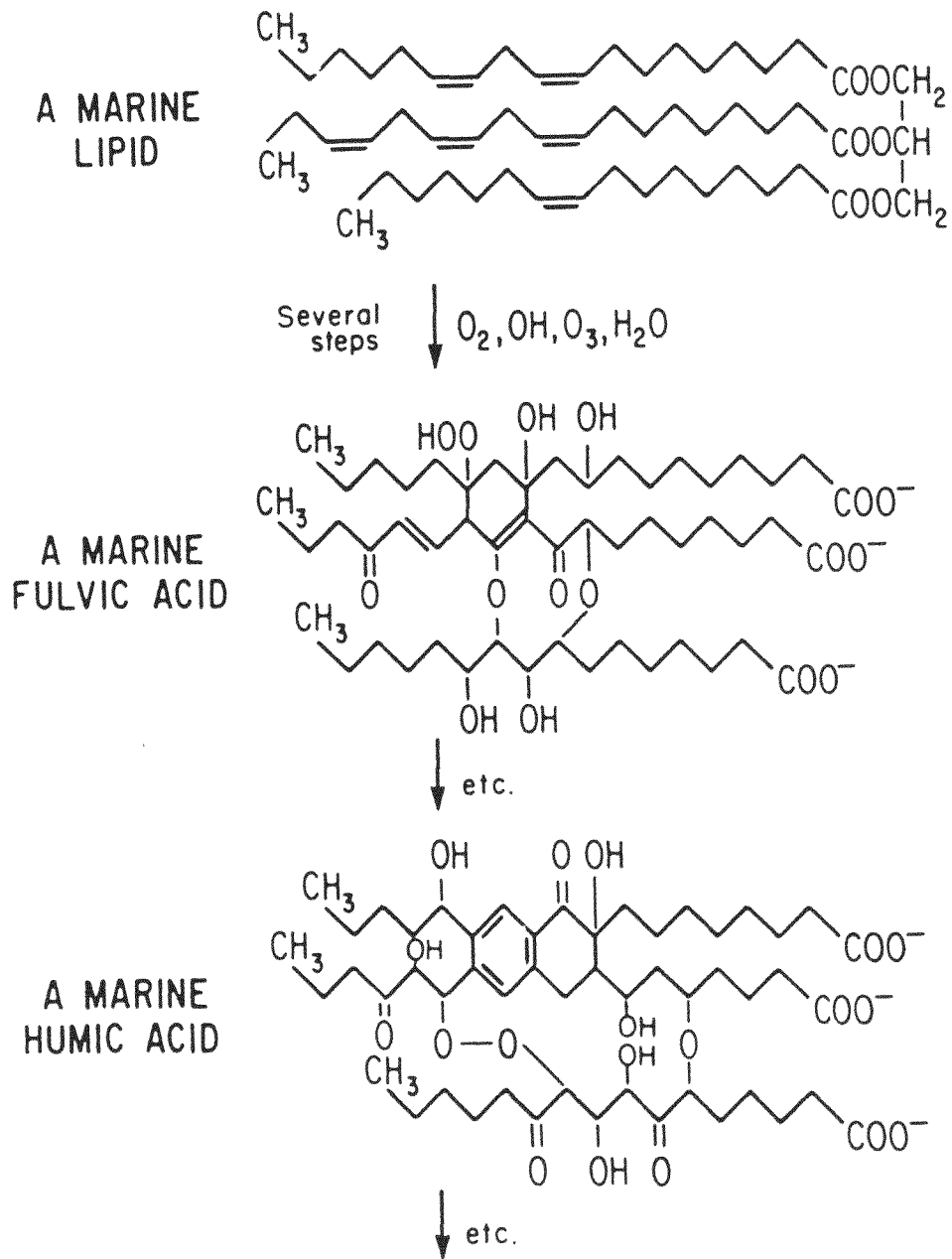


Abb.83: Darstellung der Bildung von marinen Huminstoffen als Kerogenvorläufer nach Harvey et al. (1983)).

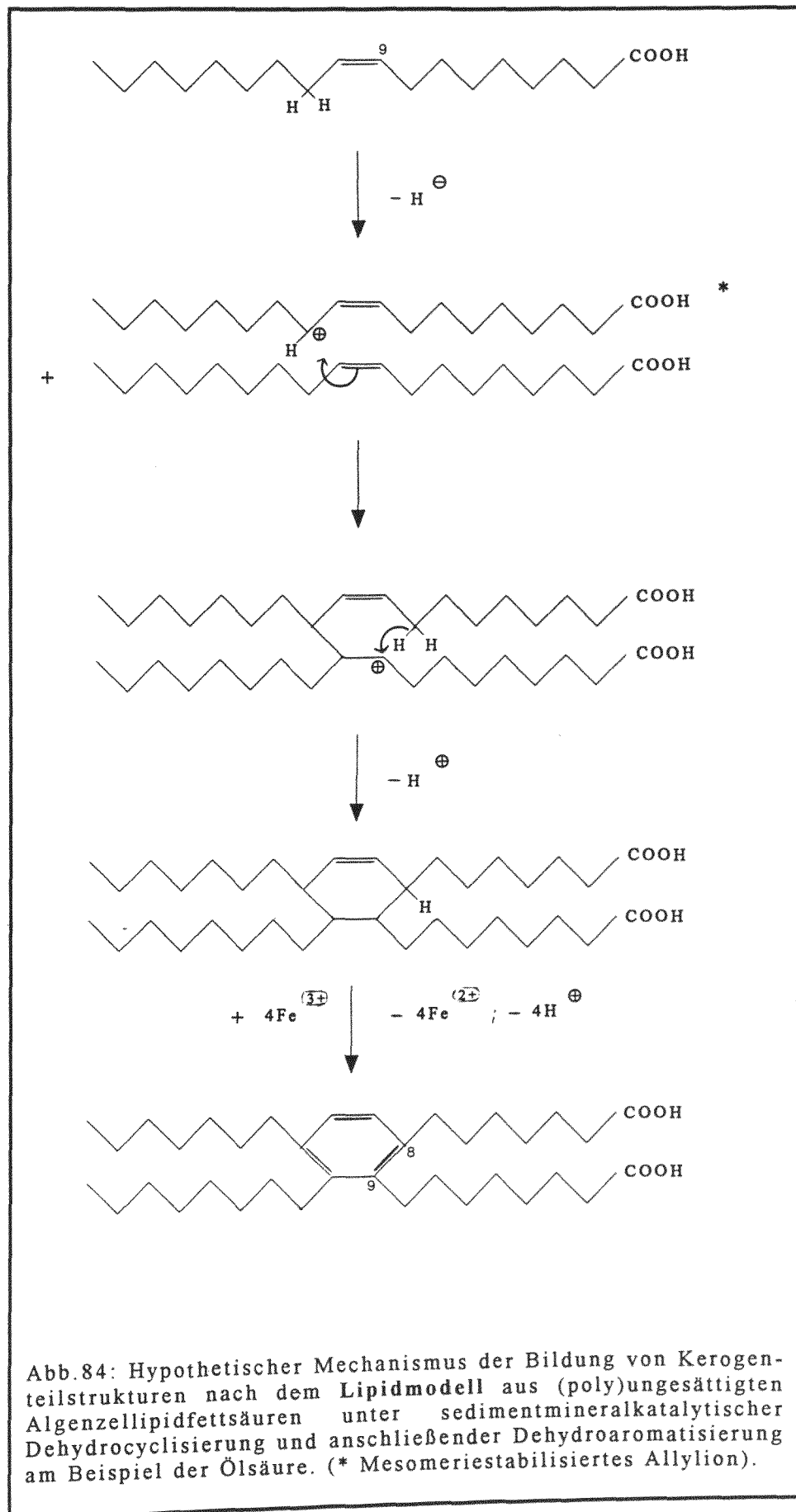


Abb.84: Hypothetischer Mechanismus der Bildung von Kerogen-
 teilstrukturen nach dem Lipidmodell aus (poly)ungesättigten
 Algenzelllipidfettsäuren unter sedimentminerkatalytischer
 Dehydrocyclisierung und anschließender Dehydroaromatisierung
 am Beispiel der Ölsäure. (* Mesomeriestabilisiertes Allylion).

Erklärung der gummiartigen Quervernetzung einerseits sowie der Aromatisierung andererseits als zweier im Rahmen der Diagenese mariner Huminstoffe ablaufender Prozesse. Er steht im Einklang mit Befunden in der Organischen Chemie zur Reaktivität von funktionellen Gruppen.

So findet beim katalytischen Reformieren von z.B. Straight-Run-Benzinen Dehydroaromatisierung von Paraffinen über olefinische Zwischenstufen zu alkylierten Monoaromaten statt, durch die die Oktanzahl des Ottokraftstoffs erhöht wird (Maggiore et al. 1982, Dermietzel et al. 1988, Davis et al. 1982 und San-Torcuato 1985).

In dem in Abb.84 dargestellten ionischen Mechanismus zur diagenetischen quervernetzenden Dehydrocyclisierung und Aromatisierung von (poly)ungesättigten Fettsäuren aus Algenzelllipiden können Mono- und Disaccharide als biogene Abbauprodukte z.B. der Stärke (Reservestoff in Grün- und Blaualgen, s. von Sengbusch 1989) eingreifen. So weist mit vinylogenen Bausteinen quervernetzte Cellulose elastische Eigenschaften auf (Jett 1985), die an unbehauelter Cellulose nicht auftreten.

Durch bakterielle Sulfatreduktion sapropelisch gebildetes H₂S kann durch Reaktion mit ungesättigten Fettsäurefunktionen in Analogie zur Vulkanisation von z.B. Polyisopren weitere Quervernetzung bewirken (s. Attar und Dupuis 1981 und Casagrande 1987). Ein auf diese Weise gebildetes 'Algengummi' ist resistent gegen Oxidation sowie Biodegradation Saxby (1991).

Die hypothetische Kerogenbildung nach dem Lipidmodell (quervernetzende Dehydrocyclisierung und Dehydroaromatisierung von polyungesättigten Fettsäuren aus Membran- und Speicherlipiden von marinen Mikroorganismen) findet in den beiden in Abb.4 (Kap.1.2) dargestellten Prozessen keine *explizite* Berücksichtigung, obwohl in beiden Darstellungen resistente Lipide als mögliche Kerogenbestandteile aufgeführt sind. Die Kerogenbildung nach dem Lipidmodell setzt eine räumliche Nähe der quervernetzenden cisoid konfigurierten (poly)ungesättigten Fettsäureeinheiten voraus. Diese Voraussetzung wird von Fettsäureresten in Membran- und Speicherlipiden in optimaler Weise erfüllt (s. supramolekulare Struktur von Membranlipiden, weiter unten).

Um zu veranschaulichen, inwieweit Lipide in Algen und Bakterien nach dem Lipidmodell Kerogenvorläuferstrukturen repräsentieren, werden im folgenden die Lipide in Algen und Bakterien dargestellt.

Lipide in Algen (Grünalgen) und gramnegativen Bakterien (Blaualgen)

In Tab.27 und Tab.30 (Kap.3.4.1) sind am Beispiel der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grün- und Blaualgen, die phykologisch und palynologisch dem Alginit (A und B) als Kerogenhauptmaceral entsprechen (Kap.3.4.1), die Gesamtzellzusammensetzung und die relative Lipidfettsäureverteilung dargestellt. (Fettsäuren treten in der

Zelle nie als freie Säuren, sondern immer gebunden (in Form von Lipiden) auf (s. Ratledge und Wilkinson 1988, S.871)).(Lipide von marinen Grünalgen enthalten Fettsäuren, die mehr Doppelbindungen und mehr Kohlenstoffatome enthalten als die von Süßwassergrünalgen (s. Ratledge und Wilkinson 1988, S.890)).

Eine Erklärung der Bildung von Kerogenteilstrukturen nach dem Lipidmodell setzt die Existenz von langkettigen Fettsäuren ($> C_{20}$) in den Lipiden voraus, die nach diagenetischer Konversion nach dem Lipidmodell als Kerogenteilstrukturen einerseits Anlaß zur Bildung von längerkettigen Alkanen ($> C_{20}$) in Bitumina und andererseits Anlaß zur Bildung von längerkettigen n-Carbonsäuren ($> C_{20}$) als Kerogenoxida-tionsprodukte geben.

Erstmals beschreiben Rezanka und Podojil (1984) als bislang einzige Autoren die Existenz von längerkettigen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (C_{29} bis C_{36} , sie machen 1% der Gesamtfettsäuren aus) aus Grünalgen. Rezanka und Podojil (1984) zeigen, daß Fettsäuren $>C_{28}$ bevorzugt unter heterotropher Ernährungsweise auftreten, während bei autotropher Ernährungsweise nur Fettsäuren $< C_{28}$ auftreten.

Vorkommen und Analytik von Lipiden

Lipide treten als Hauptbestandteile der Zellmembranen (ca. 80%) und untergeordnet als Speicherlipide (als Öltröpfchen (Energiespeicher) im Cytoplasma dispergiert, hauptsächlich als Triglyceride) (ca. 20%) auf (Schlegel 1992). Dabei verteilt sich das Zellmembransystem zum allergrößten Teil auf cytoplasmatische Kompartimente (Eukaryonten) bzw. Lamellen (Prokaryonten), während ein verschwindend kleiner Anteil des Zellmembransystems von ca. 2% (Alberts et al. 1991) die Plasmamembran bildet.

Die Fettsäuren der Lipide in Mikroorganismen treten in den unterschiedlichen chromatographisch (TLC bzw. HPLC) auftrennbaren Lipidklassen auf (Neutrallipide (Mono-, Di- und Triglyceride) und polare Lipide (Glyco- und Phospholipide)). (Eine detaillierte Lipidklassifizierung geben Ratledge und Wilkinson 1988).

Die Fettsäuren der Lipide der gramnegativen Cyanobakterie *Spirulina platensis* (vornehmlich 16:0, 18:2 und 18:3, s. Tab.30 in Kap.3.4.1) und die der Grünalge *Scenedesmus obliquus* (vornehmlich 18:3, 18:1 und 18:2) liegen hauptsächlich als Di- und Triglyceride, Monogalactosyldiglyceride und als Phosphatidylcholin vor (s. Venkataraman und Becker 1985).

Die Lipide werden aus dem jeweiligen Zellverband in der Regel mit einem Chloroform/Methanol-Gemisch herausextrahiert. Ziel der Lipidextraktion im Rahmen unterschiedlichster sich anschließender Untersuchungen ist ein Herauslösen der Lipide aus dem Zellmembransystem ohne Kontaminierung durch Nichtlipidkomponenten und

eine Vermeidung von Lipolyse. (Eine detaillierte präparative Methodenbeschreibung der Lipidextraktion und Lipidklassentrennung geben Findlay und Evans 1987).

Da die Polarität der Fettsäurereste in den Lipiden mit steigender Kettenlänge abnimmt, ist es durchaus denkbar, daß Lipide mit sehr langkettigen Fettsäureresten ($> C_{25}$) im Rahmen von Routinelipidextraktionen mittels des polaren Extraktionsmittels (Chloroform/Methanol-Gemisch) nicht erfaßt werden und in der unextrahierten Zellmasse verbleiben. Auf diese Weise möglicherweise verlorengegangene langkettige Fettsäuren können dann nicht in der Fettsäurezusammensetzung der Lipide auftauchen, wie sie in Tab.30 in Kap.3.4.1 dargestellt ist. Damit ist grundsätzlich denkbar, daß längerkettige Lipidfettsäuren ($> C_{20}$), die nach dem Lipidmodell zu Kerogenteilstrukturvorläufern kondensieren, im Rahmen von Routinefettsäureanalysen von z.B. rezenten Mikroorganismen nicht erfaßt werden.

Weiterhin ist denkbar, daß die zurückbleibenden nichtextrahierbaren Membranbestandteile lipidartige unverzweigt langkettige (möglicherweise ungesättigte) Strukturen enthalten, die Anlaß einerseits zu einer Kondensation zu makromolekularen Strukturen nach dem Lipidmodell und andererseits zur oxidativen Bildung von langkettigen Carbonsäuren ($> C_{20}$) geben.

Supramolekulare Struktur von Membranlipiden

Das Membransystem in Zellen von photosynthetisierenden (phototrophen) Mikroorganismen (z.B. eukaryotischen Grünalgen und prokaryotischen Cyanobakterien, die als rezente Vorläufer des fossilen Alginits als Hauptmaceral des Posidonienchiefers gelten (Kap.3.4.1)) besteht aus der Cytoplasmamembran (ca. 2%) sowie den intracytoplasmatischen Membranen (Vesikeln bzw. Lamellen, u.a. Thylakoidmembranen) (ca. 98%), die zu Stapeln mit nahezu dichter Kugelpackung zusammengelagert sind und einen Großteil des Zellvolumens ausfüllen.

Die Chloroplasten der eukaryotischen Zellen (z.B. von Grünalgen) mit ihren Thylakoiden, an deren Membranen die Photosynthese abläuft, entsprechen rezenten prokaryotischen Blaualgenzellen (Cyanobakterienzellen) (s. Endosymbiontenhypothese der Evolution eukaryotischer Zellen u.a. in Lüttge et al. 1988).

Die Cyanobakterienthylakoide liegen frei im Cytoplasma vor, während die Thylakoide eukaryotischer Zellen in den Chloroplasten vorliegen (Abb.85).

Am Beispiel des Thylakoidmembransystems als von seinen Ausmaßen her relevanten zellulären Membransystems (Abb.86 und Abb.85) wird im folgenden die supramolekulare Struktur von Membranlipiden dargestellt. Dabei sind die Thylakoidmembranstapel als ein räumliches Kontinuum mit zahlreichen Membranüberlappungen aufzufassen (Abb.86).

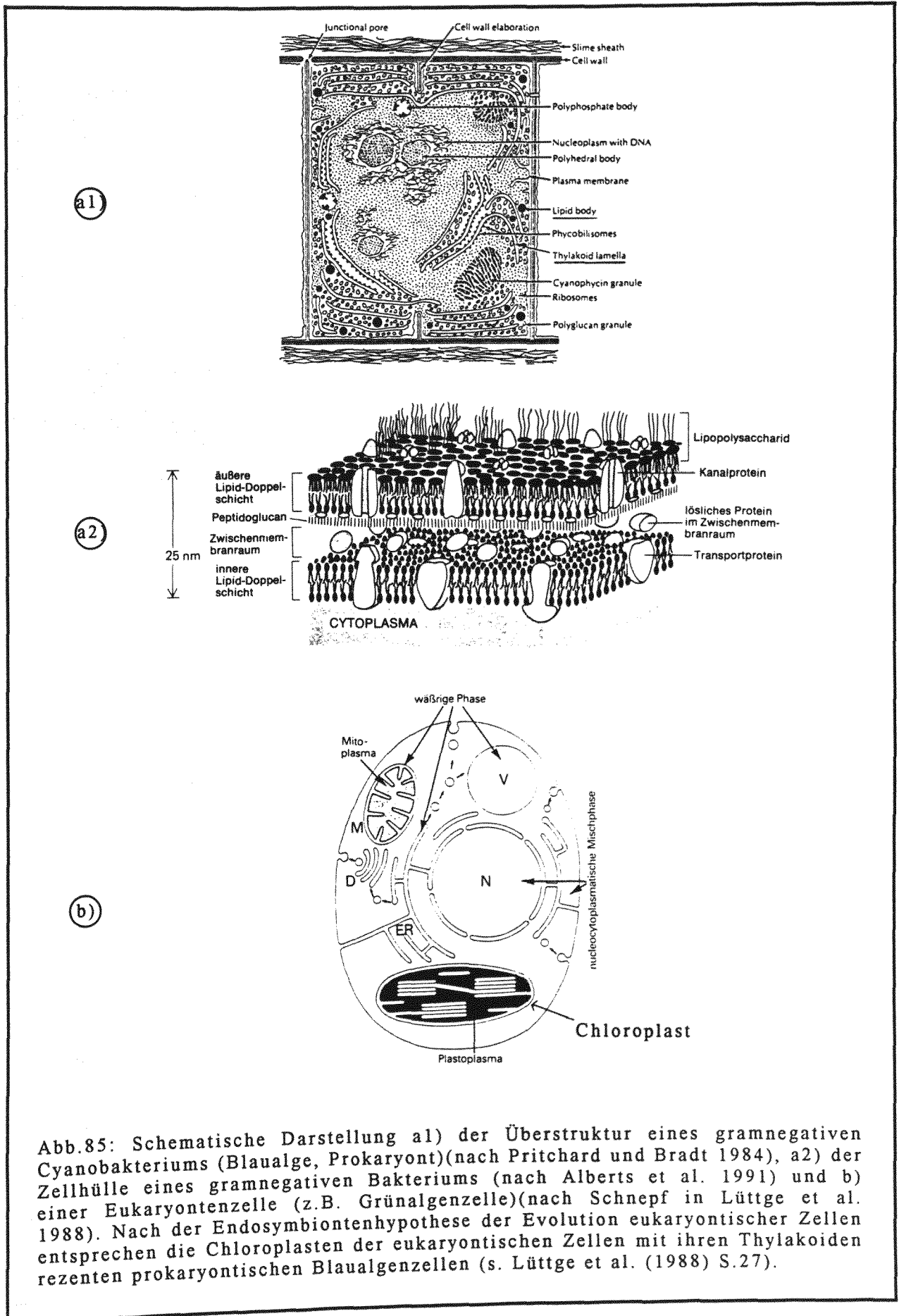
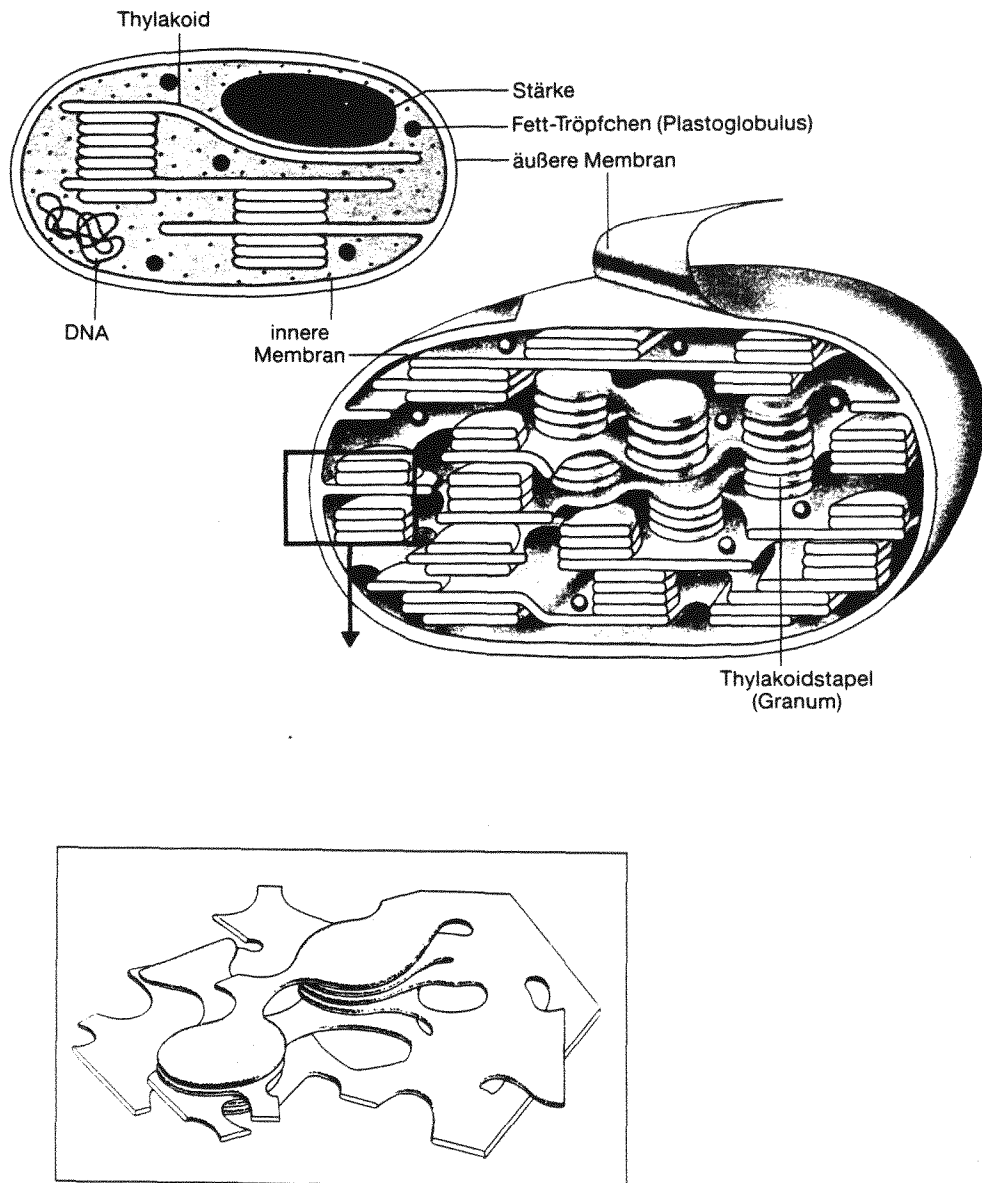


Abb.85: Schematische Darstellung a1) der Überstruktur eines gramnegativen Cyanobakteriums (Blaualge, Prokaryont)(nach Pritchard und Bradt 1984), a2) der Zellhülle eines gramnegativen Bakteriums (nach Alberts et al. 1991) und b) einer Eukaryontenzelle (z.B. Grünalgenzelle)(nach Schnepf in Lüttge et al. 1988). Nach der Endosymbiontenhypothese der Evolution eukaryontischer Zellen entsprechen die Chloroplasten der eukaryontischen Zellen mit ihren Thylakoiden rezenten prokaryontischen Blaualgenzellen (s. Lüttge et al. (1988) S.27).



nach Lüttge et al. (1988) und Strasburger et al. (1991)

Abb.86: Schematische Darstellung eines Chloroplasten, an dessen Thylakoidmembranen die Photosynthese phototropher Mikroorganismen (z.B. Grün- und Blaualgen) stattfindet, als Beispiel für ein von seinen Ausmaßen her relevantes zelluläres Membransystem. Die Thylakoidstapel sind dabei als ein räumliches Kontinuum mit zahlreichen Membranüberlagerungen aufzufassen.

Aus elektronenmikroskopischen Befunden und Lichtstreuendaten an synthetischen Membransystemen schließen Quinn und Williams 1983 auf Interkonversionen zwischen enggepackten invertierten und rein lamellaren Lipiddoppelschichten als Strukturmerkmale von Thylakoidbiomembransystemen wie sie in Abb.87 dargestellt sind (s.a. Mahendra 1988 und Mittal 1988). Quinn und Williams 1983 geben an, daß die Thylakoidbiomembranen zu ca. 70% aus polaren Lipiden bestehen, die zu 80% aus Glycolipiden (Mono- (MGDG) und Digalactosyldiglyceride (DGDG)) bestehen, die nach Sallal 1990 bei Eukaryonten mehr ungesättigte Fettsäuren enthalten als bei Prokaryonten (s.a. Joyard et al. 1987).

Im folgenden werden experimentelle Befunde und Vorstellungen aus der Literatur zur Kondensation und Polymerisierung von Biomembranlipidmodellen dargestellt, wie sie u.a. an Membranlipiden in enggepackten Lipiddoppelschichten von z.B. Thylakoidstapel-systemen in phototrophen Mikroorganismen, die in einem anoxischen Ablagerungsmilieu mit intakter Zellmorphologie sedimentiert werden, ablaufen können.

Das chemische Verständnis über Biomembranstrukturen basiert auf der Erforschung von synthetischen, in der Regel aus Reinphasen bestehenden Lipiddoppelschichtmodellen. Diese sind im Gegensatz zu Biomembranen nicht langzeitstabil. Bader et al. (1985) untersuchen die Langzeitstabilität von Biomembranen an synthetischen Membranmodellen, die, wie in Abb.88 dargestellt, radikalisch oder ionisch vernetzt werden (s.a. Folda et al. 1982 und Sackmann et al. 1985).

Obige Ausführungen im Zusammenhang mit einem Lipidmodell zur Erklärung des Bildungsprozesses von Kerogenteilstrukturen lassen es denkbar erscheinen, daß Lipide aus phototrophen Mikroorganismen (z.B. aus Grünalgen und gramnegativen Cyanobakterien, die nach dem heutigen Erkenntnisstand als biogene Vorläufer des fossilen Alginits als Hauptmazeral des Posidonienschiefers gelten (Kap.3.4.1)), die im anoxischen Ablagerungsmilieu mit intakter Zellmorphologie sedimentiert werden, zu höhermolekularen Huminstoffen kondensieren, die diagenetisch zu Kerogenteilstrukturen konvertiert werden.

Eine Kerogenbildung nach dem Lipidmodell repräsentiert u.a. die Erhaltung (poly)ungesättigter Lipidfettsäuren aus Algen und Bakterien durch quervernetzende Dehydroaromatisierung zu gummiartig elastischem und aromatischem Kerogen. Diese Vorstellung zum Ablauf der Bildung von Kerogenteilstrukturen steht in Einklang mit experimentellen Befunden (Kap. 3.6).

Möglicherweise stellen die in ihrer Morphologie erhaltenen gummielastische Eigenschaften aufweisenden Alginit-A-Partikel (u.a. fossile Tasmanites Algen) nach dem

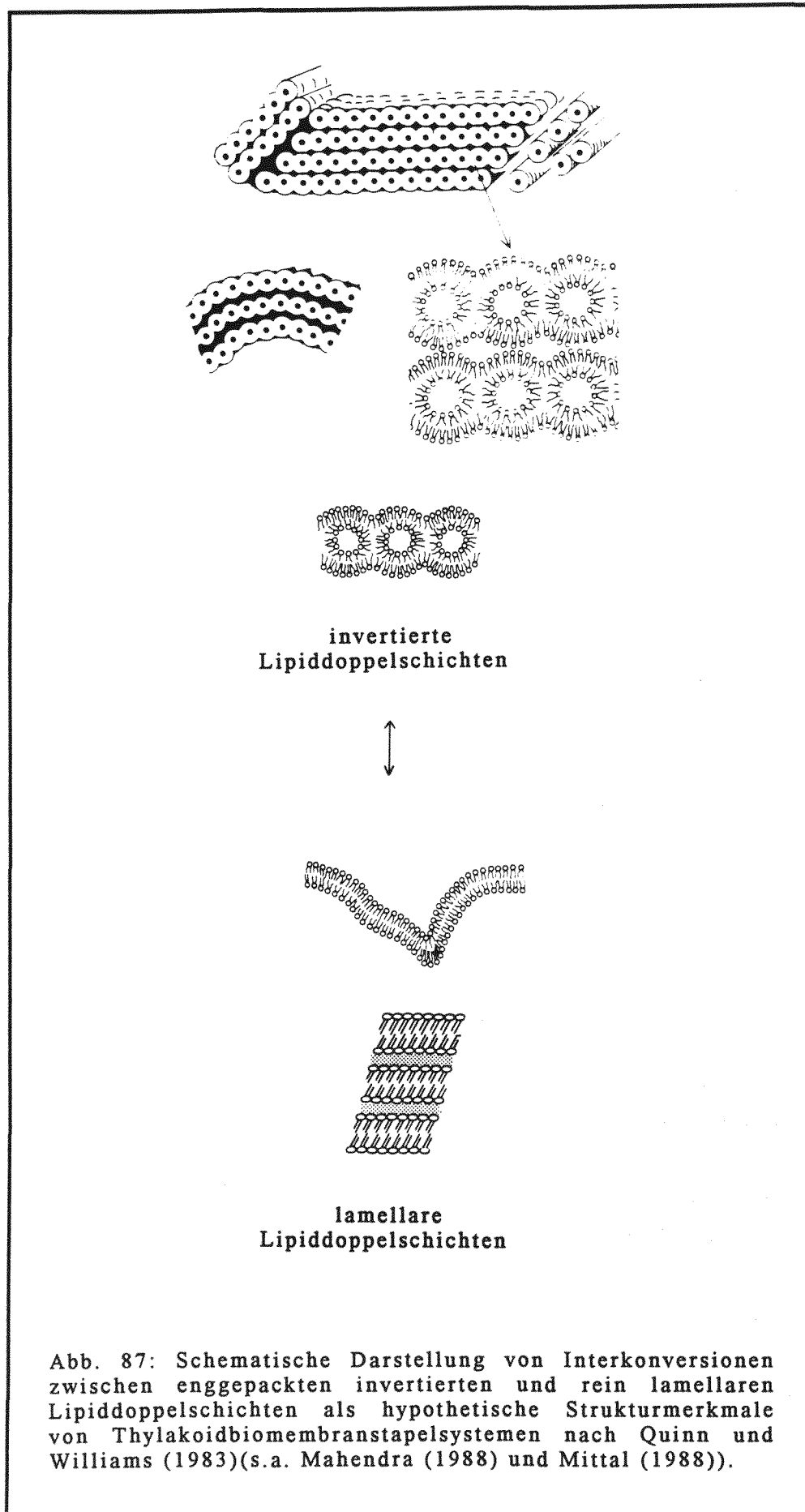


Abb. 87: Schematische Darstellung von Interkonversionen zwischen enggepackten invertierten und rein lamellaren Lipiddoppelschichten als hypothetische Strukturmerkmale von Thylakoidbiomembranstacksystemen nach Quinn und Williams (1983)(s.a. Mahendra (1988) und Mittal (1988)).

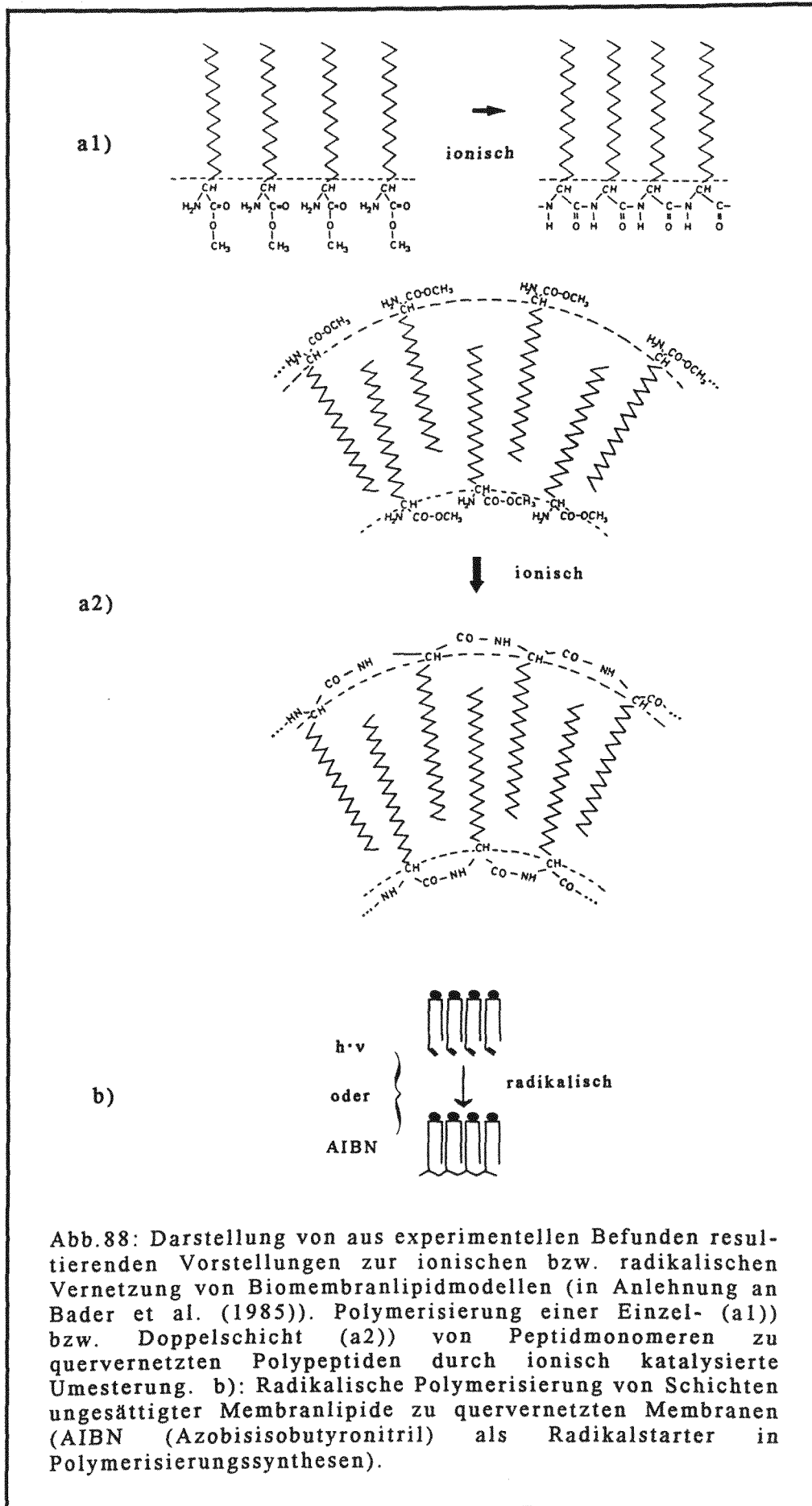


Abb.88: Darstellung von aus experimentellen Befunden resultierenden Vorstellungen zur ionischen bzw. radikalischen Vernetzung von Biomembranlipidmodellen (in Anlehnung an Bader et al. (1985)). Polymerisierung einer Einzel- (a1)) bzw. Doppelschicht (a2)) von Peptidmonomeren zu quervernetzten Polypeptiden durch ionisch katalysierte Umesterung. b): Radikalische Polymerisierung von Schichten ungesättigter Membranlipide zu quervernetzten Membranen (AIBN (Azobisisobutyronitril) als Radikalstarter in Polymerisierungssynthesen).

Lipidmodell quervernetzte Lipide aus Speicherzellen (Akineten bzw. Heterocysten) von Grünalgen dar.

Im Rahmen der Erforschung des Kerogenbildungsprozesses stellt das Lipidmodell eine grundsätzliche Alternative zum Erhaltungsmodell dar, das im folgenden dargestellt ist.

Bislang existieren keine strengen molekularen Befunde, die die Bildung von Kerogenteilstrukturen ausschließlich nach dem Erhaltungs- oder Lipidmodell favorisierten (Kap. 3.7.3).

3.7.2 Erhaltungsmodell

Marines Kerogen bildet sich nach dem Erhaltungsmodell aus resistenten, selektiv erhaltenen Biomakromolekülen aus Zellwandbestandteilen mariner Mikroorganismen.

Im folgenden sind die experimentellen Befunde aus der Literatur, die Anhaltspunkte für eine Kerogenbildung nach dem Erhaltungsmodell liefern, dargestellt und diskutiert. (Zu resistenten Biomakromolekülen terrestrischer Herkunft, die im Rahmen dieser Arbeit unbedeutend sind (Cutin, Suberin, Lignin) siehe Nip et al. 1986 und Tegelaar et al. 1989 sowie Kolattukudy et al. 1985 und Holloway 1984).

Zuvor wird dargestellt, welchen biogenen Molekülstrukturen aufgrund ihrer Resistenz eine Bedeutung im Rahmen einer Kerogenbildung nach dem Erhaltungsmodell zuzuordnen ist. (Tegelaar et al. 1989a studieren bislang bekannte Biomakromoleküle hinsichtlich des Erhaltungspotentials während ihrer Sedimentation und Diagenese (s. Tabelle in Tegelaar et al. 1989a)).

Marine (und lakustrine) Mikroorganismen (vornehmlich Grünalgen und Cyanobakterien) als Vorläufer von ölbildenden Typ-I/II-Kerogenen (Kap.3.4.1: Grünalgen und gramnegative Cyanobakterien als phykologisch und palynologisch zugeordnete Vorläufer des Alginits als Hauptmazeral im Posidonienschiefer) bestehen aus Proteinen (ca. 60%), Kohlenhydraten (ca. 15%), Lipiden (ca. 10%) sowie nichthydrolysierbaren Struktur-systemen (z.B. Sporopolleninen aus Algen (Algeninen), s. nächstes Kapitel)(ca. 1-10%, je nach untersuchtem Organismus einerseits und je nach der Definition ihrer Isolationsmethodik andererseits).

Während Proteine und Kohlenhydrate durch Recyclierung ihrer hydrolytischen Monomere in der Wassersäule veratmet werden, nehmen die nichthydrolysierbaren Zellbestandteile am Sedimentationsprozeß teil. Zur Rolle der Lipide als resistente biogene Strukturen im Rahmen der Kerogenbildung siehe Lipidmodell (Kap.3.7.1.2).

Algenin (Sporopollenin aus Algen)

Als Algenin werden nichthydrolysierbare Algenzellbestandteile (im besonderen von Grünalgen) bezeichnet.

Zetsche und Vicari (1931) definieren Sporopollenin als resistentes organisches Material in Pollenkörnern und anderen Sporen.

Atkinson et al. (1972) weiten den Begriff Sporopollenin auf resistente Algenzellwandbestandteile aus. Aus verschiedenen Arten von rezenten Grünalgen (u.a. *Chlorella Vulgaris*) gewinnen sie das Sporopollenin durch Acetolyse (5 minütige Behandlung der aus der Algenkulturlösung abzentrifugierten und mehrfach gewaschenen Algenzellen mit Eisessig/konz. Schwefelsäure (9:1) in kochendem Wasserbad). Elektronenmikroskopisch erfassen sie das Sporopollenin als trilaminare äußere Komponente der Algenzellwand mit einer Dicke von 10nm. Bei der von ihnen untersuchten *Chlorella*art entspricht das Sporopollenin 0,6% des Algentrockengewichts. Atkinson et al. (1972) beobachten, daß nicht alle von ihnen untersuchten *Chlorella*arten diese trilaminare äußere Zellwandkomponente (Sporopollenin) enthalten.

Dies steht in Einklang mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) von Largeau et al. (1990), die das Sporopollenin Algenin (*algaenan* (englisch)) nennen und an 22 von 40 untersuchten Kerogenen ultralaminare Strukturen nachweisen, die eine Dicke von 10-60nm aufweisen und die sie äußeren Zellwandkomponenten der von ihnen untersuchten Grünalgen zuordnen. Die übrigen 18 untersuchten Kerogene erweisen sich als amorph und enthalten somit kein Algenin. Die Verwendung des Begriffs Algenin ist sinnvoll, um resistente Biomakromoleküle aus Sporen z.B. von Farnen (z.B. *Lycopodium Sp.*), an denen der Begriff Sporopollenin definiert wurde, von resistenten biomakromolekularen Algenzellwandkomponenten zu unterscheiden.

Das Kerogen des Posidonienschiefers des Pariser Beckens besteht nach Largeau et al. (1990) zu ca. einem Drittel aus Ultralaminariae und damit zu einem Drittel aus fossilem Algenin. Das Kerogen des Posidonienschiefers der NW-deutschen Hilsmulde besteht demnach wahrscheinlich ebenfalls zu ca. einem Drittel aus fossilem Algenin und ist zu ca. zwei Dritteln amorph.

Zur Struktur des Sporopollenins

Shaw (1970) polymerisiert die Carotinoidfraktion von Pollen (*Lilium Henryii*) mit einem ionischen Katalysator unter Gegenwart von Sauerstoff. Das resultierende Polymer weist ein dem Sporopollenin von *Lilium Henryii* sehr ähnliches IR-Spektrum auf. Daraus leitet Shaw die These ab, daß Sporopollenin ein biogenes Polymer darstellt, das aus Carotinoidbausteinen aufgebaut ist.

Auch Burczyk (1987a und 1987b) sowie Geisert (1988) schließen aus IR-Daten und synthetischen Carotinoidpolymerisaten auf eine biogene in vitro-Polymerisation von Zellwandcarotinoiden unter Bildung von Sporopollenin.

Guilford et al. (1988) weisen ^{13}C -NMR-spektroskopisch unter Einsatz der Selpen-Pulsfrequenz (es werden nur noch nichtprotonierter und Methylkohlenstoff beobachtet) nach, daß die olefinischen Resonanzen im Sporopollenin nicht von Carotinoiden herrühren. Gemeinsam mit Hayatsu et al. (1988) vermuten Guilford et al. (1988), daß die Struktur des Sporopollenins einem hochgradig quervernetzten Lipidnetzwerk entsprechen sollte, daß sich durch biogene Kondensation und Polymerisation von ungesättigten Fettsäuren bilden könnte (vgl. Kadouri et al. 1988).

An dieser Stelle sei auf eine hypothetische Strukturverwandtschaft zwischen nach dem Lipidmodell (**geogene** Lipidkondensation) gebildeten Kerogenteilstrukturen einerseits und nach dem Erhaltungsmodell (selektive Erhaltung von **biogenen** Makromolekülen) zustande gekommenen Kerogenteilstrukturen andererseits hingewiesen. Wahrscheinlich entstammen auch die längerkettigen Polymethylengruppen in resistenten Biomakromolekülen, die im Zuge ihrer Sedimentation und Diagenese selektiv erhalten Kerogenteilstrukturen bilden und im Rahmen der katagenetischen Kerogenkonversion paraffinische Bitumenbestandteile liefern, Lipidfettsäuren, die (z.B. in der Zellwand) biosynthetisch quervernetzt werden. Damit rührten sowohl die **Biomakromoleküle** (selektive Erhaltung von resistenten Zellstrukturen nach dem Erhaltungsmodell) als auch die **Geomakromoleküle** (quervernetzende Dehydrocyclisierung und Aromatisierung von Membran- und Speicherlipiden nach dem Lipidmodell) als hypothetische Kerogenteilstrukturen ursprünglich von biogenen **Lipidstrukturen** her.

Zusammenfassung und Diskussion von experimentellen Befunden aus der Literatur, die Anhaltspunkte für eine Kerogenbildung nach dem Erhaltungsmodell liefern:

-- Goth et al. (1988) schließen mittels TEM-Daten aus übereinstimmenden Zellmorphologien zwischen der rezenten Grünalge *Tetraedron minimum* und fossilen tetraedronartigen Mikroalgen aus dem Messelhumin auf eine selektive Erhaltung von Tetraedronzellwandbestandteilen (ca. 5% der trockenen Zellbiomasse) während des Bildungsprozesses des Messeler Humins. Auf molekularer Ebene stützen sie ihre These auf nahezu übereinstimmende Verteilungen von n-Alk-1-enen und α,ω -Alkadienen in Pyrolysaten von isolierten Tetraedronzellwänden und tetraedronangereichertem Messelhumin.

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, daß Hopanoide bakteriellen Ursprungs, wie sie im Bitumen des Messeler Ölschiefers und in den Oxidationsprodukten des Messelhumins (Kap.3.4.3) vorkommen, darauf hindeuten, daß das Messelhumin nicht ausschließlich aus

selektiv erhaltenen fossilen Tetraedronzellwandbestandteilen, in denen keine Hopanoide zu erwarten sind, bestehen kann.

-- Berkaloff et al. (1983) untersuchen das resistente Biopolymer (PRB, Polymère Résistant de Botryococcus, ca. 9% der trockenen Zellbiomasse) aus den äußeren Zellwänden der Grünalge Botryococcus Braunii, die als Vorläufer vieler Typ-I-Kerogene gilt. Aus ^{13}C -NMR-Daten und IR-Daten ergibt sich, daß das PRB aus unverzweigten langkettigen Polymethylenketten besteht, die cis-Doppelbindungen enthalten (intensive IR-Bande bei 720cm^{-1} (aus dieser IR-Bande auf cisoid konfigurierte Doppelbindungen zu schließen muß als mutig bezeichnet werden)). Aus diesen Befunden schließen Berkaloff et al. (1983) auf eine Vorläuferbeziehung zu langkettigen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffen als Hauptkohlenwasserstoffe von Botryococcus Braunii, die nach oxidativer Polymerisierung das PRB bilden könnten.

-- Largeau et al. (1984 und 1986) untersuchen das resistente Biopolymer (Algenin) der Grünalge Botryococcus Braunii (PRB, s. Berkaloff et al. 1983). Aus nahezu übereinstimmenden IR- und NMR-Daten sowie PY-GC-Daten von rezemem PRB und fossilem Torbanit ergibt sich nach Largeau et al. (1984, 1986) eine Vorläuferbeziehung zwischen den resistenten Zellbestandteilen der äußeren Zellwand von Botryococcusgrünalgen (PRB) und unreifen Torbaniten, die fossile Botryococcusalgen darstellen.

-- Kadouri et al. (1988) untersuchen das resistente Biopolymer (Algenin) (PRB B genannt) einer anderen Botryococcusgrünalgengattung als Largeau et al. (1984, 1986) (PRB A). Sie bestätigen am von ihnen untersuchten PRB B die IR- und NMR-Daten von Largeau et al. (1984) am PRB A. Bis auf geringfügige Abweichungen stimmen auch die Pyrolysatzusammensetzungen beider Algenine weitgehend überein, so daß sie als zur gleichen Familie von resistenten Biopolymeren gehörig angesehen werden.

-- Derenne et al. (1988) untersuchen das resistente Biopolymer (Algenin) einer weiteren Botryococcusgrünalgengattung (PRB L) und vergleichen es mit PRB A (Largeau 1984) und PRB B (Kadouri 1988). Bei annähernd gleichen IR- und NMR-Daten unterscheidet sich das PRB L von den PRB A und PRB B hinsichtlich der Pyrolysatzusammensetzung. Während die Pyrolysate des PRB A und des PRB B aus einer homologen Reihe von n-Alkan/1-n-Alken/ α,ω -n-Alkadien-Tripletts bestehen, enthält das Pyrolysat des PRB L keine solchen Tripletts, sondern als Hauptkomponenten zwei Isoprenoide (C_{18} und C_{19}). Daraus schließen Derenne et al. (1988), daß der von ihnen untersuchte Torbanit zu einem Teil aus einem Polymer dieser beiden Isoprenoide besteht. Die Isoprenoide als Pyrolysatkomponenten des PRB L rühren wahrscheinlich von Lycopadienen als Lipidbestandteile von Botryococcusalgen her (s. Tegelaar et al. 1989c).

-- Chalansonnet et al. (1988) untersuchen resistente Biopolymere (Algenine) aus fünf Cyanobakterien, die 0,9-5,6% der ursprünglichen trockenen Zellbiomasse ausmachen

und die sie PRS (Polymère Résistant de Schizothrix, der Cyanobakterie Schizothrix sp., die mit 5,6% den höchsten PRS-Anteil enthält) nennen. Das PRS ist in der Zellhülle lokalisiert (bei Cyanobakterien als gramnegativen Bakterien besteht diese aus einer inneren und einer äußeren Membran, s. Abb.85a2 in Kap.3.7.1.2). Die spektroskopischen Pauschaldaten (IR und NMR) des PRS unterscheiden sich nur unwesentlich vom PRB (Largeau et al. 1984). Aus PY-GC-Daten folgt, daß das PRS kürzerkettigere Polymethylengruppen enthält als das PRB.

-- Derenne et al. (1991a, 1991b, 1992a und 1992b) untersuchen resistente Biopolymere (Algenine) als nichthydrolysierbare Komponenten der äußeren Zellwände von lakustrinen Grünalgen (*Scenedesmus Quadricauda* u. *Chlorella fusca*) und einer marinen Grünalge (*Nanochlorum eucayotum*). Sie untersuchen Pyrolysate dieser Grünalgenalgenine und korrespondierender lakustriner (Typ-I) und mariner (Typ-II) ultralaminaeenthaltender (s. Largeau et al. 1990) Kerogene hinsichtlich des Verteilungsmusters an homologen n-Alkylnitrilen in der polaren Pyrolysatfraktion. Danach weisen die n-Alkylnitrile in den Pyrolysaten sowohl von lakustrinem Grünalgenalgenin als auch von lakustrinem Typ-I-Kerogen (Rundle-Ölschiefer) ein bimodales Verteilungsmuster (C_{12} - C_{32} mit Maxima bei C_{28} und C_{16} bzw. C_{18}) auf, während die n-Alkylnitrile in den Pyrolysaten sowohl von marinem Grünalgenalgenin als auch marinem Kerogen ein unimodales Verteilungsmuster (C_{12} - C_{17} mit Maximum bei C_{13}) aufweisen. Die identischen Verteilungsmuster an Pyrolysat-n-Alkylnitrilen dienen Derenne et al. (1992a) als molekulare Grundlage zur Knüpfung einer Vorläuferbeziehung zwischen fossilen Ultraminae in Kerogenen und Grünalgenalgeninen. Die n-Alkylnitrile entstammen, so Derenne et al. (1992a) dem thermischen Abbau von sekundären Amiden.

TEM-Studien von Goth et al. (1988) und Largeau et al. (1990) zeigen, daß die makroskopische Morphologie von resistenten äußeren Zellwänden rezenter Grünalgen (*Tetraedron minimum* bzw. *Botryococcus braunii*) während der Sedimentation und Diagenese erhalten bleibt. PY-GC-Daten von Goth et al. (1988) und Derenne et al. (1991a, 1991b, 1992a und 1992b) zeigen, daß diese selektive Erhaltung der äußeren Grünalgenzellwandstrukturen im Zuge der Diagenese wahrscheinlich auch auf molekularer Ebene stattfindet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß PY-GC-Daten im Rahmen von Strukturkorrelationen mit Vorsicht zu interpretieren sind, wie dies am Beispiel der Oxidation von LDPE in Kap.3.1.4 dokumentiert ist.

Unzweifelhaft ist nach Maßgabe der Resistenz von biogenen Strukturen (Proteinen, Kohlenhydraten, Lipiden) der bevorzugte Einbau von nichthydrolysierbaren Zellbestandteilen (z.B. von Algeninen aus der äußeren Zellwand von Grünalgen) in das makromolekulare Kerogen.

Wie in Kap.3.4.1 anhand von oxidativen Daten dargestellt, ergibt sich keine direkte strukturelle Verwandtschaft zwischen nichthydrolysierbaren Bestandteilen von rezenten Grünalgen bzw. Cyanobakterien und frühkatagenetischem Kerogen, als dessen Vorläufer Grün- und Blaualgen gelten. Dieser experimentelle Befund deutet auf eine diagenetische Strukturkonversion von nichthydrolysierbaren Algenzellbestandteilen als hypothetische Kerogenteilstrukturen während der Kerogenbildung hin. Er stellt damit einen Beitrag zur Einschätzung dar, inwieweit die Kerogenbildung nach dem Erhaltungsmodell unter **molekularem Erhalt biogener** Zellstrukturkomponenten abläuft.

Anmerkung zum Begriff 'Aliphatisches Biopolymer': Goth et al. (1988), Kadouri et al. (1988), Berkloff et al. (1983), Largeau et al. (1984) und (1986), Chalansonnet et al. (1988), Derenne et al. (1988 und 1992a) u. a. untersuchen resistente Zellbestandteile von fossilen und rezenten Grün- und Blaualgen (Algenine) mittels PY-GC, TEM, FTIR und ^{13}C -NMR und bezeichnen die resistenten Algenine als 'Aliphatische Biopolymere'. Alginin, Sporopollenin u. a. resistente biogene makromolekulare Struktursysteme (Cutin, Suberin, Lignin) sind strukturell wahrscheinlich nicht als biogene Polymere im engeren Sinne aufzufassen. Das gleiche gilt für die Überstruktur von Lipiden in Membranen. Biopolymere wie Guttapercha, Cellulose, Proteine zeichnen sich durch eine räumliche Periodizität von Monomerbausteinen aus, die Anlaß zu sogenannten Überstrukturen (z.B. Protein-sekundär- und -tertiär-struktur, Cellulose analog) gibt. Derartige Strukturkorrelationen sind bei Algeninen und Sporopolleninen bislang nicht nachgewiesen worden, weshalb man diese eher als 'Aliphatische Biomakromoleküle' bezeichnen sollte, um Mißverständnissen und Mißinterpretationen vorzubeugen.

3.7.3 Zusammenfassung zum Verständnis des Kerogenbildungsprozesses

Unzweifelhaft ist die bevorzugte Erhaltung nichthydrolysierbarer Zellstrukturen von Algen und Bakterien während der Huminstoffdiagenese, was sich experimentell in morphologisch erhaltenen äußeren Zellwänden von Grünalgen in bestimmten Kerogenen dokumentiert. Unklar ist bislang, ob eine selektive Erhaltung nichthydrolysierbarer Zellbestandteile auch weitgehend auf molekularer Ebene stattfindet. Die hiesigen oxidativen Abbaudaten an nichthydrolysierbaren Zellkomponenten von Grünalgen und Cyanobakterien deuten darauf hin, daß eine Bildung von Kerogenteilstrukturen aus diesen resistenten rezenten Zellbestandteilen nicht ohne weitgehende diagenetische Strukturkonversion stattfinden kann.

Inwieweit Lipid- und Kohlenhydratstrukturen (aus u. a. Glycolipiden, Glycoproteinen und Lipoproteinen) am Kerogenbildungsprozeß beteiligt sind, hängt von den jeweiligen Diagenesebedingungen ab, die die Hydrolyse der Lipid- und Kohlenhydratzellbestandteile in deren Monomerbausteine beeinflussen und damit deren Rezyklierung ins marine Ökosystem steuern (oxisch/anoxisches Ablagerungsmilieu, Sedimentmineralzusammensetzung, geothermischer Ablagerungs- und Kompaktionsablauf).

Folgende Umstände und ungeklärte Sachverhalte erschweren die molekulare Erfassung des Kerogenbildungsprozesses und damit die Erfassung desjenigen Kerogenanteils, der sich nach dem Erhaltungsmodell oder nach einem Lipidmodell bildet:

- Über die Molekülstruktur von nichthydrolysierbaren Zellkomponenten aus rezenten Mikroorganismen (Grünalgen und (Cyano-)Bakterien) ist zu wenig bekannt. Das gilt besonders für die Frage, inwieweit diese resistenten Zellbestandteile lipidartige Strukturen enthalten.
- Zu klären ist, inwieweit die Zellrückstände nach Routinelipidextraktionen noch möglicherweise höhermolekulare (langkettige) lipidartige Strukturen enthalten.
- Die Strukturaufklärung von Huminen und Kerogenen sollte mit weiteren Methoden vorgenommen werden.
- Von zentraler Bedeutung im Rahmen der molekularen Aufklärung des Kerogenbildungsprozesses ist der Mechanismus, nach dem biogene Zellstrukturen diagenetisch Aromatizität ins Kerogen einbringen.

Abschließend werden im folgenden die spektroskopischen Befunde in erster Linie der Festkörper-NMR zur Aromatizität von Sporopolleninen aus Algen (Alginen), Huminen und Kerogenen dargestellt.

Im Rahmen der Erfassung der Aromatizität von biogenen bzw. geogenen organischen Makromolekülen ist folgender strukturanalytischer Umstand von großer Bedeutung: Olefinische und aromatische C=C-Doppelbindungen sind (sowohl) NMR-spektroskopisch (als auch IR-spektroskopisch) nicht unterscheidbar (vgl. Kap.3.1.2).

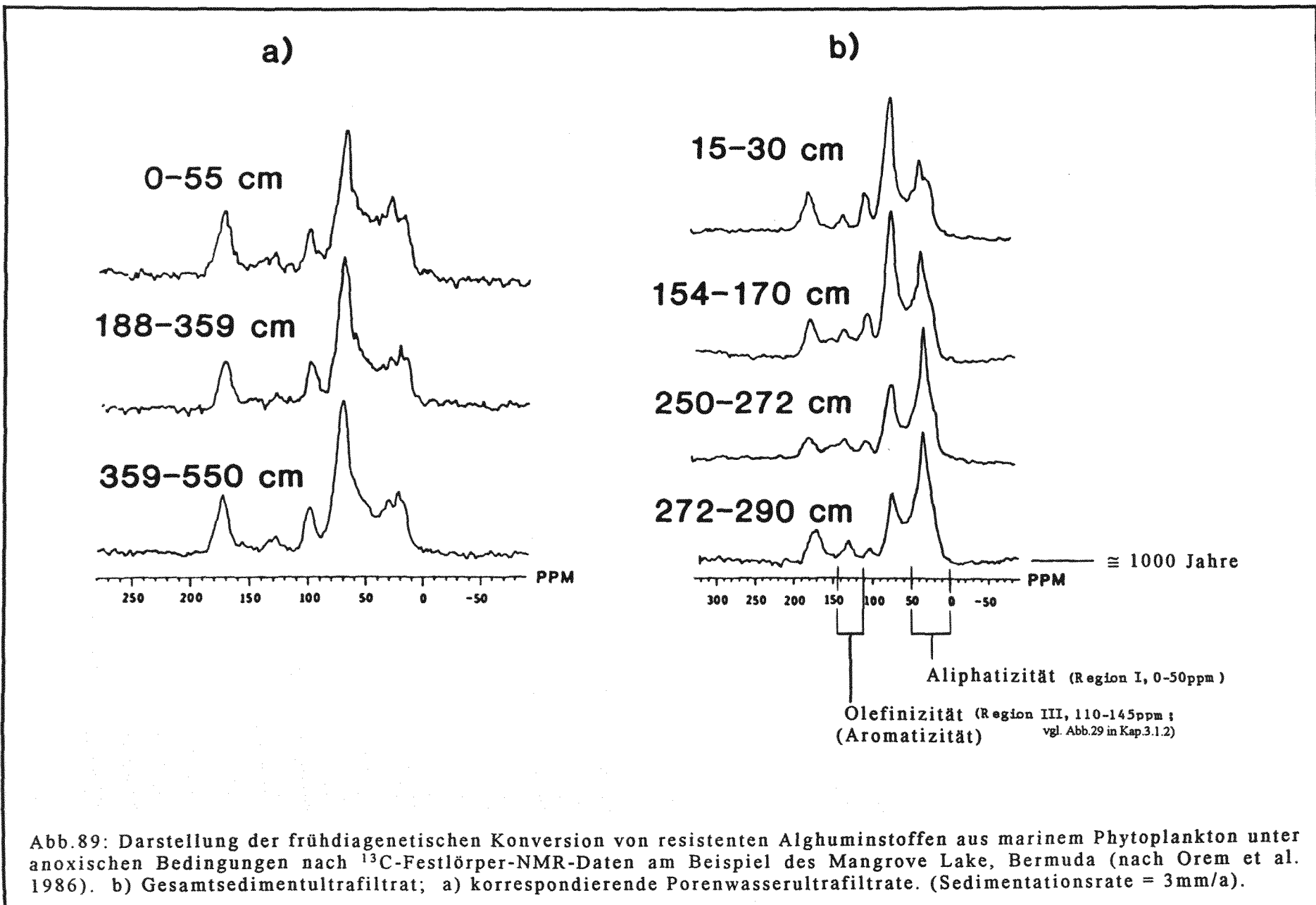
Das gilt sowohl für Kerogene (Pugmire et al. 1981, Wilson et al. 1983b, Wilson 1987, Witte et al. 1987) als auch für marine Humine (Kerogene im Diagenesezustand) (Hatcher et al. 1983, Hatcher und Orem 1986 und Orem et al. 1986; s.a. synthetische Polymere in Kumar et al. 1983).

Die olefinisch/aromatischen Resonanzen (Resonanzen ungesättigter C=C-Bindungen bzw. Resonanzen von sp²-hybridisiertem Kohlenstoff) (Region III, 110-145ppm, s. Abb.29 in Kap.3.1.2) sind bei Huminen sehr viel kleiner als bei Kerogenen und entsprechen bei Huminen wahrscheinlich olefinischen Strukturen (Orem et al. 1986), während die Resonanzen der Region III an Kerogenen willkürlich aromatischen Strukturen zugeordnet werden. Letzteres ist, was den katagenetischen Kerogenreifebereich betrifft, sicherlich plausibel (vgl. Festkörper-NMR-Spektren der Hilsmuldenkerogene in Abb.30, Kap.3.1.2). (Die fortschreitende Kerogenaromatisierung ist nicht als eine relative Zunahme von aromatischen Strukturen im Zuge der Kerogenkatagenese (Bitumenabgabe) zu verstehen, sondern resultiert, wie von Witte et al. (1987) an Hilsmuldenposidonienschiefern gezeigt, aus einer molekularen Aromatisierung von Kerogenteilstrukturen).

Die frühdiagenetische Konversion von marinem Phytoplankton unter anoxischen Bedingungen ist von Orem et al. (1986) anhand von NMR-Daten dokumentiert worden (Abb.89). Es werden Ultrafiltrate des Porenwassers und des Gesamtsediments als Funktion der Sedimentteufe NMR-spektroskopisch untersucht. Mit zunehmender Sedimentteufe tritt eine Verarmung an Kohlenhydraten und eine Anreicherung von aliphatischen Strukturen in den Sedimenthuminstoffen auf. Die Olefinizität (bzw. Aromatizität) bleibt dabei in etwa konstant bzw. nimmt in sehr geringem Maß zu. Orem et al. (1986) interpretieren die wenig intensiven Resonanzen der Region III (110-145ppm) als olefinische Resonanzen.

Die ebenfalls wenig intensiven Resonanzen der Region III an rezentem Algensporopollenin (Algenin) werden von Guilford et al. 1988 und Kadouri et al. (1988) ebenfalls olefinischen Doppelbindungen zugeordnet, während sie nach Zelibor et al. (1988) olefinische oder aromatische Resonanzen darstellen.

Bezüglich der Aromatizitätsbildung in Algeninen, Huminen und Kerogenen folgt damit, daß olefinische C=C-Doppelbindungen im Zuge der Humindiagenese (Algenindiagenese) wahrscheinlich zu aromatischen C=C-Doppelbindungen konvertiert werden, die Bestandteile des resultierenden Kerogens darstellen. Wie eine solche Konvertierung



unter Quervernetzung bereits frühdiagenetisch beginnend ablaufen könnte, ist in Kap. 3.7.1.2 (Lipidmodell, Abb.84) dargestellt.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Der chemische Abbau von Kerogenen und Kerogenmodellsubstanzen liefert unter Berücksichtigung spektroskopischer Daten im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Beiträge zum Verständnis der Kerogenstruktur, der Kerogenkatagenese sowie des Kerogenbildungsprozesses:

Kerogenstruktur

Die im Rahmen der Arbeit untersuchten marinen unreifen Kerogene bestehen größtenteils (zu 75%) aus fossilen Algen (Alginit). Dieser Alginit weist gummielastische Eigenschaften auf, die auf eine Quervernetzung der Alginitstrukturen hindeuten. Unreifes marines Kerogen (Alginit) zeichnet sich durch weitgehende Hydrolyse-, Azidolyse- und Hydrierbeständigkeit aus und ist nur oxidativ (RuO_4) nahezu quantitativ in niedermolekulare Teilstrukturen abbaubar. Unreifes marines Kerogen ist stufenweise hydrolytisch zu 2%, azidolytisch zu 1%, hydrogenolytisch zu 7% und oxidativ in einem zweistufigen Abbauschritt zu 88% abbaubar. Als molekular erfaßte Hauptoxidationsprodukte treten unverzweigte Mono- und α,ω -Dicarbonsäuren (11%) mit einem nivellierten Kettenlängenverteilungsmuster ($\text{C}_2\text{-C}_{30}$) sowie zu Kohlendioxid oxidiertes Kerogenkohlenstoff (14%) auf. Aus der Oxidation (RuO_4) von Kerogenmodellsubstanzen, die alle IR- und NMR-spektroskopisch erfaßten funktionellen Gruppen in Kerogenen umfassen, folgt, daß ausschließlich Alkylaromaten als Kerogenteilstrukturen die Vorläufer der als Kerogenhauptoxidationsprodukte ermittelten Mono- und α,ω -Dicarbonsäuren sowie des Kohlendioxids darstellen. Aus dem untergeordneten Auftreten von aromatischen Benzolpolycarbonsäuren in den Oxidationsprodukten von unreifem marinem Kerogen (unreifem Alginit) folgt, daß der zu Kohlendioxid oxidierte Kerogenkohlenstoff vornehmlich von Monoaromaten herrührt, die über n-Alkylketten quervernetzt einen Hauptteil (ca. 25%) der Struktur von marinem unreifem Kerogen ausmachen.

Kerogenkatagenese

Aus den Abbaudaten der Rutheniumtetroxidoxidation von 6 Kerogenen gleichen Ablagerungsmilieus aber unterschiedlicher Reife (Hilsmulde) ergeben sich molekulare Charakteristika der Katagenese mariner Typ-II-Kerogene:

Aliphaticität

Unverzweigte Mono- und α,ω -Dicarbonsäuren ($\text{C}_2\text{-C}_{30}$) als gaschromatographisch aufgelöste Hauptoxidationsprodukte von unreifem Kerogen entstammen n-alkylaromatischen (vornehmlich n-alkylmonoaromatischen) Kerogenteilstrukturen. Dabei rühren die α,ω -Dicarbonsäuren von aromatischen Kerogenteilstrukturen her, die über n-Alkylketten

quervernetzt sind. Mit zunehmender Kerogenreife sinkt die Konzentration dieser α,ω -Dicarbonsäuren als aliphatische Kerogenoxidationsprodukte, was auf ein thermisches Aufbrechen der α,ω -Alkyl/Aromat-Quervernetzung als molekulares Charakteristikum der Kerogenkatagenese hindeutet.

Aromatizität

Benzolpolycarbonsäuren bilden die Hauptoxidationsprodukte überreifen Kerogens, deren Konzentration mit abnehmender Kerogenreife kontinuierlich sinkt. Das Verteilungsmuster der aromatischen Säuren untereinander ändert sich nicht mit der Reife, was auf eine Clusterbildung (Umorientierung zu stapelförmigen Clustern) von aromatischen Kerogenteilstrukturen ohne Aufaromatisierung zu höherkernigen Aromaten während der Kerogenkatagenese hindeutet.

Die oxidativen molekularen Charakteristika der Kerogenkatagenese bezüglich der Aliphaticität und Aromatizität korrelieren mit IR- und NMR-spektroskopischen Kerogendaten.

Es ergeben sich 6 molekulare Kerogenreifeparameter.

Kerogenbildungsprozeß

Die oxidativen Abbaudaten von nichthydrolysierbaren Zellbestandteilen einer rezenten Grünalge (*Scenedesmus obliquus*) und zweier rezenter Cyanobakterien (*Spirulina platensis* und *Nostoc* sp.) deuten darauf hin, daß unreifes marines Kerogen (unreifer Alginit) möglicherweise von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellkomponenten herrührt, die als resistente Zellstrukturen bevorzugt Huminstoffe bilden, jedoch diagenetisch weitgehend konvertiert werden. Diese diagenetische Konversion von resistenten nichthydrolysierbaren Grünalgenzellstrukturen findet im Rahmen einer Nivellierung der Kettenlängenverteilung der funktionellen Alkylgruppen statt.

Die oxidativen Abbaudaten an rezenten nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen und unreifen marinen Kerogenen deuten unter Berücksichtigung von NMR-spektroskopischen Befunden darauf hin, daß die Aromatisierung biogener mariner Huminstoffe im Rahmen der Erfassung der molekularen Mechanismen während der diagenetischen Bildung von Typ-II-Kerogenen von zentraler Bedeutung ist. Erklärbar ist die Aromatizitätsbildung in biogenen marinen Huminstoffen unter Einbindung von längerkettigen Alkylfunktionen durch hypothetische Dehydrocyclisierung und Dehydroaromatisierung von polyungesättigten Fettsäuren aus Zellmembran- und Speicherlipiden. Aus den oxidativen Abbaudaten von nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen folgt, daß höhere Alkane ($>C_{24}$) in Bitumina und Ölen nicht notwendigerweise von höheren Landpflanzen abstammen und damit nicht notwendigerweise terrestrischen Ursprungs sind.

Unreife Asphaltene und NSO-Komponenten zeichnen sich aufgrund ihrer oxidativen Abbaudaten durch kerogenanaloge Struktur aus, wobei Details im Verteilungsmuster ihrer Oxidationsprodukte auf eine strukturelle Verwandtschaft mit nichthydrolysierbaren Grünalgenzellbestandteilen hinweisen.

5. Literaturverzeichnis

- Alberts B., Bray D., Lewis J., Raff M., Roberts K. und Watson J. D. (1990) Molekularbiologie der Zelle, VCH, Weinheim
- Atkinson A.W., Gunning B.E.S. und John P.C.L. (1972) Sporopollenin in the cell wall of chlorella and other algae-ultrastructure, chemistry and incorporation of ^{14}C -acetate, *Planta*, **107**, 1-32
- Ayres D.C. und Levy D.P. (1986) Oxidation of aromatic substrates - part VII. The selective oxidation of phenolic alkenes with ruthenium tetroxide, *Tetrahedron*, **42**, 4259-65
- Bader H., Dorn K., Hupfer B. und Ringsdorf H. (1985) Polymeric monolayers and liposomes as models for biomembranes - how to bridge the gap between polymer science and membrane biology, in: Gordon M. (Ed.), *Polymer Membranes*, S.1-62, Springer Verlag, Berlin
- Barakat A.O., Sadeghi K.M. und Yen T.F. (1990) Fourier transform infrared analysis of partially oxidized kerogen concentrates, *Fuel*, **69**, 1055-58
- Behar F. und Vandenbroucke M. (1987) Chemical modelling of kerogens, *Org. Geochem.*, **11**, 15-24
- Benton M.J. (1990) Evolutionsforschung aus der Sicht des Paläontologen, in: Jüdes U., Eulefeld G. und Kapune T. (Hrsg.), *Evolution der Biosphäre*, Hirzel Verlag, Stuttgart
- Berkaloff C., Casadevall E., Largeau C., Metzger P., Peracca S. und Virlet J. (1983) The resistant polymer of the walls of the hydrocarbonrich alga *Botryococcus Braunii*, *Phytochemistry*, **22**, 389-97
- Bernasconi C.F. (1986) *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Wiley & Sons, Chichester
- Binkley R.W. (1988) *Modern Carbohydrate Chemistry*, Marcel Dekker, New York
- Black T.H. (1983) The preparation and reactions of diazomethane, *Aldrichimica Acta*, **16**, 3-10

Blanc P. und Albrecht P. (1991) Parameters of macromaturity (PMM): Novel rank and type related indices from chemical degradation of macromolecular network of coals, *Org. Geochem.*, **17**, 913-20

Blau K. und King G.S. (1978) *Handbook of Derivatives for Chromatography*, Heyden, London

Böger P. (1979) Energieumwandlung durch photobiologische Wasserspaltung, *Umschau*, **79**, 639-42

Boucher R.J., Standen G., Patience R.L. und Eglinton G. (1990) Molecular characterization of kerogen from the Kimmeridge clay formation by mild selective chemical degradation and solid-state carbon-13-NMR, *Org. Geochem.*, **16**, 951-58

Boucher R.J., Standen G. und Eglinton G. (1991) Molecular characterization of kerogens by mild selective chemical degradation - Ruthenium tetroxide oxidation, *Fuel*, **70**, 695-702

Brasier M.D. (1980) *Microfossils*, George Allen & Unwin, London

Brassell S.C., McEvoy J., Hoffmann C.F., Lamb N.A., Peakman T.M. und Maxwell J.R. (1984) Isomerization, rearrangement and aromatization of steroids in distinguishing early stages of diagenesis, *Org. Geochem.*, **6**, 11-23

Budzikiewicz H., Djerassi C. und Williams D.H. (1967) *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco

Burczyk J. (1987a) Biogenic relationships between ketocarotenoids and sporopollenins in green algae, *Phytochemistry*, **26**, 113-9

Burczyk J. (1987b) Cell wall carotenoids in green algae which form sporopollenins, *Phytochemistry*, **26**, 121-8

Burczyk J. und Dworzanski J. (1988) Comparison of sporopollenin-like algal resistant polymer from cell wall of *Botryococcus*, *Phytochemistry*, **27**, 2151-53

Burlingame A.L. und Simoneit B.R. (1968) Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River formation, *Science*, **160**, 531-33

Carlsen H.J., Katsui T., Martin V.S. und Sharpless K.B. (1981) A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalysed oxidations of organic compounds, *J.Org.Chem.*, **46**, 3936-8

Casagrande D.J. (1987) Sulphur in peat and coal, in: Scott A.C., *Coal and Coal-Bearing Strata; Recent Advances*. Geological Society Special Publications No.32, 87, Blackwell Scientific Publications, Oxford

Casier et al. (1987) *Flavours of Foods and Beverages*, Academic Press, New York

Chalansonnet S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C., Peniguel G. und Couderc R. (1988) Cyanobacterial resistant biopolymers. Geochemical implications of the properties of *Schizothrix* Sp. resistant material, *Org. Geochem.*, **13**, 1003-10

Chappe B., Michaelis W. und Albrecht P. (1980) Molecular fossils of archaebacteria as selective degradation products of kerogen, in: Douglas A.G. und Maxwell J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 265-74, Pergamon Press, Oxford

Chappe B., Albrecht P. und Michaelis W. (1982) Polar lipids of archaebacteria in sediments and petroleums, *Science*, **217**, 65-6

Chong J.M. und Sharpless K.B. (1985) Nucleophilic openings of 2,3-epoxy acids and amides mediated by $Ti(O-i-Pr)_4$, *J.Org.Chem.*, **50**, 1560-6

Christen H.R. (1982) *Grundlagen der Organischen Chemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt/Main

Christy A.A., Kvalheim O.M. et al. (1991) Maturity of kerogen and asphaltenes determined by partial-least-square (pls) calibration and target projection of diffuse reflectance fourier transformed infrared spectra, *Org. Geochem.*, **17**, 63-72

Collins M.J., Westbroek P., Muyzer G. und de Leeuw J.W. (1992) Experimental evidence for condensation reactions between sugars and proteins in carbonate skeletons, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **56**, 1539

- Courtney J.L. und Swansborough K.F. (1972) Ruthenium tetroxide oxidations, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **22**, 47-54
- Courtney J.L. (1986) Ruthenium tetroxide oxidations, in: Mijs W.J. und De Jonge C.R.H. (Eds.), *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*, Plenum Press, New York
- Curry D.J. und Simpler T.K. (1988) Isoprenoid constituents in kerogens as a function of depositional environment and catagenesis, *Org. Geochem.*, **13**, 995-1001
- Davis S.M., Zaera F. und Somorjai G.A. (1982) The reactivity and composition of strongly adsorbed carbonaceous deposits on platinum. Model of the working hydrocarbon conversion catalyst, *J. Catal.*, **77**, 439-59
- Dehmlow E.V. und Dehmlow S.S. (1983) *Phase Transfer Catalysis*, VCH, Weinheim
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Tegelaar E. und de Leeuw J.W. (1988) Relationships between algal coals and resistant cell wall biopolymers of extant algae as revealed by PY-GC-MS, *Fuel Proc. Technol.*, **20**, 93-101
- Derenne S., Largeau C., Berkaloff C. und Peniguel G. (1991a) Ultralaminae in lacustrine deposits (Rundle Oil Shale, Green River Shale): Chemical composition, source organisms and mechanism of formation, in: Manning D.A.C. (Ed.) *Organic Geochemistry, Advances and Applications in the Natural Environment*, Manchester University Press, Manchester, 408-11
- Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Berkaloff C. und Rousseau B. (1991b) Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae - origin of ultralaminae, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1041-50
- Derenne S., Largeau C., und Hatcher P.G. (1992a) Structure of *Chlorella Fusca* algaenan: relationship with ultralaminae in lacustrine kerogens, species- and environment-dependent variations in the composition of fossil ultralaminae, *Org. Geochem.*, **18**, 417-22
- Derenne S., Le Berre F., Largeau C., Hatcher P., Connan J. und Raynaud J.F. (1992b) Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae, *Org. Geochem.*, **19**, 345-50

Dermietzel J., Strenge G., Boehm J. und Neubauer H.D. (1988) On the mechanism of reforming reactions in the presence of H-erionit: a carbon-13 tracer study, *Catal. Today*, **3**, 445-50

Djerassi C. und Engle R.R. (1953) Oxidations with ruthenium tetroxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3838-40

Djuricic M., Murphy R.C., Vitorovic D. und Biemann K. (1971) Organic acids obtained by alkaline permanganate oxidation of kerogen from the Green River shale, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 1201-7

Durand B. (1980) *Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, Paris

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

Farmer V.C. (1974) *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London

Felix A.M., Earley J.V., Fryer R.I. und Sternbach L.H. (1968) Quinazolines and 1,4-benzodiazepines. (19. Oxidations with ruthenium tetroxide, *J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 731-4

Findlay J. und Evans W. (1987) *Biological Membranes - A Practical Approach*, IRL Press, Oxford

Folda T., Gros L. und Ringsdorf H. (1982) Polyreactions in oriented systems 29 - Formation of oriented polypeptides and polyamides in monolayers and liposomes, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 167-74

Geisert M., Rose T., Zahn R.K., Shaw G. und Brooks J. (1988) In vitro polymerization of β -carotene into sporopollenin, *J. Prakt. Chemie*, **330**, 476-8

Genieser H. (1984) Charakterisierung derivatisierter Polysaccharide und Kieselgele im Bereich der stationären Phasen für die Chromatographie, Dissertation, Universität Bremen

Gmelin (1977) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 44, Teil 13, Springer Verlag, Berlin

Gmelin (1978) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 53, Teil 19, Springer Verlag, Berlin

Goth K., de Leeuw J.W., Püttmann W. und Tegelaar E.W. (1988) Origin of Messel Oil Shale kerogen, *Nature*, **336**, 759-61

Guilford W.J., Schneider D.M., Labovitz J. und Opella S.J. (1988) High resolution solid state ^{13}C -nmr spectroscopy of sporopollenins from different plant taxa, *Plant Physiology*, **86**, 134-6

Harvey G.R., Boran D.A., Chesal L.A. und Tokar J.M. (1983) The structure of marine fulvic and humic acids, *Marine Chemistry*, **12**, 119

Harvey G.R. und Boran D.A. (1985) Geochemistry of humic substances in seawater, in: Aiken G.R., McKnight D.M. und Wershaw R.L., *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*, Wiley & Sons, Chichester

Hatcher P.G. et al. (1983) Solid state ^{13}C -NMR of sedimentary humic substances - new revelations on their chemical composition, in: Christman R.F. und Gjessing E.T. (Eds.), *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*, 37, Ann Arbor Science, Ann Arbor

Hatcher P.G. und Orem W.H. (1986) Structural interrelationships among humic substances in marine and estuarine sediments, in: Sohn M.L. (Ed.), *ACS Symposium Series 305, Organic Marine Geochemistry*, 142, American Chemical Society, Washington

Hayatsu R., Botto R.E., McBeth R.L., Scott R.G. und Winans R.E. (1988) Chemical alteration of a biological polymer "sporopollenin" during coalification - origin, formation and transformation of the coal maceral sporinite, *Energy & Fuels*, **2**, 843-7

Hedges J.I. (1978) The formation and clay mineral reactions of melanoidins, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 69-76

Hedges J.I. (1988) Polymerization of humic substances in natural environments, in: Frimmel F.H. und Christman R.F. (Eds.), *Humic Substances and their Role in the Environment*, Wiley & Sons, Chichester

Hesse M., Meier H. und Zeeh B. (1987) *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart

Hoering T.C. und Hare P.E. (1973) Composition of natural humic acids with amino acids - glucose reaction products. *Am.Assoc.Petr. Geol.Bull.*, **57**, 784

Holleman A. und Wiberg E. (1985) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin

Holloway P.J. (1984) Cutins and suberins - the polymeric plant lipids. In: Mangold H.K., *CRC Handbook of Chromatography - Lipids Vol.1*, CRC Press, Boca Raton

Horsfield B. und Rullkötter J. (1993, in press) Diagenesis, catagenesis and metagenesis, in: Magoon L.B. und Dow W.G. (Eds.), *The Petroleum System - From Source to Trap*, AAPG Publication, Tulsa

Ilslley W.H., Zingaro R.A. und Zoeller J.H. (1986) The reactivity of Ruthenium Tetroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds, *Fuel*, **65**, 1216-20

Ingold (1969) *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca

Jenisch A., Richnow H.H. und Michaelis W. (1990) Chemical structural units of macromolecular coal components, *Org. Geochem.*, **16**, 917-29

Jenisch A., Richnow H.H. und Michaelis W. (1991) Macromolecular fractions of coals as precursors of petroliferous compounds, in: Manning D.A.C. (Ed.), *Organic Geochemistry - Advances and Applications in the Natural Environment*, 423, Manchester University Press, Manchester, 423-8

Jett C.A.Jr. (1985) Cellulose graft copolymers, in: Kennedy J.F. et al. (Eds.), *Cellulose and its Derivatives - Chemistry, Biochemistry and Applications*, 495, Wiley & Sons, Chichester

Joyard J., Block M.A., Dorne A. und Douce R. (1987) Comparison of envelope membranes from higher plants and algae plastids and of outer membranes from cyanobacteria (blue green algae), in: Wiessner W., Robinson D.G. und Starr R.C. (Eds.), *Algal Development (Molecular and Cellular Aspects)*, Springer Verlag, Berlin

Kadouri A., Derenne S., Largeau C., Casadevall E. und Berkaloff C. (1988) Resistant biopolymer in the outer walls of *Botryococcus Braunii*, B race, *Phytochemistry*, **27**, 551-57

Kasai M. und Ziffer H. (1982) Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of aromatic and heteroaromatic rings, *J.Org.Chem.*, **48**, 2346-49

Kauffmann E.G. (1981) Ecological reappraisal of the German Posidonienschiefer and the stagnant basin model, in: Gray J. et al. (Eds.), *Communities of the Past*, 311, Hutchinson, Ross

Kister J., Guiliano M., Largeau C., Derenne S. und Casadevall E. (1990) Characterization of chemical structure, degree of maturation and oil potential of Torbanites (type-I-kerogens) by quantitative FT-IR spectroscopy, *Fuel*, **69**, 1356-61

Klein M. (1984) Kohlenpetrologische und palynologische Untersuchungen an Ölschiefen (Lias α_3 , Süddeutschland), Diplomarbeit an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen (freundliche Leihgabe von Herrn Prof. Dr. H.P. Luterbacher)

Knapp D.R. (1979) *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, Wiley & Sons, Chichester

Kolattukudy P.E. und Espelie K.E. (1985) Biosynthesis of cutin, suberin and associated waxes, in: Higuchi T. (Ed.), *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, Academic Press, San Diego

Kumar D., Rama Rao M. und Rao K. (1983) Carbon ^{13}C -NMR of 1,2 polybutadiene, *Journal of Polymer Science - Polymer Chemistry Edition*, **21**, 365-74

Largeau C., Casadevall E., Kadouri A. und Metzger P. (1984) Formation of botryococcus-derived kerogens - comparative study of immature Torbanites and of the extant alga *Botryococcus Braunii*, *Org. Geochem.*, **6**, 327-32

Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Kadouri A. und Sellier N. (1986) Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRB A) isolated from extant alga *Botryococcus Braunii* - mechanism of formation and structure of Torbanite, *Org. Geochem.*, **10**, 1023-32

Largeau C., Derenne S., Casadevall E., Berkaloff C., Corolleur M., Lugardon B., Raynaud J.F. und Connan J. (1990) Occurrence and origin of "ultralaminar" structures in "amorphous" kerogens of various source rocks and oil shales, *Org. Geochem.*, **16**, 889-95

Larock R.C. (1989) *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, Weinheim

Larter S.R. und Douglas A.G. (1980) A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing, in: Douglas A.G. und Maxwell J.R. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1979*, 579, Pergamon Press, Oxford

Lee D.G. (1969) Kapitel 1 und 2 in: Augustine R.L., *Oxidation Vol.1*, Marcel Dekker, New York

Lee D.G. und Van Den Engh M. (1973) The oxidation of organic compounds by ruthenium tetroxide, in: Trahanovsky W.S., *Oxidation in Organic Chemistry*, Academic Press, San Diego

de Leeuw J.W., Cox H.C., Van Graas G., Van de Meer F.W., Peakman T., Baas J.M.A., Van de Graaf B. (1989) Limited double bond isomerisation and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 903-9

de Leeuw J.W. und Largeau C. (1993, in press) A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation, in: Engel M.H. und Macko S.A. (Eds.), *Organic Geochemistry*, Plenum Publishing, New York

Leythaeuser D., Littke R., Radke M. und Schaefer R.G. (1988) Geochemical effects of petroleum generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks in the Hils syncline area, NW-Germany, *Org. Geochem.*, **13**, 489-502

Lichtfouse E. (1989) Nouveaux stéroïdes aromatiques fossiles, Dissertation, Universität Straßburg

Littke R. und Rullkötter J. (1987) Mikroskopische und makroskopische Unterschiede zwischen Profilen unreifen und reifen Posidonienschiefers aus der Hilsmulde, *Facies*, **17**, 171-81

Littke R., Baker D.R. und Leythaeuser D. (1988) Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities, *Org. Geochem.*, **13**, 549-59

Littke R., Baker D.R., Leythaeuser D. und Rullkötter J. (1991) in: Tyson R.V. und Pearson T.H., *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, *Geol.Soc.Spec.Public.* No.58, 311-333, Geological Society, London

Lowe G. und Salamone S.J. (1983) Application of a lanthanide shift reagent in ^{17}O -NMR-spectroscopy of cyclic sulphite diesters to cyclic sulphate diesters with ruthenium tetroxide, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, 1392-4

Lüttge U., Kluge M. und Bauer G. (1988) *Botanik*, VCH, Weinheim

Mädler K. (1968) Die figurierten organischen Bestandteile der Posidonienschiefer, *Beih. Geol. Jb.*, **58**, 287

Maggiore R., Galvagno S., Toscano G., Crisafulli C. und Spina S. (1982) Mechanism of n-heptane and n-octane aromatization over platinum-alumina reforming catalyst, *Ann.Chim.*, **72**, 585-96

Mahendra Kumar Jain (1988) *Introduction to Biological Membranes*, Wiley & Sons, Chichester

Maillard L.C. (1912) Action des acides aminés sur les sucres, *C.R. Acad.Sci. (Paris)*, **154**, 66-68

Majid A., Sparks B.D. und Ripmeester J.A. (1991) Characterisation of solvent-insoluble organic matter isolated from Alberta Oil Sands, *Fuel*, **70**, 78-83

Mallya N. und Zingaro R.A. (1984) Ruthenium Tetroxide - A reagent with the potential for the study of oxygen functionalities in coal, *Fuel*, **63**, 423-5

Mann U. (1987) Veränderung von Mineralmatrix und Porosität eines Erdölmuttergesteins durch einen Intrusivkörper, *Facies*, **17**, 181-92

March J. (1985) *Advanced Organic Chemistry*, Wiley & Sons, Chichester

McLafferty F.W. und Stauffer D.B. (1989) *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol.1-7, Wiley & Sons, Chichester

Mentlein R., Vohwinkel E. und Wolf B. (1984) Eine neue Methode zum Abbau von Anthocyaniden, Flavonen, Chalkonen und Cumarinen, *Liebigs Ann. Chem.*, 401-6

Metzner H. (1981) *Die Zelle - Struktur und Funktion*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart

Miles C.J. und Brezonik P.L. (1981) Oxygen consumption in humic-colored waters by a photochemical ferrous-ferric catalytic cycle, *Environ.Sci.Technol.*, **15**, 1089-95

Mittal K.L. (1988) *Micellization, Solubilization and Microemulsions Vol.1*, Plenum Press, New York

Mojelsky T.W., Ignasiak T.M., Frakman Z., McIntyre D.D., Lown E.M., Montgomery D.S. und Strausz O.P. (1992) Structural features of Alberta Oil Sand bitumen and heavy oil asphaltenes, *Energy & Fuels*, **6**, 83-96

Morris P.E. und Kiely D.E. (1987) Ruthenium tetroxide phase-transfer-promoted oxidation of secondary alcohols to ketones, *J.Org.Chem.*, **52**, 1149-52

Mycke B. und Michaelis W. (1985) Molecular fossils from chemical degradation of macromolecular organic matter, *Org. Geochem.*, **10**, 847-58

Nakano Y. und Foglia T.A. (1982) Oxidation of unsaturated and hydroxy fatty acids by ruthenium tetroxide and ruthenium oxyanions, *J.Am.Oil Chem.Soc.*, **59**, 163-6

- Nakata H. (1963) Oxidation - reaction of steroid alcohols by ruthenium tetroxide, *Tetrahedron*, **19**, 1959-63
- Nichols B.W. (1970) Comparative lipid biochemistry of photosynthetic organisms, in: Harborne J. B. (Ed.), *Phytochemical Phylogeny*, Academic Press, San Diego
- Nip M., Tegelaar E.W., Brinkhuis H., de Leeuw J.W., Schenck P.A. und Holloway P.J. (1986) Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point PY-GC and Curie point PY-GC-MS - Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer, *Org. Geochem.*, **10**, 769-78
- Nip M., de Leeuw J.W., Holloway P. J., Jensen J.P.T., Sprengels J.C.M., de Pooter M. und Sleecx J.J.M. (1987) Comparison of flash pyrolysis, differential scanning calorimetry, ¹³C-NMR and IR-spectroscopy in the analysis of a highly aliphatic biopolymer from plant cuticles, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 287-95
- Nishioka M., Campbell R.M., Lee M.L. und Castle R.N. (1986) Isolation of sulfur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography, *Fuel*, **65**, 270-3
- Nunez M.T., Martín V.S. (1990) Efficient oxidation of phenyl groups to carboxylic acids with ruthenium tetroxide, *J.Org.Chem.*, **55**, 1928-32
- Oehme M. (1982) *Gas-Chromatographische Detektoren*, Hüthig, Heidelberg
- Olson E.S. und Diehl J.W. (1984) Ruthenium tetroxide oxidation of lignite, *Prepr.Pap.-Am.Chem.Soc.-Div.Fuel Chem.*, **29**, 217-21
- Olson E.S. (1987) Structural features of big brown lignite and liquefaction products. In: Moulijn J.A., Szeverenyi N.M. und Maciel G.E. (Eds.), *Coal Science Technology (Int.Conf.Coal Sci.)*, **11**, 311
- Orem W., Hatcher P.G. und Spiker E.C. (1986) Dissolved organic matter in anoxic pore waters from Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **50**, 609-18
- Orr W.L. (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils, *Org. Geochem.*, **10**, 499-516

Ourisson G., Rohmer M. und Poralla K. (1987) Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates, *Ann.Rev.Microbiol.*, **41**, 301-33

Pelet P. und Durand B. in: Petrakis L. und Fraissard J.P. (1984) Magnetic resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy, Reidel Publishing Comp., Dordrecht

Pham Q.T. (1983) Proton and Carbon NMR-Spectra of Polymers, Vol.1-3, Wiley & Sons, Chichester

Philp R.P. und Calvin M. (1976) Possible origin for insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria, *Nature*, **262**, 134-6

Piatak D.M., Herbst G., Wicha J. und Caspi E. (1968) Steroids containing ring A aromatic - the ruthenium tetroxide oxidation of aromatic steroids, *J.Org.Chem.*, **34**, 116-20

Pickett-Heaps J.D. (1975) Green Algae - structure, reproduction and evolution in selected genera, Sinauer Associates Inc., Publishers Sunderland, Massachusetts

Piorreck M. und Pohl P. (1984) Formation of biomass, chlorophylls, lipids and fatty acids in green and blue-green algae during one growth phase, *Phytochem.*, **23**, 217-23

Poralla K. (1982) Hopanoide-Steroidäquivalente in Membranen von Bakterien und ein möglicher Seitenzweig bei der Evolution der Steroidsynthese, *Forum Mikrobiologie*, **5**, 176-9

Pugmire R.J., Zilm K.W., Grant D.M., Larter S.R., Allen J., Senftle J.T., Davis A.A. und Spackman W. (1984) in: Winand R.E. und Crelling J.C. (Eds.), ACS Symp.Series 252, Chemistry and Characterization of Coal Macerals, 23ff, American Chemical Society, Washington

Quinn P.J. und Williams W.P. (1983) The structural role of lipids in photosynthetic membranes, *Biochim. Biophys. Acta*, **737**, 223-66

Radke M., Welte D.H. und 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., Leythaeuser D. und Teichmüller M. (1982b) Aromatic components of coal: Relation of distribution pattern to rank, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1831-48

Radke M., Willsch H. und Welte D.H. (1984) Class separation of aromatic compounds in rock extracts and fossil fuels by liquid chromatography, *Anal.Chem.*, **56**, 2538-46

Radke M. und Willsch H. (1985) Compound class determination in rock extracts and fossil fuels by semi-preparative liquid chromatography, poster presented on 9th international symposium on Col.Liq.Chromat., Edinburgh

Radke M., Welte H.D. und Willsch H. (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons - Influence of organic matter type. In: Leythaeuser D. und Rullkötter J., *Advances in Organic Geochemistry 1985*, 51-63, Pergamon Press, Oxford

Radke M. (1987) Organic Chemistry of Aromatic Hydrocarbons, in: Brooks J. und Welte D.H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry Vol.2*, 141ff, Academic Press, San Diego

Rashid M.A. (1985) *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, 46ff, Springer, Berlin

Ratlidge C. und Wilkinson S.G. (1988) *Microbial Lipids Vol.1*, Academic Press, San Diego

Reitz M. (1986) *Die Alge im System der Pflanzen*, Fischer Verlag, Stuttgart

Rezanka T. und Podojil M. (1984) The very long chain fatty acids of the green alga *Chlorella Kessleri*, *Lipids*, **19**, 472

Richnow H.H. (1990) *Chemischer Abbau makromolekularer Ölfractionen*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg

Robinson N., Eglinton G., Lafferty C.J. und Snape C.E. (1991) Comparison of alkanes as released from a bituminous coal via hydropyrolysis and low temperature hydrogenation, *Fuel*, **70**, 249-53

Rubinstein I., Sieskind O. und Albrecht P. (1975) Rearranged sterenes in a shale - occurrence and simulated formation, *J.Chem.Soc.Perkin Trans. I*, 1833

Rullkötter J. (1984) Molekulare Fossilien, *Nachr.Chem.Tech.Lab.*, **32**, 418-23

Rullkötter J., Leythaeuser D., Horfield B., Littke R., Mann U., Müller P.J., Radke M., Schäfer R.G., Schenck H.-J., Schwochau K., Witte E.G. und 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, *Org. Geochem.*, **13**, 847

Rullkötter J., Littke R., Hagedorn-Götz I. und Jankowski B. (1988) Vorläufige Ergebnisse der organisch-geochemischen und organisch-petrographischen Untersuchungen an Kernproben des Messeler Ölschiefers, *Cour.Forsch.-Inst. Senckenberg*, **107**, 37ff

Rullkötter J. und Michaelis W. (1990) The structure of kerogen and related materials. A review of recent progresss and future trends, *Org. Geochem.*, **16**, 829-52

Sackmann E., Eggl P., Fahn C., Bader H., Ringsdorf H. und Scholl-meier M. (1985) Compound membranes of linearly polymerised and cross-linked macrolipids with phospholipids - preparation, microstructure and applications, *Ber.Bunsenges.Phys. Chem.*, **89**, 1198-1208

Sallal A.K., Nimer N.P. und Radwan S.S. (1990) Lipid and fatty acid composition of freshwater cyanobacteria, *J.Gen.Microbiol.*, **136**, 2043-8

San-Torcuato A. (1985) Benzin als Ottokraftstoff, Studienarbeit am Institut für Organische Chemie der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

San-Torcuato A. (1989) Struktur und flüssigkristalline Eigenschaften gemischtsubstituierter Cellulose-Urethane, Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

Saxby J.D. (1991) Kerogen genesis and structure - similarities to rubber, *Fuel*, **60**, 994

Schenck H.J., Witte E.G., Müller P.J. und Schwochau K. (1986) Infrared estimates of aliphatic kerogen carbon in sedimentary rocks, *Org. Geochem.*, **10**, 1099-1104

Schenck H.J., Witte E.G., Littke R. und Schwochau K. (1990) Structural modifications of vitrinite and alginite concentrates during pyrolytic maturation at different heating rates. A combined Infrared, ^{13}C -NMR and microscopic study, *Org. Geochem.*, **16**, 943-50

Schlegel H.G. (1992) *Allgemeine Mikrobiologie*, Thieme Verlag, Stuttgart

Schmidt-Collerus J.J. und Prien C.H. (1976) Investigation of the hydrocarbon structure of kerogen from oil shale of the Green River formation, in: Yen T.F. (Ed.), *Science and Technology of Oil Shale*, Ann Arbor Science, Ann Arbor

Scouten C.G., Siskin M., Rose K.J., Aczel T., Colgrove S.G. und Pabst R.E.Jr. (1989) Detailed structural characterization of the organic material in Rundle Ramsay Crossing Oil Shale, *Prepr.-Am.Chem.Soc., Div.Petr.Chem.*, **34(1)**, 43-7

Seddon E.A. und Seddon K.R. (1984) *The chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam

Von Sengbusch P. (1989) *Botanik*, McGraw-Hill Book Company, New York

Seifert W.K. (1978) Steranes and terpanes in kerogen pyrolysis for correlation of oils and source rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 473-84

Shaw G. (1970) Sporopollenin. In: Harborne J.B., *Phytochemical Phylogeny*, Academic Press, San Diego

Sieskind O., Joly G. und Albrecht P. (1979) Simulation of the geochemical transformation of sterols: Superacid effect of clay minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1675-79

Sieskind O. und Albrecht P. (1985) Efficient synthesis of rearranged cholest-13(17)-enes catalysed by montmorillonite-clay, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2135-6

Sieskind O., Kintzinger J.P. und Albrecht P. (1989) Novel backbone rearrangement of steroids: Formation of (20R and 20S)1 β ,14 β -dimethyl-18,19-dinor-5 β ,8 α ,9 β ,10 α -cholest-13(17)-enes, *J.Chem. Soc.,Chem.Comm.*, 133-5

Simons W.W. (1983) *The Sadtler Guide to Carbon-13 NMR Spectra*, Sadtler Heyden, Philadelphia

Singleton K.E., Cooks R.G., Wood K.V., Tse K.T. und Stock L. (1985) Insights into coal structure from degradation with ruthenium tetroxide and tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **174**, 211-23

Sinninghe Damsté J.S., Eglinton T.I. und de Leeuw J.W. (1992) Alkylpyrroles in a kerogen pyrolysate: Evidence for abundant tetrapyrrole pigments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1743-51

Smith A.B. und Scarborough R.M. (1980) *Syn. Comm.*, **10**, 205-11

Smith B.D. und Srivastava R. (1986) *Thermodynamic Data for Pure Compounds, Part B, Physical Sciences Data Series No.25*, Elsevier, Amsterdam

Sorensen J.M. und Arlt W. (1980) in: Behrens D. und Eckermann R., *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection Vol.V, Part 2*, Dechema Publication, Frankfurt/Main

South G.R. und Whittick A. (1987) *Introduction to Phycology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford

Stach E., Mackowsky M.-Th., Teichmüller M., Taylor G.H., Chandra D. und Teichmüller R. (1982) *Coal Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin

Spitzer U.A. und Lee D.G. (1975) Oxidation of hydrocarbons VII, kinetics of the oxidation of naphthalines by ruthenium tetroxide, *Can.J.Chem.*, **53**, 2865-8

Standen G., Patience R.L., Boucher R.J. und Eglinton G. (1991) Ruthenium tetroxide oxidation: The assessment of putative petroleum source rocks, in: Manning D.A.C. (Ed.)(1991) *Organic Geochemistry*, Manchester University Press, Manchester

Standen G., Boucher R.J., Eglinton G., Hansen G., Eglinton T.I. und Larter S.R. (1992a) Differentiation of German tertiary brown coal lithotypes using ruthenium tetroxide oxidation and pyrolysis-gc-ms, *Fuel*, **71**, 31-36

Standen G. und Eglinton G. (1992b) A much modified and miniaturised chemical degradation procedure for the analysis of both simple organic compounds and biologically derived macromolecules: Ruthenium tetroxide oxidation, *Chem.Geol.*, **97**, 307

Stock L.M. (1982) Coal Transformation Chemistry. Final report, DOE-report, PC130088-T1, order No. DE83010310; Avail. from Energy Res. Abstr.1984 9(12) Abstr. No. 21763

Stock L.M. und Tse K.T. (1983) Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of Illinois No.6 coal and some representative hydrocarbons, *Fuel*, **62**, 974-6

Stock L.M. und Wang S.H. (1985) Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of Illinois No.6 coal, *Fuel*, **64**, 1713-7

Stock L.M. und Wang S.H. (1986) Ruthenium tetroxide oxidation of coals, *Fuel*, **65**, 1552-62

Stock L.M. und Wang S.H. (1989) Aliphatic structural elements of a Pocahontas No.3 coal, *Energy & Fuels*, **3**, 535-6

Strasburger E. (1991) Lehrbuch der Botanik für Hochschulen, Fischer Verlag, Stuttgart

Sunda W.G., Huntsman S.A. und Harvey G.R. (1983) Photoreduction of manganese oxides in seawater and its geochemical and biological implications, *Nature*, **301**, 234-6

Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Derenne S. und Largeau C. (1989a) A reappraisal of kerogen formation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3103-6

Tegelaar E.W., de Leeuw J.W., Largeau C., Derenne S., Schulten H.-R., Müller R., Boon J.J., Nip M. und Sprenkels J.C.M. (1989b) Scope and limitations of several pyrolysis methods in the structural elucidation of a macromolecular plant constituent in the leaf cuticle of *Agave Americana* L., *J.Anal.Appl.Pyrolysis*, **15**, 29-54

Tegelaar E.W., Leeuw J.W. de und Saiz-Jimenez C. (1989c) Possible origin of aliphatic moieties in humic substances, *Sci.Total Environ.*, **81/82**, 1-17

Teichmüller M. und Ottenjann K. (1977) Liptinite und lipoide Stoffe in einem Erdölmuttergestein, *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie*, **30**, 387-98

Tenaglia A., Terranova E. und Waegell B. (1990) Ruthenium-catalysed C-H bond activation. Evidence for a concerted mechanism in oxyfunctionalization of cyclic saturated hydrocarbons, *J.Chem. Soc.,Chem.Comm.*, **19**, 1344-5

Tissot B.P. und Welte D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Berlin

Tornabene T.G., Bourne T.F., Raziuddin S. und Ben-Amotz A. (1985) Lipid and lipopolysaccharide constituents of cyanobacterium *Spirulina Platensis* (cyanophyceae, nostocales), *Marine Ecology Progress Series* **22**, 121-5

Trahanovsky W.S. (1973) *Oxidation in Organic Chemistry, Part B*, Academic Press, San Diego

Trewhella M., Poplett I.J.F. und Grint A. (1986) Structure of Green River Oil-Shale Kerogen - determination on using Solid-State C-13-NMR-Spectroscopy, *Fuel*, **65**, 541-46

Trifilieff S. (1987) Dissertation. Etude de la structure de fractions polaires de pétroles (résines et asphaltènes) par dégradations chimiques sélectives, Universität Straßburg, Straßburg

Van Den Hoek (1978) *Algen, Einführung in die Phykologie*, Thieme, Stuttgart

Venkatamaran L.V. und Becker E.W. (1985) *Biotechnology and Utilization of Algae - The Indian Experience*, Indian Agricultural Research Intstitute, New Delhi

Veale H.S., Levin J. und Swern D. (1978) New method of preparation of acyl- and sulfonylsulfoximes. Ruthenium tetroxide oxidation of sulfimines, *Tetrahedron Lett.*, **6**, 503-6

Wall E. (1962) Evidence from recent plankton regarding the biological affinities of tasmanites Newton 1875 and leiosphaeridia Eisenack 1958, *Geol. Magazine*, **99**, 353

Weber W.P. und Gokel G.W. (1977) *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin

Webster F.X., Rivas-Enterrios J. und Silverstein R.M. (1987) Synthesis of diacids and keto acids by ruthenium tetroxide catalysed oxidation of cyclic allylic alcohols and α,β -unsaturated ketones, *J.Org.Chem.*, **52**, 689-91

Wilson M.A., Pugmire R.J. und Grant D.M. (1983a) Nuclear magnetic resonance spectroscopy of soils and related materials. Relaxation of Carbon-13 nuclei in cross polarization nuclear magnetic resonance experiments, *Org.Geochem.*, **5**, 121-9

Wilson M.A., Vassallo A.M. und Russell N.J. (1983b) Exploitation of relaxation in cross-polarization nuclear magnetic resonance spectroscopy of fossil fuels, *Org.Geochem.*, **5**, 35-42

Wilson M.A., Vassallo A.M. (1985) Developments in high-resolution solid-state carbon-13 NMR spectroscopy of coals, *Org.Geochem.*, **8**, 299-312

Wilson M.A. (1987) *N.M.R. Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*, Pergamon Press, Oxford

Wilson M.A. und Hatcher P.G. (1988) Detection of tannins in modern and fossil barks and in plant residues by high-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance, *Org.Geochem.*, **12**, 539-46

Wood B.J.B. (1974) Fatty acids and saponifiable lipids. In: Stewart W.D.P., *Algal Physiology and Biochemistry*, Botanica Monographs Vol.10, Blackwell Scientific Publications, Oxford

Yen T.F. (1975) Chemical aspects of metals in native petroleum, in: *The Role of Trace Metals in Petroleum*, Ann Arbor Science, Ann Arbor

Yen T.F. (1976) *Science and Technology of Oil Shale*, Ann Arbor Science, Ann Arbor

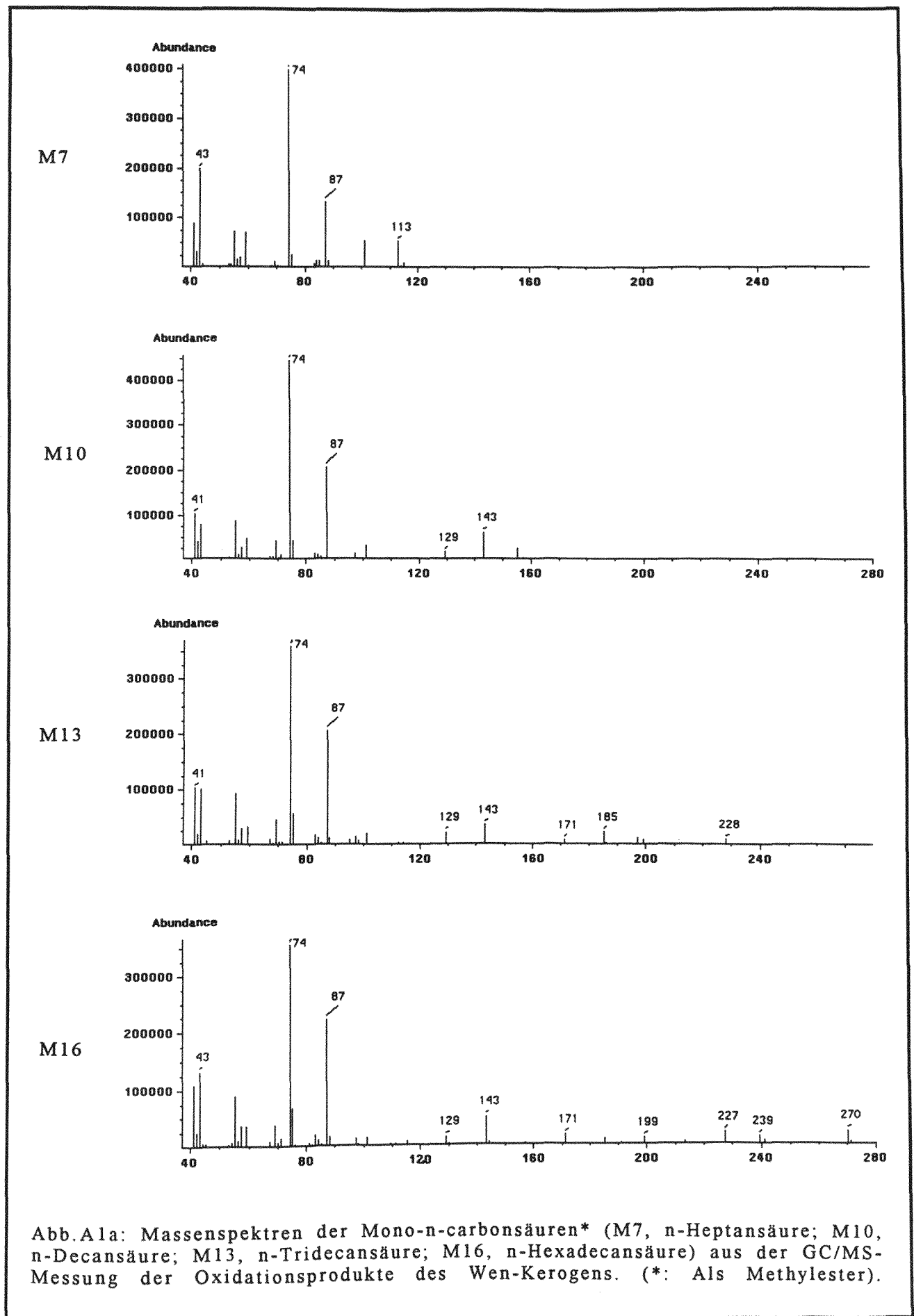
Zeliber J.L., Romankiw L., Hatcher P.G. und Colwell R.R. (1988) Comparative analysis of the chemical composition of mixed and pure cultures of green algae and their decomposed residues by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Appl. Environm. Microbiol.*, **54**, 1051-60

Zetsche F. und Vicari H. (1931) Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen II, *Helv.Chim.Acta*, **14**, 58-62

Zilm K.W. und Webb G.G. (1985) ^{13}C proton shift correlation spectroscopy of a whole coal, *Fuel*, **65**, 721-7

6. Anhang

Der Anhang enthält in erster Linie die Darstellung von Massenspektren von identifizierten Kerogenabbauprodukten. Auf die einzelnen Abbildungen im Anhang wird jeweils im Text verwiesen.



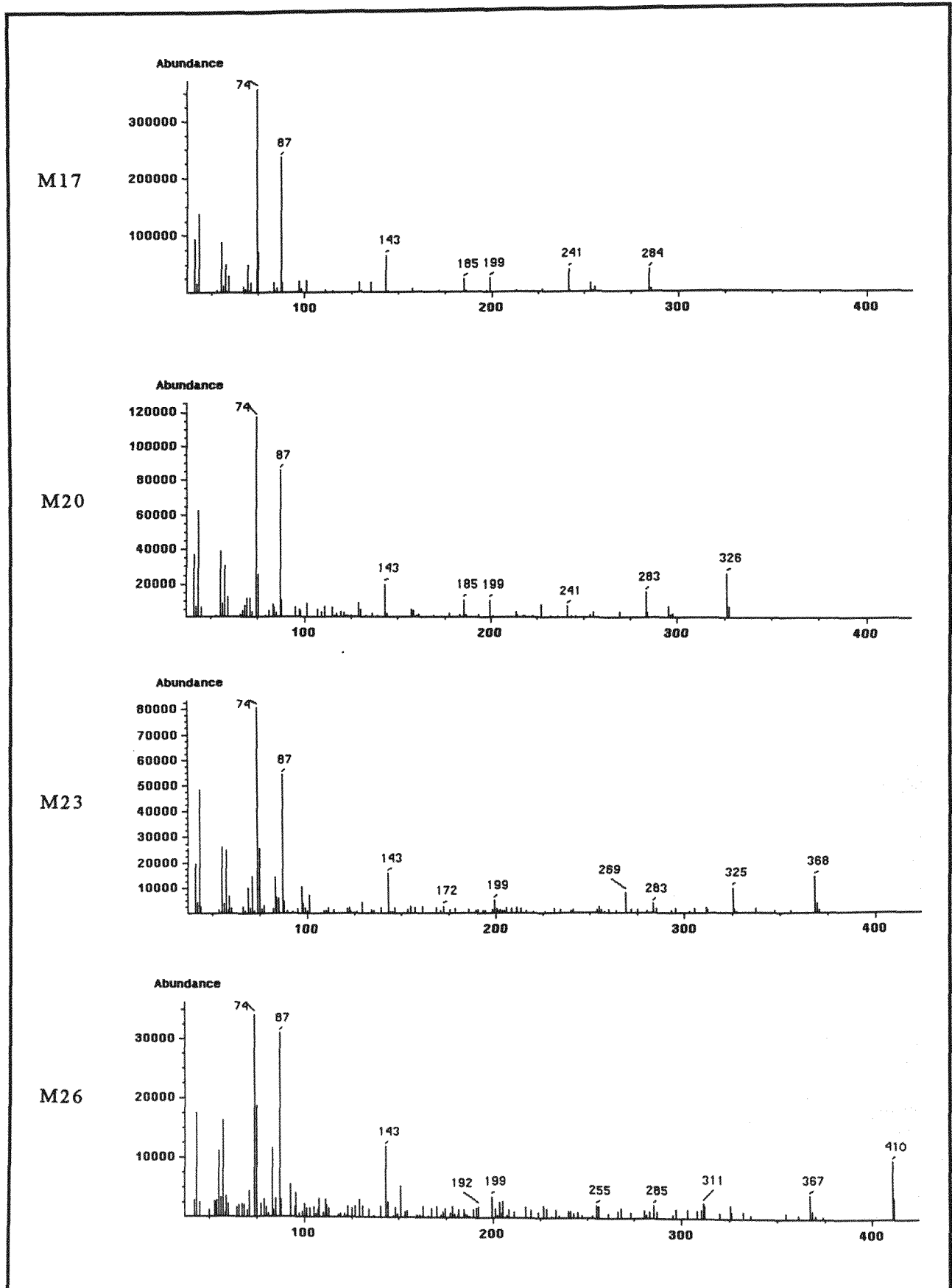


Abb.A1b: Massenspektren der Mono-n-carbonsäuren* (M17, n-Heptadecansäure; M20, n-Eicosansäure; M23, n-Tricosansäure; M26, n-Hexacosansäure) aus der GC/MS-Messung der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens. (*: Als Methylester).

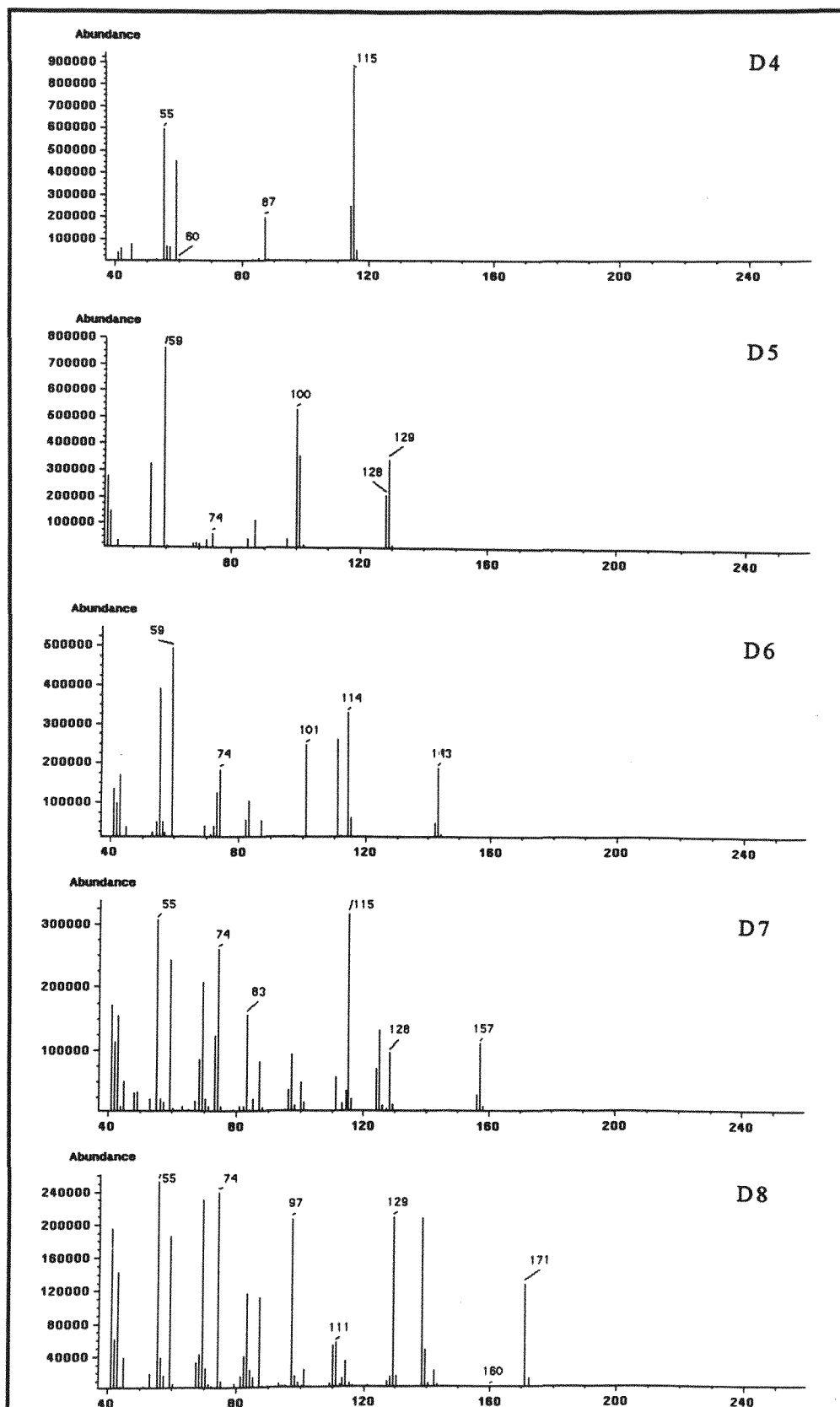
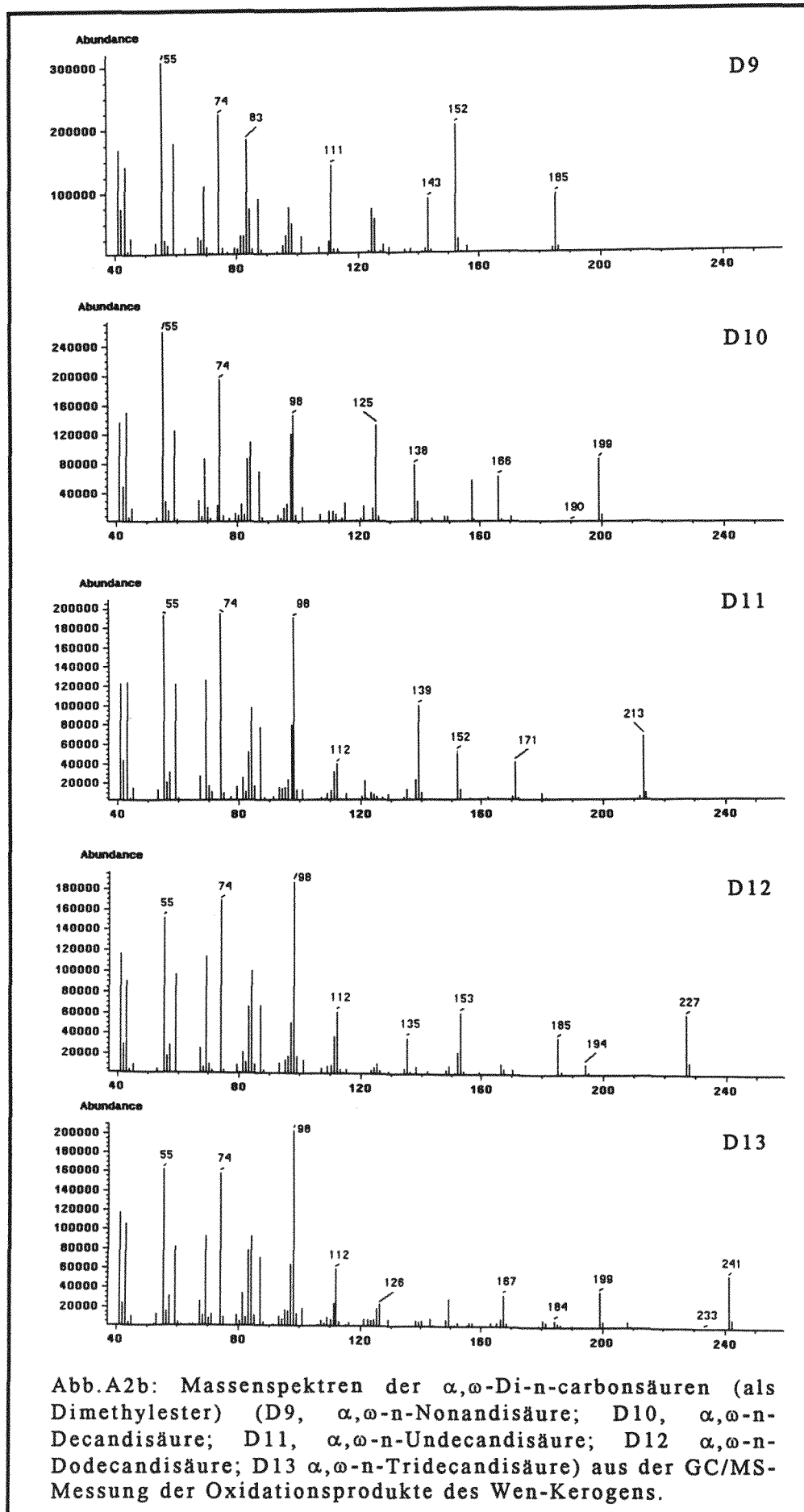


Abb.A2a: Massenspektren der α,ω -Di-*n*-carbonsäuren (als Dimethylester) (D4, α,ω -*n*-Butandisäure; D5, α,ω -*n*-Pentandisäure; D6, α,ω -*n*-Hexandisäure; D7, α,ω -*n*-Heptandisäure; D8, α,ω -*n*-Octandisäure) aus der GC/MS-Messung der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens.



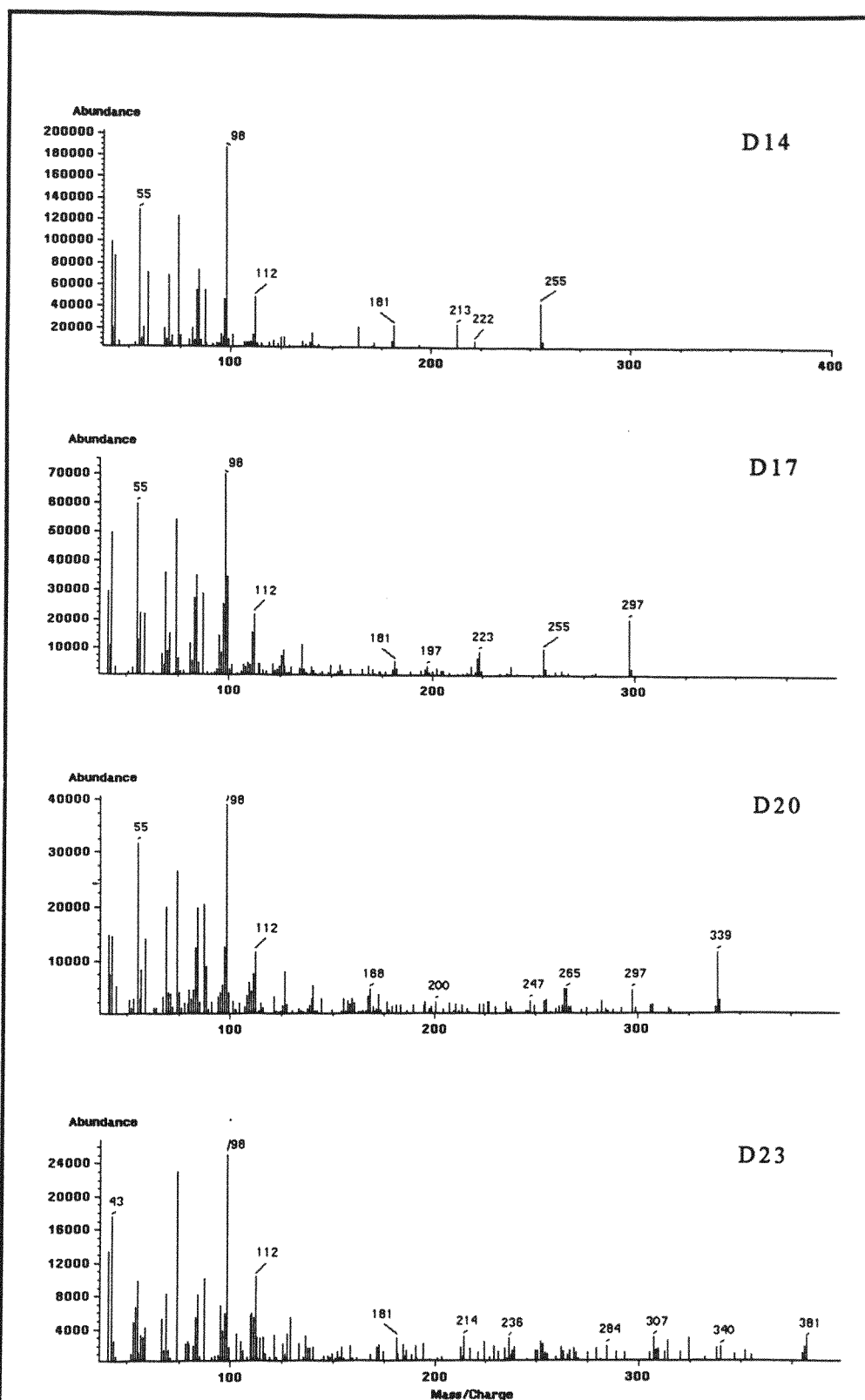
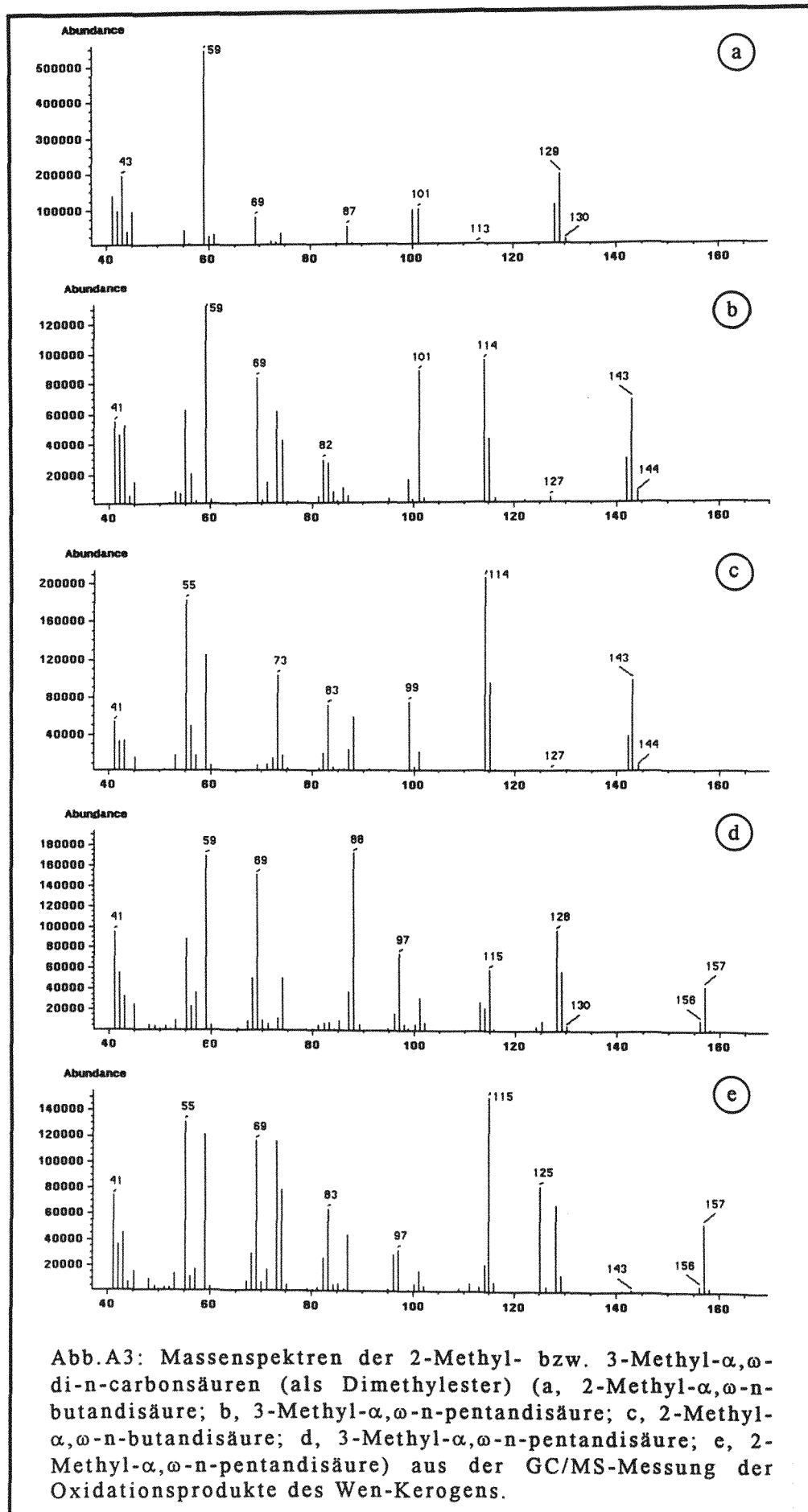
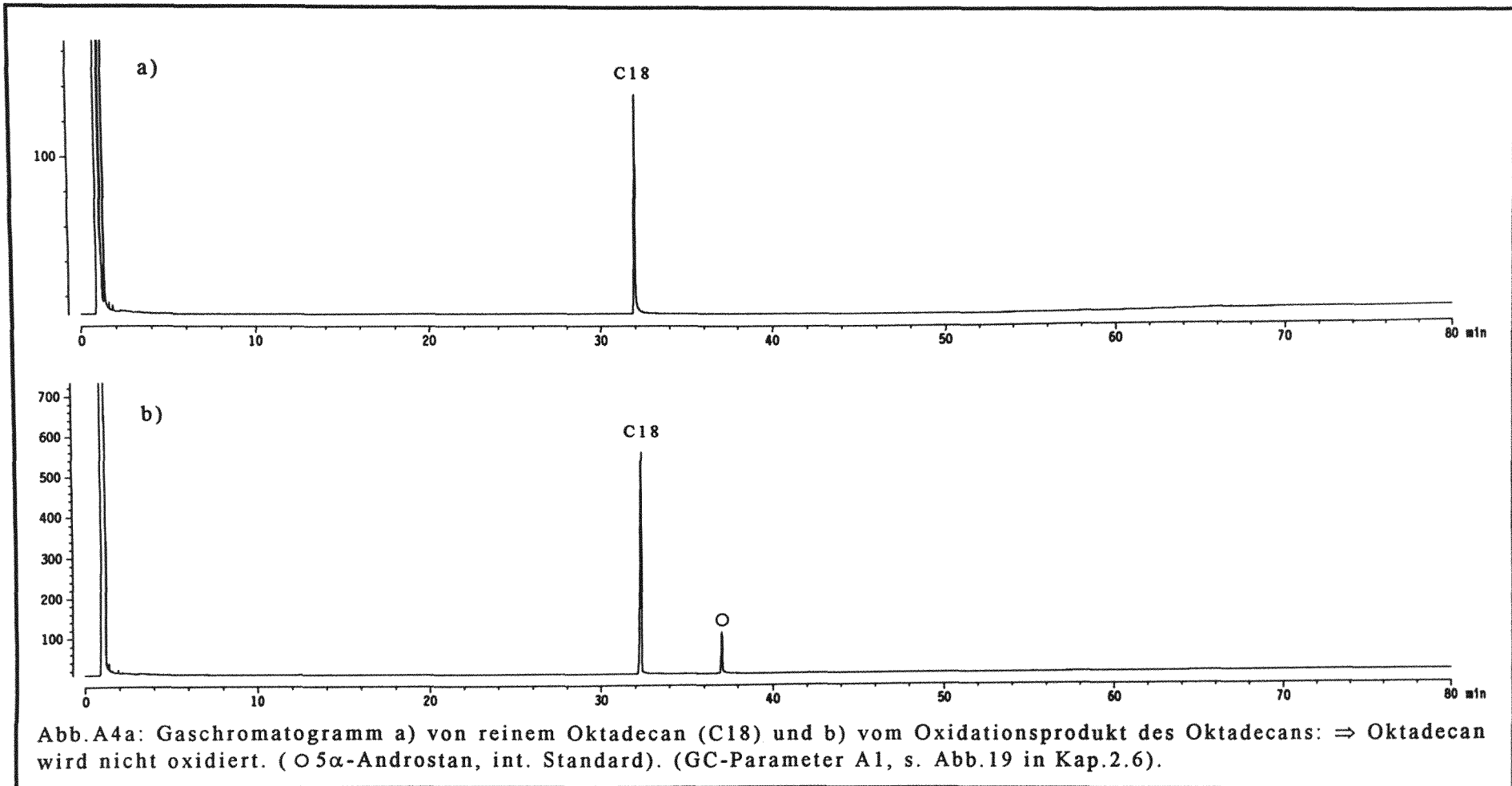


Abb.A2c: Massenspektren der α,ω -Di-n-carbonsäuren (als Dimethylester) (D14, α,ω -n-Tetradecandisäure; D17, α,ω -n-Heptadecandisäure; D20, α,ω -n-Eicosandisäure; D23, α,ω -n-Tricosandisäure) aus der GC/MS-Messung der Oxidationsprodukte des Wen-Kerogens.





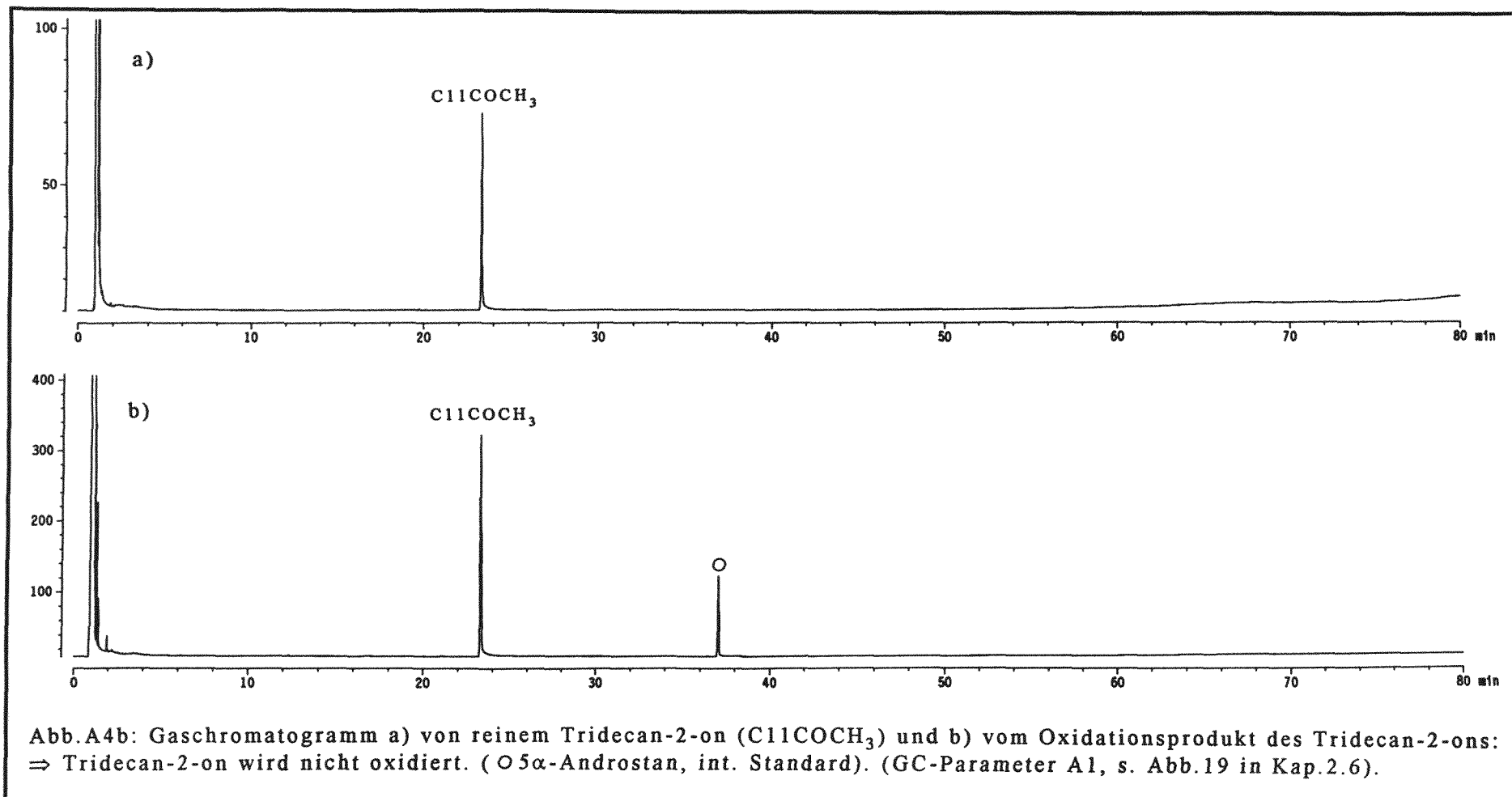
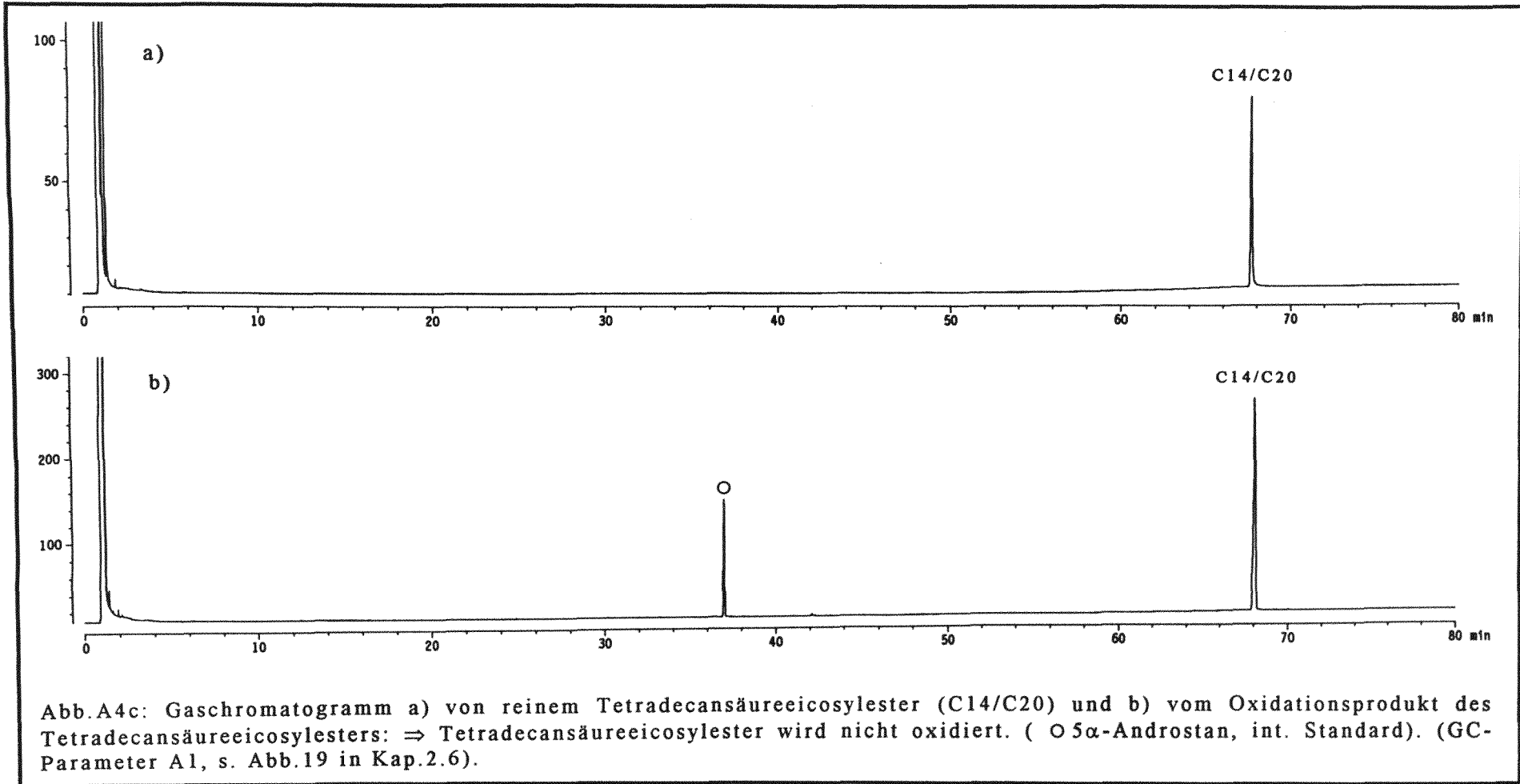
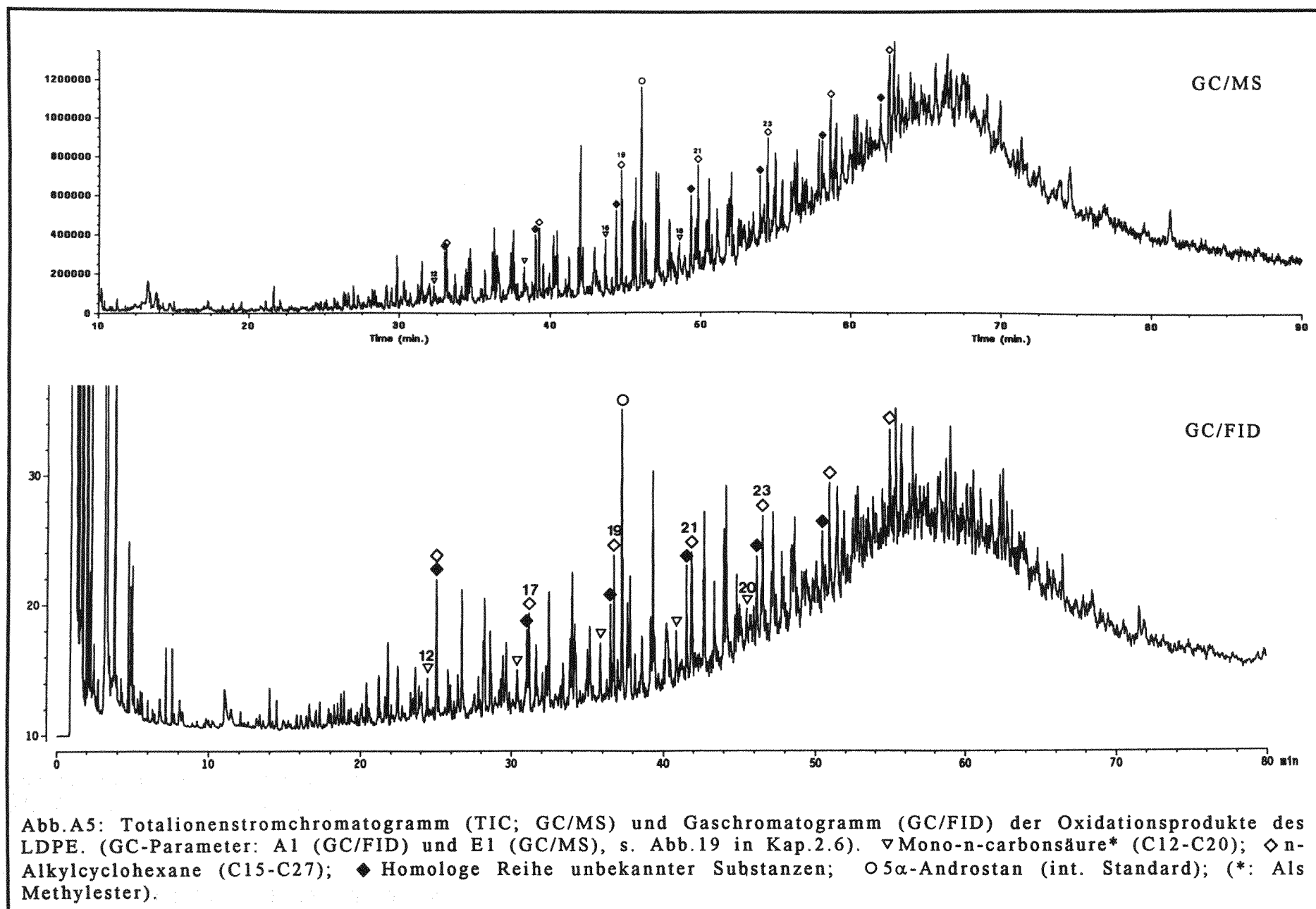


Abb.A4b: Gaschromatogramm a) von reinem Tridecan-2-on ($C_{11}COCH_3$) und b) vom Oxidationsprodukt des Tridecan-2-ons: \Rightarrow Tridecan-2-on wird nicht oxidiert. (○ α -Androstan, int. Standard). (GC-Parameter A1, s. Abb.19 in Kap.2.6).





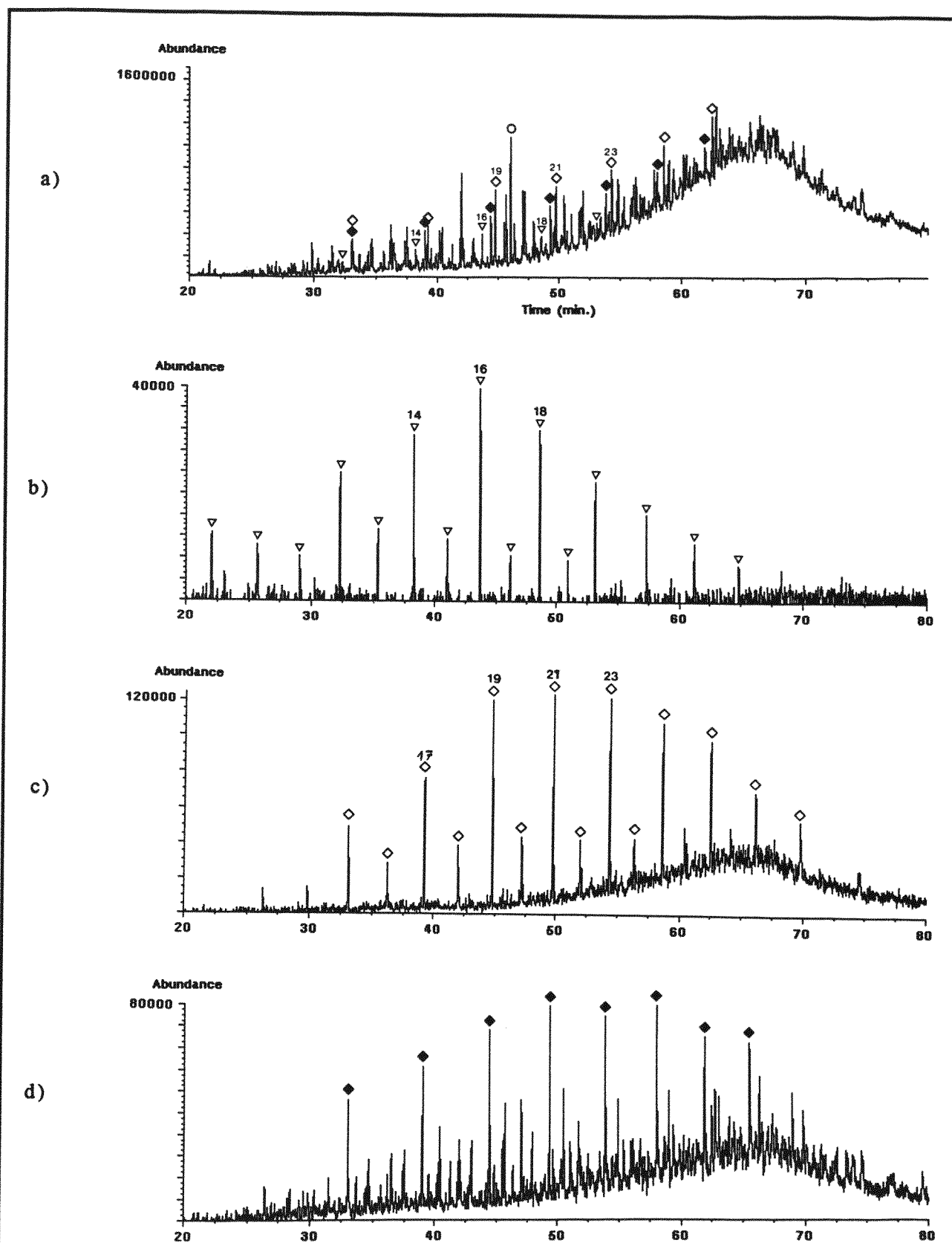
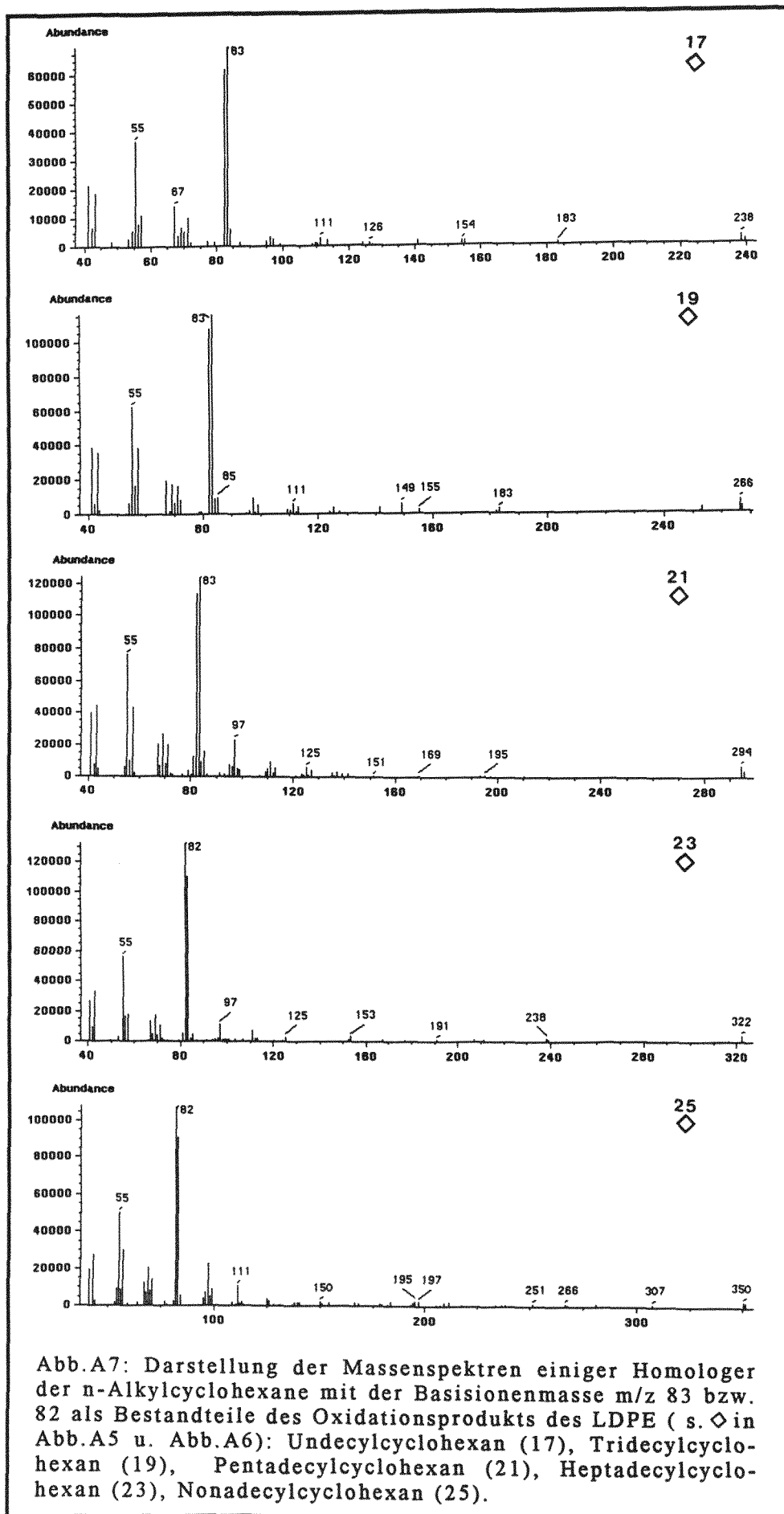
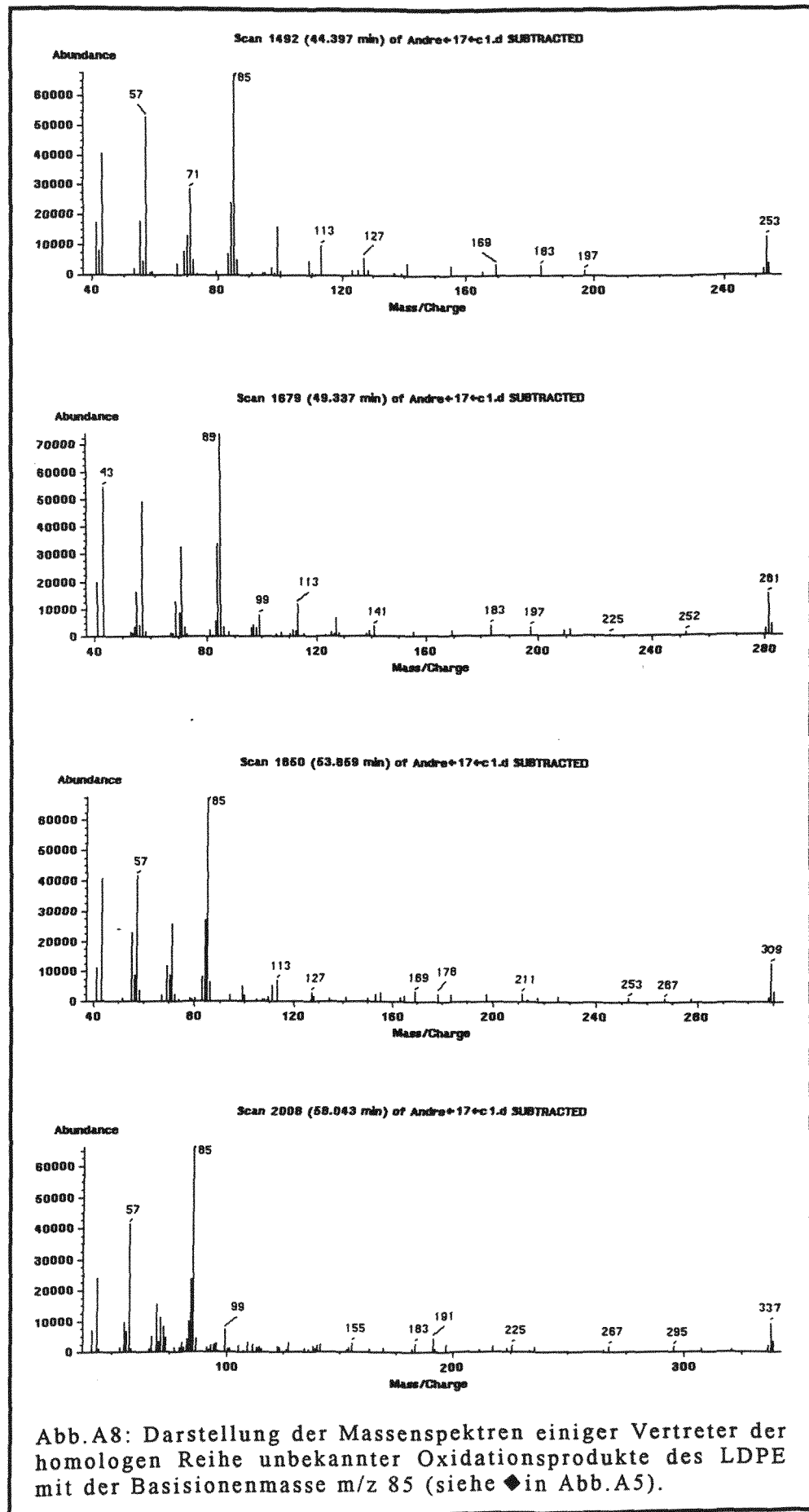
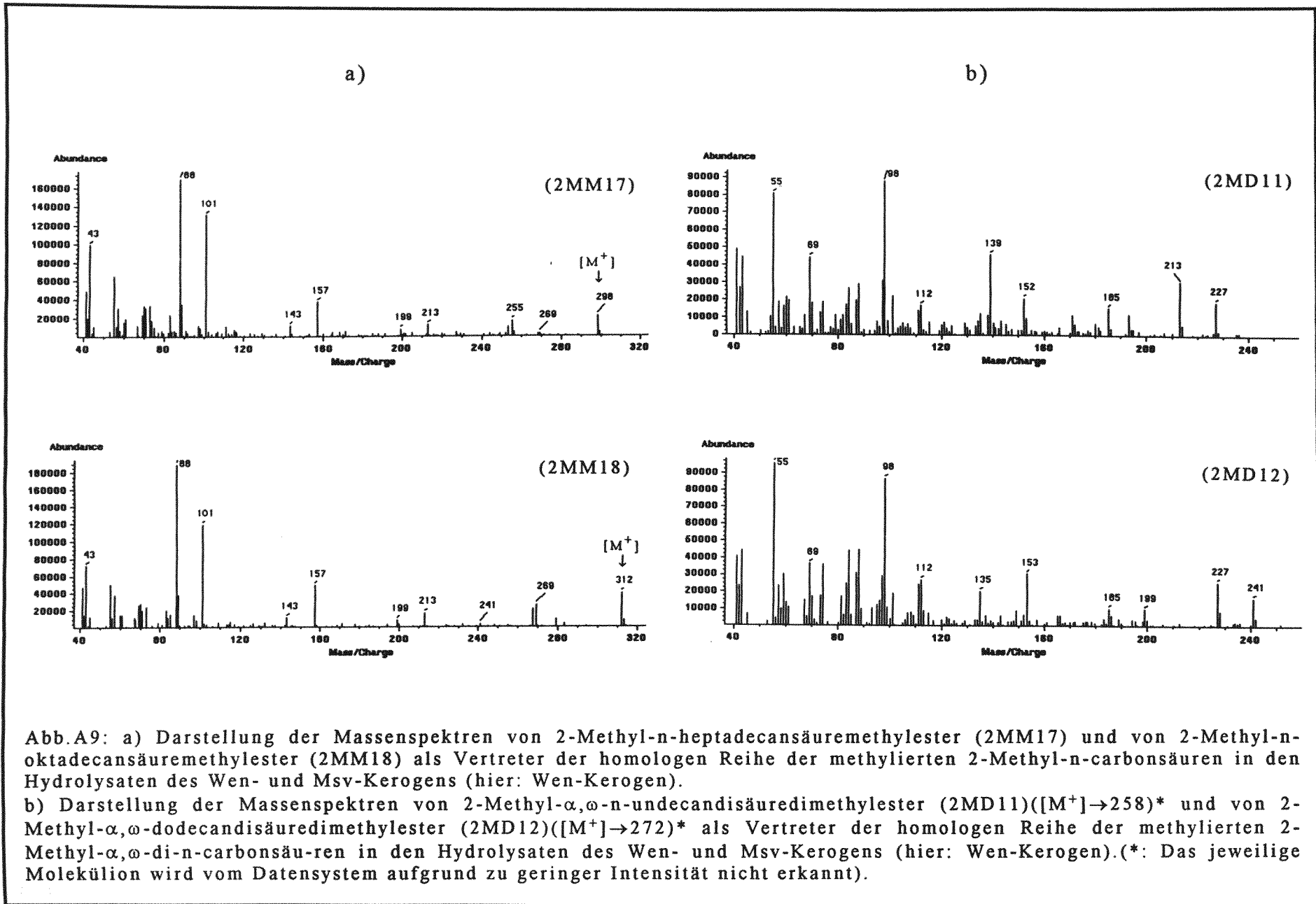


Abb.A6: Darstellung a) des Totalionenstromchromatogramms, b) des Massenchromatogramms der Basisionen der ∇ Mono-n-carbonsäuren* (m/z 74), c) des Massenchromatogramms der Basisionen der \diamond n-Alkylcyclohexane (m/z 83) und d) des Massenchromatogramms der Basisionen der homologen Reihe \blacklozenge unbekannter Substanzen (m/z 85) aus der GC-MS-Messung der Oxidationsprodukte des LDPE. (*: Als Methylester). (\circ 5α -Androstan, int. Standard).







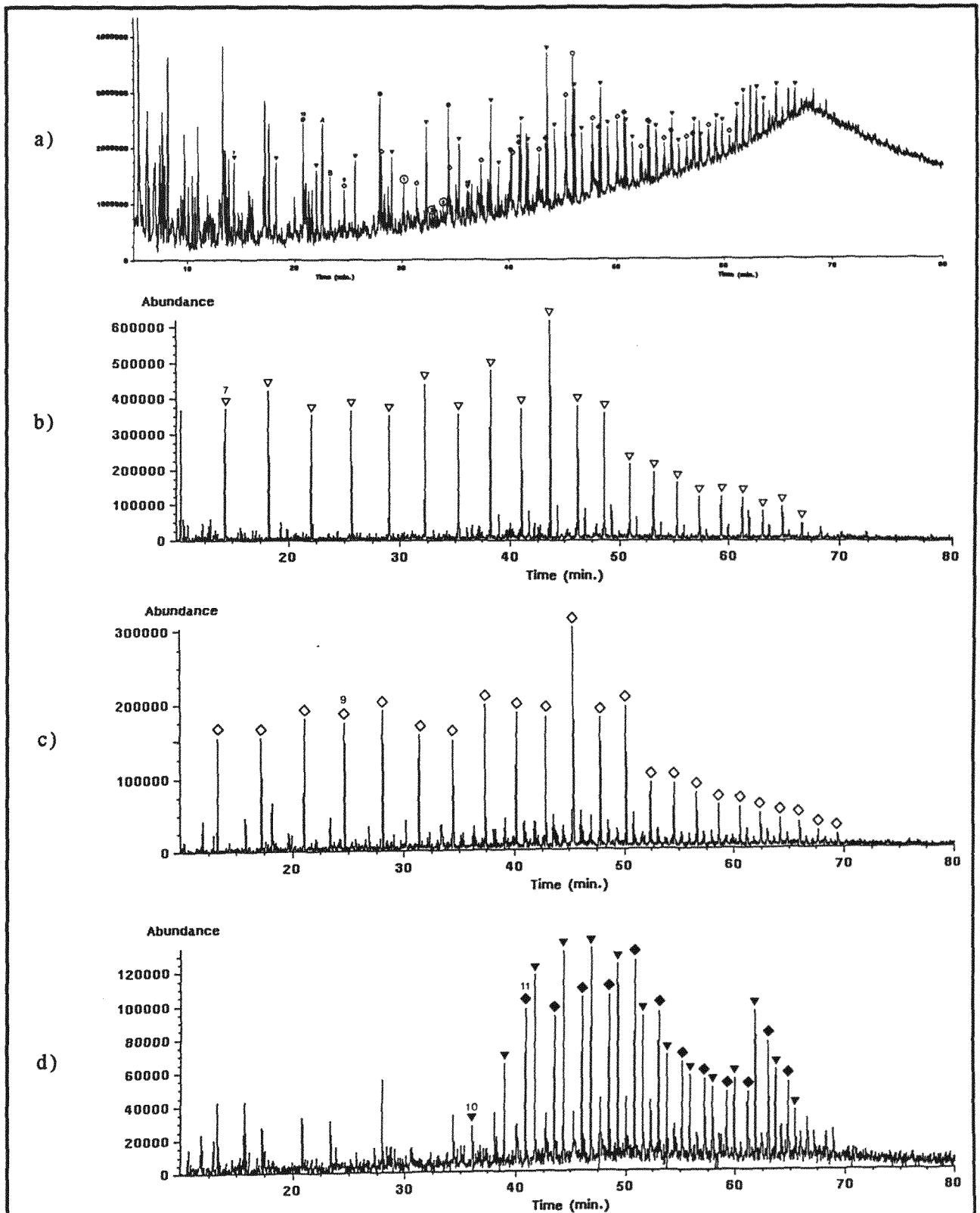


Abb.A10: Darstellung des a) Totalionenstromchromatogramms, b) des Massenchromatogramms des Basispeaks der methylierten ∇ Mono-n-carbonsäuren (m/z 74), c) des Massenchromatogramms des Basispeaks der methylierten \diamond 2-Methyl-mono-n-carbonsäuren (m/z 88) und d) des Massenchromatogramms des Basispeaks der methylierten ∇ α,ω -Di-n-carbon- und \diamond 2-Methyl- α,ω -di-n-carbonsäuren (m/z 98) aus der GC/MS-Vermessung des Wen-Hydrolysats. (GC-Parameter: E1, s. Abb.19 in Kap.2.6).

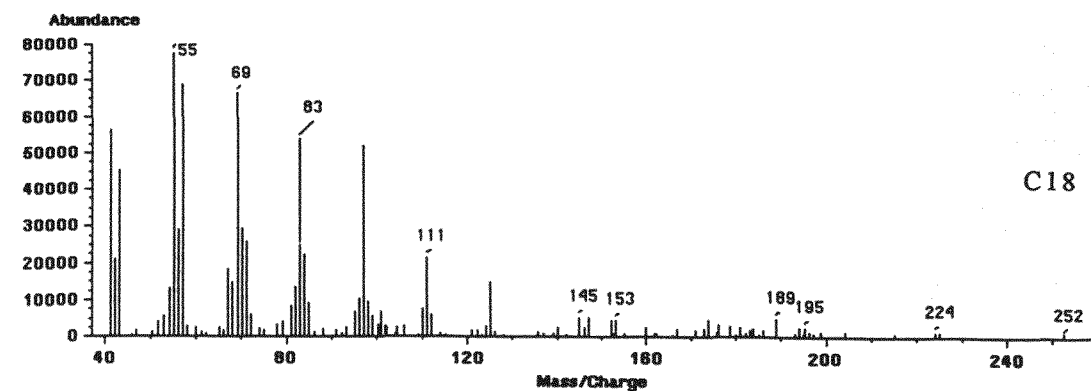
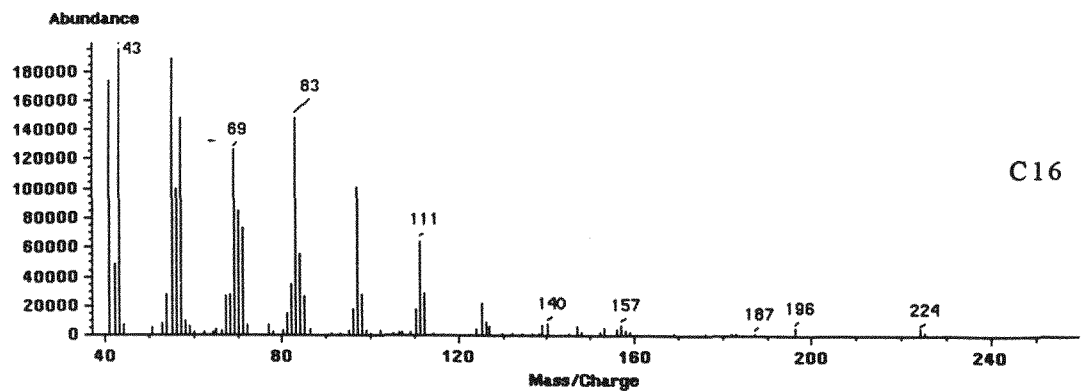
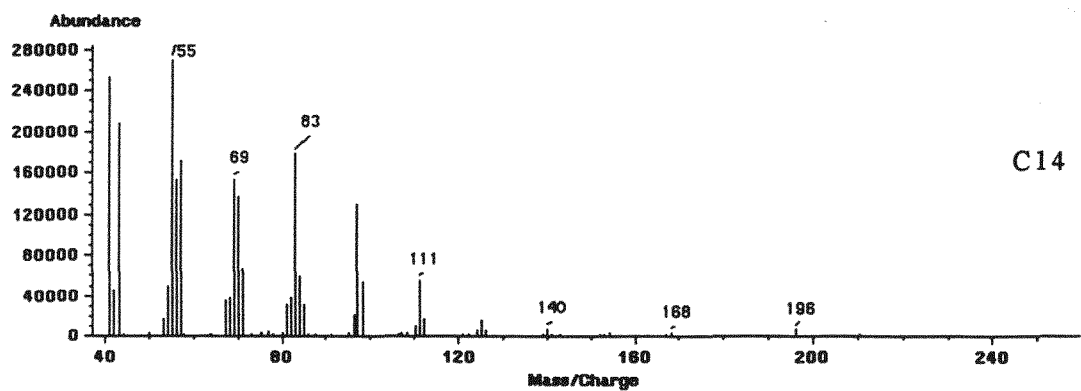
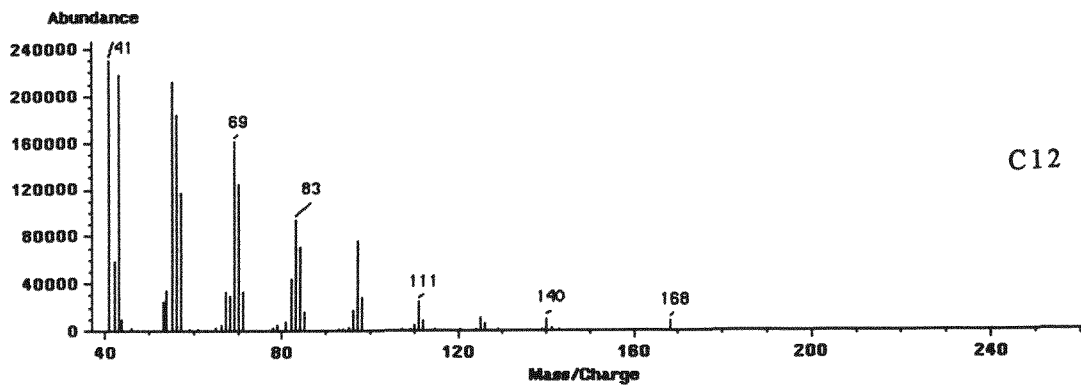
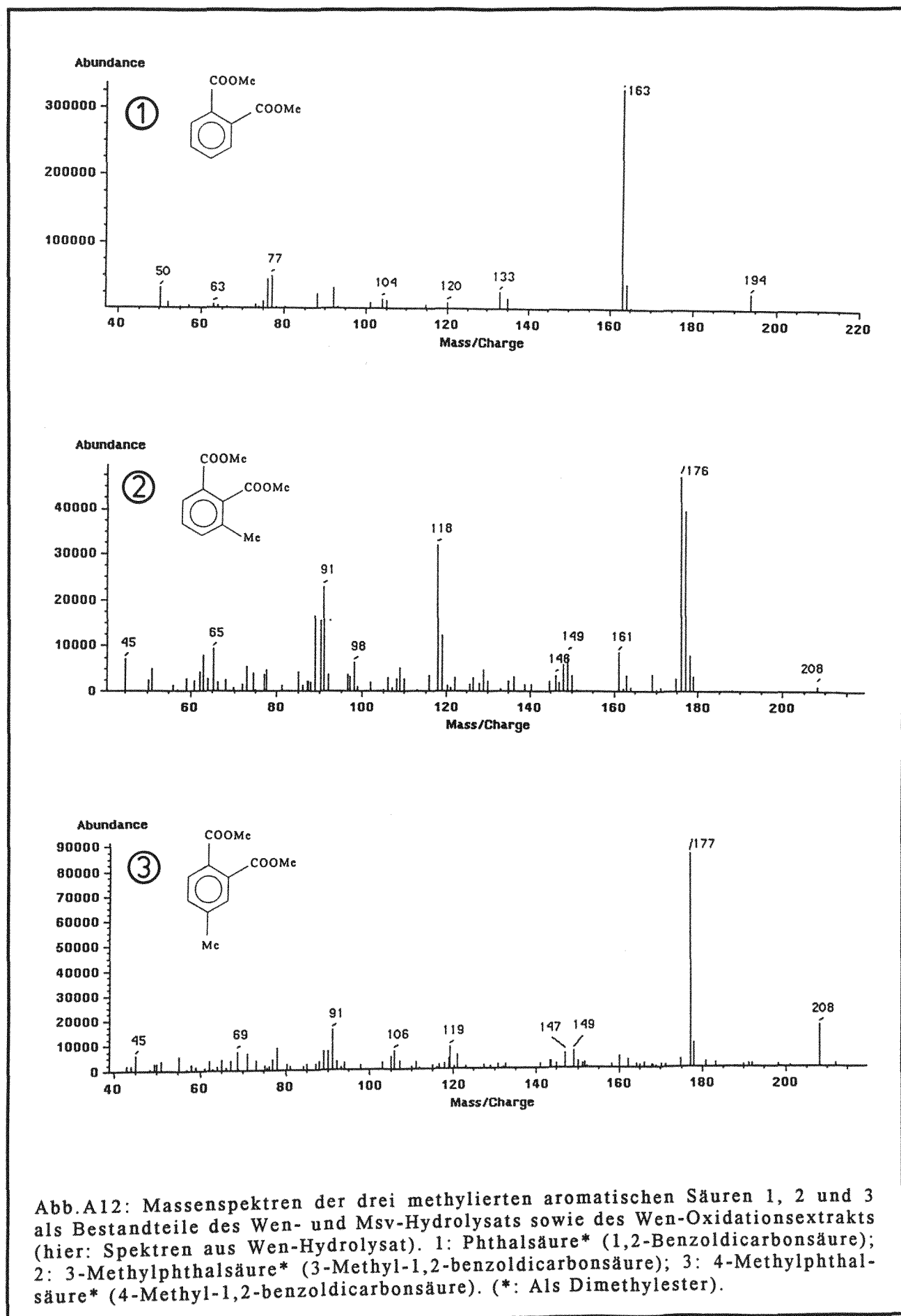
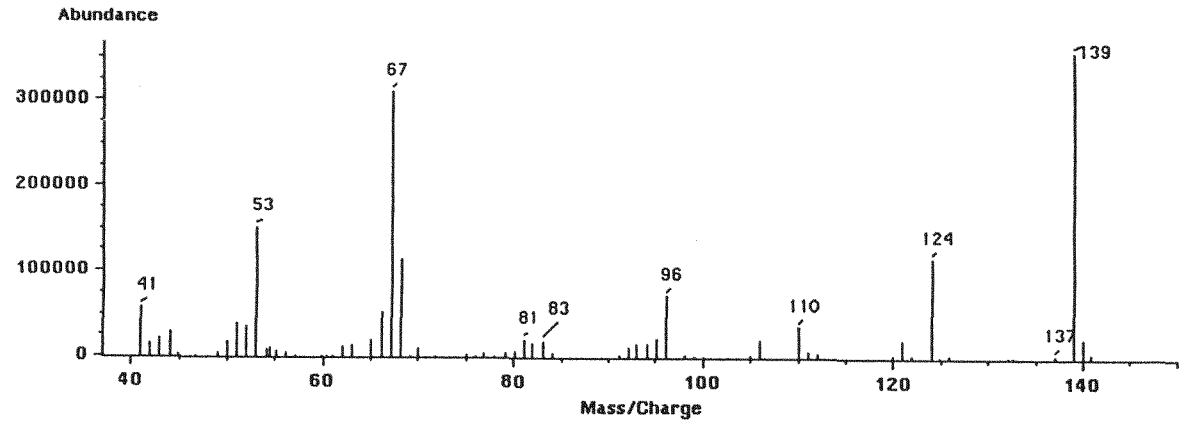
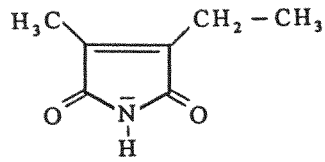


Abb. A11: Massenspektren der vier homologen 1-Alkene mit geradzahlicher Kettenlänge als Hydrolysatbestandteile des Wen- und Msv-Kerogens (hier: Wen-Kerogen) (C12: 1-Dodecen, C14: 1-Tetradecen, C16: 1-Hexadecen, C18: 1-Octadecen).



A



B

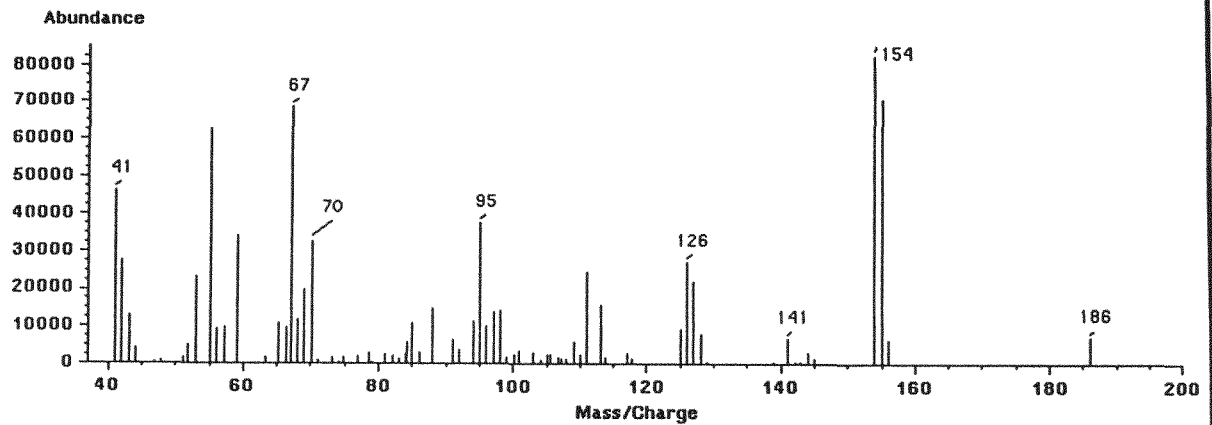
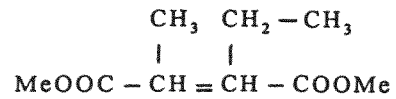


Abb.A13: Massenspektren der Hydrolysatkomponenten A und B. A: 3-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrol-2,5-dion (Methylethylmaleinimid); B: 2-Ethyl-3-methyl-2-butendisäuredimethylester (Dimethyl-2-ethyl-3-methylmaleat). (A kommt auch im Oxidationsextrakt vor, vgl. Abb.46 in Kap.3.3.4).

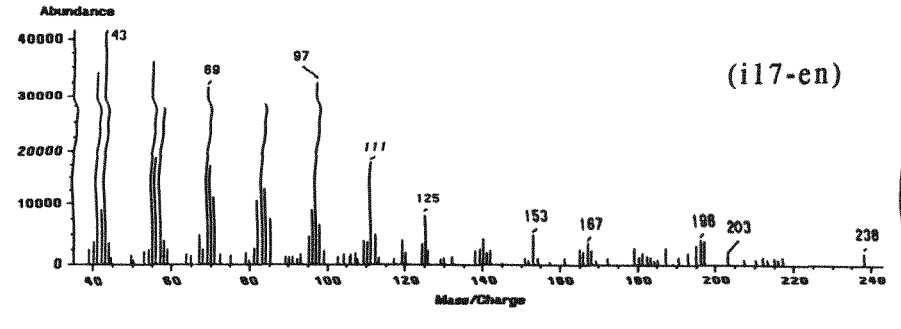
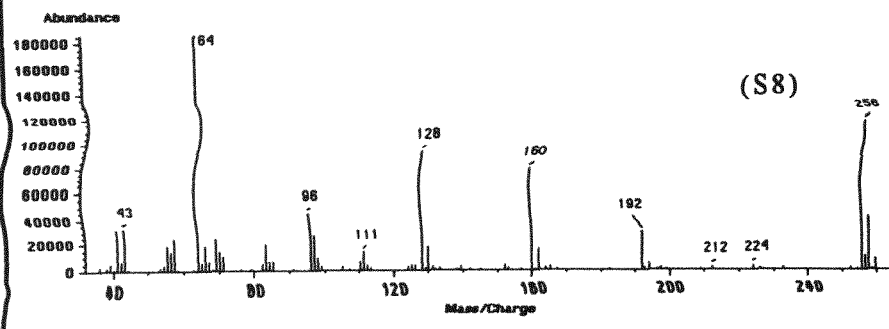
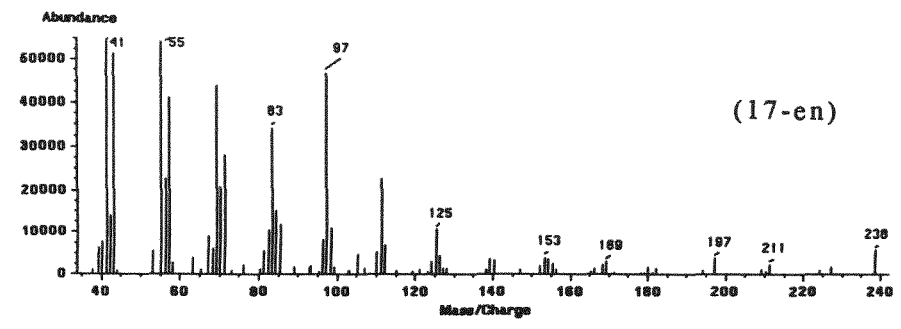
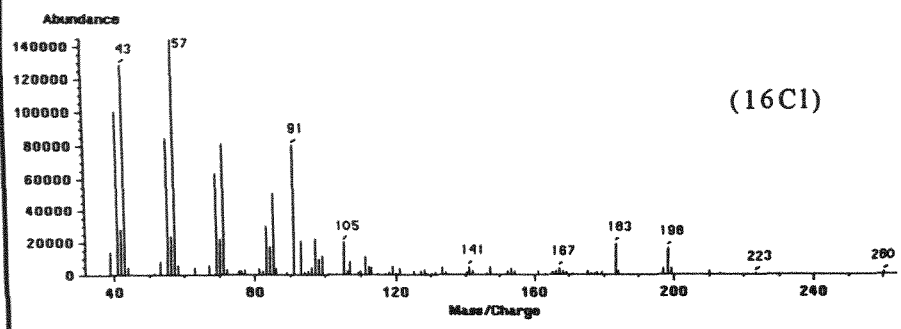


Abb.A14: Massenspektren des 1-Chlor-hexadecans (16Cl), des Schwefels in S8-Ringkonstitution (S8), des 1-Heptadecens (17-en) und eines isomeren Heptadecens (i17-en) aus der GC/MS-Messung der Hexanfraktion des Wen-Azidolysats.

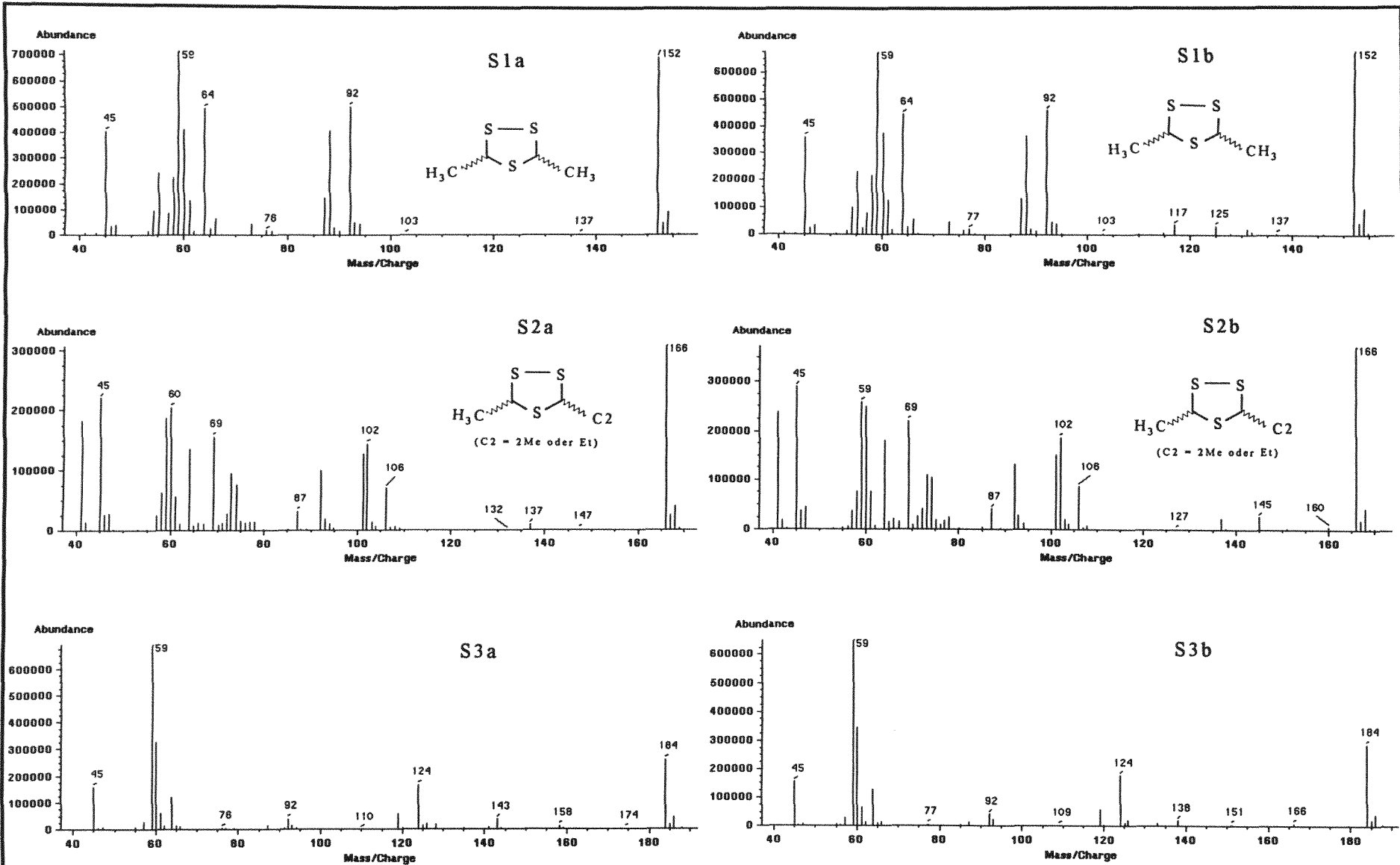


Abb.A15a: Darstellung der Massenspektren von Schwefelverbindungen in den Aromatenfraktionen des Wen- und Msv-Hydrogenolysats (siehe Abb.64a u. Abb.64b in Kap.3.3.4).

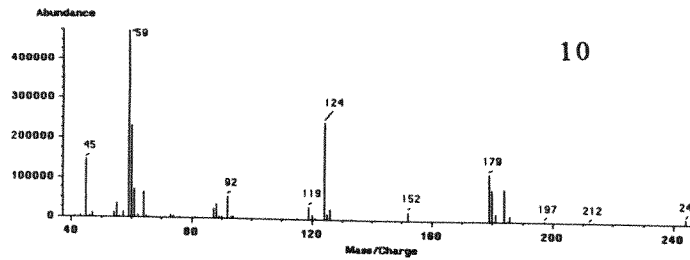
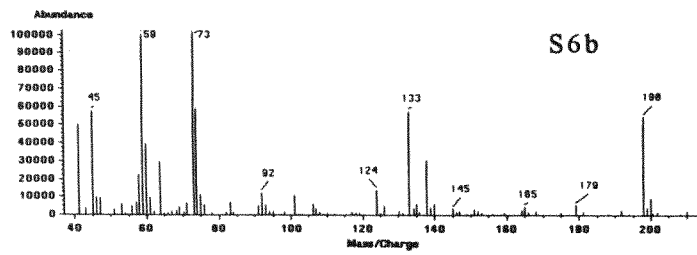
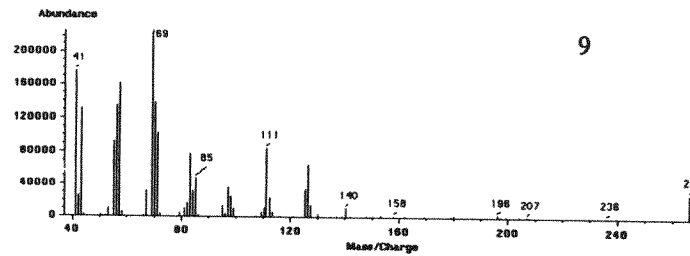
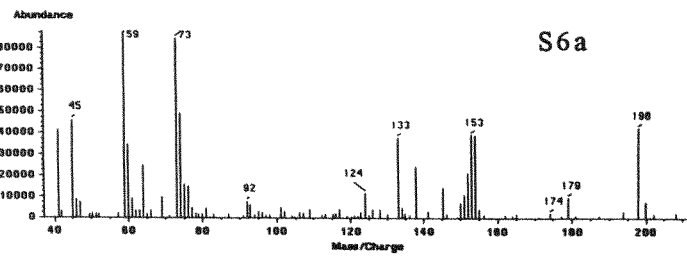
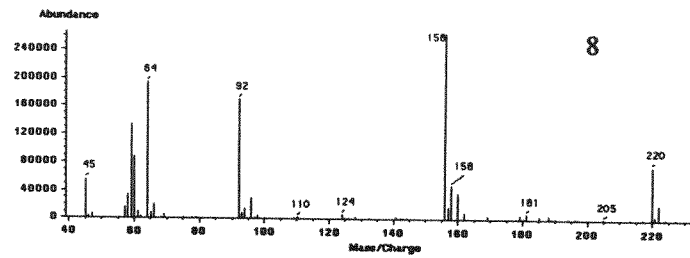
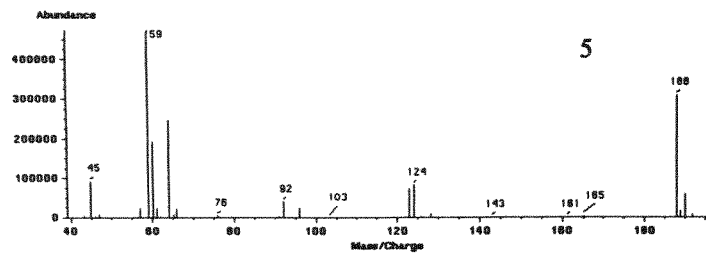
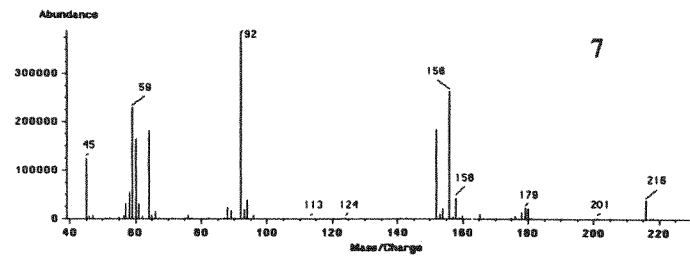
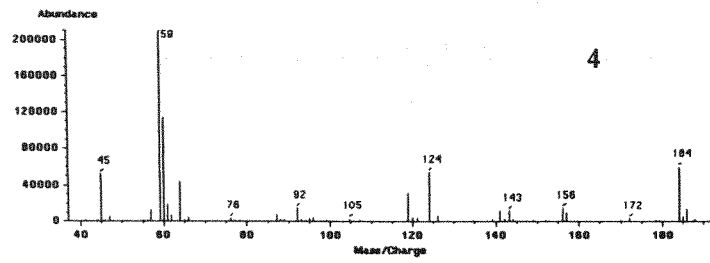


Abb.A15b: Darstellung der Massenspektren von Komponenten in den Aromatenfraktionen des Wen- und Msv-Hydrogenolysats (siehe Abb.64a u. Abb.64b in Kap.3.3.4).

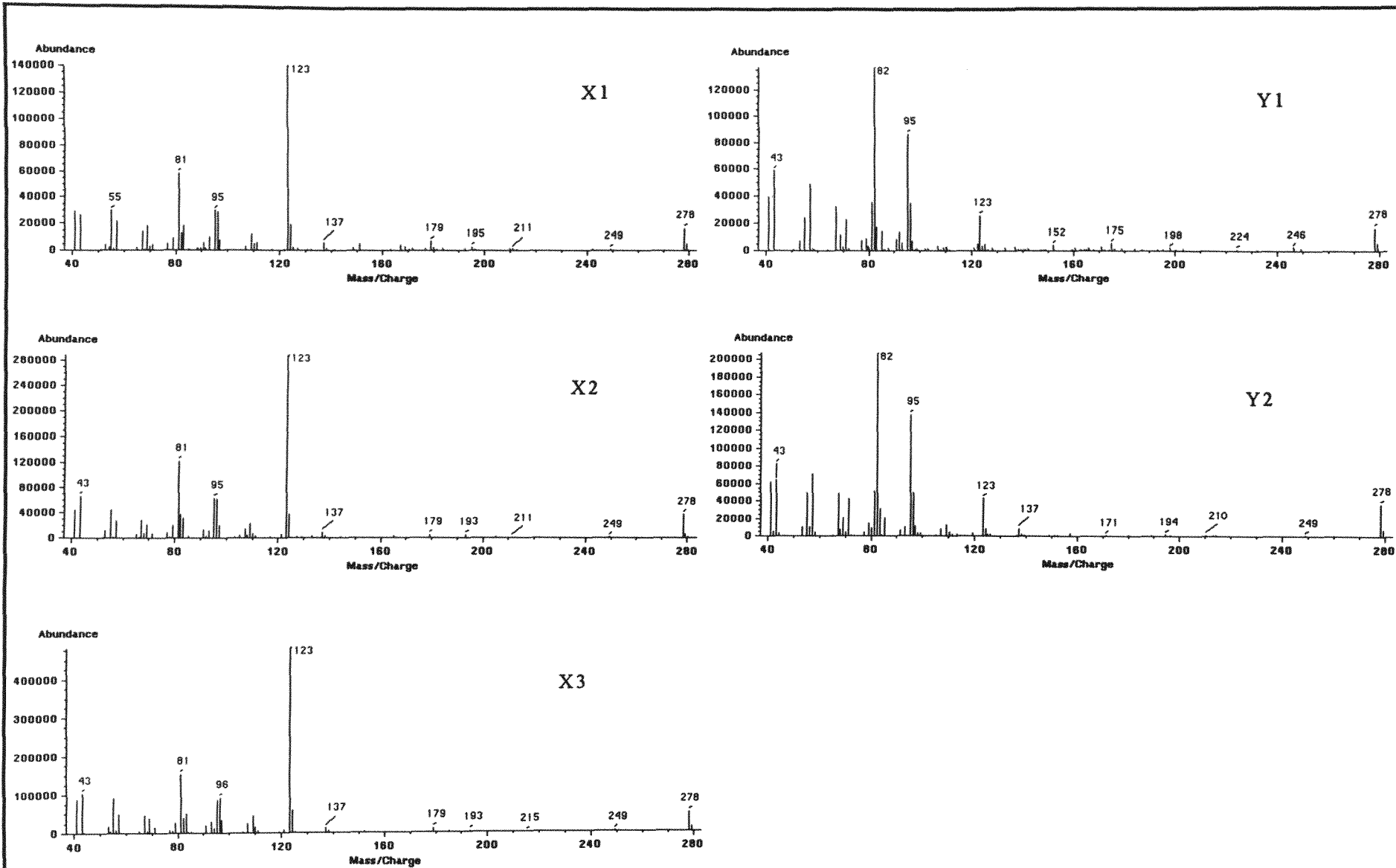
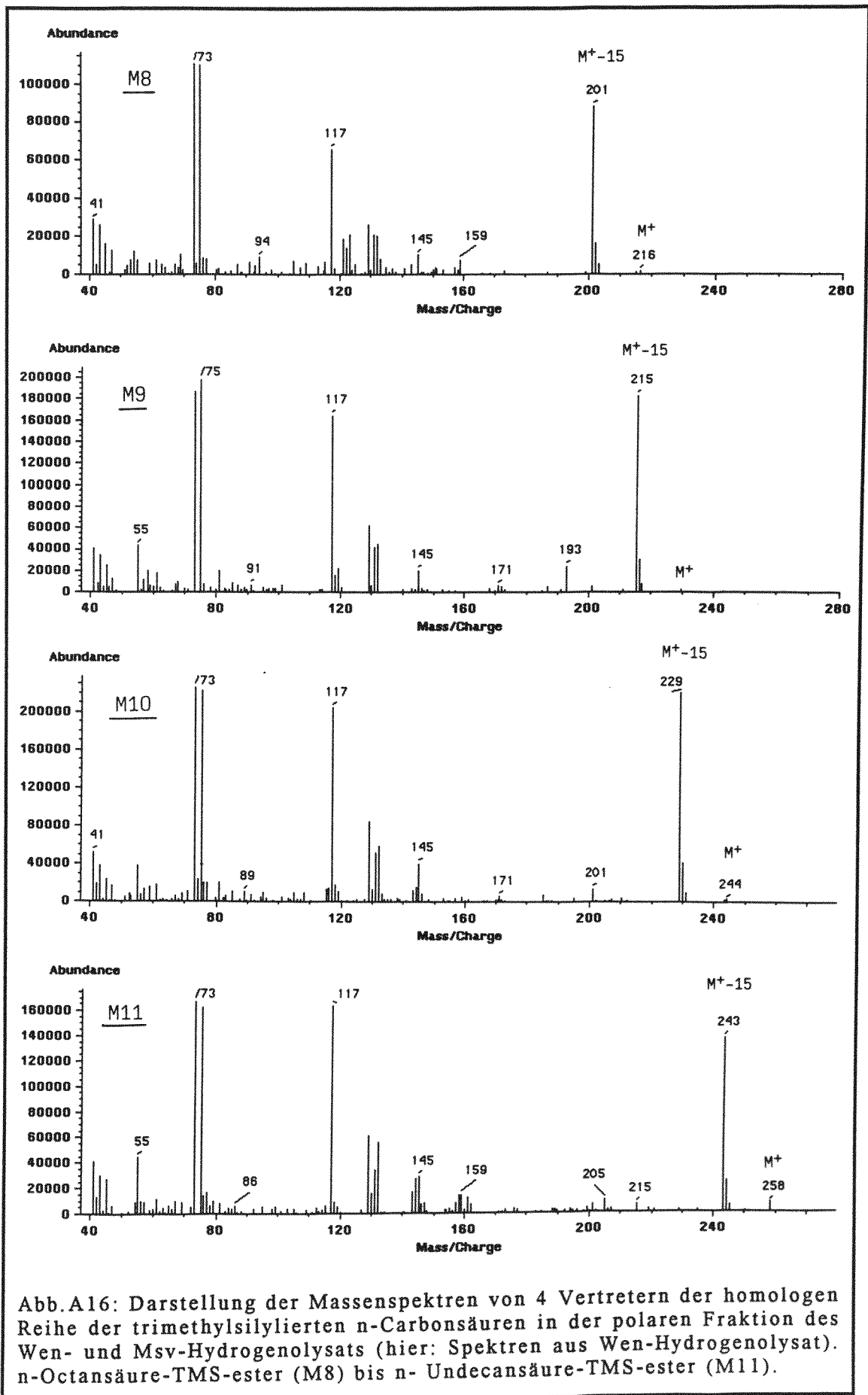
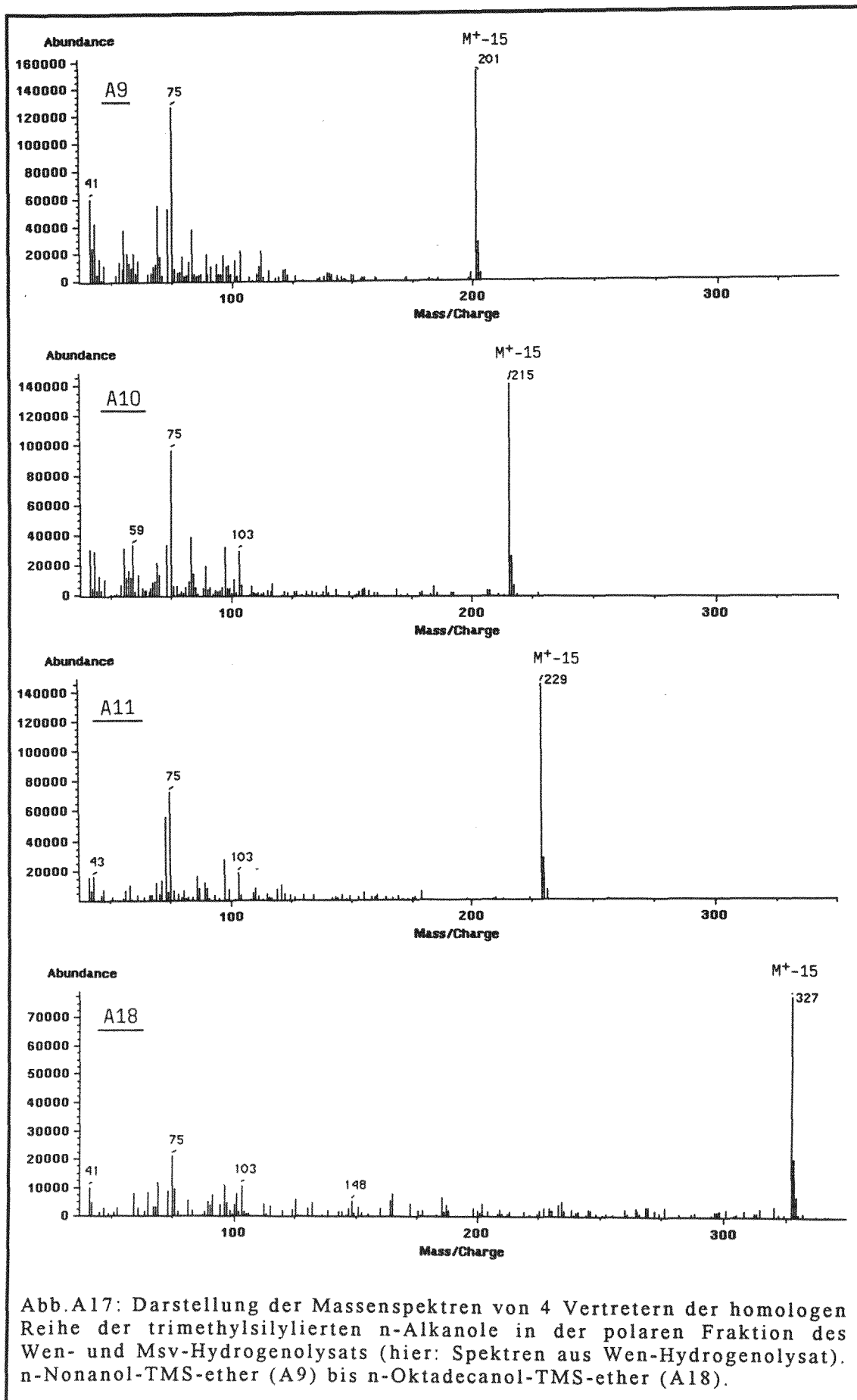
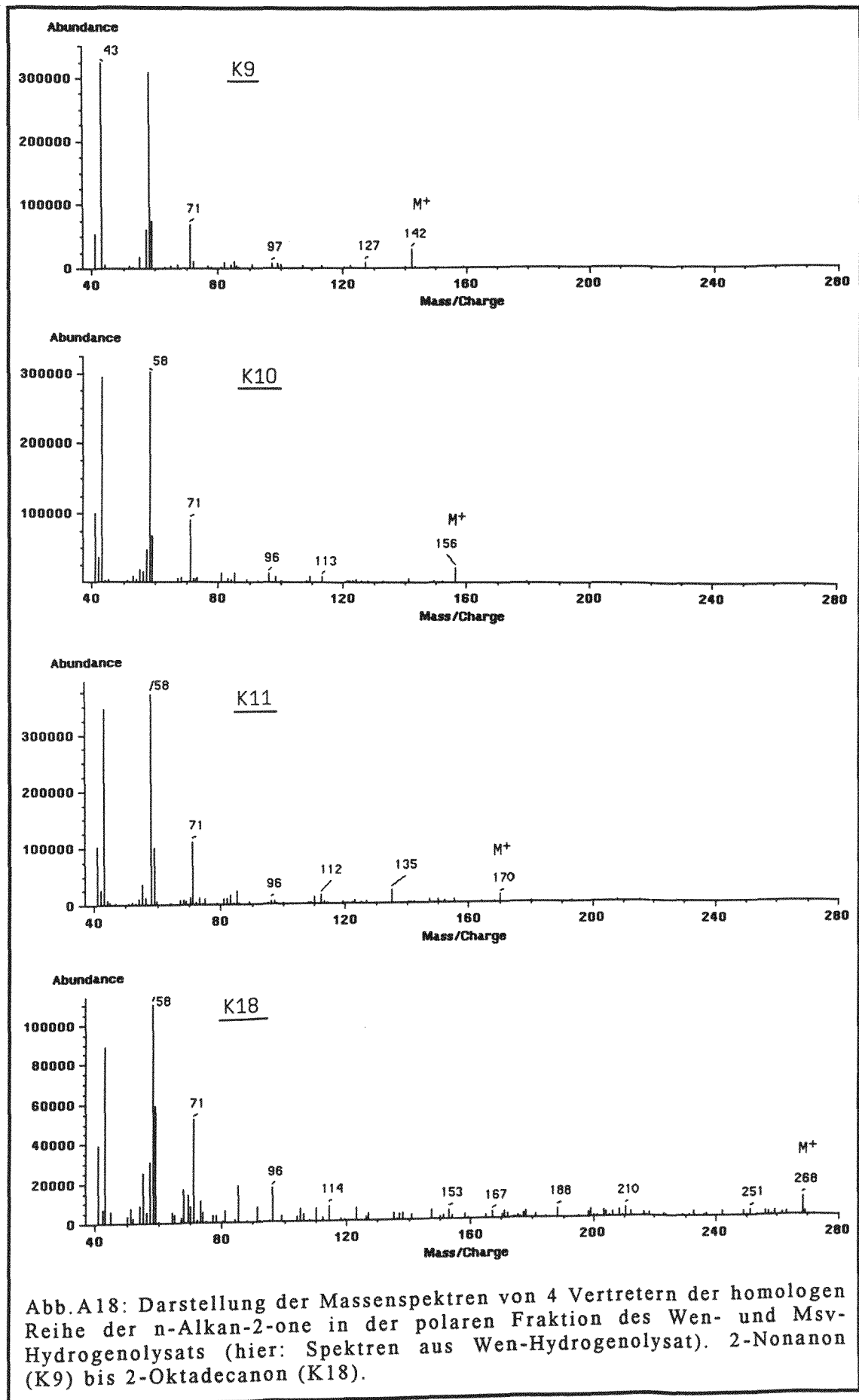
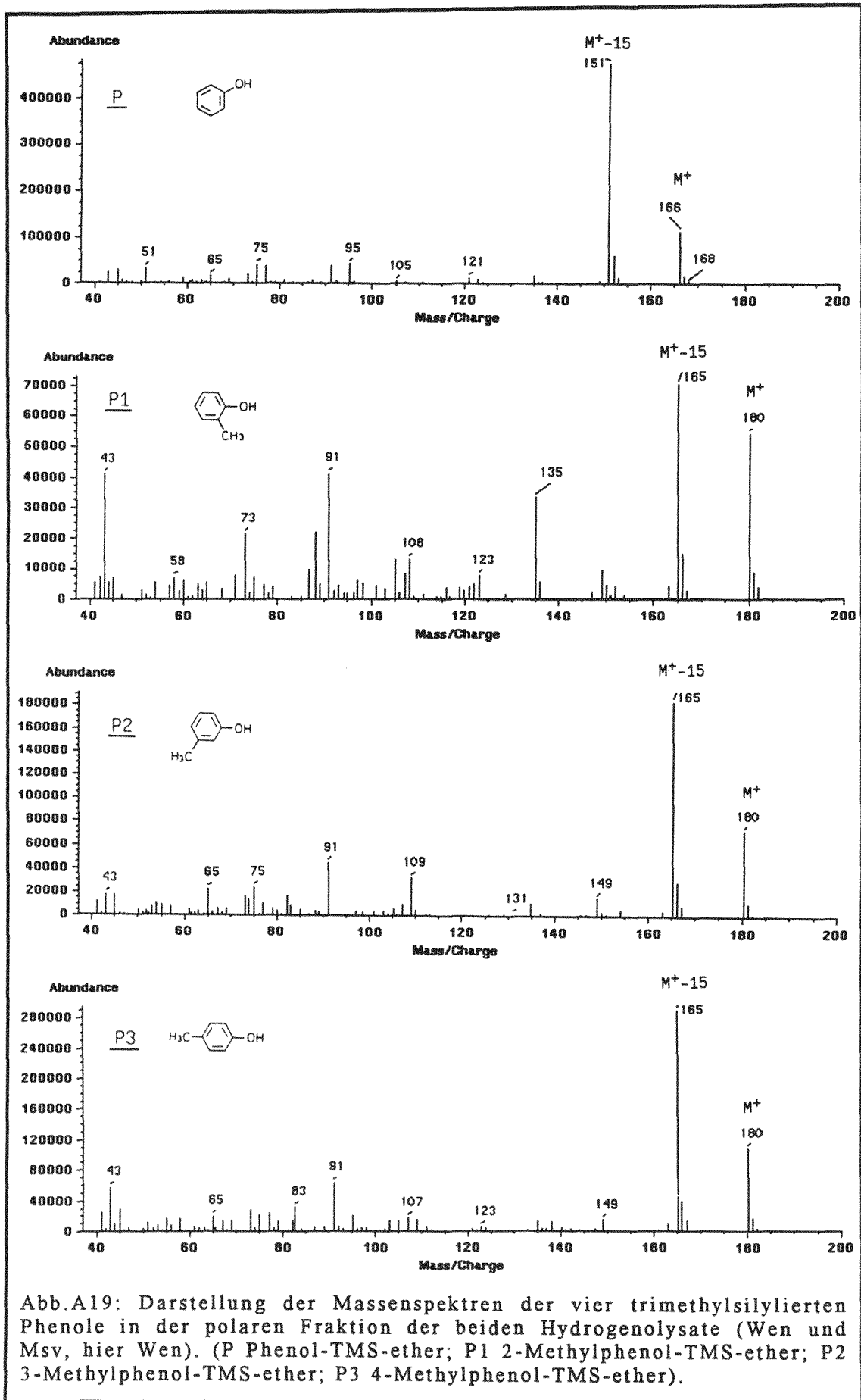


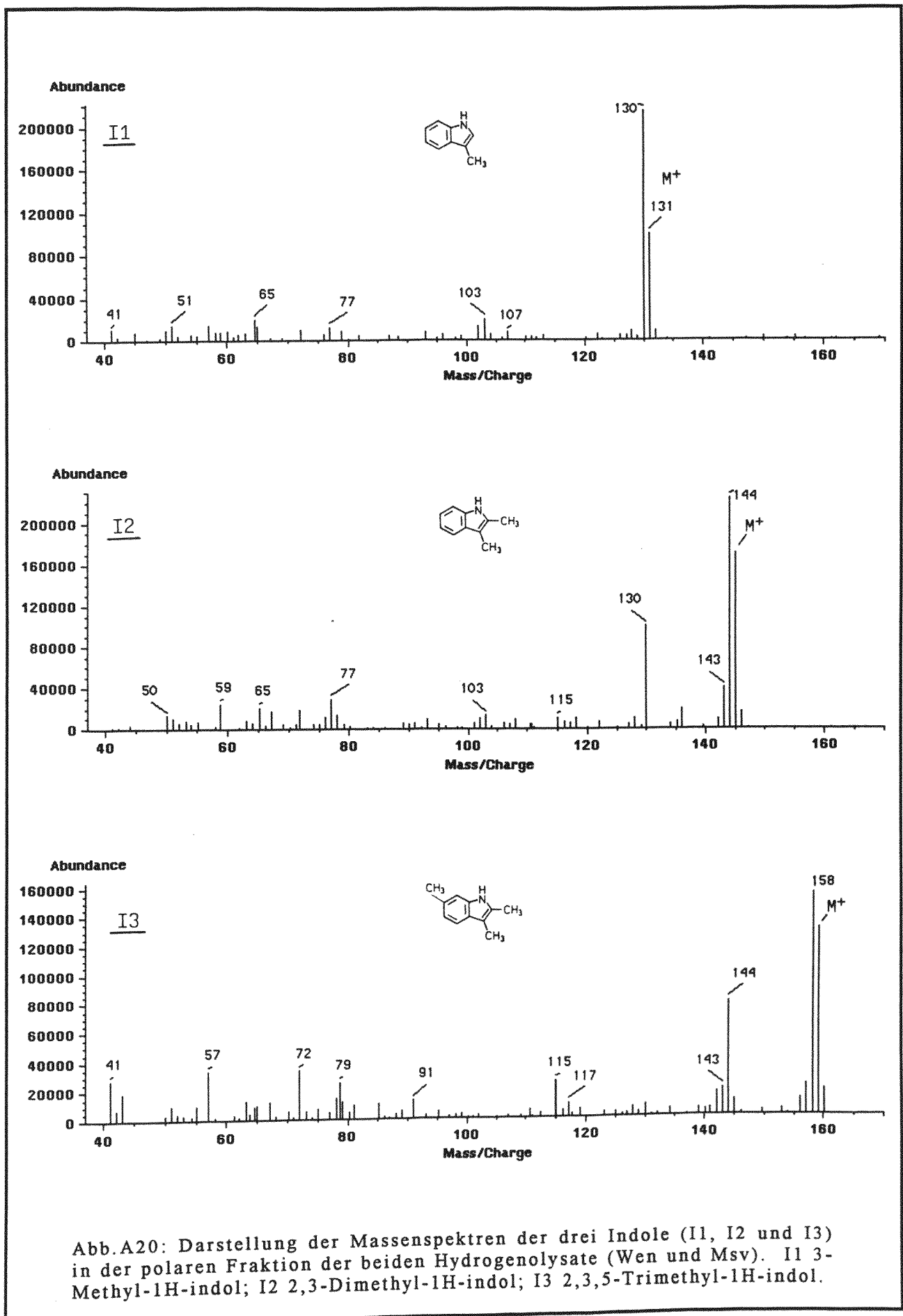
Abb.A15c: Darstellung der Massenspektren von Komponenten in der Aromatenfraktion des Thermodruckextrakts (siehe Abb.64c in Kap.3.3.4).











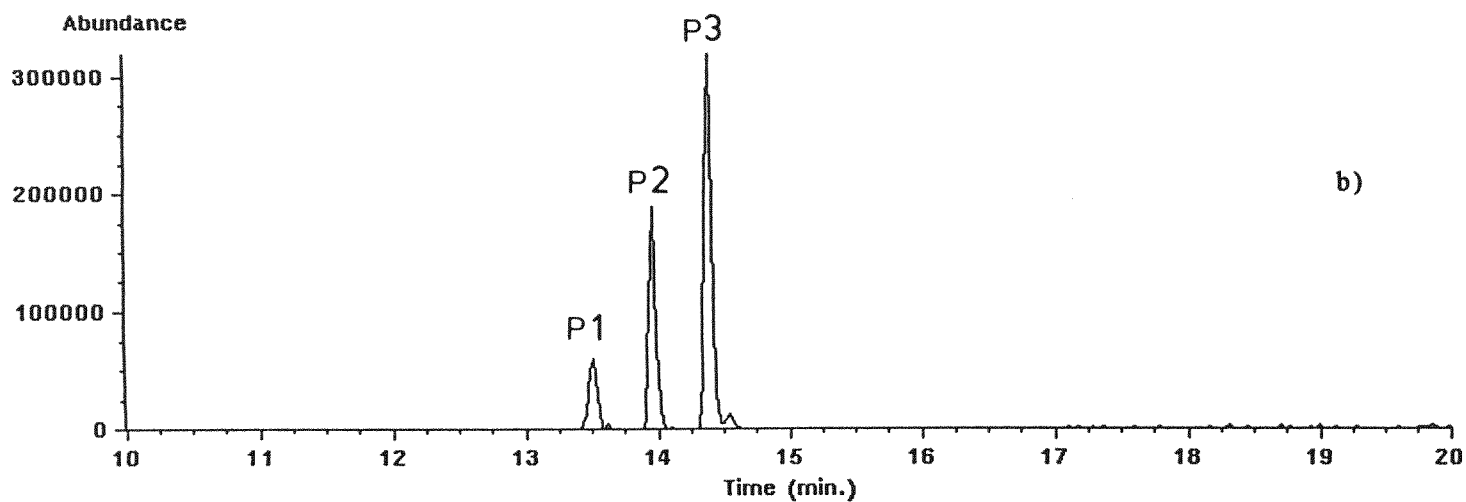
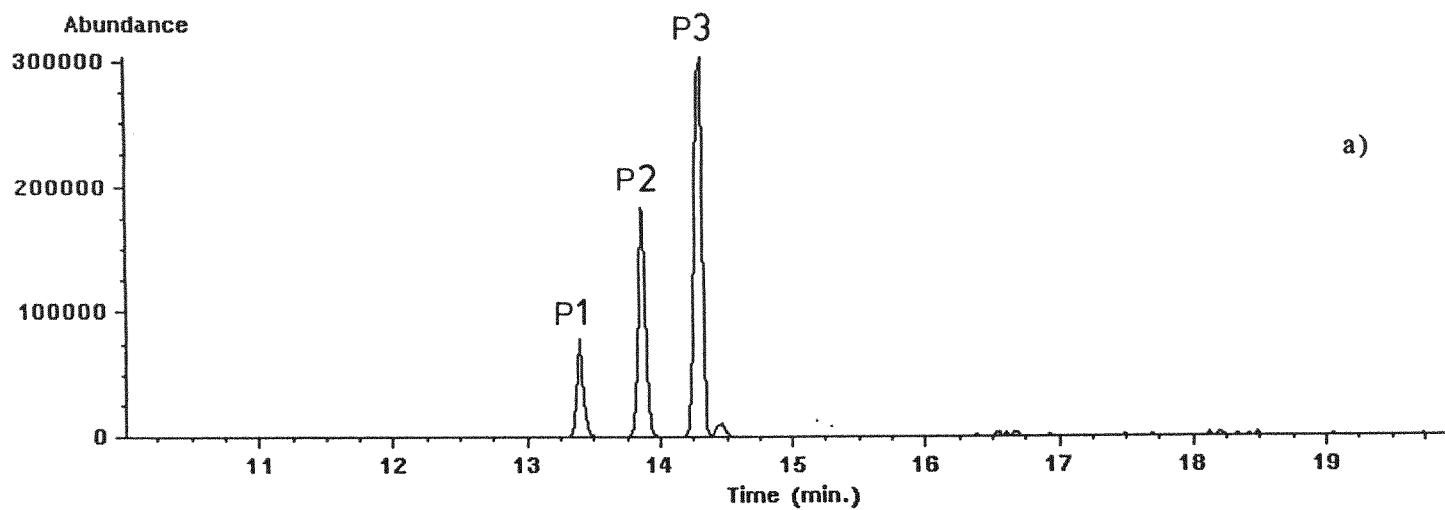


Abb.A22: Ionenchromatogramme der drei trimethylsilylierten Methylphenole (Basision jeweils m/z 165, vgl. Abb.A19) in der polaren Fraktion der beiden Hydrogenolysate (a) Wen und b) Msv). P1 2-Methylphenol, P2 3-Methylphenol, P3 4-Methylphenol (jeweils TMS-ether).

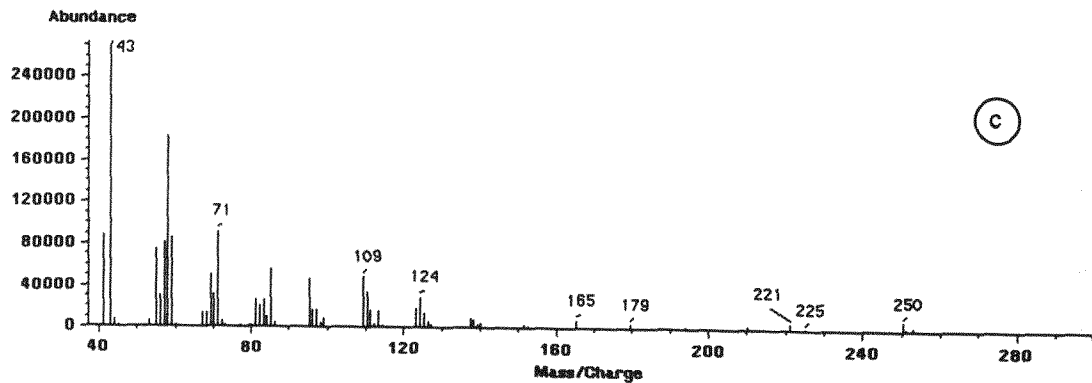
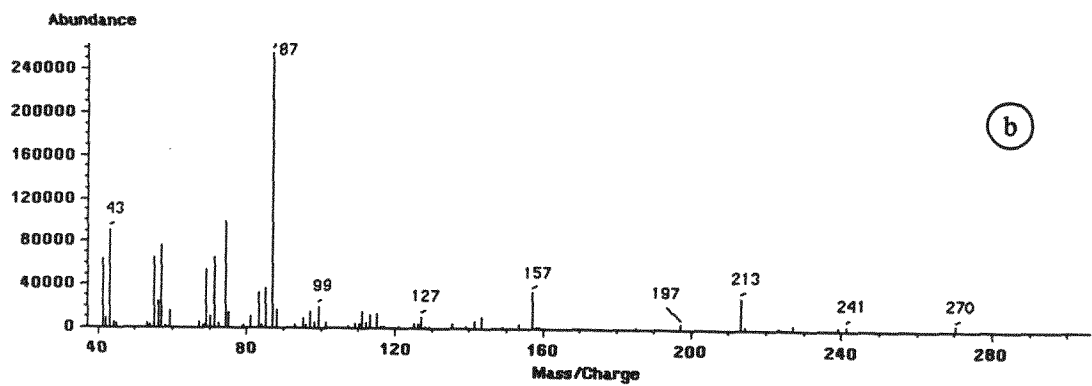
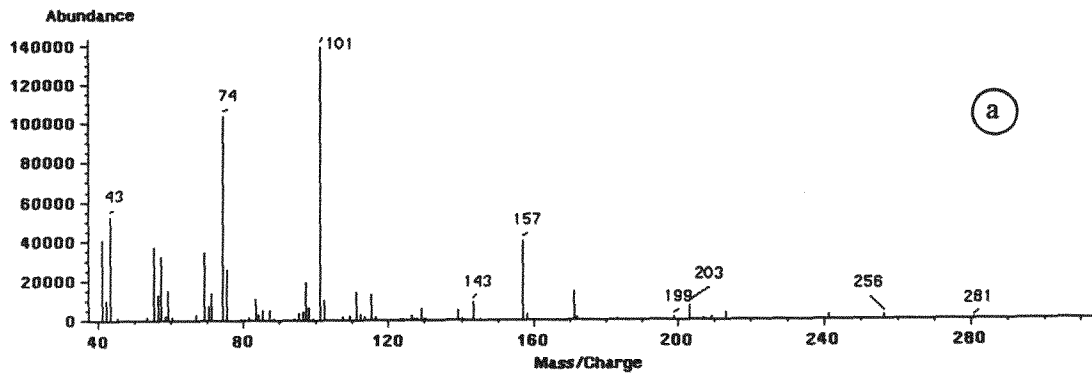


Abb.A23: Darstellung der Massenspektren der drei mit a, b und c in Abb.74 und Abb.75 (Kap.3.4.1) gekennzeichneten Oxidationsprodukte aller drei nichthydrolysierbarer Algenzellsubstrate. Bei Substanz a handelt es sich wahrscheinlich um den Phytansäuremethylester (3,7,11,15-Tetramethylhexadecansäuremethylester). Die Struktur der Substanzen b und c ist insofern unaufgeklärt, als deren Massenspektren weder in der NBS-Spektrenbibliothek (McLafferty und Stauffer (1989)) noch im Eight Peak Index of Mass Spectra (Royal Society of Chemistry (1991)) erfasst sind.

Jül-2829

Oktober 1993

ISSN 0944-2952