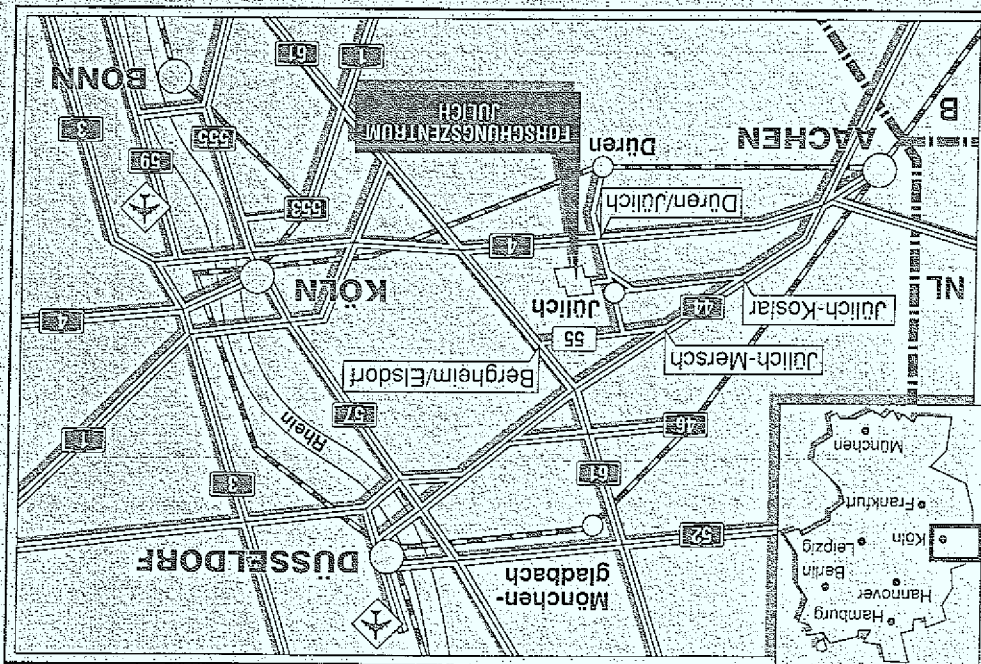


*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie*

**Die Veränderung des organischen
Materials in der Verwitterungszone
über einem Erdölmuttergestein**

Frank Hormes



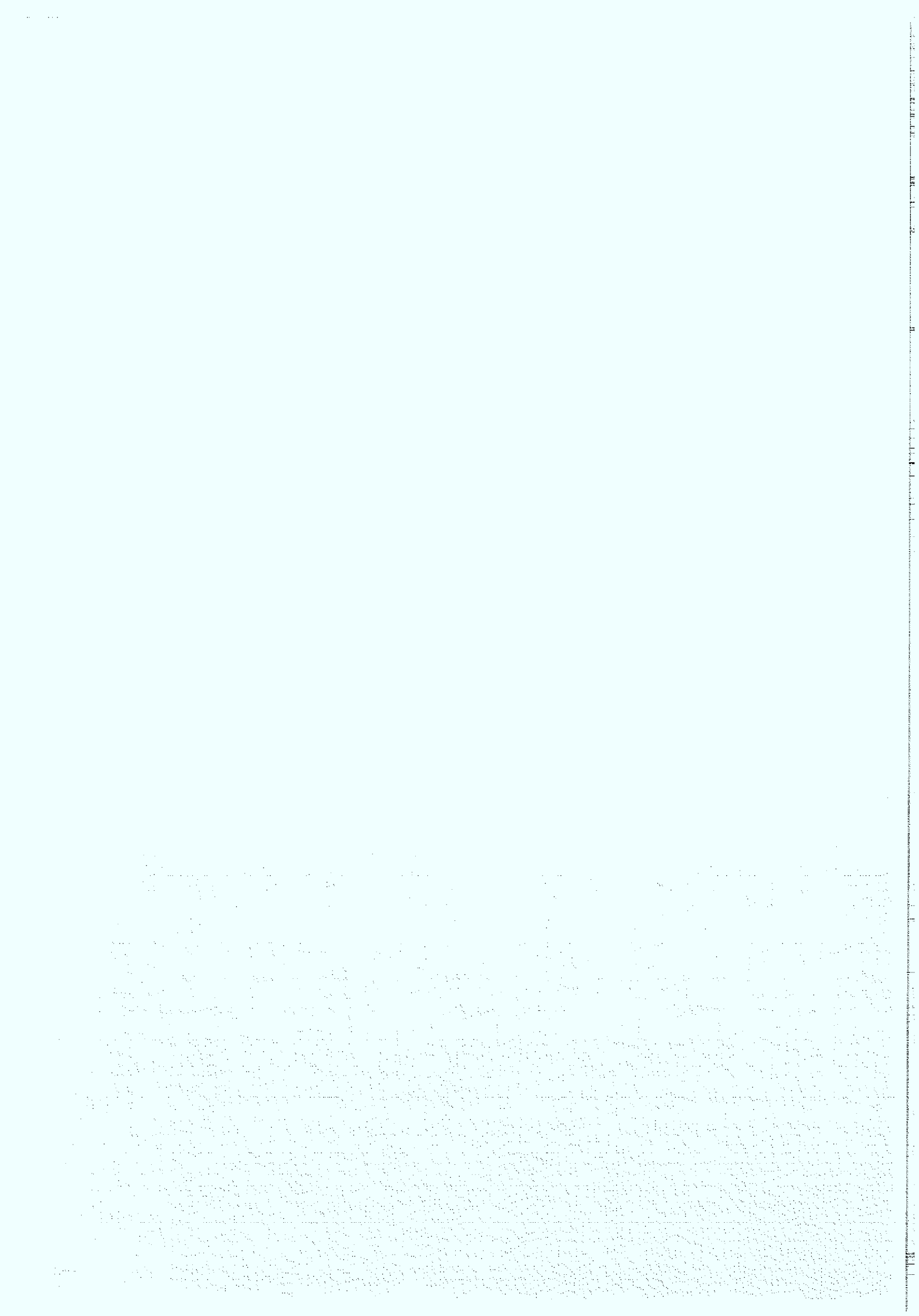
Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2923
ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4
Erdöl und Organische Geochemie Juli-2923
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH - Zentralbibliothek

D-52425 Jülich - Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 - Telex: 02461/61-6103 - Telex: 833556-70 kta d



Die Veränderung des organischen Materials in der Verwitterungszone über einem Erdölmuttergestein

Frank Hormes

Handwritten text in a cursive script, possibly a signature or a short note, located in the center of the page.

Extremely faint handwritten text at the bottom of the page, which is mostly illegible due to fading.



VORWORT

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

Dem Institutsleiter des ICG-4, Herrn Prof. Dr. D. H. Welte, danke ich für die Möglichkeit der Nutzung aller Einrichtungen des Institutes während dieser Zeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. J. Rullkötter, für die Anregung des Themas und die stetige Bereitschaft zur Diskussion.

Frau Prof. Dr. M. Wolf danke ich für die Übernahme des Korreferates und ihr Interesse am Fortgang der Arbeit.

Den Herren Prof. Dr. D. R. Baker (Rice University, Houston/USA), Dipl.-Ing. U. Disko, Dr. B. Horsfield, Dr. B. Kross, Dr. E. Lichtfouse (Université Pierre et Marie Curie, Paris/F), Dr. U. Mann, Dr. T. Peakman (University of Bristol, UK), Dr. M. Radke, Dr. R. Schaefer, Dr. H. Vereecken und Dipl.-Ing. H. Willsch gilt mein Dank für ihre Anregungen zu geologischen, geochemischen und analytischen Aspekten der Arbeit.

Bei Herrn Dr. R. Neuser (Ruhr-Universität Bochum) möchte ich mich für seine Unterstützung bei der Kathodenlumineszenz- und Rasterelektronen-Mikroskopie bedanken.

Weiterhin danke ich folgenden Damen und Herren für ihre kollegiale Unterstützung bei den Laborarbeiten: Frau E. Biermanns, Frau B. Kammer, Herr F.J. Keller, Herr W. Laumer und Frau A. Ropertz.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Diplomanden- und Doktorandenkollegen für das angenehme Arbeitsklima und die zahlreichen interessanten Diskussionen bedanken.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities.

2. It is essential to ensure that all data is entered correctly and consistently to avoid any discrepancies or errors.

3. Regular audits and reviews should be conducted to verify the accuracy and integrity of the information.

4. The second section focuses on the implementation of robust security measures to protect sensitive data from unauthorized access.

5. This includes the use of strong passwords, multi-factor authentication, and secure communication channels.

6. Additionally, it is crucial to have a clear policy in place regarding data retention and disposal procedures.

7. The third part of the document addresses the need for ongoing training and education for all staff members.

8. Regular training sessions should be organized to keep employees updated on the latest security practices and protocols.

9. This helps in creating a strong security culture where everyone is responsible for protecting the organization's assets.

10. The fourth section discusses the importance of having a disaster recovery and business continuity plan in place.

11. This plan should outline the steps to be taken in the event of a major incident, such as a natural disaster or a cyber attack.

12. It is vital to test the plan regularly to ensure its effectiveness and to make necessary adjustments as the organization evolves.

13. The fifth part of the document covers the role of external auditors and the importance of transparency.

14. Regular audits by independent third parties can provide an objective assessment of the organization's security posture.

15. Finally, it is important to maintain open communication with stakeholders and to report any security incidents promptly.

16. The document concludes by emphasizing the need for a proactive and holistic approach to security management.

17. By following these guidelines, organizations can significantly reduce their risk and ensure the long-term success and resilience of their operations.

18. The document is intended to serve as a comprehensive guide for organizations looking to enhance their security practices.

19. It is a living document that should be reviewed and updated regularly to reflect changes in the security landscape.

20. The information provided here is for informational purposes only and should not be construed as legal advice.

KURZFASSUNG

Ein 8 m langer Bohrkern aus dem Verwitterungsprofil (Boden, Saprolit, Ausgangsgestein) eines Erdölmuttergesteins (Posidonienschiefer, NW-Deutschland) wurde auf die molekularen Veränderungen des organischen Materials (aromatische Kohlenwasserstoffe, schwefelaromatische Kohlenwasserstoffe, n-Alkane, Hopane, Sterane, Carbonsäuren, Alkohole) untersucht.

Aufbauend auf den Ergebnissen vorhergehender Untersuchungen war die Arbeit auf die Beantwortung folgender Fragen ausgerichtet: (1) In welcher Teufe beginnt die Veränderung des fossilen organischen Materials?, (2) Bis zu welcher Teufe ist das fossile organische Material nachweisbar?, (3) Wie groß sind die Anteile der Erdölkomponenten, die im Boden erhalten bleiben und geogene Hintergrundkonzentrationen von Erdölkohlenwasserstoffen darstellen?, (4) Welchen Einfluß haben lithologische Inhomogenitäten auf die Alteration des organischen Materials?, (5) Welche der Prozesse sind in den verschiedenen Abschnitten des Profils für die Veränderung des organischen Materials verantwortlich?

Erste Hinweise auf eine Veränderung des organischen Materials durch Wasserlösung aromatischer Verbindungen sind in einer Teufe von 500 cm nachweisbar, während die mineralische und organische Phase des Gesteins in 800 cm keine Veränderung zeigt.

Mit Hilfe der Verteilungen wenig wasserlöslicher und biodegradationsresistenter Triterpenoide und Steroide läßt sich das organische Material des Posidonienschiefers durchgängig bis in den A-Horizont nachweisen und weist dieses Gestein damit eindeutig als Ausgangsmaterial der Bodenbildung aus.

Die Konzentration der fossilen Kohlenwasserstoffe im unverwitterten Posidonienschiefer wäre in Böden aus umwelthygienischen Gründen nicht tragbar. Durch die Verwitterungsprozesse jedoch wird beispielsweise der Gehalt der überwiegend geogenen C_{15} - C_{24} n-Alkane von $1200 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ um 97% auf $41 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ in den obersten Bodenhorizonten reduziert. Die gut wasserlöslichen und daher potentiell grundwassergefährdenden aromatischen Verbindungen, wie Methylphenanthrene und Methylnaphthaline, sind in den obersten Bodenhorizonten nur noch mit Konzentration <1% der Ausgangsgehalte nachweisbar.

In einer Matrix von mergeligen Tonsteinen enthält das Verwitterungsprofil verschiedene Carbonatbänke, deren unverwitterte Teile organisches Material mit unveränderter Zusammensetzung enthalten. Aufgrund ihrer geringen Permeabilität stauen die Carbonatbänke perkolierende Wässer und führen so zu starken Wasserlösungserscheinungen an den Carbonatmineralen und organischen Bestandteilen der Gesteine in ihrem direkten Hangenden. Ein Teil der im Boden und saprolitischen Verwitterungsbereich gelösten Carbonate wird durch die veränderlichen chemisch/physikalischen Randbedingungen wieder

ausgefällt und schließt dabei organische Komponenten (n-Alkane, aromatische Kohlenwasserstoffe) ein.

Insgesamt ließ sich zeigen, daß die untersuchten lipidischen Fraktionen und die Qualität und Quantität des gesamten organischen Materials durch Wasserlösung, Biodegradation, chemische Oxidation und den Eintrag rezenter biogener und anthropogener Komponenten verändert werden. Im tiefsten verwitterten Teil des Profils weisen die Proben Wasserlösungserscheinungen und eine Oxidation von fossilen n-Alkanen zu n-Carbonsäuren auf, ohne daß Hinweise auf biologische Aktivität nachweisbar sind. Im Bereich direkt unterhalb des Bodens, der durch zwei wasserstauende Carbonatbänke gegliedert ist, sind die hohen Gehalte von n-Carbonsäuren (aus der chemischen oder biochemischen Oxidation von fossilen n-Alkanen) deutlich mit der starken Verwitterung der mineralischen Gesteinsanteile korreliert. Biologische Aktivität ist hier und in allen flacheren Abschnitten des Profils durch charakteristische triterpenoide Komponenten nachweisbar, die aus den Zellwandstrukturen von prokaryontischen Organismen (meist Bakterien) stammen. Im A- und B-Horizont des Bodens wird die Zusammensetzung der untersuchten Anteile des organischen Materials, abgesehen von den bereits erwähnten Prozessen, vom Eintrag rezenten Pflanzenmaterials (n-Alkane, oxidierte Lignin-Monomere, verschiedene Carbonsäuren, Alkohole) und von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) anthropogener Herkunft bestimmt. Die PAK werden partikel-adsorbiert auf der Bodenoberfläche deponiert und mit den Partikeln durch perkolierendes Wasser über das Bodenporennetz und Schrumpfungsrisse in den Unterboden transportiert. Dieser Transportprozeß und die Anreicherung der PAK im Unterboden wird durch die quantitativen Verteilungsprofile der Einzelkomponenten dokumentiert.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung.....	1
1.1 Problemstellung und Ziel der Arbeit	2
1.2 Probenmaterial	7
1.2.1 Standortauswahl und Durchführung der Probenahme	7
1.2.2 Das Verwitterungsprofil: Einleitung und Beschreibung	10
1.2.3 Die stratigraphische Stellung des Verwitterungsprofils	21
1.3 Geologischer Überblick	23
1.3.1 Die Geologie der Hilsmulde	23
1.3.2 Sedimentation und Organofazies des Posidonienschiefers	26
1.3.3 Das Alter der Verwitterung im Arbeitsgebiet	29
1.4 Lipide in Böden	35
1.5 Verwitterung von fossilem organischem Material	47
2. Methoden	53
2.1 Analytische Vorgehensweise	53
2.2 Probenaufbereitung	55
2.3 Kohlenstoffbestimmung, Gesamtschwefelbestimmung und Rock-Eval-Pyrolyse	55
2.4 Sequentielle Extraktion des löslichen organischen Materials	57
2.5 Flüssigkeitschromatographische Trennung der Extrakte	61
2.6 Gaschromatographische Messungen	65
2.7 Kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie	69
2.8 Reagenzien, Reinigungsprozeduren und Blindversuche	71
2.9 Rasterelektronen-, Durchlicht- und Kathodenlumineszenz-Mikroskopie	72

3. Ergebnisse und Interpretation.....	74
3.1 Sequentielle Extraktion ausgewählter Proben	74
3.1.1 Bodenproben	76
3.1.1.1 n-Alkane	76
3.1.1.2 n-Carbonsäuren	80
3.1.2 Festgesteinsprobe	85
3.1.2.1 n-Alkane	85
3.1.2.2 n-Carbonsäuren	88
3.1.3 Interpretation und Modell der sequentiellen Extraktion	88
3.1.4 Zusammenfassung	94
3.2 Die Veränderung des organischen Materials im Verwitterungsprofil	96
3.2.1 Organischer Kohlenstoffgehalt und Carbonatgehalt	96
3.2.2 Gesamtschwefelmessungen	101
3.2.3 Rock-Eval-Messungen	103
3.2.4 Stoffgruppenzusammensetzung	106
3.2.5 n-Alkane	109
3.2.6 Aromatische Erdölkohlenwasserstoffe	117
3.2.7 Schwefelhaltige aromatische Erdölkohlenwasserstoffe	122
3.2.8 Carbonsäuren	125
3.2.8.1 Gaschromatographische Quantifizierung der n-Carbonsäuren	126
3.2.8.2 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung ausgewählter Carbonsäuren	133
3.2.9 Alkohole	149
3.2.10 Hopanoid- und Steroid-Kohlenwasserstoffe	154
3.2.11 Zusammenfassende Darstellung	166
3.3 Die Veränderung mineralischer und organischer Gesteinsanteile im Kluftrandbereich	172
3.3.1 Makroskopische und mikroskopische Probenbeschreibung	174

3.3.2 Rasterelektronen-Mikroskopie	175
3.3.3 Organisches Material	175
3.3.4 Diskussion und Interpretation	181
3.3.5 Zusammenfassung	184
3.4 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) im Verwitterungsprofil	185
3.4.1 Einleitung	185
3.4.2 Quantitative vertikale Verteilung	188
3.4.3 Relativverteilungen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK-Profile)	192
3.4.4 Vergleich der Konzentrationen mit behördlich festgesetzten Grenzwerten	197
3.4.5 Zusammenfassung	201
4. Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse.....	203
5. Literaturverzeichnis.....	213
6. Anhang	
A C _{org} -Gehalte, Carbonatgehalte, Gesamtschwefelgehalte und Rock-Eval-Pyrolyse-Ergebnisse	
B Stoffgruppenzusammensetzung	
C Konzentrationen der freien und gebundenen n-Alkane	
D Konzentrationen der freien aromatischen Kohlenwasserstoffe	
E Konzentrationen der freien und gebundenen Carbonsäuren	
F Carbonsäuren: ausgewählte Massenspektren und partielle Gaschromatogramme	
G Alkohole: ausgewählte Massenspektren	
H Verhältniswerte ausgewählter Biomarkerverbindungen	
I PAK-Konzentrationen in µg/kg Trockensubstanz	

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text in the bottom right corner, possibly a signature or date.

1. EINLEITUNG

Die Ith-Hils-Mulde (NW-Deutschland) ist wegen ihrer geologischen Situation besonders gut für grundlegende Arbeiten zur Erdölgeochemie des Posidonienschiefers geeignet (Littke und Rullkötter, 1987; Rullkötter und Marzi, 1987; Rullkötter et al., 1988; Düppenbecker und Horsfield, 1989; Schaefer et al., 1990; Mann et al., 1990; Littke et al., 1991a; Littke et al., 1991b; Horsfield et al., 1991; Horsfield und Düppenbecker, 1991). Das Ausstreichen des Posidonienschiefers (als bedeutendem Erdölmuttergestein in Westeuropa) in der Ith-Hils-Mulde sowie dessen anomale thermische Reifung durch einen in der Nähe befindlichen Intrusivkomplex bieten ausgezeichnete Voraussetzungen für Untersuchungen zur Kinetik und Massenbilanz der Kohlenwasserstoffgenese, zur Migration der Kohlenwasserstoffe und zur reifeabhängigen Veränderung der Zusammensetzung des organischen Materials. Forschungsprojekte zu diesen Fragestellungen wurden vom Institut für Erdöl und organische Geochemie (Forschungszentrum Jülich GmbH) am Probenmaterial verschiedener Flachbohrungen vorgenommen.

Aufbauend auf den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden im Bereich des Ausstreichens des Posidonienschiefers an der Erdoberfläche Untersuchungen durchgeführt, die das Ziel hatten, die molekularen Veränderungen von Erdölkohlenwasserstoffen durch Umwandlungs- und Transportprozesse im Grenzbereich zwischen Atmosphäre/Biosphäre und Lithosphäre aufzuklären. Die darin behandelten Fragestellungen bewegen sich zwischen angewandter Umweltforschung und organisch-geochemischer Grundlagenforschung. Einen Teil dieser Untersuchungen bildet die vorliegende Arbeit.

Eine Grundlage für die Planung der vorliegenden Arbeit waren die Ergebnisse der Dissertation von Schramedei (1991). In diesem Projekt wurden die Veränderungen der fossilen Kohlenwasserstoffe des Posidonienschiefers, die in ihrer Zusammensetzung einem Mineralöl ähnlich sind, in der Bodenbildungszone (bis 1 m) über einem oberflächlichen Ausbiß des Gesteinsverbandes analysiert. Da sich die Zusammensetzung des ursprünglichen organischen

Materials im Bodenbildungsbereich bereits als grundlegend verändert gegenüber dem Ausgangsgestein erwies, stellten sich für weitergehende Untersuchungen die Fragen, ob die postulierte Oxidation von fossilen Kohlenwasserstoffen bereits unterhalb des Bodenbildungsbereichs nachweisbar ist und bis in welche Tiefe die Veränderungen des fossilen organischen Materials reichen.

Mit diesen Vorgaben als Grundgerüst wurden die nachfolgend erläuterten Aufgaben und Ziele der vorliegenden Arbeit formuliert.

1.1 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Nach der Entnahme von Probenmaterial aus einem ungestörten, in situ verwitterten Profil des Posidonienschiefers vom unveränderten Ausgangsgestein bis in den A-Horizont des Bodens mit Hilfe einer Kernbohrung sollte die Untersuchung des darin enthaltenen organischen Materials die Beantwortung der folgenden Fragen ermöglichen:

1. In welcher Teufe beginnt die Veränderung des fossilen organischen Materials?
2. Bis zu welcher Teufe ist das fossile organische Material neben den Umwandlungsprodukten noch nachweisbar?
3. Wie groß sind die Anteile der Erdölkomponenten, die im Boden erhalten bleiben und geogene Hintergrundkonzentrationen von Erdölkohlenwasserstoffen darstellen?
4. Welchen Einfluß haben lithologische Inhomogenitäten auf die Veränderung des organischen Materials?
5. Welche Prozesse sind in den verschiedenen Abschnitten des Verwitterungsprofils für die Veränderung des organischen Materials verantwortlich?

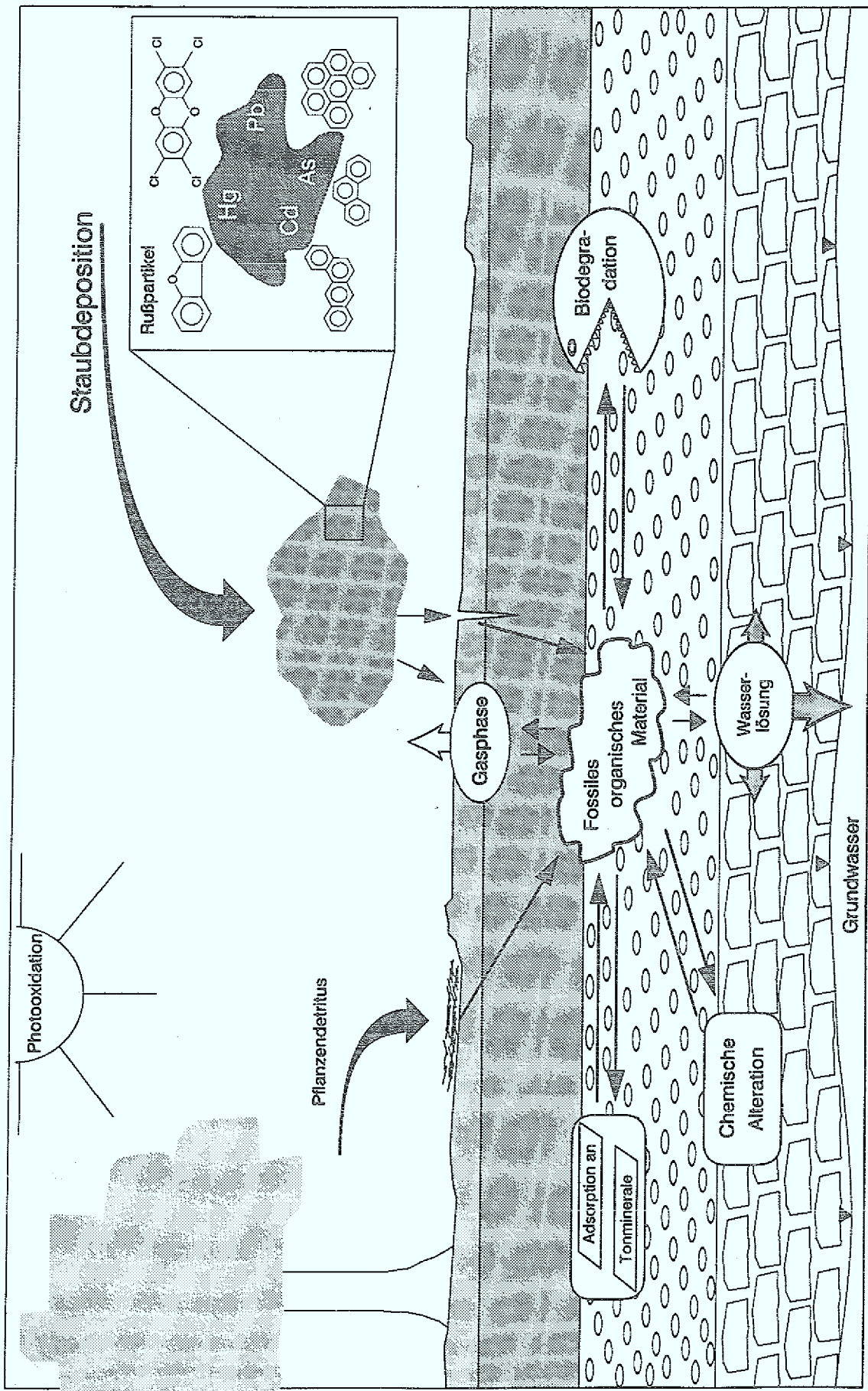


Abb. 1-1: Schematische Darstellung der wichtigsten Prozesse, die im Grenzbereich zwischen Atmosphäre/Biosphäre und Lithosphäre zur Verteilung und Veränderung des fossilen organischen Materials führen (verändert nach Weber & Miller, 1989).

Abb.1-1 zeigt in einer schematischen Darstellung die Prozesse, die allgemein zur Verteilung und Veränderung des organischen Materials in der Verwitterungszone führen und im hier beschriebenen Fall auch für das fossile organische Material des Posidonienschiefers zutreffen.

Die verschiedenen Bestandteile des organischen Materials im Posidonienschiefer werden durch einige dieser Prozesse entfernt, umgelagert oder chemisch verändert. Dazu zählen die Wasserlösung und der Transport der gelösten Komponenten im Wasser, die Evaporation, die chemische Alteration und die Biodegradation. Der rezente oder subrezente Eintrag biogenen und anthropogenen organischen Materials, wie Pflanzendetritus und Rückständen von Verbrennungsvorgängen mit ihren charakteristischen Verbindungen, verändern die Zusammensetzung des organischen Materials weiter und unterliegen ihrerseits den oben angeführten Prozessen. Die Verteilung der von der Bodenoberfläche eingetragenen Komponenten ins Verwitterungsprofil läßt möglicherweise Schlüsse auf die Transportprozesse und -wege im Multikomponenten-System Boden zu. Einen wichtigen Einfluß auf die Mobilität organischer Komponenten im Boden hat auch die Bildung von Huminstoffen als einer zweiten Phase makromolekularen organischen Materials neben dem Kerogen aus dem Erdölmuttergestein. Beide Phasen können organische Verbindungen durch Adsorption oder chemische Reaktion aus der mobilen organischen Bodenfraktion entfernen und für unterschiedlich lange Zeiträume festlegen.

Durch den interdisziplinären Arbeitsansatz mit Beiträgen aus der organischen Umweltgeochemie, der Erdölgeochemie, der Pedologie und der Petrographie können die oben angeführten Prozesse in dem untersuchten Probenmaterial erfaßt werden. Die in Abb. 1-1 ebenfalls dargestellten Prozesse der Photooxidation an der Bodenoberfläche und der Adsorption organischer Moleküle an Tonmineraloberflächen sind nicht Gegenstand dieser Untersuchungen.

Eine mögliche Gefährdung von Menschen und Ökosystemen durch die natürliche Exposition von kohlenstoffreichen Gesteinen an der Erdoberfläche und im Bereich des Grundwassers hat aufgrund der geringen Verbreitung solcher Ge-

steine im Verwitterungsbereich in der Vergangenheit kein breites Interesse gefunden. Erst in jüngerer Zeit gewinnt dieses Thema das Interesse der Fachwelt. So hat die EAOG (European Association of Organic Geochemists) für ihren 1993 in Stavanger stattfindenden Kongreß einen umweltorientierten Diskussions- und Vortragsbereich eingerichtet, der sich unter anderem mit der Freisetzung von organischen Komponenten aus kohlenstoffreichen Gesteinen und Kohlen beschäftigen soll.

Neben der reinen Grundlagenforschung wird mit der Erforschung dieser Prozesse auch ein Definitionsproblem der angewandten Umweltforschung berührt, nämlich die Frage, wie die gemessenen Gehalte einer Verbindung oder einer Verbindungsgruppe in geologischen Proben einzuordnen und zu beurteilen sind. Übernimmt man die Terminologie und Definition aus der Meeresforschung, so sollte zwischen Einträgen, Kontaminationen und Verschmutzungen unterschieden werden (GESAMP, 1991). Da beispielsweise Erdölbestandteile und Kohleninhaltsstoffe schon immer durch natürliche Vorgänge in die Umwelt gelangt sind (Erdölaustritte im Golf von Mexiko sowie an der Küste von Kalifornien und Großbritannien, Erosion von Kohleflözen an der Nordostküste von England; Clark, 1992), ist es irreführend, beim Auftreten dieser Stoffe grundsätzlich von Verschmutzungen zu sprechen. Stattdessen ist es sinnvoll, die Zufuhr bestimmter Stoffe in ein Ökosystem zunächst als Eintrag zu bezeichnen. Eine Kontamination liegt dann vor, wenn die Konzentration des Stoffes durch anthropogene Einträge gegenüber dem natürlichen Wert dieser Region erhöht ist. Eine Kontamination kann also in einem Gebiet bei einer bestimmten Konzentration gegeben sein, wenn ein anderes Gebiet mit hohem natürlichen Eintrag bei gleicher Konzentration noch unter dem Normalwert liegt. Von einer Verschmutzung sollte, nach dieser Definition, dann gesprochen werden, wenn negative Effekte durch anthropogene Einträge nachweisbar sind, wie die Gefährdung der menschlichen Gesundheit, eine Behinderung der wirtschaftlichen Nutzung oder eine Qualitätsminderung des belasteten Systems.

Trotz der geringen Verbreitung von reifen Erdölmuttergesteinen an der Erdoberfläche liefert die Untersuchung des Schicksals der darin enthaltenen Erdölkomponenten wichtige Informationen für umweltrelevante Fragestellungen. So können Aussagen über das langzeitliche Schicksal von Erdölkohlenwasserstoffen im Multikomponenten-System Boden gemacht werden. Dabei erlaubt das feinverteilte Auftreten des organischen Materials in einem Erdölmuttergestein auch Hinweise auf die Persistenz von ebenfalls dispers verteilten Residualgehalten nach Kohlenwasserstoff-Schadensfällen, die aus Böden und ähnlichen Matrices oft schwer und/oder nur unter hohem finanziellem Aufwand zu entfernen sind (Stegmann und Franzius, 1990, und Zitate darin; Steffens und Schwefer, 1991).

Geogene Hintergrundkonzentrationen von Umweltchemikalien in Böden haben erheblichen Einfluß auf die Diskussion über sinnvolle Grenzwerte (Eikmann und Kloke, 1992, Langer und Herz, 1993) und auf die Formulierung von Sanierungszielen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sollten es erlauben, unter bestimmten Randbedingungen eine Abschätzung des geogenen Anteils an Erdölkohlenwasserstoffen in Böden über Erdölmuttergesteinen vorzunehmen.

Ein weiterer Schwerpunkt für die Anwendung der Untersuchungsergebnisse ist die Exposition von großen Mengen eines Erdölmuttergesteins an der Erdoberfläche oder im Verbreitungsgebiet von Grundwasservorkommen. Erfolgt eine solche Freisetzung plötzlich (gemessen an geologischen Zeitmaßstäben), z.B. im Zuge von Bauaktivitäten im Hoch-, Tief- und Bergbau, so kann es zur Grundwasserbelastung mit niedrigmolekularen wasserlöslichen Bestandteilen des fossilen organischen Materials kommen. In diesem Fall kann die qualitative und quantitative Untersuchung der natürlich exponierten und verwitterten Gesteine wichtige Hinweise auf mögliche Gefährdungspotentiale geben.

1.2 Probenmaterial

1.2.1 Standortauswahl und Durchführung der Probenahme

Zwischen Oktober und Dezember 1990 wurden verschiedene Geländekampagnen an der Südwestflanke des Ith-Hils-Berglandes durchgeführt, deren Ziel die Festlegung eines geeigneten Standortes für die Probenahme war. Das Probenmaterial sollte für die Beantwortung der Fragestellung die folgenden grundlegenden Anforderungen erfüllen:

1. ein Aufschluß des Posidonienschiefers, der eine in-situ Verwitterung des Ausgangsmaterials sicherstellt.
2. ein vollständiges Profil vom Boden bis in nicht-alteriertes Gestein.
3. keine Beeinflussung des Verwitterungsprofils durch kolluviales Material von höher gelegenen Standorten.
4. keine Beeinflussung des Verwitterungsprofils durch glaziale Lößeinwehungen.
5. möglichst geringe Beeinflussung des Verwitterungsprofils durch landwirtschaftliche Nutzung (besonders organische Düngung und mechanische Bearbeitung).

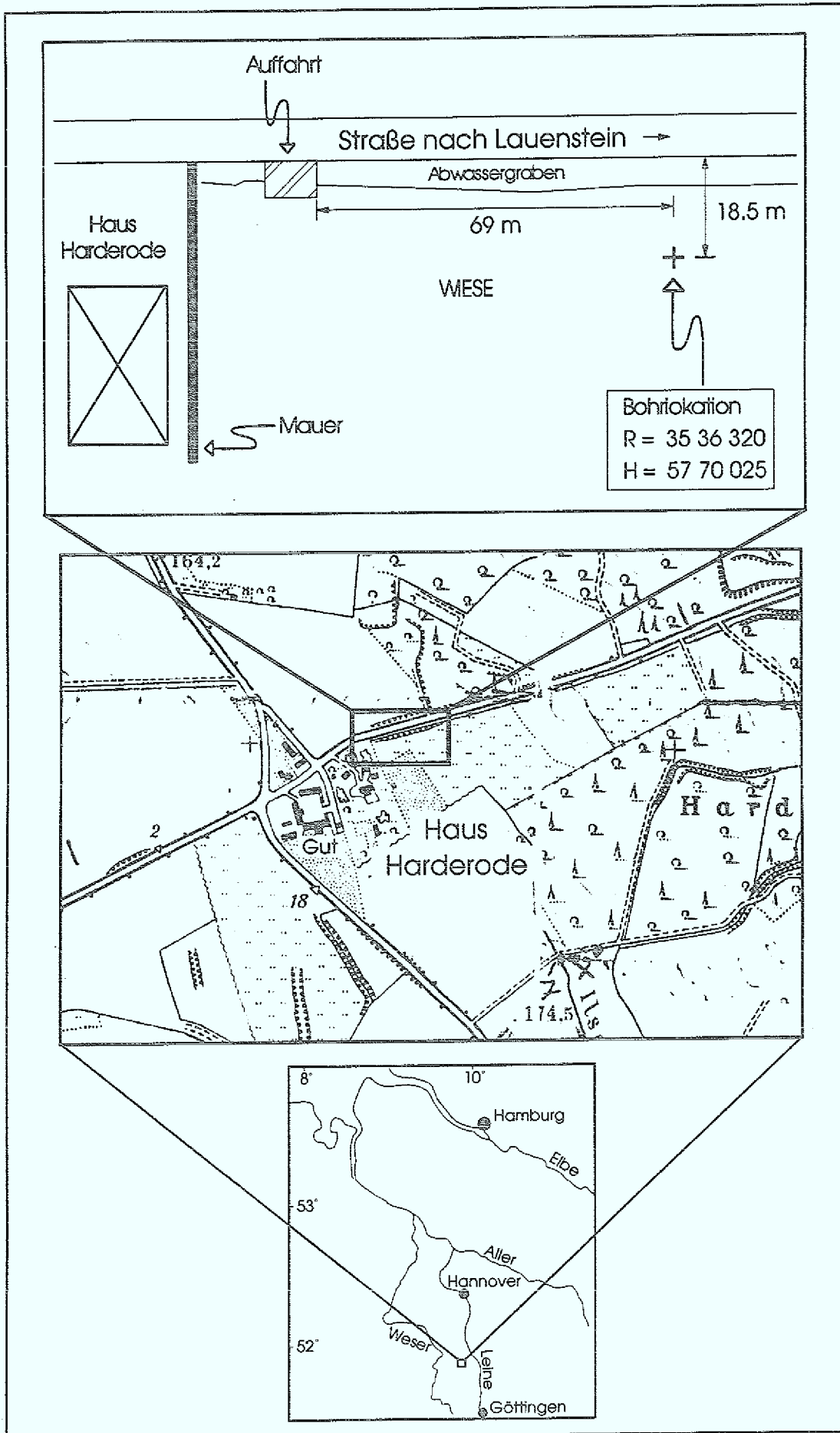
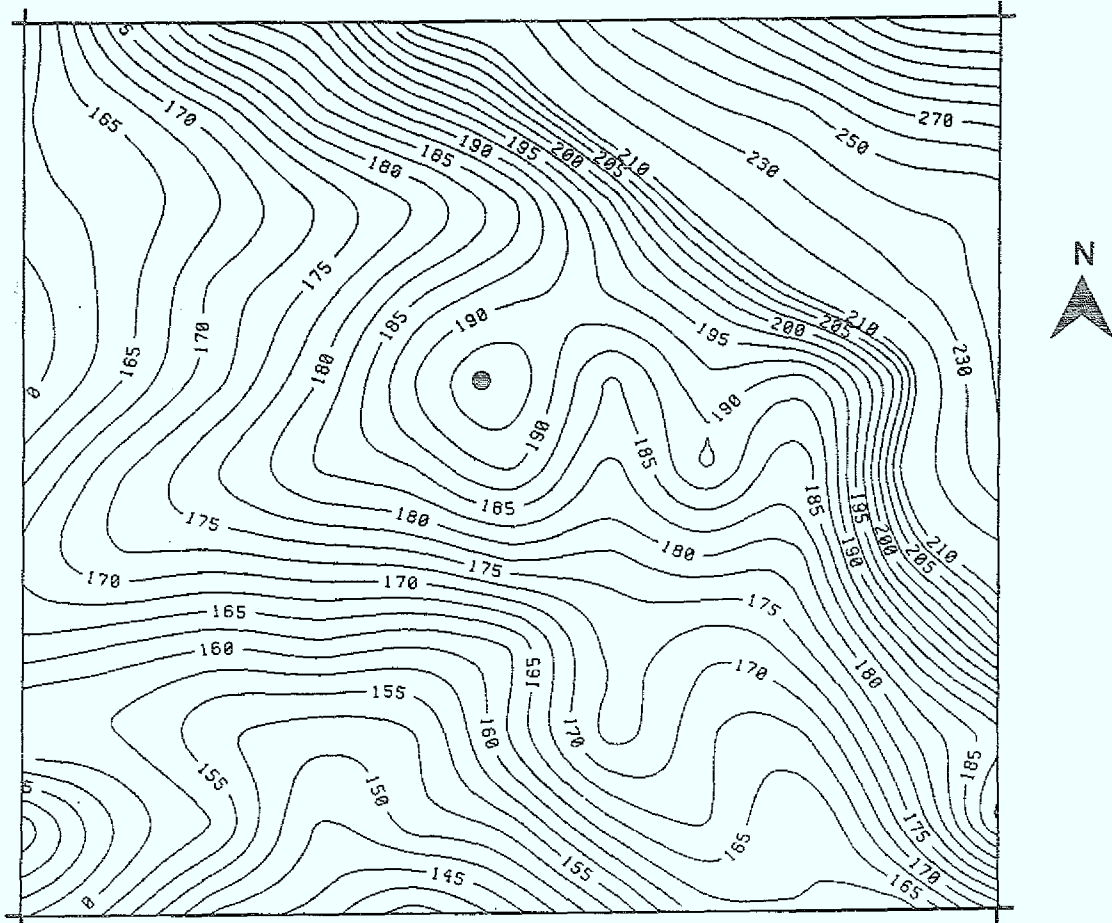


Abb. 1-2: Geographische Position der Bohrlokation.

R = 35 35 550
H = 57 70 960

R = 35 38 050
H = 57 70 960



R = 35 35 550
H = 57 68 960

R = 35 38 050
H = 57 68 960

Abb. 1-3: Morphologische Position der Bohrlokation auf der "Schwelle von Haus Harderode"; ● = Bohrlokation; Zahlen = Höhen in Meter über NN

Der ausgewählte Standort (s. Abb. 1-2) bei Haus Harderode (topographische Karte 1:25.000 Blatt 3923 Salzhemmendorf; R = 35 36 320, H = 57 70 025; Höhe = 192 m über NN) erfüllt diese Anforderungen. In der vegetationsfreien Zeit ist hier der über dem aufgeschlossenen Posidonienschiefer gebildete Boden als dunkelbraun-schwarzes Band kartierbar, das entsprechend dem 10°-15° nach Nordosten gerichteten Einfallen und der Morphologie an der Südwestflanke des Ith-Höhenzuges seine Streichrichtung und Ausmaßmächtigkeit verändert. Von den helleren Bodenbildungen des liegenden Lias δ und des hangenden Dogger α hebt sich der über dem Lias α gebildete Boden deutlich ab. Der Bohrplatz liegt auf dem Gipfelplateau einer kuppigen, nach Westsüdwest gerichteten Vorwölbung ("Schwelle von Haus Harderode"; Herrmann, 1968) des Ith-Höhenzuges, und das Gelände am Bohrpunkt ist ebenerdig (s. Abb. 1-3). Kolluviale Ablagerungen und Löß sind im Bereich dieses Standortes nicht anzutreffen. Nach Angaben des Eigners wurde die letzte mineralische und organische Düngung sowie die letzte mechanische Bearbeitung des Bodens 1975 vorgenommen, rd. 16 Jahre vor der Beprobung am 7. und 8. Januar 1991. Die Probenahme erfolgte mit einer Kernbohrmaschine, die den Boden bis 1,5 m im Trockenbohrverfahren mit einem Durchmesser von 168 mm und die restliche Strecke bis 10,4 m im Spülbohrverfahren (als Spülung wurde klares Wasser verwendet) mit einem Durchmesser von 90 mm durchteufte.

1.2.2 Das Verwitterungsprofil: Einleitung und Beschreibung

Unter dem Begriff der Verwitterung werden die Veränderungen der Minerale und Gesteine zusammengefaßt, die sie im Kontaktbereich der Lithosphäre mit der Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre erfahren. Man unterscheidet physikalisch-mechanische, chemische und biologische Verwitterungsprozesse. Die Verwitterung ist ein wichtiger Teilprozeß der Bodenbildung (Martini und Chesworth, 1992; Nahon, 1991; Ziechmann und Müller-Wegener, 1990; Schachtschabel et al., 1989; Schlichting, 1986). Das Schicksal des organischen Materials ist per definitionem nicht im Begriff Verwitterung eingeschlossen,

wird aber, vor allem in der englischsprachigen Fachliteratur ("weathering"), darauf übertragen (Leythaeuser, 1973; Clayton und Swetland, 1978; Jordan, 1986; Clayton und King, 1987; Littke et al., 1991b) und auch sonst in der neueren Literatur in einen engen Zusammenhang gestellt (Ziechmann und Müller-Wegener, 1990).

Die Untersuchung von Verwitterungsprozessen an Festgesteinen und ihren Inhaltsstoffen wird in verschiedenen Teilbereichen der Geowissenschaften mit unterschiedlichen Schwerpunkten durchgeführt.

- Die Pedologie beschäftigt sich in aller Regel engbegrenzt mit dem Bodenbildungsbereich und in einem Spezialgebiet mit der Charakterisierung des organischen Materials im Boden (Schnitzer und Khan, 1978), wobei in jüngerer Zeit häufig der Transfer von biogenen und anthropogenen Komponenten in die im Boden entstehende makromolekulare organische Substanz (Tate, 1987) sowie deren Struktur und Zusammensetzung im Vordergrund stehen. Ein kurzer Literaturüberblick zu Lipiden im Boden wird in Kap. 1.4 gegeben.
- Die organische Geochemie im Bereich der Erdöl- und Kohleforschung befaßt sich mit der Veränderung des organischen Materials in Ausbissen von Erdölmuttergesteinen und mit der künstlichen oder natürlichen Veränderung von Erdöl und Kohle im Bereich der subaerischen Verwitterung oder in Lagerstätten (s. Kap. 1.5).
- Die Ingenieurgeologie beschäftigt sich in der Regel mit den mechanischen und hydrologischen Eigenschaften der Verwitterungsprodukte von Fest- und Lockergesteinen. Da der Anteil des organischen Materials in Gesteinen in der Regel gering ist, spielte es hier in der Vergangenheit keine Rolle. Erst nach der Entdeckung der Bedeutung von Boden- und Verwitterungszone als wirksamem Puffer zwischen Artefakten und

Grundwasser, fand das organische Material Beachtung als wichtigstes Sorptionsagens für organische und anorganische Verunreinigungen (z.B. Grathwohl, 1990).

- Eine vierte Disziplin beschäftigt sich mit der Bildung, Erkennung und Stratigraphie von rezenten und fossilen Verwitterungsprofilen und betont dabei quantitative Aspekte (Nesbitt und Young, 1989; Nahon, 1991; Martini und Chesworth, 1991; Wright, 1992a; Wright, 1992b). Im Vordergrund stehen hier die Mechanismen der chemischen Verwitterung und diagenetischer Prozesse (Bildung von Calcretes, Ferricretes, Silcretes) sowie deren Auswirkungen auf den Mineralbestand, die Struktur und die Textur der verschiedenen Abschnitte im Verwitterungsprofil.
- Im Zuge verstärkter Umweltschutzbestrebungen und der Altlastenproblematik sind in jüngster Zeit der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen im Boden und im oberen Verwitterungsbereich sowie die biochemischen Grundlagen des Abbaus Gegenstand verstärkter Forschungs- und Diskussionsaktivitäten geworden (Altmann et al., 1988; Gunkel, 1988; Fabig, 1988; Püttmann, 1988; Dalyan et al., 1990; Stegmann und Franzius, 1990; Würdemann et al., 1990; Schink, 1989; Harder und Höpner, 1991; Harder et al., 1991.). Diese Untersuchungen und Diskussionen beschäftigen sich häufig mit Erdöl oder Erdölprodukten und haben so eine Verbindung zu der oben angesprochenen Erforschung der Verwitterung und Biodegradation von exponierten Erdöllagerstätten oder Erdölmuttergesteinen in der organischen Geochemie.

Das Konzept der vorliegenden Arbeit enthält Fragestellungen aus allen genannten geowissenschaftlichen Teilgebieten, die sich mit Verwitterung beschäftigen. Im folgenden wird nun zunächst die Verwitterung von Ton- und Mergelgesteinen erläutert und die Aufteilung des erbohrten Profils in ver-

schiedene Verwitterungsstufen mit Hilfe eines Strukturschemas aus dem ingenurgeologischen Forschungsbereich vorgestellt.

Einsele (1983) unterteilt die Verwitterung von Festgesteinen in drei Stadien, die sowohl nacheinander als auch nebeneinander auftreten können, sich grundsätzlich von der Diagenese unterscheiden und dieser nachfolgen.

Die Tiefenverwitterung durch Grundwasser, das trotz geringer Bewegungsbeiträge in geologischen Zeiten zu Veränderungen des Ausgangsgesteins führen kann, reicht bis in einige hundert Meter Tiefe. Bekannte Beispiele sind die Subsolution an Salzlagerstätten und tiefreichende Verkarstung in Carbonatgesteinen. Parallel dazu wird die Landoberfläche über dem verwitternden Gestein großflächig abgetragen (Denudation) und der Überlagerungsdruck (petrostatischer Druck) verringert.

Bei der flachen physikalischen Verwitterung ist das betrachtete Gesteinsvolumen durch die fortschreitende Denudation bis in einen Abstand von 10-30 m zur Erdoberfläche gelangt und wird durch Temperaturschwankungen, Änderungen im Wassergehalt und Grundwasserzirkulation beansprucht, was zur Desintegration des Kornverbandes führt. Hinsichtlich ihres internen Spannungszustandes sind die jurassischen Tonsteine im Arbeitsgebiet mit einer maximalen Versenkung von 1500-2000 m (Leythaeuser et al., 1988) in Oberflächennähe überkonsolidiert, d.h. ihr Korn/Korn-Gefüge ist den Druck/Temperaturbedingungen der Tiefe angepaßt und unter oberflächennahen Bedingungen nicht stabil. Das führt zunächst zur Bildung von Druckentlastungsklüften und schließlich im Bereich exogener Medien (Luft, Wasser und biologische Aktivität), besonders im Bodenbildungsbereich, zur Destabilisierung und Zerstörung von Kornverbindungen (z.B. durch Hydratation, Hydrolyse und Oxidation) und Auflösung löslicher Minerale (im Fall des untersuchten Profils hauptsächlich carbonatische Bestandteile). Die früher einsetzende physikalische Verwitterung hat durch Auflockerung des Gesteinsgefüges Wasserwegsamkeiten geschaffen, die jetzt gute Voraussetzungen für den Lösungstransport bieten.

Diese Auflockerung des Gesteinsverbandes wird durch Prozesse hervorgerufen, die eine Längenänderung der verwitternden Gesteinsvolumina in verschiedenen Richtungen bewirken. Neben der elastischen Deformation durch Verminderung der Auflast und der Längenänderung durch Temperaturschwankungen sind Schrumpfungs- und Quellungsprozesse in Tongesteinen und Ton-Mergel-Wechselagerungen die entscheidenden Prozesse für die Zerstörung des Korn-Gefüges. Diese Schrumpfungs- und Quellungsprozesse umfassen sowohl die Längenänderungen durch Austrocknung und anschließende Befeuchtung als auch die Schrumpfung durch Teilaustrocknung bei Frosttemperaturen und die Gefügeentspannung durch anschließendes Auftauen. Der letztgenannte Vorgang hat im untersuchten Verwitterungsprofil vor allem während der langen Exposition unter periglazialen Bedingungen zur Schaffung von Wasserwegsamkeiten beigetragen.

Die starke Schrumpfung von Ton- und Mergelgesteinen wird durch die hohen Saugspannungen bewirkt, die bei einer relativen Feuchtigkeits-Untersättigung der Bodenluft in den feinen Poren auftritt. Diese Saugspannungen führen auch zur Schrumpfung von bergfrischem Material. Das Resultat sind unter anderem Ribbildungen, die im süddeutschen Opalinus-Ton (vergleichbar dem Posidonienschiefer) in Trockenperioden Tiefen von 2-3 m erreichen und großen Einfluß auf vertikale Transportprozesse im Verwitterungsprofil haben.

Die Zerstörung des Gesteinsverbandes durch physikalisch-mechanische Verwitterungsprozesse ist ein sehr schneller Prozeß, gemessen an den geologischen Zeiträumen, die für die Verwitterung des untersuchten Profils zur Verfügung standen. Einsele und Lempp (1992) konnten zeigen, daß der Gesteinszerfall am Opalinuston nach Freilegung des frischen Materials häufig bereits nach wenigen Tagen oder Wochen eintritt. Diese Prozesse laufen nur oberhalb des Grundwasserspiegels und oberhalb des Kapillarsaums ab. Da der Flurabstand (Abstand zwischen Grundwasseroberfläche und Geländeoberkante) in morpholo-

gischen Hochpositionen, wie bei dem hier untersuchten Standort, im Vergleich zu Tieflagen groß ist, erreicht der Bereich intensiver physikalischer Verwitterung relativ große Teufen. Ein weiterer Grund für die vergleichsweise große Mächtigkeit solcher Profile ist die geringe Erosion in Plateaupositionen im Vergleich zu Hangpositionen.

Die Auflockerungs- und Verwitterungszonen unterschiedlicher Gesteine lassen sich nach Einsele et al. (1985) nach der Intensität der Gesteinsveränderungen in 6 Verwitterungsstufen (W-0 bis W-5) unterteilen, die im Idealfall übereinanderliegen. Den unterschiedlichen Stufen können charakteristische mechanische und hydraulische Eigenschaften zugeordnet werden, und die Einstufung erfolgt nach makroskopisch erkennbaren Merkmalen. Diese Einordnung der verschiedenartigen Gesteine in Verwitterungsklassen orientiert sich an den folgenden verwitterungsrelevanten Merkmalen:

- (1) Art und Menge des Tonmineralanteils im frischen Zustand
- (2) Festigkeit und Resistenz der Kornbindung
- (3) Verhalten unter ständiger Wasserbedeckung
- (4) Schrumpfungs- und Trocknungs-Befeuchtungszерfall
- (5) Hauptbestandteile (Carbonat, Quarz usw.)
- (6) Gesteinsporosität

Im folgenden wird nun beschrieben, wie sich der untersuchte, 10,4 m lange Abschnitt des Posidonienschiefers auf die einzelnen Verwitterungsstufen verteilt (s. Abb. 1-4) und welche makroskopisch erkennbaren Eigenschaften die einzelnen Abschnitte besitzen. Dabei ist zu beachten, daß hier einzelne Verwitterungsstufen durch die starke lithologische Inhomogenität des Profils in umgekehrter Reihenfolge auftreten:

W-0 (bergfrisch) = 10,40 - 7,60 m

schwarze - dunkelbraune, feste, massive Mergelsteine und mergelige Tonsteine mit eingelagerten tonigeren Partien; schichtparallele Klüftung mit variabler Weitständigkeit; eingeschaltete Schillage bei 8,45 m mit Bivalven und Belemniten.

W-1 (angewittert) = 7,60 - 4,00 m

schwarze - dunkelbraune tonige Mergelsteine mit erhöhten Anteilen feingeschichteter Tonsteinlagen; regelmäßige schichtparallele Klüftung und wechselnde Häufigkeit von schichtnormalen Klüften; 4,5 - 5,0 m Bivalvenhorizont; Carbonatlage zwischen 5,2 und 5,5 m; ausschließlich nicht-oxidierte Pyrite; selten helle Beläge auf schichtparallelen Klüften.

W-2 / W-3 / W-4 (mäßig bis vollständig verwittert) = 4,00 - 1,25 m

deutliche Überlappung und teilweise Umkehrung der Reihenfolge dieser Verwitterungsstufen durch starke lithologische Inhomogenität; der Bereich wird durch zwei Carbonatbänke bei 2,2 m und bei 2,9 m gegliedert, die beide geklüftet und in eine Matrix von mergeligem Tonstein eingelagert sind; die obere Carbonatbank ist mit Bitumen imprägniert; die Ober- und Unterseiten beider Carbonatbänke sind verlehmt (plastiziert); die Intensität der Verlehmung nimmt von oben nach unten ab (d.h. die Plastizität nimmt ab und die Anzahl von bröckchenförmigen Lithorelikten zu); unter einem schwach verwitterten C-Horizont trifft zwischen 1,5 m und 2,2 m völlig alteriertes Material, hauptsächlich bestehend aus den Residualtonen der Carbonatauflösung, auf das nicht-alterierte Material der Klufkörper in der Carbonatbank (Umkehrung der Verwitterungsstufen); die Randbereiche von schichtnormalen Klüften im Carbonat sind auf mehrere Zentimeter stark alteriert; teilweise sind noch kalzitgefüllte Querklüfte in den Klufkörpern der Carbonatbänke erhalten; Pyritkristalle sind oxidiert.

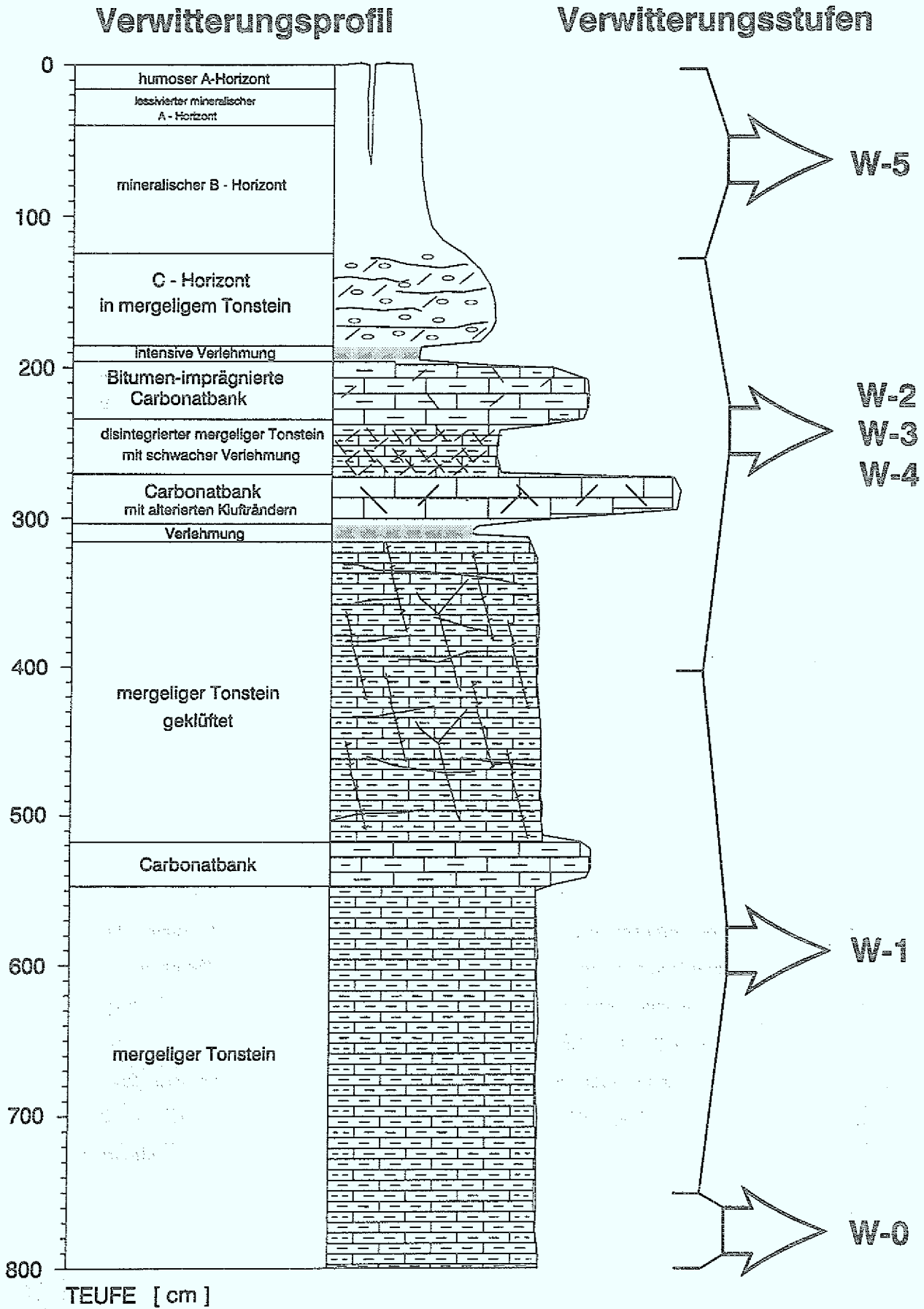


Abb. 1-4: Das untersuchte Verwitterungsprofil im Posidonienschiefer der Hilsmulde mit der Einteilung in Verwitterungsstufen nach Einsele et al. (1985)

W-5 (Bodenbildung) = 1,25 m bis Oberfläche

125 - 40 cm = braun-schwarzer, bindiger mineralischer B-Horizont; von der Mitte bis zur unteren Grenze deutliche Zunahme von Größe und Anzahl teilverwitterter, bröckeliger Festgesteinsbruchstücke.

40 - 15 cm = hell-bräunlicher, mineralischer A-Horizont, verarmt an Feinkornmaterial

15 - 0 cm = schwarzbrauner, humoser A-Horizont

Der Boden läßt sich aufgrund seiner Horizontabfolge und -ausbildung als *Kalkbraunerde* (AG Bodenkunde, 1982) klassifizieren. Anhand der Verteilung von partikelgebundenen organischen Verbindungen läßt sich darüberhinaus eine Verlagerung von Feinkornanteilen vom A-Horizont in den B-Horizont erkennen. Diese Verlagerung von Feinkornmaterial wird als Lessivierung bezeichnet und hat ihre deutlichste Ausprägung bei Parabraunerden und Fahlerden (Schachtschabel et al., 1989; Kuntze et al., 1981). Durch die langjährige landwirtschaftliche Bearbeitung des Bodens (s. Kap. 1.2.1) kam es in der Vergangenheit wahrscheinlich zur Bildung eines A_p -Horizontes, der aufgrund seiner Struktur eine rasche Verlagerung von Feinkornmaterial im Boden seit der letzten mechanischen Bearbeitung begünstigt hat und im Laufe der Zeit durch bodenbildende Prozesse überprägt wurde.

Orientiert man sich bei der Charakterisierung eines Verwitterungsprofils an den Arbeiten von Martini und Chesworth (1992) und Nahon (1991), dann stehen statt der hydraulischen und mechanischen Eigenschaften des Materials die mineralogische Zusammensetzung, die Struktur und Textur sowie Transportprozesse im Vordergrund. Da dieser Ansatz für das Gesamtbild der Veränderungen im Verwitterungsprofil interessante Aspekte enthält, soll er in den Teilen, die die ingenieurgeologische Darstellung ergänzen, kurz erläutert werden. Dabei wird auf eine detaillierte Diskussion mineralogischer Veränderungen verzichtet, da Untersuchungen dieser Art nicht zum Umfang der vorliegenden Arbeit gehören.

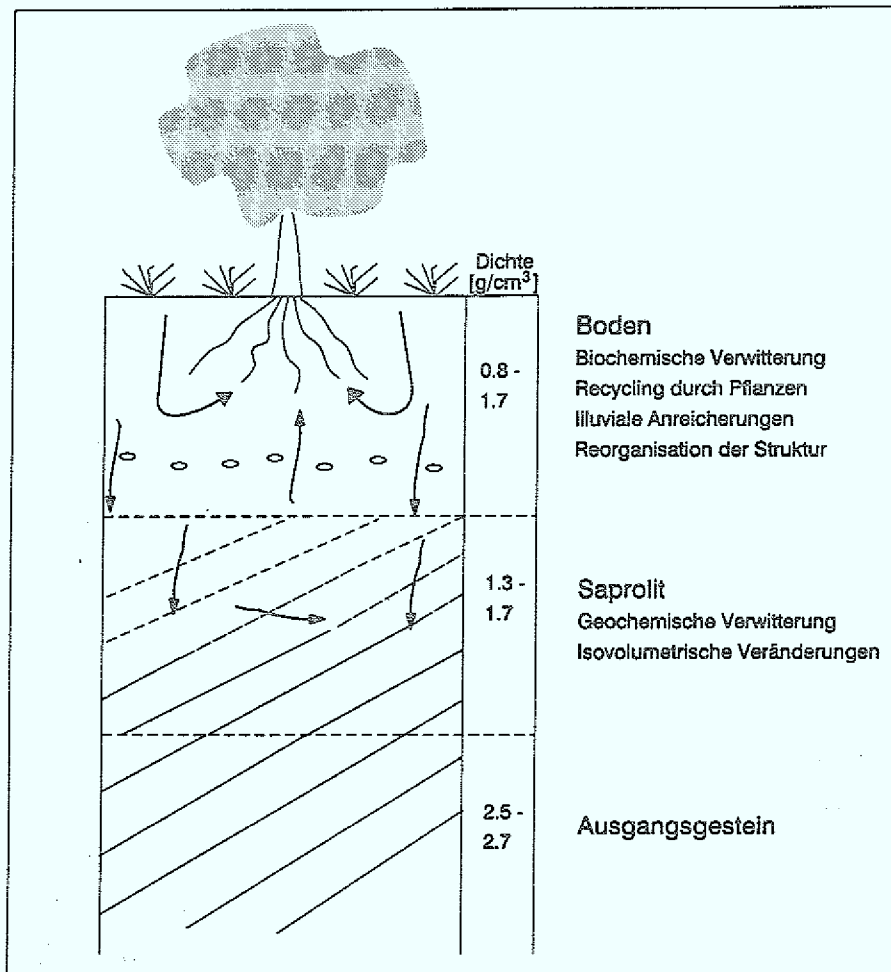


Abb. 1-5: Unterteilung eines Verwitterungsprofils (verändert nach Wright, 1992a)

Das Profil wird in zwei Abschnitte oberhalb des unverwitterten Ausgangsmaterials unterteilt (s. Abb. 1-5): (1) den Bodenbildungsbereich, in dem biochemische Verwitterung, Recycling durch Pflanzen sowie vertikale und horizontale Transportprozesse (Pedoturbation) von gelösten oder festen Bestandteilen stattfinden; dadurch wird die ursprüngliche Struktur und Textur des Ausgangsmaterials zerstört (entspricht dem Abschnitt W-5); (2) unter dem Boden folgt der *Saprolit* oder *Alterit* (Nahon, 1991), ein Verwitterungsrückstand, der die Struktur und Textur des Ausgangsmaterials beibehält; die

Verwitterung führt in dieser Zone zu Alterationen, die ohne Volumenänderungen (isovolumetrisch) gegenüber dem Ausgangsmaterial ablaufen; zu dieser Zone zählen die Verwitterungsstufen W-1 bis W-4 in Abb. 1-4.

Mit fortschreitender Verwitterung nimmt die Dichte des Materials durch die Lösung von Komponenten und die Volumenzunahme quellfähiger Tonminerale vom Ausgangsgestein über den Saprolit in den Boden ab. Bei der Lösung von Mineralen wird zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden: (1) *kongruente Lösung*, welche eine Pseudomorphose von Verwitterungsprodukten nach dem Ausgangskristall darstellt und keine Porositäten schafft (Beispiele: Biotit zu Vermiculit und Muskowit zu Kaolinit) und (2) *inkongruente Lösung*, bei der chemisch einfach aufgebaute Minerale stöchiometrisch gelöst werden und ein Hohlraum zurückbleibt (Beispiele: Quarz, Kalzit, Gips) (Nahon, 1991).

Die Bildung von Bodenhorizonten läuft im allgemeinen erheblich schneller ab als die Bildung von Saprolit. Daher sind Bodenbildungen ohne unterliegende Saprolite wesentlich häufiger als eine Kombination von beiden. Ist die Abtragung (Denudation) allerdings gering und die Verwitterungszeit sehr lang oder die Verwitterung sehr intensiv, so kann es zu mächtigen Saprolitbildungen kommen. Beispiele dafür sind die morphologisch wenig strukturierten Peneplains der alten kratonischen Schilde Australiens und Afrikas, auf denen die Saprolite teilweise seit dem Kambrium (590 - 505 Ma) existieren und Mächtigkeiten von mehreren Zehnermetern bis zu 300 m erreichen. Dabei sind die Geschichten der einzelnen Profile sehr unterschiedlich und von der tektonischen Entwicklung, eustatischen Meeresspiegelschwankungen und der klimatischen Entwicklung der jeweiligen Region abhängig. (Wright, 1992a und Zitate darin)

1.2.3 Die stratigraphische Stellung des Verwitterungsprofils

Der für die vorliegende Untersuchung erbohrte Teilabschnitt des Posidonien-schiefers kann mit Hilfe sedimentologischer, paläontologischer und organisch-geochemischer Merkmale in ein Gesamtprofil des Posidonien-schiefers eingehängt werden. Als Referenzprofil für diese Korrelation dient eine Forschungsbohrung, die 1985 im Auftrag des Instituts für Erdöl und Organische Geochemie (Forschungszentrum Jülich GmbH, KFA) in der Nähe der Stadt Harderode abgeteuft wurde und im folgenden Forschungsbohrung Harderode genannt wird (Lokation: R = 35 36 800, H = 57 69 500). Der Standort dieser Bohrung ist ca. 630 m vom beschriebenen Bohrplatz bei Haus Harderode entfernt und erreichte die Oberfläche des Lias ϵ nach Durchteufung des Dogger α in 41 m. Die Gesamtmächtigkeit des Posidonien-schiefers beträgt an dieser Stelle 38 m. Aufgrund der geringen lateralen Distanz kann man von einer weitgehenden faziellen Übereinstimmung der beiden Profile ausgehen (Rullkötter et al., 1988). Das Profil der Forschungsbohrung Harderode wird in eine liegende Mergelsteinfazies (rd. 7 m) und eine hangende mergelige Tonsteinfazies (rd. 31 m) unterteilt (Mann, 1987). Neuere Untersuchungen unterteilen den Abschnitt im Hangenden der unteren Mergelsteinfazies weiter in eine mittlere mergelige Tonsteinfazies mit vielen Posidonien-Schalenresten (heute: *Bositra buchi* oder *Steinmannia radiata*) und eine obere mergelige Tonsteinfazies (Littke et al., 1991). Der abrupte Anstieg des Carbonatgehaltes an der Grenze der mergeligen Tonsteinfazies zur Mergelsteinfazies zeigt sich auch im Verwitterungsprofil und liegt hier in einer Teufe von 8,5 m unter Geländeoberkante. Während die Mergelsteinfazies im Profil der Forschungsbohrung Harderode einen mittleren Carbonatgehalt von 59,2% aufweist (n = 7), erreicht der Carbonatgehalt in der hangenden mergeligen Tonsteinfazies lediglich einen Wert von 37,3% (n = 37) (Rullkötter et al., 1988). In den entsprechenden Abschnitten des Verwitterungsprofils finden sich annähernd die gleichen Werte. Hier zeigt die Mergelsteinfazies zwischen 8,5 m und 10,4 m einen mittleren Carbonatgehalt von 56,1% (n = 19) und der Abschnitt 6,6 m bis 8,5 m in der mergeligen Tonsteinfazies einen Wert von 35,4% (n =

20). Als Grundlage für diese Werte in der mergeligen Tonsteinfazies des Verwitterungsprofils wurde der Abschnitt von 6,6 m bis 8,5 m gewählt, da oberhalb von 6,6 m in einzelnen Abschnitten eine verwitterungsbedingte Veränderung des Carbonatgehaltes möglich ist. Ähnlich gute Übereinstimmungen zeigen auch der Gehalt an organischem Kohlenstoff und der Wasserstoffindex (s. Tab. 1-1).

Tab. 1-1: Korrelation der Faziesbereiche (Mergelsteinfazies = Fazies 1 und mergelige Tonsteinfazies = Fazies 2) im Posidonienschiefer der Forschungsbohrung Harderode und des Verwitterungsprofils mit Hilfe geochemischer Parameter (n = Anzahl der Meßwerte; \pm = Standardabweichung $\pm 1\sigma$).

	Forschungsbohrung Harderode		Verwitterungsprofil	
	Fazies 1 (n=7)	Fazies 2 (n=37)	Fazies 1 (n=19)	Fazies 2 (n=20)
Carbonat (%)	59,2 \pm 8,0	37,3 \pm 4,6	56,1 \pm 6,6	35,4 \pm 5,3
C _{org} (%)	6,34 \pm 0,90	6,91 \pm 1,09	6,66 \pm 0,83	6,97 \pm 0,79
HI (mg KW/g Corg)	399 \pm 39	375 \pm 22	377 \pm 17	326 \pm 35

Diese stratigraphische Einordnung des Verwitterungsprofils wird von drei weiteren charakteristischen Merkmalen unterstützt. So befindet sich bei 2,2 m eine bitumen-imprägnierte Carbonatbank und bei 2,9 m eine nicht imprägnierte Carbonatbank (s. Abb. 1-4). Im gleichen Abstand zur Grenze Mergelstein-/mergelige Tonsteinfazies werden im Profil der Forschungsbohrung Harderode eine bitumen-imprägnierte Knollenkalkbank und eine nicht-imprägnierte Kalksteinbank beschrieben (Baker, mündl. Mitteilung, 1991). Ebenso lassen sich ein mit Bivalven angereicherter Horizont zwischen 4,5 m und 5,0 m und ein rd. 1,5 cm mächtiger Schilhorizont an der Faziesgrenze zwischen Mergelstein- und mergeliger Tonsteinfazies mit dem Profil der Forschungsbohrung Harderode korrelieren.

Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die in der hangenden mergeligen Tonsteinfazies liegenden 8,0 m des Verwitterungsprofils. Durch die weitgehende Homogenität des organischen Materials in diesem Profilabschnitt (Rullkötter et al., 1988) vor dem Einsetzen der Verwitterung wird die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sichergestellt und gleichzeitig die Möglichkeit gegeben, Veränderungen von organisch-geochemischen Parametern mit abnehmender Teufe und zunehmender Verwitterungsintensität zu verfolgen.

1.3 Geologischer Überblick

1.3.1 Die Geologie der Hilsmulde

Die Hilsmulde gehörte seit dem Perm zum Südrand der Norddeutschen Senke, und seit dem Oberjura bildet das Gebiet den Südostrand des Niedersächsischen Beckens, das seine Ost-West gerichtete Struktur durch die Anlage bruchtektonischer Elemente in Verbindung mit jungkimmerischen Bewegungen im Malm erhalten hat. Diese Krustenbewegungen werden heute im Zusammenhang mit starkem Rifting in der Nordsee gesehen und führten neben der Subsidenz des Beckens zum Aufstieg des Brabanter, des Rheinischen und des Böhmisches Massivs sowie der Pompeckjschen Schwelle. Der durch Horst- und Grabenstrukturen stark gegliederte Sedimentationsraum des Niedersächsischen Beckens besaß eine Länge von 300 km und eine Breite von 80 km. Begrenzt wurde er im Süden von der Rheinischen Masse und der Hildesheimer Halbinsel, im Westen vom Ostholländischen Triashoch, im Norden von der Pompeck'jschen Schwelle und im Osten von der Flechtinger Schwelle.

In der Oberkreide (Coniacium und Santonium) erfolgte im Niedersächsischen Becken die Hauptphase der subherzynen Inversionstektonik. Durch Kompressionsbewegungen wurden die Trogzentren und Grabenfüllungen an den Randstörungen herausgehoben. Parallel zu diesem Aufstieg wurde das herausgehobene Material abgetragen, und im Bereich der ehemaligen Beckenränder

kam es zur Einsenkung und Sedimentation. Das Resultat dieser strukturellen Umgestaltung ist das Niedersächsische Tektogen, das in der folgenden Zeit durch halokinetische Prozesse der permischen Zechsteinsalze modifiziert wurde.

Die Leinetal-Überschiebung und die Elfas-Achse stellten im Oberjura und in der Unterkreide die begrenzenden Elemente des synsedimentär einsinkenden Grabensystems der späteren Hilsmulde dar. Die nordöstliche Grabenschulter wird von der Sack-Scholle und die südwestliche von der Solling-Scholle gebildet. In der tieferen Unterkreide kommen die Absenkungsbewegungen zum Stillstand und werden in der Oberkreide (Santonium) von Inversionsbewegungen an den ursprünglichen Grabenrandstörungen abgelöst, die den Grabeninhalt auf die Grabenschultern überschieben. Dies hat in der Hilsmulde zu einer Reliefumkehr geführt, so daß sich das Gebiet heute als morphologisches Hoch (Ith-Hils-Bergland) präsentiert. Innerhalb der Hilsmuldenstruktur sind nur die Unterkreideschichten eingemuldet, während die Gesteine der Trias und des Jura an Nordwest-Südost streichenden syngenetischen Brüchen eingesenkt sind. Aufgrund dieser synsedimentären Störungssysteme wird die Hilsmulde häufig auch als Halbgraben klassifiziert (Jordan und Kockel, 1987). An einer dieser Abschiebungen ist der Weezer Salzstock aufgestiegen (s. Abb. 1-6).

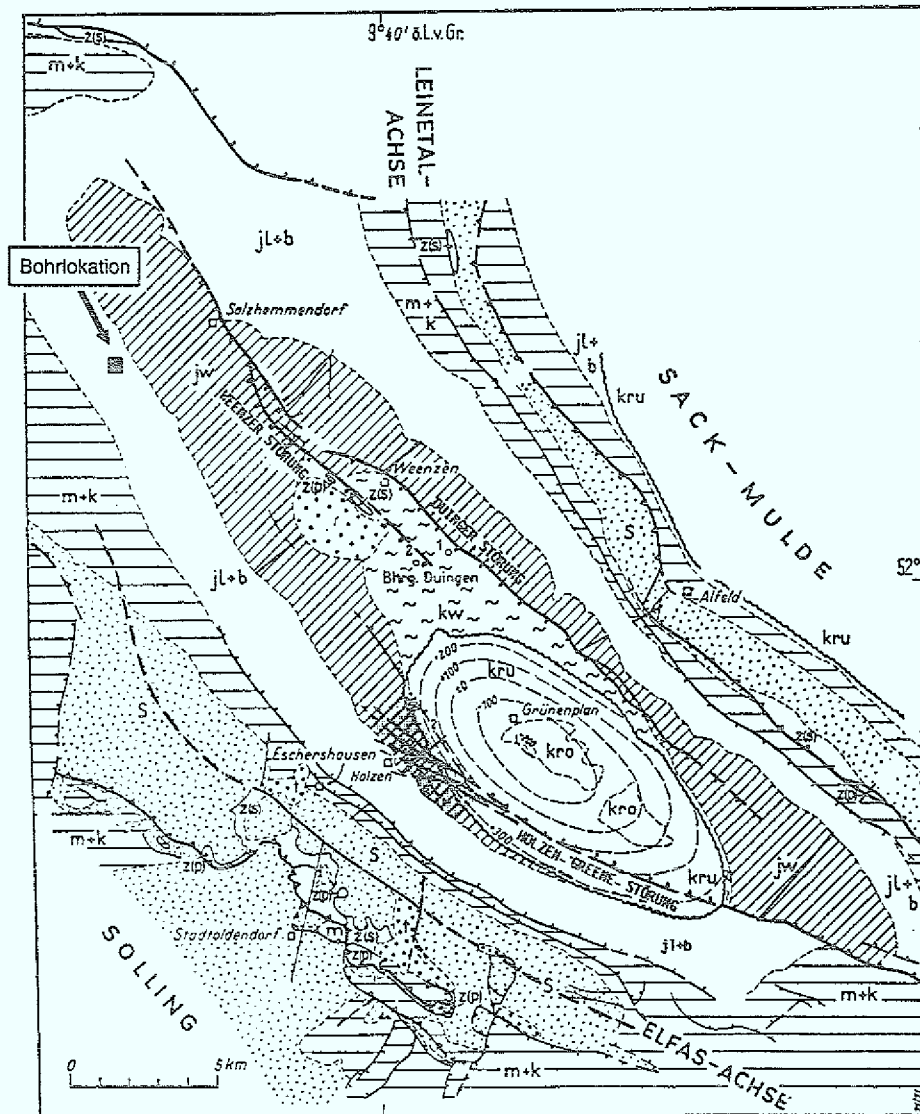


Abb. 1-6: Die geologische Position und der geologische Rahmen des untersuchten Verwitterungsprofils in der Hilsmulde; t = Tertiär, kw = Wealden, kro = Oberkreide, kru = Unterkreide, jL+b = Jura Lias + Dogger, jw = Jura Malm, s = Buntsandstein, m = Muschelkalk, k = Keuper, zs = salinärer Zechstein, zp = präsalinärer Zechstein. (verändert nach Herrmann, 1971)

In der Oberkreide kam es im Niedersächsischen Becken neben den Inversionsbewegungen an verschiedenen Störungsbahnen auch zur Intrusion magmatischer Körper unbekannter Zusammensetzung, die bis heute nicht erbohrt wurden. Ihr Nachweis gelang durch seismische Untersuchungen, Schwere- und Magnetfeldmessungen, ausgeprägte Illitkristallinität (Brauckmann, 1984) sowie durch die Existenz von Inkohlungsanomalien (Deutloff et al., 1980) und authigenen Feldspäten (Patnak und Füchtbauer, 1975). Erheblichen Einfluß auf die Reife des sedimentären organischen Materials in diesem Teil des niedersächsischen Beckens hatten die Intrusive von Bramsche, Uchte und Vlotho, die in ihrer direkten Umgebung zur Ausbildung hoher Reifegradienten führten (die Sedimente der Hilsmulde wurden im wesentlichen vom nordwestlich gelegenen Massiv von Vlotho beeinflußt). Das Bramscher Massiv, als größter dieser drei Intrusivkörper, hat eine lakkolithische Form, und seine Oberfläche liegt heute in einer Tiefe von ca. 5 km, während seine Basis in 11-15 km Tiefe vermutet wird. Die Maximaltemperaturen, die während und nach der Intrusion auf das organische Material wirkten, lagen sowohl in Bramsche als auch in Vlotho über 200 °C (Deutloff et al., 1980; Brauckmann, 1984). Im Bereich der Forschungsbohrung Harderode erreicht die Vitrinitreflexion, als anerkannt zuverlässiges Maß für die Reife des organischen Materials im Posidonienschiefer, einen ebenfalls durch die Intrusion wesentlich mit verursachten Wert von $R_m = 0,88\%$ (Rullkötter et al., 1988).

1.3.2 Sedimentation und Organofazies des Posidonienschiefers

Der Posidonienschiefer des unteren Toarcium ist ein in Westeuropa verbreiteter Schwarzschiefer, der durch seine guten Muttergesteineigenschaften wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat. Sein Auftreten ist aus Großbritannien (Jenkyns, 1985), der südlichen Nordsee und dem anschließenden Nordwestdeutschen Becken (Teichmüller und Ottenjann, 1977) sowie dem süddeutschen Raum (Küspert, 1982) mit einem westlichen Ausläufer ins Pariser Becken (Huc, 1977) bekannt. Bei der weniger als eine halbe Million Jahre dau-

ernden Ablagerung des Posidonienschiefers handelt es sich um ein echtes "anoxic event", das zur Erhaltung großer Mengen organischen Materials im Sediment führte (Jenkyns, 1985). Dieses organische Material ist über weite Strecken sehr homogen zusammengesetzt. Die Mächtigkeiten des Posidonienschiefers liegen im allgemeinen zwischen 5 und 30 m (Jenkyns, 1985).

Durch eine Transgression eingeleitet, begann über einem basalen Kondensationshorizont und nach Überschreiten einer kritischen Wassertiefe die Sedimentation des Schwarzschiefers. Die durchgängig gute Laminierung und das Fehlen von Strömungs-Indikatoren im gesamten Posidonienschiefer sind ein deutlicher Hinweis auf Ablagerungsbedingungen unterhalb der Strömungs- und Wellenbasis. Abgeschlossen wird die Sedimentation mit einem erosiven bioklastischen Kondensationshorizont, der dem Lias ζ Süddeutschlands (oberes Toarcium) gleichgestellt wird und die Rückkehr zu Flachwasserbedingungen anzeigt. Das Auffüllen des Beckens bis zur Wellenbasis könnte zu diesem Abschluß der Schwarzschiefersedimentation geführt haben (Litke et al., 1991).

Der faziell zweigeteilte Posidonienschiefer (s. Kap. 1.2.3) zeigt in der mergeligen Tonsteinfazies durch die doppelte Mächtigkeit der einzelnen Schichten bei gleicher Sedimentationsdauer im Vergleich zur Mergelsteinfazies eine Verdopplung des terrigenen Eintrags an. Die positive Korrelation zwischen Tongehalt und Gehalt an organischem Material deutet auf einen gemeinsamen terrigenen Eintrag von Tonmaterial und Nährstoffen, die wiederum die Produktivität des Phytoplanktons steuerten. Im Gegensatz dazu führt eine vermehrte Carbonatsedimentation zu einer Verdünnung des organischen Materials im Posidonienschiefer, da das Carbonat marin-biogenen Ursprungs ist.

Das Fehlen von Grabspuren, die hohen Gehalte an organischem Material und das verbreitete Auftreten von frühdiagenetischem framboidalem Pyrit deuten auf eine permanente Sauerstoffarmut unterhalb der Sediment-Wasser-Grenzschicht. Die euxinischen Bedingungen (H_2S -Milieu) reichten jedoch nicht

weit über die Sedimentoberkante (Littke et al., 1991). Das abschnittsweise Auftreten von epibenthonischen Bivalven ist ein Hinweis darauf, daß dieser untere Abschnitt der Wassersäule zeitweise zumindest geringe Sauerstoffkonzentrationen aufwies.

Biogenes kalzitisches Carbonat, das von Coccolithophoridae und Schizosphaerellen stammt, organisches Material und detritisches Tonmaterial sind die Hauptkomponenten des Posidonienschiefers. Daneben treten jedoch auch dolomitische Minerale in wechselnden Anteilen (Jochum, 1992, mündliche Mitteilung) sowie remobilisierte konkretionäre oder lagige Carbonatanreicherungen auf, in denen kein biogenes carbonatisches Material mehr erkennbar ist. Der C_{org} -Gehalt erreicht, abhängig von der Reife des Materials, bis zu 14 Gew.% (Mann, 1987). Der Carbonatgehalt liegt, je nach Fazies (s. Kap. 1.2.3), bei 37 Gew.% in der mergeligen Tonsteinfazies und 50 Gew.% in der Mergelsteinfazies, während der Gehalt an Tonmineralen bei 43 Gew.% bzw. 35 Gew.% liegt. Neben dem dominierenden Illit sind auch Kaolinit, Illit/Smectit-Mixed Layer, Smectit und Chlorit zu finden. Die Feldspat- und Quarzgehalte liegen bei 15 bzw. 11 Gew.% und der Pyritgehalt um 5 Gew.% (Mann, 1987). Das mikroskopisch sichtbare organische Material besteht zu einem großen Teil aus $<20 \mu m$ großem marinem Phytoplankton (Alginat-B) (Littke und Rullkötter, 1987; Littke et al., 1991). Dazu kommen in der Mergelsteinfazies Bituminat und Liptodetrinit. Der Eintrag terrigener Mazerale (Vitrinit und Inertinit) ist stets gering (Littke et al., 1991). Auch Alginat A-Komponenten (große Algenkörper) und submikroskopisches organisches Material sind selten. Die mikroskopisch sichtbaren Mazerale erscheinen gleichmäßig in der Gesteinsmatrix verteilt, und lagige Anreicherungen von organischem Material können nicht beobachtet werden.

1.3.3 Das Alter der Verwitterung im Arbeitsgebiet

Die genaue Festlegung des Zeitpunktes, an dem die Verwitterung am frischen Ausgangsgestein eines beprobten Verwitterungsprofils einsetzte, bietet die Möglichkeit, eine Vorstellung von der durchschnittlichen Veränderung des ursprünglichen organischen Materials pro Zeiteinheit zu gewinnen. Die Verwitterung wird dabei als Integral der Verwitterungsdauer, der wechselnden klimatischen und hydrologischen Randbedingungen und der geomorphologischen Entwicklung des Standortes betrachtet.

Von entscheidender Bedeutung für das Alter der heute beprobaren Verwitterungsschicht ist es, daß der Probenahmestandort am Südrand des europäischen Inlandeises durch die Eisvorstöße in der Elster- und der Saale-Eiszeit überfahren und das ältere Verwitterungsmaterial dabei erodiert wurde. Dieser Erosionsvorgang war im Gerdau-Interstadial abgeschlossen, und danach begann die Verwitterung des durch Erosion freigelegten Gesteins. Der Abschnitt vom Gerdau-Interstadial bis heute entspricht einem Zeitraum von 150.000-160.000 Jahren (Walter, 1992).

Im folgenden wird nun kurz die geologische Entwicklung des Standortes ab dem Pleistozän skizziert (s. Abb. 1-7). Besonderes Augenmerk wird dabei auf solche Faktoren gelegt, die Aussagen über die Verwitterungsart und -intensität während einzelner Zeitabschnitte zulassen. Falls keine anderen Quellen zitiert sind, stammen die Angaben zur Geologie und Morphologie des Arbeitsgebietes von Herrmann (1968).

Die Ausbreitung des Inlandeises in Norddeutschland während der Saale-Eiszeit setzt sich aus zwei Vorstoßperioden (Drenthe- und Warthe-Stadium) zusammen, die durch eine Abschmelzzeit (Gerdau-Interstadial) getrennt sind. Nur während des Drenthe-Stadiums hat das Eis das Arbeitsgebiet erreicht. Im weiteren Umkreis ist die Bohrlokation mit diversen Drenthe-Grundmoränen-Aufschlüssen umgeben, die ein deutlicher Hinweis für die Eisbedeckung zu diesem Zeitpunkt sind (siehe Geologische Karte 1:25.000, 3923 Salzhemmen-

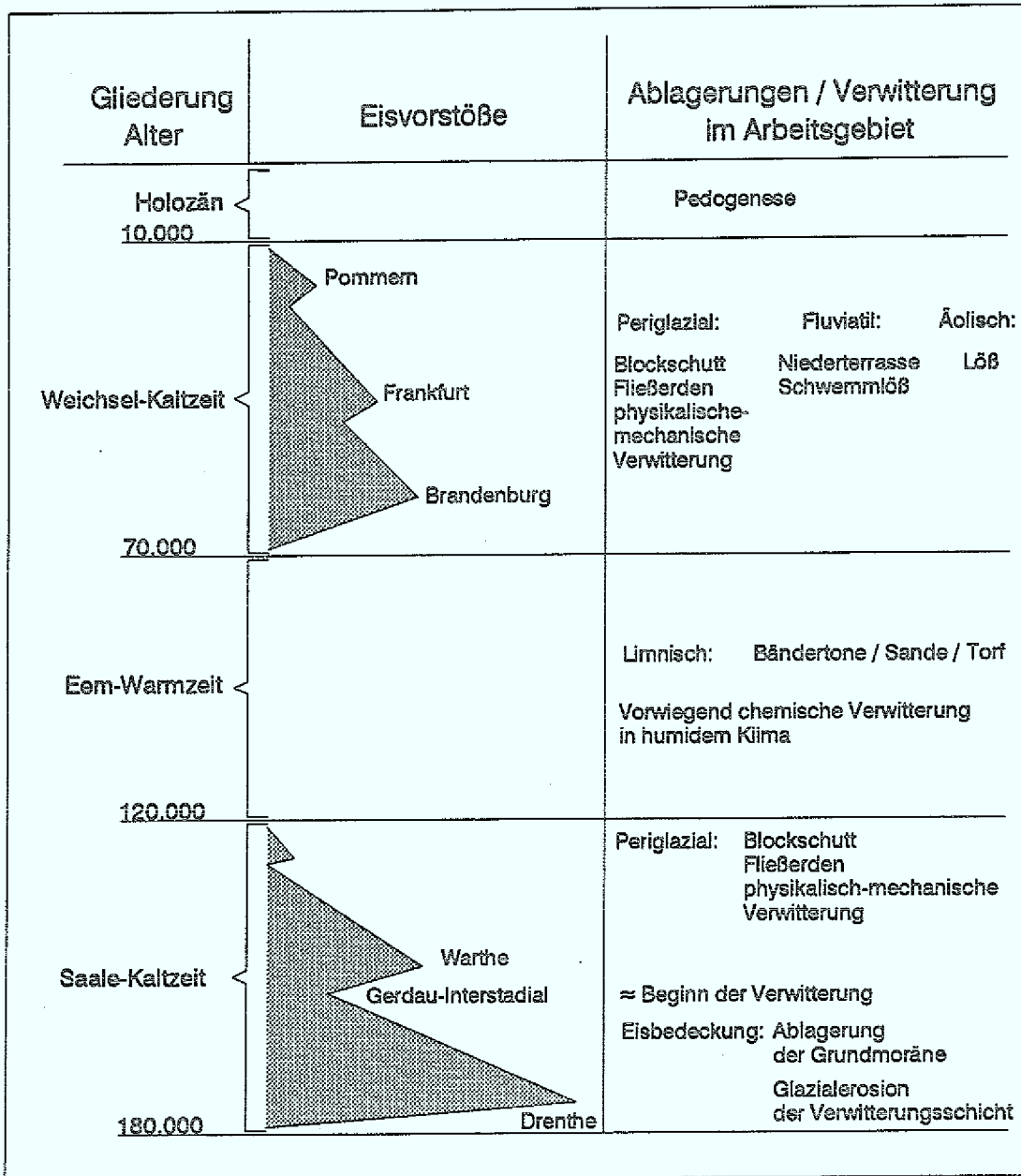


Abb. 1-7: Die geologische Entwicklung des Arbeitsgebietes seit dem mittleren Pleistozän.

dorf). Regional können sechs Vorstoßphasen innerhalb des Drenthe-Stadiums unterschieden werden (Northeimer, Gronauer, Rehburger, Hamelner, Heisterberger, Soltauer), von denen wiederum nur die Hamelner Phase das Arbeitsgebiet erreichte. Innerhalb der Hamelner Phase lassen sich Ablagerungen eines Alfelder und eines Fredener Vorstoßes unterscheiden.

Das Grundmoränenmaterial der Drenthe-Vereisung läßt sich am Westhang des Ith-Höhenzuges bis in 205 m über NN nachweisen (Bohrlokation: 192 m über NN), und das Eis überschritt beim Vorrücken die "Schwelle von Haus Harderde", auf der sich die Bohrlokation befindet, deutlich in südlicher Richtung. Die wichtigste Quelle der Grundmoräne in nicht-alpinen Gletschern ist der anstehende Fels des Gletschergrundes, der durch Korrasion und splinternde Erosion geformt und abgetragen wird (Machatschek, 1973). Herrmann (1968) weist ausdrücklich darauf hin, daß Gerölle der jurassischen Tonsteine und besonders des Posidonienschiefers einen großen Prozentsatz der glazialen und glazio-fluviatilen Kiese und Sande ausmachen, die unmittelbar am Eisrand gebildet wurden. Die mechanisch instabilen kalkigen Tonsteine und Mergel des Posidonienschiefers sind also stark von der Glazialerosion betroffen worden. Ein Abräumen der 5-6 m mächtigen Verwitterungsschicht über dem unverwitterten Gestein des Posidonienschiefers durch das Drenthe-Eis ist daher anzunehmen. Folglich wurden an diesem Punkt der geologischen Geschichte vermutlich die verwitterten Abschnitte des Posidonienschiefers im Bereich der Eisbedeckung entfernt und damit alle älteren Verwitterungseffekte gelöscht.

Das dem Gerdau-Interstadial folgende Warthe-Stadium der Saale-Eiszeit prägte die nicht vom Eis bedeckten Gebiete Norddeutschlands mit periglazialen Bedingungen, die auch während der Vereisungsphasen in den morphologisch höher gelegenen, nicht eisbedeckten Teilen des Arbeitsgebietes vorherrschten. Dabei kam es großräumig zur Bildung von Fließerden und Blockschutt. Die besondere morphologische Situation der Bohrlokation (s.o.) dürfte eine Bedeckung mit Fließerden und Blockschutt verhindert haben. Aber aufgrund der

tiefen Temperaturen und der periglazialen Frost-Tau-Zyklen war das Ausgangsgestein während dieser Zeit einer starken physikalischen Verwitterung ausgesetzt, die zur Desintegration des Gesteinsverbandes führte und Wasserwegsamkeiten schaffte.

Während des folgenden, rd. 50.000 Jahre dauernden Eem-Interglazials kam es zu einer intensiven und raschen Klimaerwärmung, und das Inlandeis zog sich weit nach Nordeuropa zurück. Während des Optimums war das Klima ozeanischer und die Sommer etwa 2 °C wärmer als heute (Krömmelbein, 1986). Auch neuere geochemische Untersuchungen der Spurengasgehalte in der Paläoatmosphäre unterstützen ältere geologische und paläontologische Ergebnisse. Die direkte Messung von atmosphärischem CO₂ und Deuterium in Eisbohrkernen (Barnola et al., 1987) sowie von ¹³C-Messungen an den Kalkschalen planktonischer und benthonischer Foraminiferen in Sedimentbohrkernen (Shackleton et al., 1983) deuten ebenfalls auf höhere Spitzentemperaturen im Eem-Interglazial hin, als sie in der vorindustriellen Phase des Holozäns geherrscht haben. Für das an der Erdoberfläche anstehende Ausgangsgestein des Probenmaterials bedeutet dies eine Zeitspanne intensiver chemischer Verwitterung unter humidefeuchten Klimabedingungen, die ungefähr die fünffache Länge der holozänen Verwitterungsphase hatte. Über dem Posidonienschiefer an der Probenahmestelle kam es zu dieser Zeit wahrscheinlich auch zu Bodenbildungsprozessen. Daß es dafür im heutigen Verwitterungsprofil keine erkennbaren Hinweise gibt, kann folgende Gründe haben:

- (1) Gleichzeitig mit der Verwitterung fand eine Abtragung des Materials statt.
- (2) Nach der Bodenbildung wurden die Bodenhorizonte vollständig oder teilweise abgetragen.
- (3) Die Überreste einer nicht-erodierten oder teil-erodierten Eem-zeitlichen Bodenbildung wurden von der holozänen Bodenbildung überprägt und sind makroskopisch nicht erkennbar.

Jedoch hat selbst bei vollständiger Abtragung eines Bodens der unter dem Boden liegende Verwitterungsbereich für einen im Vergleich zum Holozän langen Zeitraum das Einwirken von Wasser (perkolierendes Niederschlagswasser und Grundwasser), Luft und mikrobiologischer Aktivität erlebt, so daß das Eem-Interglazial erheblich zur heute feststellbaren Veränderung des organischen Materials im verwitterten Abschnitt des Posidonienschiefers beigetragen haben dürfte.

Die Sedimentation im Arbeitsgebiet während der Eem-Zeit umfaßt im wesentlichen limnische Bildungen, wie Torfe, Bändertone und fossilführende Feinsande, die in den Talauen abgesetzt wurden. Der ursprüngliche Umfang der interglazialen Ablagerungen wurde aber schon während dieses Zeitabschnittes durch Abtragung verkleinert.

In der Weichsel-Eiszeit kam das europäische Inlandeis mit seinem weitesten Vorstoß nördlich der Elbe zwischen Hamburg und Lauenburg zum Stillstand und war damit noch rund 170 km vom Arbeitsgebiet entfernt. Wiederum herrschten für einen Zeitraum von rund 60.000 Jahren periglaziale Bedingungen, die großflächig zur Bildung von Blockschuttströmen und Fließerden führten. Am Ith-Höhenzug trägt der Schutt des Korallenoolith wesentlich zu den mächtigen Fließerden bei. Auch zu dieser Zeit war der Probenahmestandort aufgrund seiner exponierten morphologischen Position vermutlich nicht durch derartige Sedimentationsprozesse beeinflusst, wodurch das Verwitterungsprofil während einer relativ langen Zeit zum wiederholten Male (s. Warthe-Stadium der Saale-Eiszeit) einer intensiven physikalischen Verwitterung ausgesetzt war.

Während des Hauptvorstoßes der Weichsel-Eiszeit und danach wurde aus den Schmelzwasserabsätzen vor dem weit nördlich gelegenen Eisrand Lößmaterial ausgeweht, das heute weite Bereiche Norddeutschlands bis in die Mittelgebirge bedeckt. Auch im Arbeitsgebiet sind große Flächen mit diesen Fluglößablagerungen und in Talbereichen auch mit jüngeren Schwemmlößbildungen bedeckt. In dem beprobten Verwitterungsprofil läßt sich jedoch kein Löß nach-

weisen. Entweder wurde auf der "Schwelle von Haus Harderode" kein Löß sedimentiert, oder die Ablagerungen wurden auf dieser morphologischen Hochposition durch äolische Erosion wieder abgetragen. Eine geringmächtige Lößbedeckung kann jedoch auch im Zuge der landwirtschaftlichen Bearbeitung in jüngster Zeit in den Oberboden eingearbeitet worden sein (Kuntze et al., 1981).

Während des folgenden, nacheiszeitlichen Abschnitts des Holozäns (rd. 10.000 Jahre) fand der abschließende Teil der Verwitterung und der Bodenbildung aus dem bereits teilweise verwitterten Posidonienschiefermaterial statt. Nach den periglazialen Bedingungen der Weichsel-Eiszeit erwärmte sich das Klima rasch und erreichte sein Temperatur-Maximum im feucht-warmen Atlantikum (4500-7500 Jahre vor heute). Abgesehen von möglicherweise durch den Menschen herbeigeführten Temperaturerhöhungen in historischer Zeit hat sich das Klima seit dem Atlantikum wieder abgekühlt. Neben der Bodenbildung kam es im Arbeitsgebiet während des Holozäns zur Ablagerung von Gehängelehm, Quellwasserkalken, Flußschottern, Auelehmen, Schwemmlöß und Blockschutt sowie zur Moorbildung. Wiederum blieb der Probenahmestandort frei von Ablagerungen.

1.4 Lipide in Böden

Der organische Kohlenstoff in Böden ist zu 60 - 70% in Huminstoffen gebunden, die in der Regel aus dem chemischen und biologischen Abbau von pflanzlichen und tierischen Rückständen sowie der Aktivität von Mikroorganismen entstehen (Schnitzer und Khan, 1978).

Huminstoffe sind dunkel gefärbte, saure, vorwiegend aromatische, hydrophile, chemisch komplexe Makromoleküle mit Molekulargewichten von einigen Hundert bis zu mehreren Tausend g/mol. Eine pauschale Trennung der Huminstoffe in Huminsäuren, Fulvinsäuren und Humine ist durch die unterschiedlichen Löslichkeiten dieser Fraktionen in sauren und alkalischen Lösungen möglich. Allen drei Fraktionen gemeinsam ist ihre weitgehende Resistenz gegen mikrobiellen Abbau, die zu einem großen Teil auf die Bildung von stabilen Komplexen mit Metallen und Tonmineralen zurückgeführt wird (Schnitzer und Khan, 1978). Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Huminen, Huminsäuren und Fulvinsäuren schwanken jedoch in weiten Bereichen, und eine strukturelle Analyse der Makromoleküle auf molekularer Ebene ist bis heute technisch nicht möglich.

Außer den Huminstoffen umfaßt das organische Material von Böden auch Substanzen, deren Struktur analytisch zugänglich ist. Nachweisbar sind Kohlenhydrate, Proteine, Peptide, Aminosäuren und Lipide wie Fette, Wachse, n-Alkane, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Ligninbestandteile. Die meisten dieser Substanzen werden von Mikroorganismen abgebaut, und besonders die hydrophilen Verbindungen haben normalerweise nur eine kurze Lebenszeit in Böden und Sedimenten.

Seit Herstellungsprozesse für synthetische organische Verbindungen zur Verfügung stehen, gehören auch Pestizide (in der Regel halogenierte Kohlenwasserstoffe wie DDT (1,1-bis(p-Chlorphenyl)-2,2,2-trichlorethan), Cyclo-dienderivate, Lindan, Hexachlorbenzol, Toxaphene usw.) zu den organischen Anteilen im Boden. Einen weiteren bedeutenden anthropogenen Eintrag reprä-

sentieren polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern und verschiedene Xenobiotika wie Kunststoffe. Obwohl diese Einträge nur einen geringen Beitrag zum Gesamtkohlenstoff im Boden leisten, kann ihr Einfluß auf die Funktion und Stabilität des Lebensraums Boden beachtlich sein (Tate, 1987).

Enthält das Ausgangsgestein einer Bodenbildung große Mengen organischen Materials (wie im vorliegenden Fall der Posidonien-schiefer), so trägt auch dieses zum organischen Material im Boden bei. Den mengenmäßig größten Anteil stellt in solchen fossilen Sedimenten das Kerogen, makromolekulares organisches Material, das in organischen Lösungsmitteln und anorganischen Säuren unlöslich ist. Der Anteil der mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Komponenten (Bitumen) in fossilen Sedimenten beträgt in feinkörnigen klastischen und carbonatischen Nicht-Reservoirgesteinen 1-20% des organischen Materials (Tissot und Welte, 1984); gewöhnlich liegt er jedoch deutlich unter 10%. Die wichtigsten Fraktionen lipidischer Komponenten im Bitumen reifer Erdölmuttergesteine, wie des hier untersuchten Posidonien-schiefers, sind neben einem hohen Anteil an Stickstoff-, Schwefel- (z.B. Thiophene, Benzothiophene und Dibenzothiophene sowie deren Alkylhomologe) und Sauerstoff-haltigen Verbindungen gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (einschließlich geringer Mengen hopanoide und steroider Kohlenwasserstoffe) und aromatische Kohlenwasserstoffe mit ein bis drei Ringen sowie deren Alkylhomologe. Die thermische Reifung des Materials führt zum weitgehenden Verlust von Komponenten mit funktionellen Gruppen (Carbonsäuren, Alkohole) und zu charakteristischen Homologen- und Isomerenverteilungen innerhalb der erwähnten Verbindungsgruppen.

Die Erforschung der Zusammensetzung von Boden-Lipidfraktionen auf molekularer Ebene ist bislang ein vergleichsweise schwach entwickelter Bereich innerhalb der Bodenchemie. Oft wurde in der Vergangenheit eine starke Betonung auf die Charakterisierung der makromolekularen organischen Bodensubstanz gelegt.

Im folgenden wird ein kurzer Literaturüberblick gegeben, der sich auf die in dieser Arbeit untersuchten Stoffgruppen innerhalb der Lipide konzentriert. Dabei wird auch Literatur einbezogen, die sich nicht direkt mit Bodenlipiden, sondern mit der Untersuchung von Biomasse beschäftigt, die im Boden lebt (Mikroorganismen) bzw. in den Boden eingetragen wird (Pflanzenmaterial) und durch ihre charakteristischen Lipidanteile einen diagnostischen Wert für die Herkunftsbestimmung des organischen Materials hat.

n-Alkane in Böden werden in der Regel durch den Eintrag von Detritus höherer Pflanzen bestimmt. Die eingetragenen Pflanzenorgane (z.B. Blätter und Nadeln) enthalten an der Oberfläche hydrophobe Lipidschichten (Pflanzenwachse), die zum Teil aus *n*-Alkanen bestehen und dem Schutz der oft wasserlöslichen innenliegenden Bestandteile der Pflanzen dienen (Eglinton und Hamilton, 1970; Kindl, 1987; Rieley et al., 1991). Die *n*-Alkanverteilungen werden stark von ungeradzahlig Komponenten $>C_{20}$ bestimmt, die aus der Decarboxylierung geradzahlig bevorzugter *n*-Carbonsäuren entstehen und ihr Maximum meist bei *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ oder *n*-C₃₁ haben. Mit den Pflanzenwachsen werden auch iso-Alkane in den Boden eingetragen, die jedoch eine geringere Verbreitung im Pflanzenreich haben als die *n*-Alkane und auch geringere Konzentrationen aufweisen. Ihre Verteilungen werden von Verbindungen mit 27, 29, 31 und 33 Kohlenstoffatomen beherrscht (Harwood und Russell, 1984).

Biogene aromatische Verbindungen in Böden stammen in der Regel aus dem Abbau von Ligninmakromolekülen, die mit dem Detritus von Pflanzen eingetragen werden. Lignin ist ein dreidimensionales Makromolekül, das im wesentlichen aus kondensierten Phenyl-Propan-Grundkörpern besteht und in der Pflanze zusammen mit Celluloseeinheiten das Stützgewebe bildet (Tissot und Welte, 1984; Harwood und Russell, 1984). Die Hauptkomponenten des Lignins sind Coniferylalkohol, Sinapylalkohol, Vanillylalkohol, Coumarylalkohol und *p*-Coumarylalkohol. Wird das Makromolekül Lignin mit dem Pflanzendetritus in den Boden eingetragen, so kommt es dort zu seinem bakteriellen Abbau und zur oxidativen Spaltung (Taylor, 1983; Saiz-Jimenez und de Leeuw, 1986; Goñi und Hedges, 1990). Die Monomere sind dann als oxidierte (z.B. Carbon-

säuren) oder nicht-oxidierte Spaltprodukte nachweisbar (Metzner, 1973; Schnitzer, 1991). Aufgrund ihrer hohen Resistenz gegen biologischen Abbau bleiben die Lignin-Monomere im Boden in ihrer Grundstruktur weitgehend erhalten und tragen erheblich zum Aufbau der frühdiagenetisch gebildeten Huminstoffe bei (Saiz-Jimenez und de Leeuw, 1986; Hatcher und Spiker, 1988).

Neben diesen biogenen Verbindungen können auch aromatische Kohlenwasserstoffe geogenen Ursprungs (im untersuchten Profil aus dem Posidonienschiefer als Ausgangsgestein) im Boden auftreten. Die Verteilungen der wichtigsten bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffe werden beim Posidonienschiefer durch Benzol, Naphthalin, Phenanthren und deren Alkylhomologen sowie Thiophen, Benzothiophen, Dibenzothiophen und deren Alkylhomologen charakterisiert. Da eine hohe Konzentration von organischem Material in fossilen Sedimenten in der Natur aber eher selten ist, sind aromatische Erdölkohlenwasserstoffe in Böden in der Regel auf einen Eintrag durch den Menschen zurückzuführen (Mineralölschadensfälle; Industriestandorte).

Eine weitere anthropogene Quelle aromatischer Verbindungen in Böden ist der Eintrag von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), die zum überwiegenden Teil bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen durch den Menschen entstehen. Eine ausführliche Einführung zu diesem Thema wird in Kap. 3.4 gegeben.

Carbonsäuren sind ein bedeutender Bestandteil pflanzlicher und tierischer (in der Regel mikrobieller) Lipide im Boden. Aufgrund ihrer teilweise charakteristischen Strukturen und Verteilungen besitzen sie einen großen diagnostischen Wert für die Herkunftsbestimmung des organischen Materials in Böden.

Die im biogenen Material zum überwiegenden Teil als Ester vorkommenden Carbonsäuren werden in der Geosphäre teilweise hydrolytisch abgespalten und liegen dort daher auch als freie Verbindungen vor. Im Boden erfolgt wiederum leicht eine Bindung der freien Carbonsäuren ohne molekulare Fraktionie-

zung (d.h. die Relativverteilungen bleiben dabei im wesentlichen erhalten) an die reaktiven Teile des makromolekularen organischen Materials (Mayoungou-Vembet, 1989; Amblès et al., 1991).

Gesättigte n-Carbonsäuren pflanzlicher Herkunft werden von Verbindungen $>C_{20}$ mit starker geradzahliger Bevorzugung geprägt (z.B. Kvenvolden, 1967; Gaskell et al., 1975; Matsuda und Koyama, 1977). Diese Verbindungen werden in den Chloroplasten der grünen Blätter in der Regel aus C_2 -(Acetyl-)Einheiten synthetisiert und als Glyceride zu Reservestoffen oder Membranlipiden weiterverarbeitet (Metzner, 1973; Kindl, 1987). Gesättigte n-Carbonsäuren mikrobieller Herkunft (insbesondere Bakterien) bestehen zum überwiegenden Teil aus Verbindungen $<C_{20}$ mit starker Dominanz der Hexadecansäure und der Octadecansäure (Schnitzer und Khan, 1978; Harwood und Russell, 1984).

Ungesättigte n-Carbonsäuren werden in erheblichen Mengen von Mikroorganismen und untergeordnet auch von Pflanzen synthetisiert. Einfach ungesättigte Derivate der Stearinsäuren ($n-C_{18:0}$) wie z.B. die Ölsäure (cis-9-Octadecensäure; $n-C_{18:1}$) sind in Bakterien, Pflanzen, Grünalgen, Braunalgen und Pilzen nachweisbar (Harwood und Russell, 1984). Andere Verbindungen, wie die Vaccensäure (cis-11-Octadecensäure), sind nur aus Bakterien bekannt (Perry et al., 1979; Harwood und Russell, 1984). Mikroorganismen bringen ungesättigte Verbindungen zwischen $n-C_{12}$ und $n-C_{20}$ ins organische Material ein, mit starker Dominanz der einfach ungesättigten Hexadecensäure ($n-C_{16:1}$) und Octadecensäure ($n-C_{18:1}$), die jeweils als verschiedene Isomere auftreten können. Die Mikroorganismen bevorzugen geradzahlige Verbindungen, synthetisieren jedoch auch ungeradzahlige Komponenten. Der Eintrag ungesättigter Carbonsäuren durch höhere Pflanzen in Sedimente wird als gering angesehen, und in den Blattwachsen einiger Laubbäume sind diese Verbindungen überhaupt nicht nachweisbar (Rieley et al., 1991).

Verzweigte aliphatische Carbonsäuren, besonders die iso- und anteiso-Verbindungen, werden gewöhnlich in erheblichen Mengen in bakteriellen Membran-

lipiden nachgewiesen (Kaneda, 1977; Harwood und Russell, 1984) und können im Boden als Biomarker für Bakterien genutzt werden. Die Verteilungen werden von Verbindungen $<C_{20}$ mit sehr starker Bevorzugung ungeradzahlicher Kettenlängen bestimmt ($n-C_{13b}$, $n-C_{15b}$ und $n-C_{17b}$; b = einfach verzweigt). Untergeordnet sind einfach verzweigte Carbonsäuren jedoch auch in anderen Organismen wie Mollusken, Pilzen und Phytoplankton nachweisbar (Perry et al., 1979 und Zitate darin). In Pflanzen kommen verzweigte Carbonsäuren nur in geringen Mengen vor und dann in der Regel als Cyclopropyl- oder Cyclopropenyl-Verbindungen (Harwood und Russell, 1984).

Isoprenoide Carbonsäuren mit Kettenlängen $\leq C_{20}$ werden aufgrund von Untersuchungen zur Stereochemie der Komponenten als biochemische oder geochemische Abbauprodukte des Phytols (*trans*-3,7(R),11(R),15-tetramethylhexadec-2-en-1-ol) angesehen (Maxwell et al., 1973; de Leeuw et al., 1974; Boon et al., 1975). Mit dem Pflanzendetritus gelangen Chlorophyllmoleküle in den Boden, die Bestandteil aller photosynthetisierenden Organismen sind. Von den verschiedenen Chlorophyllarten enthalten das Chlorophyll a, b und d das Prenol Phytol als Alkoholeinheit in der Ester-Seitenkette (Bakteriochlorophylle enthalten stattdessen hauptsächlich Geranylgeraniol) (Harwood und Russell, 1984). Das Phytol wird im Boden hydrolytisch vom Chlorophyll abgespalten und ist dann als freier Alkohol nachweisbar. Unter reduzierenden Bedingungen wird Phytol leicht zu Dihydrophytol und Phytan reduziert. Unter oxidierenden Bedingungen, die in Böden in der Regel vorherrschen, kann Phytol zur Phytensäure oxidiert und dann durch Decarboxylierung und Hydrierung zum Pristan oder Isoprenoiden $<C_{19}$ umgewandelt werden (Tissot und Welte, 1984), die wiederum zu isoprenoiden Carbonsäuren oxidiert werden können. 3,7,11-Trimethyldodecansäure konnte in einem Fall auch in rezenten Mikroorganismen nachgewiesen werden (Maurice und Baraud, 1967).

ω -Hydroxycarbonsäuren treten in gebundener Form im Cutin und Suberin höherer Pflanzen auf. Suberin wird im Inneren der Pflanzengewebe gebildet und bewirkt eine Verkorkung als Schutz gegen Wasserverlust und als Wundverschluß. Cutin überzieht die Oberfläche der meisten Blätter und verhindert

Verdunstung und mikrobielle Angriffe auf das Pflanzengewebe (Metzner, 1973; Kindl, 1987). Beide Pflanzenbauteile liegen im Gewebe als kreuzvernetzte Polymere vor. Die Verteilungen von ω -Hydroxycarbonsäuren in diesen Pflanzenbauteilen beschränken sich auf geradzahlige Verbindungen mit Kettenlängen von 16-28 Kohlenstoffatomen. Besonders die C_{22} - und C_{24} -Komponenten werden als Hinweis auf einen Suberin-Beitrag gedeutet (Cardoso et al., 1977). Bakterien enthalten keine ω -Hydroxycarbonsäuren, doch bei einigen Spezies konnte eine Hydroxylierung von Monocarbonsäuren in der ω -Position nachgewiesen werden (Mendoza et al., 1987a und Zitate darin).

α,ω -Dicarbonsäuren wurden in verschiedenen rezenten und fossilen Ablagerungen gefunden (Haug et al., 1967; Ishiwatari und Hanya, 1975; Volkman et al., 1980) und sind in Böden weit verbreitet (Spiteller und Ashauer, 1982; Schnitzer et al., 1986; Grimalt und Saiz-Jimenez, 1989; Matsumoto et al., 1990b). Die verschiedenen Autoren kommen zu dem Ergebnis, daß diese Verbindungen einerseits, wie die ω -Hydroxycarbonsäuren, aus dem Cutin (Eglinton et al., 1968) und Suberin von eingetragendem Pflanzendetritus stammen und andererseits in situ durch Oxidation von Monocarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren entstehen (Kusunose et al., 1964). In der Regel liegen die Verbindungen in hydrolysierbarer (Maggi-Churin, 1986) oder pyrolytisch freisetzbarer Form (Kawamura und Kaplan, 1987) im makromolekularen organischen Material (Huminstoffe oder biogene Makromoleküle) vor. Die charakteristischen Verteilungen in den makromolekularen Anteilen von Suberin und Cutin zeigen im wesentlichen geradzahlige gesättigte Dicarbonsäuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen (Holloway, 1972; Kolattukudy et al., 1975). Dicarbonsäuren mit 8-15 Kohlenstoffatomen kommen im Suberin auch in freier Form vor (Metzner, 1973).

Amblès et al. (1991) konnten in der gebundenen Fraktion verschiedener Böden (Podsol und Anmoor) Verteilungen von geradkettigen und verzweigten Dicarbonsäuren (C_{22} - C_{28}) mit einer Bevorzugung geradzahliger Kettenlängen nachweisen. Ähnliche Verteilungen werden auch im terrestrischen organischen Material anderer Faziesbereiche (z.B. lakustrin und marin) gefunden (Volk-

man et al., 1980, Johns und Onder, 1975). Die Verteilungen der Dicarbonsäuren aus den Hymatomelaninfraktionen (Ethanol-löslicher Teil der Huminsäurefraktion; Stevenson, 1982) von vier Böden konnten Grimalt und Saiz-Jimenez (1989) mit den Verteilungen der Monocarbonsäuren parallelisieren; sie führten deren Entstehung so auf die bakterielle terminale Oxidation der Monocarbonsäuren zurück. Kurzkettige Dicarbonsäuren (C_2 - C_{10}) konnten Kawamura und Kaplan (1987) durch thermisches Cracken (Pyrolyse) aus der Huminsäurefraktion eines Moorbodens freisetzen. Die Verbindungen wurden als biogene Metaboliten eingeordnet und lagen zu einem kleinen Teil auch in freier Form vor. Die Autoren verweisen auf die hohe Lösungskapazität dieser gut wasserlöslichen Verbindungen für carbonatische Minerale.

α -Hydroxycarbonsäuren sind in einer Vielzahl von Organismen (Bakterien, Hefen, Seegräsern, Algen, tierischem Gewebe und Pflanzen) nachweisbar (Cardoso et al., 1977; Boon et al., 1977; Volkman et al., 1980; Cardoso und Eglinton, 1983; Cardoso et al., 1983; Harwood und Russell, 1984; Mendoza et al., 1987). Ihr biochemischer Bildungsprozeß setzt molekularen Sauerstoff voraus, so daß diese Verbindungen nur von aeroben Organismen gebildet werden können (Grimalt und Saiz-Jimenez, 1989). Bakterien und Algen enthalten bevorzugt kurzkettige Verbindungen $<C_{18}$. In Seegräsern und höheren Pflanzen finden sich hauptsächlich Verbindungen von C_{20} bis C_{28} mit einer Bevorzugung der geradzahligen Kettenlängen. Auch eine in-situ Oxidation von Monocarbonsäuren wurde als mögliche Quelle vorgeschlagen (Eglinton et al., 1968). Aufgrund ihrer weiten Verbreitung im Pflanzen- und Tierreich ist der diagnostische Wert von α -Hydroxycarbonsäuren, abgesehen vom Hinweis auf oxische Bildungsbedingungen, gering.

β -Hydroxycarbonsäuren $<C_{20}$ werden allgemein als Biomarker für Bakterien angesehen und treten in gebundener Form in deren Membranlipiden auf (Goossens et al., 1986; Perry et al., 1979; Matsumoto et al., 1988; Klok et al., 1988; Mendoza et al., 1987; Boon et al., 1977; Cardoso et al., 1977; Matsumoto und Nagashima, 1984). Die Verbindungen werden hauptsächlich von gramnegativen Bakterien synthetisiert (Mendoza et al., 1987c). Eine Untersu-

chung ihrer Stereochemie konnte zeigen, daß Komponenten zwischen C_{10} und C_{20} Bestandteil der Bakterienkörper und Komponenten $>C_{20}$ in der Regel Produkte einer biochemischen β -Hydroxylierung von n-Carbonsäuren sind (Cranwell, 1981).

ω -1-Hydroxycarbonsäuren konnten in verschiedenen Sedimenten nachgewiesen werden (Boon et al., 1977; Shaw und Johns, 1985; Mendoza et al., 1987a; Goossens et al., 1989). Die Quellen dieser Komponenten sind bis heute allerdings wenig erforscht. Einzelne Untersuchungen zeigen, daß sie in Seegräsern (Shaw und Johns, 1985), im Cutin von Bryophyten (Caldicott und Eglinton, 1976) und in methanotrophen Bakterien (Skerratt et al., 1992) vorkommen. Auch die Hydroxylierung der ω -1-Position von n-Alkanen und Fettsäuren durch einige aerobe Mikroorganismen konnte nachgewiesen werden (Heinz et al., 1969; Björkhem und Hamberg, 1971). Generell wird ihr diagnostischer Wert aufgrund der geringen Datenbasis aber als gering angesehen (Mendoza et al., 1987a).

Hopanoide und Steroide leisten in Böden einen geringen aber markanten Beitrag zur Lipidfraktion. Die biogenen Formen dieser Verbindungsgruppen tragen in der Regel sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen und/oder führen Doppelbindungen. Als Quelle für diese Verbindungen wird das Terpenoid Squalen angesehen, das durch verschiedene Biosyntheseschritte von prokaryontischen Organismen (Bakterien, Cyanobakterien) zu Bakteriohopantetrol und von eukaryontischen Organismen (Pflanzen, Tiere, Pilze, hetero- und autotrophe Einzeller) zu Sterolen weiterverarbeitet wird. Sowohl Bakteriohopantetrol als auch die Sterole werden u.a. in den doppelagigen Membranstrukturen der Organismen zur Stabilisierung eingesetzt (Ourisson et al., 1979; Ourisson et al., 1982; Brassell et al., 1983; Rohmer, 1987; Peters und Moldowan, 1993).

In Böden nachweisbare Hopanoide werden als Umwandlungsprodukte des von Bakterien synthetisierten Bakteriohopantetrols angesehen (van Dorsselaer et al., 1974; Ourisson, 1979) und gelten als ein Hinweis auf bakterielle Akti-

vität (Boon et al., 1978). Ries-Kautt und Albrecht (1989) konnten in subaquatischen Moder- und Torfböden Verteilungen nachweisen, die von $17\beta(H), 21\beta(H)$ -Hopansäuren mit 31, 32, und 33 Kohlenstoffatomen bestimmt werden, wobei die C_{32} -Komponente ($17\beta(H), 21\beta(H)$ -bishomo-Hopansäure) die bei weitem dominierende ist. In geringen Konzentrationen konnten die Autoren auch die $17\alpha(H), 21\beta(H)$ -Konfiguration der C_{32} -bishomo-Hopansäure nachweisen. Daneben tritt das unveränderte Bakteriohopantetrol als bedeutende Komponente auf.

Diplopten (Hop-22(29)-en) und verschiedene Biohopanole (z.B. Diplopterol) kommen neben Bakteriohopantetrol in fast allen Bakterien vor, die Hopanoide synthetisieren (Rohmer, 1987; Peters und Moldowan, 1993). Diplopten und Diplopterol werden als mögliche Quellen für Hopane $\leq C_{30}$ im fossilen Bereich angesehen. Verbindungen $\geq C_{31}$ stammen, wie erwähnt, von den Bakteriohopanpolyolen (Rohmer, 1987; Peters und Moldowan, 1991). In Bodenproben konnte Diplopten als stark dominierende Verbindung unter den Hopanoiden nachgewiesen werden (Riess-Kautt und Albrecht, 1989) und wird von den Autoren im wesentlichen auf den Eintrag von Membranlipiden prokaryontischer Mikroorganismen (Bakterien) zurückgeführt. Allerdings konnte Diplopten neben anderen triterpenoiden Kohlenwasserstoffen in geringen Konzentrationen auch in Farne nachgewiesen werden (Kamaya et al., 1990), die damit ebenfalls eine mögliche Quelle darstellen.

Steroide im Boden werden im wesentlichen vom Eintrag höherer Pflanzen bestimmt. Die Bevorzugung von C_{29} -Sterolen ist typisch für terrestrisches organisches Material (Huang und Meinschein, 1979; Volkman, 1986), und diese Verbindungen sind auch in anderen Faziesbereichen (marin, fluviatil, limnisch) nach längerem Transport des terrigenen organischen Materials nachweisbar. Typisch für den Eintrag höherer Pflanzen sind die folgenden Verbindungen mit den angegebenen Anteilen an der Sterolfraktion: Sitosterol (ca. 70%), Stigmasterol (ca. 20%), Campesterol (ca. 5%) und Cholesterol (ca. 5%) (Harwood und Russell, 1984; Tissot und Welte, 1984). Eine mögliche weitere Quelle für Sterole im Boden sind Pilze, die jedoch im Vergleich zu

den höheren Pflanzen die Synthese von anderen Komponenten bevorzugen (z.B. Ergosterol) (Harwood und Russell, 1984).

Durch ihre hohe Stabilität gegen biologischen Abbau und chemische Alteration und ihre geringe Wasserlöslichkeit bleiben beide Verbindungstypen in ihrer Grundstruktur auch in fossilen Sedimenten erhalten. Diese sogenannten Biomarker-Verbindungen können häufig direkt vom biologischen Vorläufermolekül abgeleitet werden und geben so Hinweise auf die Herkunft des organischen Materials in fossilen Sedimenten. Da im Gegensatz zum Bakteriohopan-tetrol die Biosynthese von Sterol Sauerstoff voraussetzt, gilt der Aufbau der aeroben Erdatmosphäre im mittleren Präkambrium (vor ca. 1900 Mill. Jahren) als der Zeitpunkt, ab dem Wege zur Sterolbiosynthese entwickelt wurden. Nach ihrer Ablagerung im Sediment werden beide Verbindungsarten durch Dehydratation und Reduktion zu gesättigten Kohlenwasserstoffen, die im Laufe der thermischen Reifung des Sedimentes teilweise charakteristisch verändert werden (z.B. durch Isomerisierung und Aromatisierung), ihre Grundstruktur jedoch weitgehend beibehalten. In der Erdölexploration können mit Hilfe der Biomarker Aussagen zu folgenden Punkten gemacht werden (Peters und Moldowan, 1993):

- Öl/Muttergesteins-Korrelation
- Muttergesteinseigenschaften
- Ablagerungsbedingungen und Diagenese-geschichte
- Reife des organischen Materials
- Veränderung des organischen Materials durch Biodegradation
- Alter des organischen Materials
- Begrenzte Aussagen über die Muttergesteinsmineralogie

Enthält das Ausgangsgestein einer Bodenbildung Triterpenoid- und Steroid-Kohlenwasserstoffe (wie der Posidonienschiefer), so sind neben den rezenten biogenen Komponenten auch diese geogen überprägten Verbindungen im Boden nachweisbar.

Auch n-Alkanolverteilungen in Böden können wesentlich vom Detritus höherer Pflanzen bestimmt werden. Pflanzenwachse enthalten geradzahlig bevorzugte n-Alkanole mit einem Maximum zwischen n-C₂₀ und n-C₂₆ (Harwood und Russell, 1984), die in Wachsestern gebunden sind und mit den gleichen Verteilungen auch im Boden in veresterter und freier Form nachweisbar sind (Maggi-Churin, 1986; Amblès et al., 1991). Speziell das C₂₈-Alkan-1-ol wird auf den Eintrag höherer Pflanzen zurückgeführt (Secouet, 1986). n-Alkanolverteilungen von C₂₀ bis C₂₆ lassen sich auch im Suberin nachweisen, während diese langkettigen n-Alkanole im Cutin selten sind (Harwood und Russell, 1984).

n-Alkanolverteilungen mit einem Maximum bei C₂₂ konnten von Amblès et al. (1991) aus zwei hydromorphen Böden extrahiert werden. Die Autoren konnten zeigen, daß Sterole und Monocarbonsäuren in der makromolekularen organischen Substanz die gleichen Verteilungen haben wie im freien organischen Material, während n-Alkanole und Dicarbonsäuren in beiden Fraktionen unterschiedliche Verteilungen aufweisen. Zwei Interpretationsmöglichkeiten werden dafür angeboten, entweder werden Sterole und Monocarbonsäuren ohne molekulare Fraktionierungen in die makromolekulare Phase eingebaut, oder in der makromolekularen organischen Substanz sind ohnehin biogene Makromoleküle mit ähnlichen Verteilungen der Verbindungen enthalten. Für die erste Möglichkeit spricht der Nachweis (durch Laborversuche) eines Transfers von Eicosansäure aus der freien in die polare organische Fraktion (hydrolysierbar) eines Bodens (Mayoungou-Vembet, 1989).

1.5 Die Verwitterung von fossilem organischem Material

Die Veränderung des fossilen organischen Materials von Erdölmuttergesteinen unter natürlichen oder simulierten Verwitterungsbedingungen wurde bereits in verschiedenen Arbeiten untersucht. Das Ziel war in der Regel, die Auswirkungen der Verwitterung auf die in der Erdölexploration verwendeten geochemischen Parameter (Extraktgehalte, Meßgrößen der Rock-Eval-Pyrolyse, Biomarkerverteilungen usw.) festzustellen und so die Nutzung von Erdölmuttergesteinsproben aus Oberflächen-Aufschlüssen für die Exploration zu ermöglichen. Daneben wurden in verschiedenen Arbeiten auch die Verwitterungseffekte am organischen Material von Kohlen untersucht, die bei subaerischer Lagerung des Materials häufig zu Umweltproblemen durch ausgewaschene Komponenten und zu Qualitätsverlusten bei den Kohlen führen. Im folgenden wird ein kurzer Literaturüberblick der grundlegenden Ergebnisse aus repräsentativen Arbeiten gegeben (Leythaeuser, 1973; Clayton und Swetland, 1978; Bjorøy et al., 1980; Bjorøy und Vigran, 1980; Forsberg und Bjorøy, 1983; Curnburn und Ganeson, 1983; Jordan, 1986; Clayton und King, 1987; Pittmann et al., 1987; Khan, 1987; ; Moss et al., 1988; Littke et al., 1991).

Grundsätzlich sind auch die Verwitterungseffekte am organischen Material (wie die Verwitterung der mineralischen Gesteinsanteile) stark von den klimatischen Bedingungen abhängig. So konnten Forsberg und Bjorøy (1981) in dem jungen Aufschluß eines Erdölmuttergesteins unter arktischen Bedingungen nur geringfügige Veränderungen feststellen, während Leythaeuser (1973) und Clayton und Swetland (1978) unter ariden Bedingungen starke Veränderungen bis in mehrere Meter unter Geländeoberkante nachweisen konnten.

Insgesamt wurden die folgenden durch Verwitterung verursachten Veränderungen des organischen Materials beobachtet:

1. Die Reduzierung des C_{org} -Gehaltes wird in fast allen Untersuchungen beobachtet; in Erdölmuttergesteinen erreichen die Verluste bis zu 87% in der obersten 0,5 cm dünnen Verwitte-

rungsschicht (Jordan, 1986); auch in in-situ gebildeten Bodenprofilen über einem Erdölmuttergestein liegen die Verluste zwischen 50% und 65% (Schramedei, 1991). Stark verwitterte Kohlen zeigen Verluste von 30% (Püttmann et al., 1987).

2. Die Reduzierung des Extraktgehaltes und des Anteils an extrahierbaren Kohlenwasserstoffen wird ebenfalls durchweg beobachtet; die Verluste erreichen 50% der C_{15} -Kohlenwasserstoffe (Clayton und Swetland, 1978). Die Verluste werden auf Wasserlösung, chemische Oxidation und Biodegradation zurückgeführt. Teilweise werden die Bitumenverluste durch niedermolekulare Verbindungen kompensiert, die durch die Verwitterung des Kerogens entstehen. Littke et al. (1991) konnten durch Thermovaporisations-Gaschromatographie Benzol als höchstkonzentrierte Verbindung im C_5 -Bereich verwitterter Proben nachweisen, während im unverwitterten Ausgangsmaterial Verbindungen mit deutlich höherem Molekulargewicht dominieren.
3. Die Erniedrigung des Wasserstoffindex durch Verluste und Oxidation von fossilen Komponenten und die entsprechende Erhöhung des Sauerstoffindex aus der Rock-Eval-Pyrolyse sind in verschiedenen Veröffentlichungen dokumentiert (Forsberg und Bjarøy, 1981; Schramedei, 1991; Littke et al., 1991); die simulierte Verwitterung von Ölschiefen unter extremen Bedingungen (60 Wochen bei 100 °C in Luft) ergab ebenso eine Abnahme des H/C-Wertes um 30% und eine Zunahme des O/C-Verhältnisses um 300% (Saxby et al., 1987).
4. Daraus ergibt sich auf molekularer Ebene eine kontinuierliche Zunahme der Heterokomponenten (relativ und absolut) gegenüber den Kohlenwasserstoffen mit zunehmender Verwitterungsintensität (bzw. abnehmendem Abstand zur Geländeoberkante) für Kohlen und Erdölmuttergesteine (Leythaeuser, 1973; Püttmann et al., 1987; Khan, 1987; Schramedei, 1991). Khan (1987) stellt die Oxidation aromatischer, aliphatischer und olefinischer Verbindungen in Kohlen über die Bildung von

freien Radikalen zu Peroxiden/Hydroperoxiden als entscheidenden Prozeß vor. Püttmann et al. (1987) konnten in Übereinstimmung mit dieser These polyaromatische Ketone (Benzanthron, Anthron, Fluorenon) in stark alterierten Kohlen nachweisen und sie auf eine Oxidation der aliphatischen Seitenketten aromatischer Systeme zurückführen.

5. Die kontinuierliche Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmender Verwitterungsintensität konnte für das unlösliche organische Material (Leythaeuser, 1973) und die aromatische Kohlenwasserstoff-Fraktion (Clayton und Swetland, 1978) gezeigt werden. Leythaeuser (1973) bietet als Erklärung die Anreicherung des ^{13}C durch chemische Oxidation oder durch den bevorzugten Abbau von ^{12}C -Verbindungen durch Mikroorganismen an. Da abnehmende Gehalte an aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer Zunahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes korrelieren, führen Clayton und Swetland (1978) die veränderte Zusammensetzung der stabilen Kohlenstoffisotope auf einen überwiegenden Verlust von isotopisch leichten Aromaten und/oder das bevorzugte Spalten von ^{12}C - ^{12}C Bindungen zurück, ohne auf den Prozeß selbst einzugehen.
6. Das Verhältnis gesättigte/aromatische Kohlenwasserstoffe wird zugunsten der gesättigten Kohlenwasserstoffe verschoben. Der Verlust an aromatischen Verbindungen wird in der Regel auf die höhere Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen zurückgeführt (Clayton und Swetland, 1978). Die gleiche Veränderung wird auch in alterierten Erdölen festgestellt und ebenso interpretiert (Palmer, 1984; Lafargue und Barker, 1988). In einigen Arbeiten wird die Oxidation der aromatischen Verbindungen als wichtiger Alterationsprozeß herausgestellt (Püttmann et al., 1987; Schramedei, 1991; Littke et al., 1991), der sich zumindest in stark oxidierten Kohlen auch auf molekularer Ebene belegen läßt (Püttmann et al., 1987).
7. Innerhalb der gesättigten Kohlenwasserstoffe werden die geradkettigen Verbindungen (n-Alkane) durch mikrobiologischen

Abbau stärker angegriffen als cyclische und verzweigte Komponenten (Forsberg und Bjorøy, 1983; Clayton und Swetland, 1978), ein Phänomen, das aus der Untersuchung alterierter Kohlenwasserstofflagerstätten hinreichend bekannt ist (Palmer et al., 1984; Connan, 1984). Gewöhnlich werden die Verhältnisse von Isoprenoiden wie Pristan und Phytan zu geradkettigen Komponenten als Hinweis auf Biodegradation gewählt. Die gaschromatographische Analyse gesättigter Kohlenwasserstoff-Fractionen zeigt darüberhinaus auch im subaerischen Verwitterungsbereich eine Zunahme des UCM (unresolved complex mixture), der einen gaschromatographisch nicht auflösbaren Untergrund im Gaschromatogramm bildet und zum Teil aus monoalkylsubstituierten Alkanen (mit T-Verzweigungen) besteht (Gough und Rowland, 1990; Revill et al., 1990; Gough et al., 1992).

8. Charakteristische Verteilungen von Steroiden und Hopanoiden werden durch Wasserlösung und Biodegradation im Verwitterungsbereich verändert. So konnten Clayton und King (1987) zeigen, daß triaromatische Steroide mit 20 und 21 Kohlenstoffatomen durch ihre höhere Wasserlöslichkeit stärker abnehmen als triaromatische Steroide mit 27 und 28 Kohlenstoffatomen. In den gleichen Proben wurde das 20S-Epimer der $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-C_{29}$ -Sterane ebenfalls durch Wasserlösung stärker reduziert als das 20R-Epimer. Solch detaillierte Untersuchungen von Biomarkerverteilungen in der Verwitterungszone sind jedoch selten durchgeführt worden. In Laborversuchen und Feldstudien alterierter Kohlenwasserstofflagerstätten konnte die folgende Reihenfolge für die mikrobiologische Alteration von Biomarkerverbindungen festgestellt werden, die sich prinzipiell auf den Verwitterungsbereich übertragen lassen sollte: Bildung von 25-Norhopanen (10-Desmethylhopane) - Abbau von Steranen - Abbau von Hopanen - Abbau von Diasteranen (Seifert und Moldowan, 1979; Rullkötter und Wendisch, 1982; Connan, 1984; Seifert et al., 1984; Chosson et al., 1991; Peters und Moldowan, 1993).

9. Das Verhältnis von Phenanthren zu seinen Monomethylhomologen sowie deren Relativverteilung, die zur Reifebestimmung des organischen Materials eingesetzt werden können (Radke et al., 1982), kann durch Verwitterungseinflüsse in verschiedene Richtungen verändert werden. So haben Rowland et al. (1986) bei der in-vitro-Biodegradation von Erdölaromatenfraktionen einen erheblich stärkeren Abbau des Phenanthrens im Vergleich zu den Methylphenanthrenen festgestellt. In oxidierten Kohlen konnten Püttmann et al. (1987) dagegen eine kontinuierliche relative Zunahme des Phenanthrens gegenüber den Methylphenanthrenen nachweisen und begründeten dies mit der bevorzugten Oxidation der alkylierten Verbindungen. Der gleiche Effekt mit einem stärkeren Abbau der Methylphenanthrene im Vergleich zum Phenanthren wurde von Clayton und King (1987) in der Verwitterungszone eines kohlenstoffreichen Tonschiefers beobachtet, woraus sich schließen läßt, daß hier eher oxidative Einflüsse als biologischer Abbau wirksam waren. Die Relativverteilung der Monomethylphenanthrene bleibt bei einem durch Oxidation geprägten Abbau im wesentlichen unverändert, d.h. alle Isomere werden gleichmäßig reduziert (Clayton und King, 1987). Bei einem biologischen Abbau erweist sich das 9-Methylphenanthren als deutlich resistenter als 1-, 2- und 3-Methylphenanthren. Der Grund dafür könnte (bei einem Angriff auf den Ring) der Schutz des aromatischen Rings durch die Methylgruppe in 9-Stellung oder (bei einem Angriff auf die Methylgruppe) ein bevorzugter Angriff der Methylgruppen am A-Ring im Vergleich zu der durch die nahe Ringkopplung geschützten 9-Methylgruppe sein (Rowland et al. 1986).
10. Schwefelhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe wurden in der Literatur bisher hauptsächlich im Zusammenhang mit der Alteration von Rohölen (nach Unfällen oder in Lagerstätten) untersucht. Aufgrund der von den gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen abweichenden Eigenschaften der Schwefelaromaten gegenüber Abbauprozessen stellt ihre Untersuchung eine sinnvolle Ergänzung zur Untersuchung der

Kohlenwasserstoffe dar. Die Wasserlöslichkeiten der Schwefelaromaten liegen in der Regel rund doppelt so hoch wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen vergleichbaren Molekulargewichts (Price, 1976; Palmer, 1984). Ihre Anfälligkeit für Biodegradation ist gering, und sie werden in biodegradierten Erdölresiduen angereichert, sowohl in Lagerstätten als auch nach Tankerunglücken oder Ölunfällen an Land (Atlas, 1981; Gundlach et al., 1983; Tissot und Welte, 1984). Aufgrund der Ergebnisse ihrer Laborexperimente vermuten Walker et al. (1975), daß schwefelhaltige aromatische Verbindungen ungefähr eine doppelt so große Persistenz gegenüber Biodegradation aufweisen wie ihre Kohlenwasserstoff-Analoga, wobei die Sensibilität der Verbindungen gegenüber mikrobiellem Abbau und die Wasserlöslichkeit mit steigendem Alkylierungsgrad abnehmen (Fedorak, 1990). Die hohe Resistenz gegen biologischen Abbau veranlaßten Friocourt et al. (1982) dazu, das Dibenzothiophen und seine Alkylhomologen als Markierer für Umweltverschmutzung durch Erdöle und Erdölprodukte vorzuschlagen. Jedoch scheint die Sensibilität der Verbindungen gegenüber mikrobiologischer Aktivität stark von den äußeren Bedingungen abzuhängen, da ihr Abbau in einigen Fällen nachgewiesen werden konnte.

11. Die mikroskopische Analyse der organischen Partikel (Mazetale) kohlenstoffreicher Gesteine im Verwitterungsbereich ergab eine Verschiebung der Alginit-Fluoreszenz zu höheren Wellenlängen (Jordan, 1986; Littke et al., 1991), die mit dem Verlust an Alginit überziehendem Bitumen erklärt wird, eine Porositätszunahme und eine Verringerung der Vitrinitreflexion im Huminit und Festbitumen sowie einen deutlichen Verlust an Mikrinit (Jordan, 1986).

2. METHODEN

2.1 Analytische Vorgehensweise

Die Art und Abfolge der Probenahme, der Probenaufbereitung und der geochemischen Analytik wurden auf die veränderliche Zusammensetzung des organischen Materials in den verschiedenen Abschnitten des Verwitterungsprofils abgestimmt. Die wichtigsten Prozesse, die Einfluß auf die Zusammensetzung haben, sind: (1) der Eintrag des fossilen organischen Materials aus dem Posidonienschiefer, (2) Biodegradation, (3) chemische Alteration, (4) Eintrag rezenter Biomasse, (5) Eintrag rezenter anthropogener Komponenten.

Aus der Palette der lipidischen Verbindungen wurden folgende Stoffgruppen ausgewählt, flüssigkeitschromatographisch getrennt und gaschromatographisch analysiert sowie teilweise quantifiziert:

- (1) n-Alkane
- (2) aromatische Erdölkohlenwasserstoffe
- (3) schwefelhaltige aromatische Erdölkohlenwasserstoffe
- (4) Carbonsäuren
- (5) Alkohole
- (6) Hopanoid- und Steroid-Kohlenwasserstoffe
- (7) pyrolytische polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.

Mit den Ergebnissen dieser Untersuchungen können Aussagen über die veränderlichen Anteile des geogenen organischen Materials, über die Bildung oxidativer Alterationsprodukte fossiler Kohlenwasserstoffe sowie über den Eintrag rezenter Biomasse und anthropogener Komponenten gemacht werden.

Durch die Veränderung der Relativverteilung von ausgewählten fossilen Kohlenwasserstoffen können darüberhinaus Aussagen über Wasserlösungsprozesse und Biodegradationseffekte gemacht werden, z.B. durch die selektive Ent-

fernung niedrigmolekularer Komponenten aus einer homologen Reihe oder die selektive Entfernung einzelner Triterpenoid- oder Steroid-Kohlenwasserstoffe.

Die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen und die strukturelle Ansprache verschiedener Carbonsäuren (z.B. Hydroxycarbonsäuren, Dicarbonsäuren) und Alkohole (z.B. Sterole) geben einen Einblick in die Zusammensetzung der eingetragenen rezenten Biomasse (Pflanzen, Mikroorganismen) und die biologische Aktivität in den tieferen Abschnitten des Verwitterungsprofils.

Die oben angeführten Lipide liegen im Probenmaterial jedoch nicht alle in freier Form vor (freie Komponenten sind hier als Verbindungen definiert, die durch einfache Lösungsmittlextraktion gewonnen werden können), sondern auch als Ester (Carbonsäuren, Alkohole). Zur Freisetzung dieser Verbindungen wurde eine basische Hydrolyse gewählt. Damit sollen vor allem Komponenten erfaßt werden, die an das rezente (Huminstoffe) oder das fossile (Kerogen) makromolekulare organische Material gebunden sind.

Wegen der teilweise hohen Carbonatgehalte (bis >90 Gew.%) des Posidonien-schiefers wurde darüberhinaus eine Zerstörung carbonatischer Minerale mit einer anorganischen Säure durchgeführt, die zur Freisetzung primär im Karbonat eingeschlossener oder durch verwitterungsbedingte Carbonatumlagerungen eingeschlossener Verbindungen führt. Diese Behandlung der Proben bewirkt neben der Zerstörung der Carbonate auch eine saure Hydrolyse. Die saure Esterhydrolyse hat eine deutlich schwächere Wirkung als die basische Esterhydrolyse (Verseifung), da es hier zu einem H^+ -katalysierten Gleichgewicht kommt, das durch die Konzentration der Säure bestimmt wird. Im Gegensatz dazu wird der Ester bei der Verseifung völlig gespalten, da die Säure in ein Salz überführt wird und nicht mehr mit dem Alkohol reagiert (Wieland und Sucrow, 1982). Die wirkungsvollere Hydrolyse geht also von der Verseifung aus.

2.2 Probenaufbereitung

Unmittelbar nach dem Bohrvorgang (s. Kap. 1.2.1) wurden die Boden- und C-Horizontproben bis 150 cm in 7,5 cm-Abschnitte und das übrige Material in 5 cm-Abschnitte zerteilt, in Weißblechdosen verpackt und rund 6 Stunden später in Kühltruhen bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiefgefroren.

Für die organisch-geochemischen Untersuchungen wurde den tiefgefrorenen Proben ca. 120 g Material entnommen und bei Raumtemperatur aufgetaut. Nach dem Auftauen wurde das Material mit einem Hammer vorzerkleinert und für 6 h bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Anschließend folgte das Mahlen der getrockneten Proben in einer Scheibenschwingmühle -je nach Verwitterungsgrad- für 10 s (Bodenproben) oder 35 s (Festgesteinsproben).

2.3 Kohlenstoffbestimmung, Gesamtschwefelbestimmung und Rock-Eval-Pyrolyse

Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes (TC) wurde am getrockneten und gemahlten Gestein unter Verwendung eines LECO-Kohlenstoffanalysators IR-112 durchgeführt. Nach der Gesamtkohlenstoffmessung wird das Gesteinsmehl mit einer verdünnten Salzsäurelösung (25 prozentig; zweimalige Behandlung bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zum Eintrocknen) entcarbonatisiert und der Rückstand mit dem gleichen Gerät auf organisch gebundenen Kohlenstoff untersucht. Bei der Messung wird die Probe bei einer Temperatur von $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Sauerstoffstrom verbrannt. Jede Probe wird zweimal oder öfter gemessen, und die Standardabweichung liegt beim Endergebnis immer unter 10% (relativ) des Meßwertes. Zur Bestimmung des Carbonatgehaltes wird die Masse an organischem Kohlenstoff vom Gesamtkohlenstoff abgezogen und der Rest mit dem Faktor 8,33 für das Molekulargewicht von Kalziumcarbonat multipliziert.

Die quantitative infrarotspektroskopische Gesamtschwefelbestimmung erfolgte ebenfalls mit einem LECO-Gerät nach der Verbrennung der getrockneten und gemahlene Gesteinsprobe im Sauerstoffstrom.

Die Rock-Eval-Pyrolyse wird zur Charakterisierung des organischen Materials in Gesteinen und Kerogenen verwendet. Die Grundlagen dieses Verfahrens sowie Aufbau und Funktionsweise des Gerätes sind ausführlich bei Espitalié et al. (1977, 1985) beschrieben.

Für den im folgenden kurz beschriebenen Meßvorgang stand ein ROCK-EVAL-II Gerät der Firma DELSI Instruments zur Verfügung. Zunächst wird die Probe in einem Heliumstrom sauerstofffrei gespült. Anschließend werden bei einer Ofentemperatur von 300 °C die freien und adsorbierten Kohlenwasserstoffe im Heliumstrom desorbiert bzw. mobilisiert und mit dem Helium in einem Flammenionisationsdetektor (FID) quantitativ bestimmt. Aus der Größe des FID-Signals wird ein als S1 bezeichneter Meßwert berechnet. Danach folgt eine temperaturprogrammierte Pyrolyse (mit einer konstanten Heizrate von 25 °C/min bis zu einer Endtemperatur von 550 °C) des restlichen organischen Materials. Wiederum werden die freigesetzten Kohlenwasserstoffe mit einem FID im Heliumstrom gemessen und als S2 registriert. Der S2-Wert ist ein Maß für das noch verbliebene Kohlenwasserstoffpotential des organischen Materials nach der Entfernung der als S1 bestimmten Verbindungen. Während der Messung des S2-Wertes wird der Gasstrom bis zu einer Pyrolysetemperatur von 390 °C vor dem FID geteilt, das in einem der Teilströme enthaltene CO₂ in einer Molekularsiebfalle zurückgehalten und nach Beendigung des Pyrolysevorgangs mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor bestimmt. Dieser Meßwert wird als S3 bezeichnet und ist ein Maß für den Sauerstoffgehalt des organischen Materials. Die Temperatur, bei der die größte Menge an Kohlenwasserstoffen während der S2-Messung entweicht, wird als T_{max} bezeichnet und ist ein Richtwert für die Reife des organischen Materials.

2.4 Sequentielle Extraktion des löslichen organischen Materials

Für die Extraktion des Probenmaterials wurde eine dreistufige Extraktionssequenz gewählt, die neben den frei extrahierbaren Verbindungen auch in das Carbonat eingeschlossene sowie hydrolysierbare Komponenten erfasst (s. Abb. 2-1). Mehrere Extraktionsexperimente, die zur Auswahl des im folgenden beschriebenen Extraktionsweges geführt haben, sind in Kap. 3.1 erläutert.

Tab. 2-1: Die Zusammensetzung der internen Standards, die den Proben in unterschiedlichen Mengen zugegeben werden.

Verbindung	Konzentration (mg/100ml n-Hexan)
1-Phenylhexan	800,2
1-Phenylheptan	601,0
1,8-Dimethylnaphthalin	404,2
1-Phenylnaphthalin	202,8
1-Ethylpyren	200,7
1-Butylpyren	201,1
5 α -Androstan	501,3

Vor dem Beginn jeder Lösungsmittelextraktion wurden dem Lösungsmittel zwei interne Standards zugegeben (s. Tab. 2-1), die zur gaschromatographischen Quantifizierung der aromatischen und aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoff-Fractionen im aufgetrennten Extrakt dienen. In einem ersten Schritt wurden ca. 100 g Probenmaterial mit rund 1000 ml eines azeotropen Gemisches von Methanol, Aceton und Chloroform für 90 Stunden in einer Soxhletapparatur extrahiert. Falls nicht gesondert vermerkt, ist bei allen folgenden Beschreibungen von Lösungsmittelextraktionen immer eine Extraktion mit 1000 ml dieses azeotropen Gemisches gemeint. Nach Abschluß dieser Lösungsmittelextraktion wurde die Gesteinsprobe bei 35 °C im Trockenschrank getrocknet. Der Extrakt wurde in Dichlormethan überführt und auf rd. 5 ml eingeeengt.

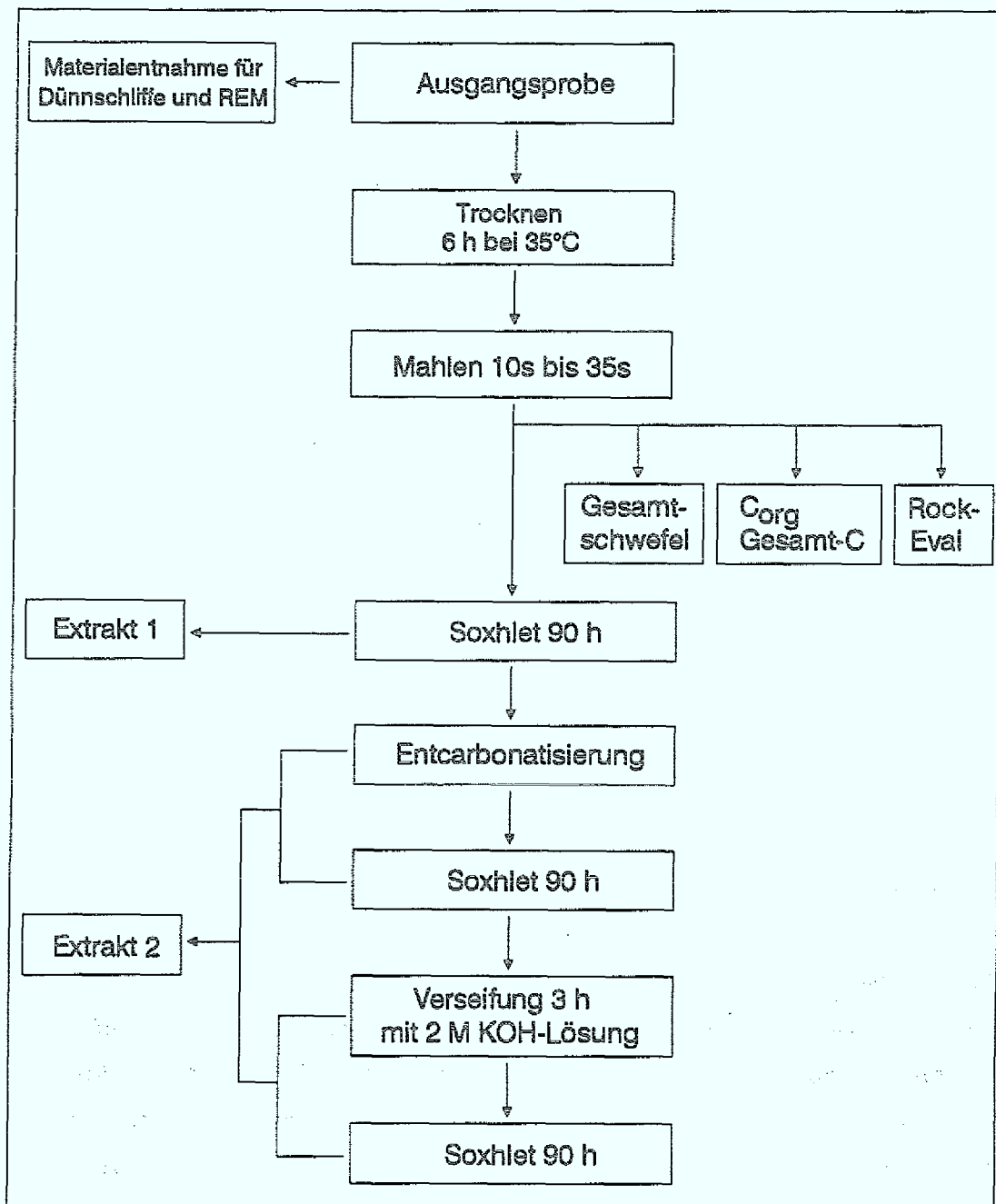


Abb. 2-1: Aufbereitungs- und Extraktionsschema für die untersuchten Boden- und Festgesteinsproben.

Der Lösungsmittelextraktion folgte eine Entcarbonatisierung der Gesteinsprobe mit einer verdünnten, wäßrigen Salzsäurelösung (10% HCl) unter ständigem Rühren (2½ Stunden) in einem Edelstahlzylinder. Neben einer Auflösung der carbonatischen Minerale im Gestein und der Freisetzung des eingeschlossenen organischen Materials bewirkt dieser Extraktionsschritt eine schwache saure Hydrolyse.

Durch Zentrifugieren (20 min bei 3300 Umdrehungen/Minute) wurde die flüssige Salzsäurephase von der nicht-löslichen Festphase (Silikate und organisches Material) getrennt und dekantiert, im Scheidetrichter mit rd. 50 ml Dichlormethan extrahiert und der Extrakt mit Natriumsulfat (1-4 g) getrocknet. Die Festphase wurde mit Wasser gewaschen, mit einer gesättigten wäßrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH = 7 eingestellt und erneut zentrifugiert. Der klare flüssige Überstand dieser Phasentrennung wurde bei den Gesteinsproben verworfen und die Festphase erneut im Trockenschrank bei 35 °C getrocknet.

Bei einer Bodenprobe aus dem mittleren B-Horizont (32182; 75,0-82,5 cm) gingen in der neutralen wäßrigen Phase (pH = 7) Huminsäuren in Lösung, wie dies auch in der Literatur für Bodenproben beschrieben ist (Stevenson, 1982; s. Abb. 2-2). Die flüssige Phase (mit den Huminsäuren) wurde darauf durch Zentrifugieren und Dekantieren abgetrennt, die Huminsäuren durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt und einer getrennten Aufbereitung zugeführt, die der im folgenden beschriebenen Extraktion der Bodenprobe entspricht. Auch bei der folgenden basischen Hydrolyse gingen bei dieser Probe Huminsäuren in der wäßrigen Phase in Lösung, die getrennt weiterbearbeitet wurden. Mit dieser getrennten Aufarbeitung der Huminsäuren konnten daran gebundene oder adsorbierte Lipidanteile nachgewiesen werden. Unlösliche Humine und säurelösliche Fulvinsäuren blieben bei dieser Abtrennung im Ausgangsmaterial bzw. in der wäßrigen Phase zurück (Schnitzer und Khan, 1978; Stevenson, 1982; Tissot und Welte, 1984; Schachtschabel et al., 1986).

Nach dem Trocknen wurde die Gesteinsfestphase erneut für 90 Stunden in einer Soxhletapparatur extrahiert und der Extrakt mit dem Extrakt der Salzsäurephase vereinigt. Nach erneutem Trocknen erfolgte eine Verseifung der Festphase unter ständigem Rühren (3 Stunden) mit einer zweimolaren methanolischen Kaliumhydroxidlösung in einer Stickstoffatmosphäre. Nach der Trennung von Festphase und Kaliumhydroxidlösung durch Zentrifugieren und Dekantieren wurde die Festphase mit einem Methanol-Wasser-Gemisch (100:15 Vol.) nachgewaschen und erneut zentrifugiert. Das dekantierte Methanol-Wasser-Gemisch wurde mit der Kaliumhydroxidlösung vereinigt. Diese vereinigten Lösungen wurden im Scheidetrichter mit Salzsäure auf $\text{pH} = 2$ gebracht, mit Dichlormethan extrahiert und der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Festphase mit Wasser neutral gewaschen und wiederum zentrifugiert, um das Wasser danach zu dekantieren und zu verwerfen.

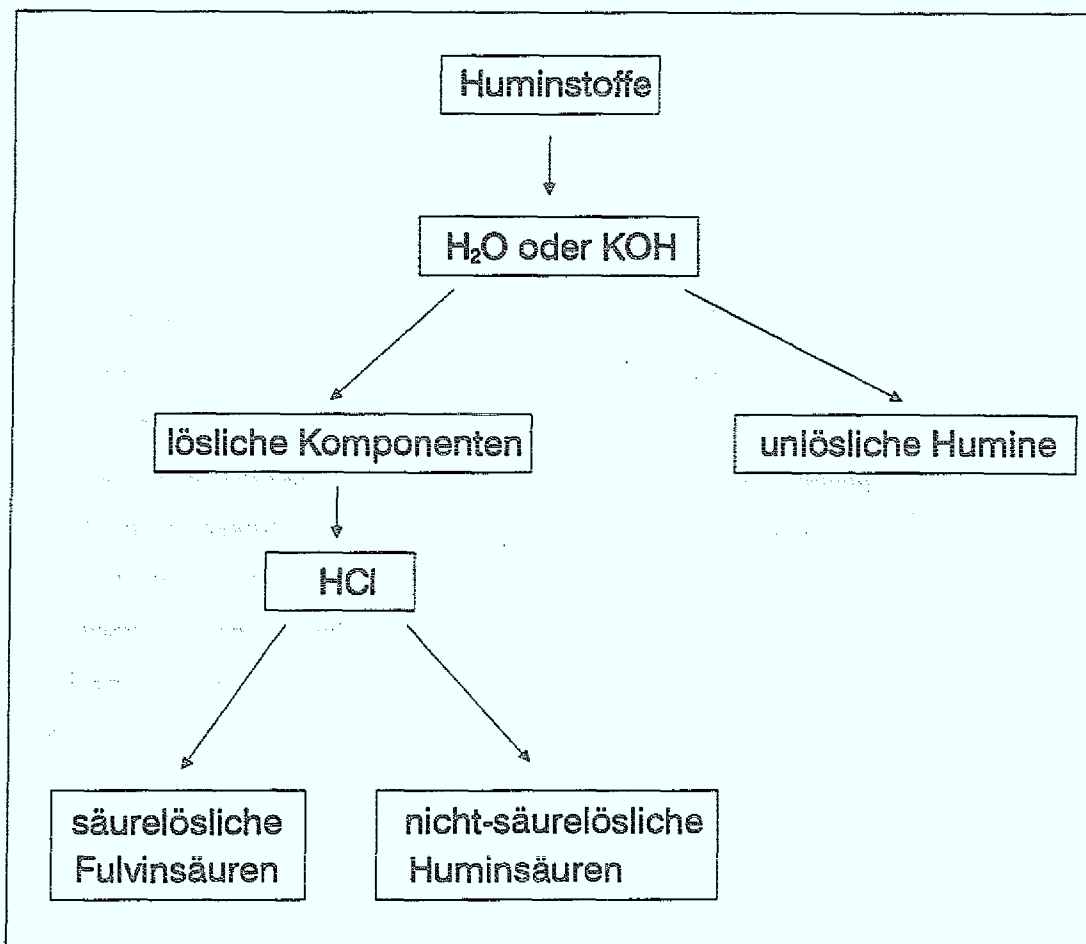


Abb. 2-2: Extraktionsweg für Huminsäuren (Schnitzer und Khan, 1978; Stevenson, 1982; Tissot und Welte, 1984; Schachtschabel et al., 1986).

An dieser Stelle gingen bei den erwähnten Bodenproben nochmals Huminsäuren in Lösung. Diese wurden, wie bereits oben beschrieben, als Kolloide ausgefällt und in einer Soxhletapparatur 90 Stunden mit Lösungsmittel extrahiert.

Die Gesteinsfestphase wurde nach einem erneuten Trocknen im Trockenschrank ein weiteres Mal für 90 Stunden mit Lösungsmittel in einer Soxhletapparatur extrahiert. Der Extrakt wurde in Dichlormethan überführt, mit Natriumsulfat getrocknet und mit dem Extrakt der methanolischen Kaliumhydroxidphase vereinigt, worauf die Vereinigung der Extrakte der Entcarbonatisierung und der Verseifung folgte.

Nach Abschluß der Extraktionssequenz wurden alle Extrakte flüssigkeitschromatographisch aufgetrennt.

2.5 Flüssigkeitschromatographische Trennung der Extrakte

Für die flüssigkeitschromatographische Ab- und Auftrennung der Heterokomponenten nach funktionellen Gruppen wurde ein von Radke und Willsch (1985) entwickeltes Verfahren verwendet, das im folgenden kurz erläutert wird (s. Abb. 2-3).

Die Anlage für diese semi-präparative Adsorptions-Säulenchromatographie besteht aus einer KNAUER HPLC-Pumpe und einem in Reihe geschalteten 3-Säulensystem, das eine Trennung der Verbindungen nach ihrer Polarität und Funktionalität ermöglicht. Die erste Säule ist mit thermisch desaktiviertem Kieselgel 100 (Korngröße 0,063 - 0,2 mm) gefüllt und adsorbiert die sogenannten hochpolaren Verbindungen, eine nicht näher definierte Gruppe, in der hauptsächlich multifunktionale Komponenten (z.B. Diole) nachgewiesen werden konnten (Willsch, mündl. Mitteilung). Bis zu einer Extraktmenge von 100 mg genügt eine Säule mit rund 4 g Kieselgel. Für größere Extraktmengen

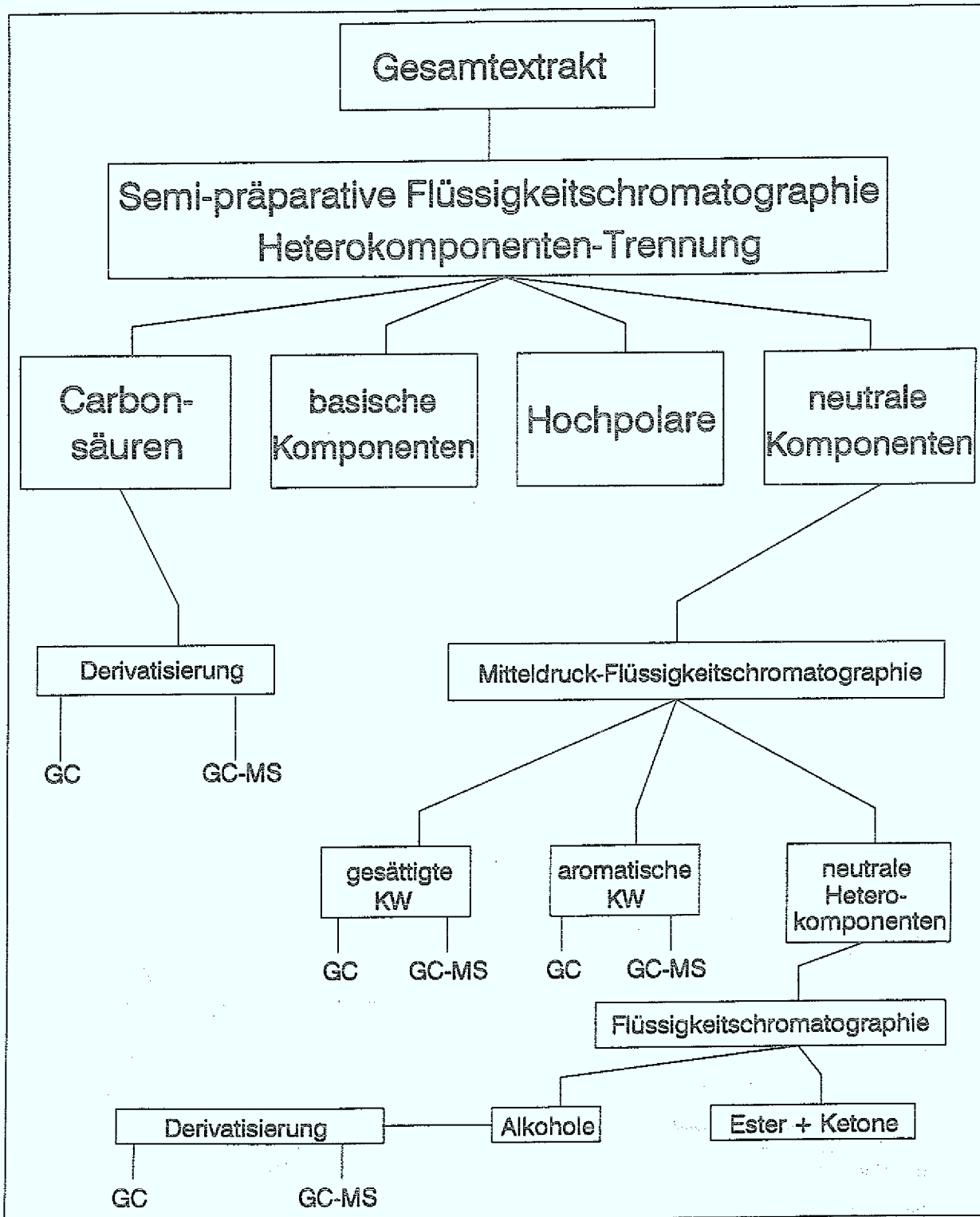


Abb. 2-3: Schematische Darstellung der flüssigkeitschromatographischen Auftrennung der sequentiell extrahierten Proben.

bis 750 mg wird eine Säule mit rund 13 g Kieselgel verwendet. Nach der Trennung wird das adsorbierte Material mit 70 ml bzw. 230 ml Methanol mit einem Druck von 1 bar von der Säule eluiert und die Menge, nach Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, gravimetrisch bestimmt.

Auf der zweiten Säule ist das Kieselgel 100 (4 g) mit 1,5 Gew.% Kaliumhydroxid belegt. Auf dieser Säule werden selektiv saure Verbindungen als Kaliumsalze gebunden. Dieser Trennungsschritt geht auf ein von McCarthy und Duthie (1962) veröffentlichtes Verfahren zurück. Nach der Trennung werden die Carbonsäuren mit 70 ml einer Lösung von 1% Ameisensäure in Dichlormethan bei einem Druck von 1 bar in freie Carbonsäuren überführt und in ein mit Dichlormethan und Wasser gefülltes Gefäß eluiert. Durch Flüssig-Flüssig-Verteilung in einem Scheidetrichter mit Wasser (100 ml) und Dichlormethan (20 ml) wird die überschüssige, wasserlösliche Ameisensäure von den Carbonsäuren getrennt und anschließend verworfen. Die extrahierten Carbonsäuren werden bis zum vollständigen Entfernen des Lösungsmittels mit Stickstoff bedampft, gewogen und für die Gaschromatographie derivatisiert (s. Abb. 2-3). Die Derivatisierung umfaßt im ersten Schritt eine Veresterung der Carboxylgruppen mit Diazomethan (CH_2N_2) (Schlenk und Gellerman, 1960). In einem zweiten Schritt werden vorhandene Hydroxylgruppen mit einem Gemisch (Silyl 991) aus N,O-bis-(Trimethylsilyl)-trifluoro-acetamid (BSTFA) und Trimethylchlorsilan (TMCS) im Verhältnis 99:1 silyliert (= Bildung von Trimethylsilylethern).

Auf der dritten Säule ist das Kieselgel 100 (4 g) mit Salzsäure behandelt und adsorbiert selektiv basische Verbindungen als Ammoniumsalze (Schmitter et al., 1983). Zur Rückbildung der freien Basen aus ihren Hydrochloriden nach der Trennung wird bei der Elution der Säule mit 70 ml Methanol eine mit Kaliumhydroxid belegte Kieselgel-Säule nachgeschaltet. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und der Anteil der basischen Verbindungen gravimetrisch bestimmt.

Das Flußmittel für die gesamte Trennung ist ein Gemisch von Dichlormethan und Methanol im Verhältnis 99:1 Vol., das mit einem Druck von 2-8 bar gepumpt wird. Das Elutionsvolumen umfaßt, je nach Dimension der ersten Säule, 75 ml oder 240 ml.

Das Lösungsmittel, welches alle drei Säulen passiert hat, enthält unpolare bis schwach polare Verbindungen (gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Ketone, Alkohole, Aldehyde), die mit der nachfolgenden Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) weiter aufgetrennt werden.

Die Reihenfolge Heterokomponenten-Trennung vor MPLC wurde für alle Proben gewählt, bei denen eine molekulare Untersuchung der Heterokomponenten durchzuführen war. Bei einem Teil der Proben wurden nur die Kohlenwasserstoff-Fractionen detailliert untersucht; hier entfiel der bis hierher beschriebene Trennungsschritt. Bei der Besprechung der Ergebnisse wird jeweils auf die Art und Anzahl der durchgeführten flüssigkeitschromatographischen Trennungen hingewiesen.

Die weitere Trennung der Extrakte in gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie neutrale Heterokomponenten nach der Abtrennung der polaren Heterokomponenten wurde mit einer MPLC-Anlage nach Radke et al. (1980) durchgeführt. Zunächst wird der Extrakt, nach Abdampfen des Dichlormethans bei Raumtemperatur und Normaldruck, in n-Hexan überführt. Die Heterokomponenten werden dann während der Trennung auf einer mit desaktiviertem Kieselgel 100 gefüllten Vorsäule adsorbiert, während die Kohlenwasserstoffe auf eine mit aktiviertem Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) gefüllte Säule transportiert werden. Nachdem die gesättigten Kohlenwasserstoffe die Hauptsäule passiert haben, werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Rückspülung von der Säule eluiert. Die korrekte Lage des Schnittes zwischen den Fraktionen wird mit einem UV-Detektor und einem RI-Detektor (Differentialrefraktometer) überwacht.

Nach der vorgeschalteten Ab- und Auftrennung der polaren Heterokomponenten, bleiben auf der MPLC-Vorsäule Ether, Ester, Ketone, Alkohole, Aldehyde und Verbindungen vergleichbarer Polarität zurück. Die in dieser Arbeit untersuchten Alkohole werden nach einer Elution der Vorsäule mit Methanol, vollständigem Abzug des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und Lösung der Verbindungen in Dichlormethan/Methanol 99:1 Vol. von den restlichen Verbindungen abgetrennt. Dazu wird aus der Fraktion der neutralen Heterokomponenten über eine Kieselgel-Säule Lichroprep Si 60 (Größe A, Korngröße 40-63 μm) bei einem Fluß von 8 ml/min und einem Druck von rund 3 bar nach 2 min 45 s mit Dichlormethan/Methanol 99:1 die Unterfraktion der Ester und Ketone eluiert. Nach weiteren 11 min sind die Alkohole vollständig eluiert. Die Trennung wird mit einem RI-Detektor überwacht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom werden die Hydroxylgruppen der Alkohole für die Gaschromatographie mit Silyl 991 derivatisiert.

2.6 Gaschromatographische Messungen

Die gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Carbonsäuren und einige Alkoholfraktionen wurden gaschromatographisch untersucht. Je nach Verbindungsklasse wurden die Messungen mit unterschiedlichen Geräten und unter unterschiedlichen Meßbedingungen durchgeführt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe aus der sequentiellen Extraktion und der einfachen Lösungsmittlextraktion wurden auf einem VARIAN 3700 Gaschromatographen gemessen, der mit einem Gerstel Kaltaufgabesystem KS 503 ausgerüstet war:

KS 503:

Temperaturprogrammierung

Aufgabetemperatur: -50 °C, 2 min isotherm; CO₂-Kühlung

Aufheizrate:	12 °C/s
Verdampfungstemperatur:	270 °C, 3 min isotherm
Lösungsmittelausblendung:	120 ml/min
Gaschromatograph:	
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur:	270 °C
Brenngase:	Wasserstoff 30 ml/min; Luft 300 ml/min
Make-Up-Gas:	Argon 30 ml/min
Split:	1:3
Kapillarsäule:	
Säulenlänge:	50 m
Innendurchmesser:	0,10 mm
Filmdicke:	0,12 µm, chemisch gebunden
Stationäre Phase:	5% Diphenylpolysiloxan 95% Dimethylpolysiloxan
Temperaturprogramm:	
Starttemperatur:	110 °C, 2 min isotherm
Aufheizrate:	3 °C/min
Endtemperatur:	310 °C, 32 min isotherm

Die Messungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Proben, die nur mit Lösungsmittel extrahiert worden waren, erfolgte auf demselben Gerät; lediglich die Endtemperatur des Gaschromatographen wurde auf 300 °C und die Haltezeit auf 24 min geändert.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe der sequentiellen Extraktion wurden auf einem speziell dafür ausgelegten HEWLETT-PACKARD 5890-Gaschromatographen zusätzlich auf schwefelhaltige Verbindungen untersucht. Dieses Gerät war

mit einem FID und zusätzlich einem schwefelselektiven Detektor (HALL-Detektor) ausgerüstet:

Aufgabesystem:	on-column, Temperatur 90 °C
Detektor 1:	FID, Parameter siehe oben
Detektor 2:	HALL-Detektor
Gaschromatograph:	
Temperaturprogramm	
Starttemperatur:	90 °C, 2 min isotherm
Aufheizrate:	3 °C/min
Endtemperatur:	310 °C, 40 min isotherm
Split:	1:3
Kapillarsäule:	HEWLETT-PACKARD Ultra 2
Säulenlänge:	50 m
Innendurchmesser:	0,2 mm
Filmdicke:	0,25 μ m
Stationäre Phase:	5% Diphenylpolysiloxan, 95% Dimethylpolysiloxan; quervernetzt

Die Messungen der Carbonsäuren und der Alkohole erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, aber mit Einstellung der Endtemperatur auf 300 °C und der Haltezeit auf 30 min.

Alle gaschromatographischen Messungen wurden mit Helium als Trägergas durchgeführt.

Die Quantifizierung der aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe wurde mit Hilfe der vor der Probenaufbereitung zugegebenen internen Standards (s. Kap. 2.4) vorgenommen. Grundsätzlich wird bei dieser Art der

Quantifizierung die Peakfläche der Standardverbindung der ursprünglich zugefügten Menge gleichgesetzt und die Konzentration der anderen Verbindungen danach berechnet. Die sechs internen Standards der Aromatenfraktion decken einen weiten Siedebereich ab und sind so gewählt, daß sie nicht in natürlichen Proben vorkommen und nicht mit natürlich vorkommenden Verbindungen coeluiieren. Die Quantifizierung mit internen Standards erlaubt den Ausgleich von Verlusten durch Adsorptionseffekte, die während der Probenaufbereitung auftreten. Durch die Verteilung der Standardverbindungen in der Probe ist es weiterhin möglich, die während der Probenaufbereitung aufgetretenen Abdampfverluste zu quantifizieren und entsprechende Korrekturfaktoren durch Interpolation zwischen den Standardverbindungen für jede auszuwertende Komponente zu berechnen.

In den Aromatenfraktionen wurden gaschromatographisch unter anderem die Konzentrationen methylierter Phenanthrene bestimmt. Da diese Verbindungen bei den oben beschriebenen technischen Randbedingungen teilweise coeluiieren, wurde eine Korrektur des integrierten FID-Signals über das Flächen/Höhen-Verhältnis der Peaks durchgeführt. Dazu wurde eine Verbindung innerhalb der gleichen gaschromatographischen Messung ausgesucht, deren Peak eine möglichst ideale Gaußverteilung zeigte. Über das Flächen/Höhen-Verhältnis dieses Peaks wurden die Flächen der coeluiierenden Methylphenanthrene korrigiert.

Den Carbonsäurefraktionen wurden vor der gaschromatographischen Messung, je nach Gewicht der veresterten Probe, unterschiedlich große, genau bestimmte Mengen einer Lösung der Ketocarbonsäure 5-Oxo-octadecansäure als interner Standard zugesetzt. Durch vorherige Testmessungen ohne Standard und durch massenspektrometrische Überprüfung konnte sichergestellt werden, daß diese Verbindung mit keiner Verbindung in den Proben coeluierte. Durch Messung verschiedener Testlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung konnte weiterhin gezeigt werden, daß der Responsefaktor dieser Standardverbindung mit einer Abweichung <10% dem Response der ausgewerteten Verbindungen im FID entspricht.

Für die Identifizierung der Carbonsäuren und n-Alkanole wurden Standardgemische der Firmen Serva (Heidelberg/BRD); Sigma (Deisenhofen/BRD), Aldrich (Steinheim/BRD), Analabs (Foxboro/USA) und Chiron (Trondheim/NOR) verwendet.

Zur Aufzeichnung und Auswertung der gaschromatographischen Messungen stand eine Microvax 3200 Workstation (DEC) und das VG-Programm "Multichrom" zur Verfügung.

2.7 Kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Für die Untersuchung von unbekanntem Verbindungen, für die Biomarkeranalytik und zur Kontrolle der gaschromatographischen Identifizierungen wurde Elektronenstoß-Massenspektrometrie mit je nach Fragestellung unterschiedlichen Aufnahmearten eingesetzt.

Ein kleiner Teil der Messungen wurde mit einem FINNIGAN 5100 SP Quadrupol-Gerät durchgeführt (Interfacetemperatur: 250 °C; Quelltemperatur: 70 °C, Ionisierungsenergie: 70 eV). Dem Massenspektrometer vorgeschaltet war hier ein FINNIGAN-Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule CP Sil 5 CB (Länge: 50 m; Innendurchmesser: 0,10 mm; Filmdicke: 0,12 µm). Auf diesem Gerät und mit diesem Aufbau wurden ein kleiner Teil der Carbonsäureproben und die Alkoholfraktionen mit der Aufzeichnung vollständiger Massenspektren gemessen. Daneben diente die Konfiguration der Identifizierung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Für den überwiegenden Teil der Messungen wurde jedoch ein VG 7070E-Sektorfeldmassenspektrometer verwendet (Beschleunigungsspannung: 6 kV; Emission: 200 µA; Ionisierungsenergie: 70 eV). Das Gerät war mit einem CARLO-ERBA-Gaschromatographen gekoppelt, der mit der gleichen Kapillarsäule wie das FINNIGAN-Gerät und zusätzlich mit einem GERSTEL-Kaltaufgabesystem (Aufgabe-

temperatur: $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, sonstige Parameter s. Gaschromatographie) ausgerüstet war. Mit diesem Gerät wurden komplette Massenspektren von gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Carbonsäuren aufgenommen und außerdem Messungen von metastabilen Ionen ausgewählter Biomarkerverbindungen ausgeführt. Dies sind Ionen, die nicht bereits in der Ionenquelle, sondern erst im anschließenden ersten feldfreien Raum vor dem Analysator zerfallen. Durch geeignete Einstellung von Beschleunigungsspannung und Magnetfeld (B^2/E scan) können Tochterionen ihren metastabilen Mutterionen zugeordnet werden. Diese komponenten-selektive Meßmethode schaltet Coelutionseffekte aus, kann jedoch nur auf Gemische strukturell bekannter Substanzen angewandt werden. Die Berechnung von Verhältniswerten verschiedener Biomarkerverbindungen mit dieser Methode ist sehr genau (Schröder, 1991; Peters und Moldovan, 1993). Folgende Übergänge wurden bei den Messungen bestimmt:

Tab.2-2: Registrierte Mutter-Tochter-Übergänge der hopanoiden und steroiden Kohlenwasserstoffe bei den Metastabilen-Messungen.

(1) $M^+ 358 \Rightarrow m/z 217 = C_{26}$ -Sterane	(6) $M^+ 370 \Rightarrow m/z 191 = C_{27}$ -Hopane
(2) $M^+ 372 \Rightarrow m/z 217 = C_{27}$ -Sterane	(7) $M^+ 384 \Rightarrow m/z 191 = C_{28}$ -Hopane
(3) $M^+ 386 \Rightarrow m/z 217 = C_{28}$ -Sterane	(8) $M^+ 398 \Rightarrow m/z 191 = C_{29}$ -Hopane
(4) $M^+ 400 \Rightarrow m/z 217 = C_{29}$ -Sterane	(9) $M^+ 412 \Rightarrow m/z 191 = C_{30}$ -Hopane
(5) $M^+ 414 \Rightarrow m/z 217 = C_{30}$ -Sterane	(10) $M^+ 426 \Rightarrow m/z 191 = C_{31}$ -Hopane
	(11) $M^+ 440 \Rightarrow m/z 191 = C_{32}$ -Hopane
	(12) $M^+ 454 \Rightarrow m/z 191 = C_{33}$ -Hopane
	(13) $M^+ 468 \Rightarrow m/z 191 = C_{34}$ -Hopane
	(14) $M^+ 482 \Rightarrow m/z 191 = C_{35}$ -Hopane

Darüberhinaus wurden MID-Messungen (Multiple Ion Detection) von Biomarkerverbindungen auf dem Quadrupolgerät vorgenommen. Dabei werden ausschließ-

lich ausgewählte charakteristische Tochterionen einzelner Verbindungsgruppen aufgezeichnet. Durch die Beschränkung auf wenige Ionen wird die Meßzeit für jedes einzelne Ion im Vergleich zur Messung kompletter Massenspektren entsprechend verlängert. Dies führt zu einer Steigerung der Empfindlichkeit um einen Faktor von etwa 100 bis 200. Auch diese Meßmethode ist nur für Proben mit überwiegend bekannter Zusammensetzung sinnvoll (Peters und Moldovan, 1993; Schröder, 1991).

2.8 Reagenzien, Reinigungsprozeduren und Blindversuche

Reagenzien

Azeotropes Gemisch (über Füllkörperkolonne destilliert): Chloroform 31,9 Vol.%, Aceton 38,2 Vol.%, Methanol 29,9 Vol.%

Dichlormethan: Merck, pro analysi, nachträglich über Füllkörperkolonne destilliert.

Natriumsulfat (Na_2SO_4): Merck, pro analysi

Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3): Merck, pro analysi

Salzsäure (HCl): Merck, suprapur

Kaliumhydroxid (KOH): Merck, suprapur

Wasser: 5-fach destilliert

Derivatisierung der Carbonsäuren: Diazomethan wurde selbst hergestellt; Silyl 991 (BSTFA und TMCS 99:1) von Machery & Nagel, Düren (BRD)

Thermische Desaktivierung des Kieselgels: 1 Stunde bei 200 °C und 2 Stunden bei 600 °C im Muffelofen

Reinigungsprozeduren

Alle Glasgefäße wurden in einer Spülmaschine mit entionisiertem Wasser und herkömmlichem Reinigungsmittel gewaschen und im Trockenschrank bei 40 °C ge-

trocknet. Vor ihrer Benutzung wurden die Gefäße jeweils dreimal mit dem oben beschriebenen azeotropen Gemisch (Methanol, Aceton, Chloroform) gespült.

Blindproben

Um sicherzustellen, daß die Probenextrakte während der Aufbereitung im Labor nicht mit über die Luft eingeschleppten oder an Laborgeräten adsorbierbaren Substanzen kontaminiert wurden, durchlief zu Beginn und am Ende der Laborphase jeweils eine Blindprobe die gesamte Aufbereitung von der Extraktion bis zur gaschromatographischen Messung unter Verwendung aller Reagenzien und Geräte, die auch bei der Aufbereitung des Probenmaterials verwendet wurden. Die Konzentrationen der dabei festgestellten Blindwerte für Einzelsubstanzen aus der Carbonsäurefraktion lagen durchweg unter 5% der Konzentration dieser Einzelsubstanz in der Probe mit der geringsten Konzentration. Die Konzentrationen aromatischer und gesättigter Kohlenwasserstoffe in den Blindproben lagen immer unterhalb der Nachweisgrenze der eingesetzten gaschromatographischen Analytik.

2.9 Rasterelektronen-, Durchlicht- und Kathodenlumineszenz-Mikroskopie

Durchlichtmikroskopische Untersuchungen und Aufnahmen wurden an einem Zeiss Axiophot-Gerät mit Trocken-Objektiven (Plan-Neofluar) durchgeführt.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM) erfolgten an einem Gerät vom Typ "Cambridge Stereoscan 250 MK 3". Das Gerät war mit einem energiedispersiven Röntgenanalysator (EDX) der Firma LINK ausgerüstet.

Die Kathodenlumineszenz (KL)-Untersuchungen von zwei Proben wurden an goldbedampften Dünnschliffen mit einem nicht-kommerziellen KL-Mikroskop der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Der Aufbau des Gerätes und die Metho-

ge-farbene Lumineszenz von Calcit und Dolomit ist auf den Einbau von aktivierenden Fremdionen wie Mn^{2+} zurückzuführen (Brittain, 1990). Damit lassen sich Informationen über die geänderte Zusammensetzung und Umkristallisierungsvorgänge in einer Carbonatphase gewinnen.

3. ERGEBNISSE UND INTERPRETATION

3.1 Sequentielle Extraktion ausgewählter Proben

Da mit Carbonsäuren, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen Verbindungsgruppen quantifiziert werden sollten, die unterschiedliche chemische Eigenschaften besitzen (Reaktivität, Polarität), wurde zunächst durch Extraktion ausgewählter Proben ermittelt, welchen Einfluß die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel (Dichlormethan und ein azeotropes Gemisch aus Methanol, Chloroform, Aceton) auf die Extraktionseffizienz hat. Dazu wurden zwei aliquote Probenteile einer Probe aus dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm) für 90 Stunden in einer Soxhletapparatur mit den beiden Lösungsmitteln extrahiert und die n-Alkane und n-Carbonsäuren nach einer flüssigkeitschromatographischen Trennung anhand interner Standards quantifiziert (s. Tab. 3.1-1).

Tab. 3.1-1: Vergleich der Extraktionseffizienz von Dichlormethan und einem azeotropen Gemisch aus Methanol, Chloroform, Aceton für n-Alkane und n-Carbonsäuren in zwei aliquoten Teilen derselben Probe (32185; 97,5-105,0 cm). Die Prozentzahlen des azeotropen Gemisches geben die kleinste und größte Menge an, die im Vergleich zur Dichlormethanextraktion bei einzelnen Verbindungen extrahiert wurde; * = definitionsgemäß 100%.

	n-Alkane C ₁₅ - C ₃₆	n-Carbonsäuren C ₉ - C ₃₆
azeotropes Gemisch	89% (C ₁₅) - 115% (C ₁₈) ø 95%	200% (C _{10:0}) - 1000% (C _{17:0}) ø 490%
Dichlormethan	100% *	100% *

Die beiden Lösungsmittel extrahieren im Rahmen des Meßfehlers gleiche Mengen von n-Alkanen, jedoch extrahiert das azeotrope Gemisch die 2- bis 10-fache Menge n-Carbonsäuren. Ein Unterschied in der Relativverteilung der

extrahierten homologen Reihen, beispielsweise durch Diskriminierung der langkettigen oder kurzkettigen Verbindungen, wurde beim Vergleich der Meßergebnisse nicht festgestellt. Da sich das azeotrope Gemisch wesentlich besser für die Extraktion von n-Carbonsäuren eignet und vergleichbare Ergebnisse bei der Extraktion von Kohlenwasserstoffen erbringt, wurde es bei allen Extraktionen als Lösungsmittel eingesetzt.

In einem zweiten Versuch war nun die Frage zu klären, welche Reihenfolge von Verseifung und Entcarbonatisierung zu den günstigeren Ergebnissen führt oder ob die Reihenfolge einen Einfluß auf das Extraktionsergebnis hat. Dazu wurde von drei Proben eine größere Menge mit Lösungsmittel extrahiert und danach in zwei gleich große Teile zerlegt. Der eine Teil wurde zunächst verseift und dann entcarbonatisiert (Extraktionsweg A), während dies bei dem anderen Teil in umgekehrter Reihenfolge geschah (Extraktionsweg B). Danach durchliefen die Extrakte parallel den gesamten Aufbereitungsweg bis zur gaschromatographischen und gaschromatographisch-massenspektrometrischen Messung und zur Quantifizierung (detaillierte Angaben zum Ablauf der Probenaufbereitung befinden sich in den Kapiteln 2.4 und 2.5). Die Ergebnisse zeigten erhebliche Unterschiede zwischen den beiden Extraktionssequenzen. Die Reihenfolge Lösungsmittel - Entcarbonatisierung - Verseifung lieferte die besten Ergebnisse. Im folgenden werden die Resultate der n-Alkan- (stellvertretend und repräsentativ für die Kohlenwasserstoffe) und der n-Carbonsäure-Messungen vorgestellt. Die quantitativen Ergebnisse der Aromaten-Messungen entsprechen denen der n-Alkan-Messungen und werden daher nicht im einzelnen erläutert.

Für die Untersuchung wurde je eine Probe aus dem mittleren B-Horizont (32182; 75,0-82,5 cm) und dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm) des Bodens sowie eine Festgesteinsprobe (32252; 465-470 cm) ausgewählt. Diese Auswahl erfolgte mit dem Ziel, ein möglichst breites Spektrum von geochemischen und petrographischen Unterschieden zu erfassen, um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf alle Probenarten im Verwitterungsprofil sicherzustellen. In Tab. 3.1-2 werden die Proben anhand ihrer Gesamtgesteinsmessungen vorgestellt.

Tab. 3.1-2: Geochemische Parameter der Proben für die Versuche zur sequentiellen Extraktion.

	32182 mittl. B-Horizont	32185 unterer B-Horizont	32252 Posidonienschiefer
Teufe [cm]	75,0-82,5	97,5-105,0	465,0-470,0
C _{org} (Gew. %)	2,73	1,92	6,52
CaCO ₃ (Gew. %)	7,08	16,58	31,50
Schwefel (Gew. %)	0,05	0,05	3,11
S1 (mg KW/g)	0,21	0,04	1,68
S2 (mg KW/g)	2,07	1,08	21,69
S3 (mg CO ₂ /g)	5,10	3,29	0,51
T _{max} (°C)	437	438	446
HI (mg KW/g C _{org})	89	56	333
OI (mg CO ₂ /g C _{org})	220	170	8

3.1.1 Bodenproben

3.1.1.1 n-Alkane

Die durch die Lösungsmittelextraktion freigesetzten n-Alkane der beiden Bodenproben unterscheiden sich in ihren Verteilungen deutlich (s. Abb. 3.1-1 und 3.1-2). Probe 32185 (97,5-105,0 cm) zeigt eine bimodale Verteilung mit Maxima bei n-C₃₁ und n-C₁₉, wobei der vordere Bereich keine Bevorzugung gerader oder ungerader Kohlenstoffzahlen (CPI C₁₅-C₂₄ = 0,96; CPI = carbon preference index (Summe n-C₁₅ bis n-C₂₃ ungerade / Summe n-C₁₆ bis n-C₂₄ gerade)) und der hintere Bereich eine Bevorzugung ungerader Kettenlängen (CPI C₂₅-C₃₆ = 1,84) zeigt. Probe 32182 (75,0-82,5 cm) hingegen zeigt eine unimodale Verteilung mit einem Maximum bei n-C₃₁ und eine deutliche Bevorzugung der ungeraden Kohlenstoffzahlen, die sich in einem deutlich erhöhten CPI C₂₅-C₃₆ von 4,96 niederschlägt.

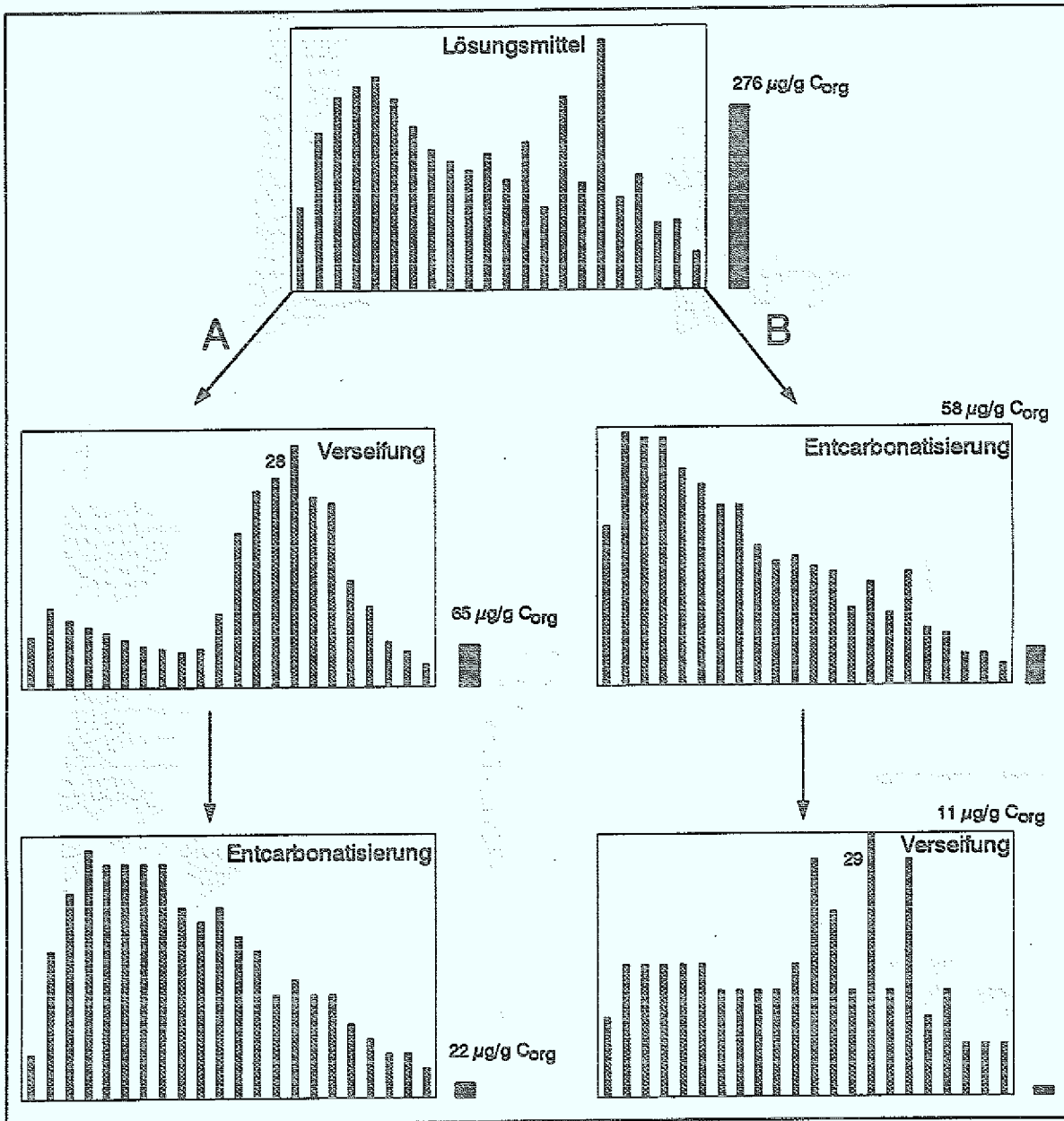


Abb. 3.1-2: Qualitative und quantitative Ergebnisse (C₁₅ bis C₃₆ n-Alkane) der sequentiellen Extraktion einer Probe aus dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm).

Extraktionsweg A setzt bei der Verseifung der Probe 32185 (97,5-105,0 cm) eine unimodale Verteilung mit einem Maximum bei $n-C_{29}$ und ohne die Bevorzugung gerad- oder ungeradzahligter n -Alkane frei. Die nachfolgende Entcarbonatisierung liefert eine breite unimodale Verteilung ohne Bevorzugung und mit einem Maximum im Bereich um $n-C_{18}$. Eine ähnliche Verteilung zeigt auch der Extrakt nach der Entcarbonatisierung im Extraktionsweg B. Lediglich im langkettigen Bereich heben sich die Verbindungen mit 29 und 31 Kohlenstoffatomen von der Verteilung ab. Die anschließende Verseifung liefert eine unimodale Verteilung mit Maximum bei $n-C_{29}$ und einer Bevorzugung ungeradzahligter Homologe, die dem Bereich $>n-C_{24}$ bei der Lösungsmittelextraktion vergleichbar ist.

In der Probe 32182 (75,0-82,5 cm) zeigt die n -Alkanverteilung nach der Verseifung im Extraktionsweg A eine bimodale Verteilung mit einer starken Betonung des Maximums bei $n-C_{17}$ ohne die Bevorzugung gerad- oder ungeradzahligter Homologe, während in der Nähe des kleineren Maximums um $n-C_{31}$ die ungeradzahligsten Verbindungen dominieren, was der Verteilung nach der Lösungsmittelextraktion entspricht. Die n -Alkanverteilung im Extrakt der nachfolgenden Entcarbonatisierung ist durch ein starkes Maximum bei $n-C_{19}$ und ein sehr schwaches Ansteigen der Konzentrationen von ungeradzahligsten Verbindungen um $n-C_{29}$ charakterisiert. Im Extraktionsweg B sind nach der Entcarbonatisierung n -Alkane mit einer Verteilung extrahierbar, die der n -Alkanverteilung der Lösungsmittelextraktion entspricht. Die anschließende Verseifung liefert eine trimodale Verteilung mit Maxima bei $n-C_{17}$, $n-C_{29}$ und $n-C_{40}$, wobei im Bereich des mittleren Maximums eine starke Bevorzugung der ungeradzahligsten Homologe herrscht; dieses Maximum entspricht den Ergebnissen der Lösungsmittelextraktion und der Entcarbonatisierung. Im Bereich der beiden anderen Maxima tritt keine Bevorzugung gerader oder ungerader Kohlenstoffzahlen auf. Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen der Probe 32185 (97,5-105,0 cm) ist jedoch zu beachten, daß dort aus technischen Gründen nur n -Alkane bis $n-C_{36}$ analysiert wurden und so ein mögliches Maximum um $n-C_{40}$ nicht erfaßt werden konnte.

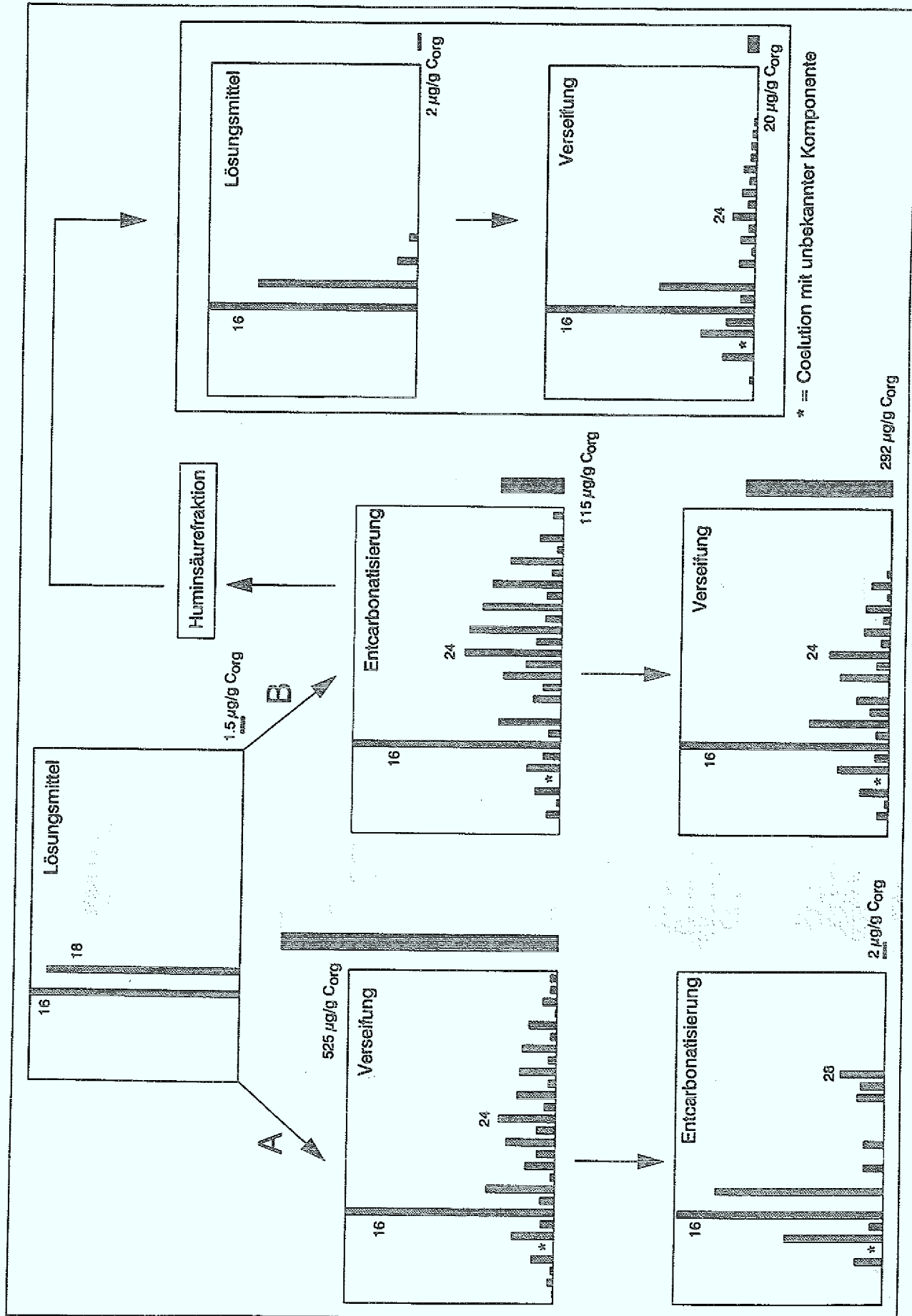


Abb. 3.1-3: Qualitative und quantitative Ergebnisse (C_9 bis C_{36} n-Carbonsäuren) der sequentiellen Extraktion einer Probe aus dem mittleren B-Horizont (32182; 75, 0-82, 5 cm).

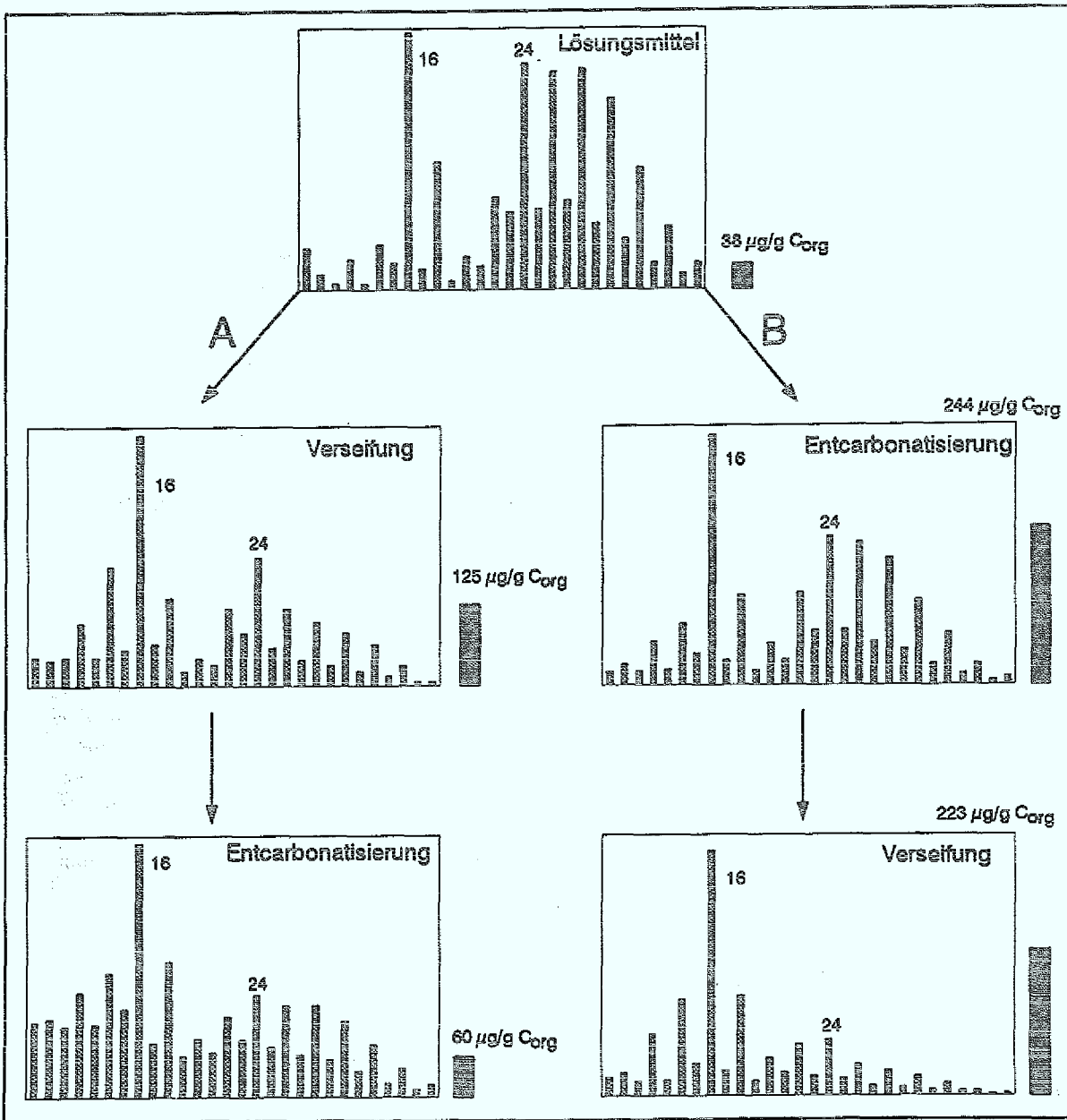


Abb. 3.1-4: Qualitative und quantitative Ergebnisse (C₉ bis C₃₆ n-Carbonsäuren) der sequentiellen Extraktion einer Probe aus dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm).

frei, das dem der Lösungsmittlextraktion entspricht. Wiederum sind aber auch hier die Verbindungen von $n-C_9$ bis $n-C_{11}$ nachweisbar, die als freie Komponenten nicht auftreten. Im Extrakt der anschließenden Verseifung dominieren in der Verteilung deutlich Verbindungen von $n-C_{12}$ bis $n-C_{18}$, und solche mit geradzahligem Kettenlängen sind bevorzugt. Im Extraktionsweg A enthält der im Anschluß an die Verseifung gewonnene Extrakt bei Probe 32182 eine n -Carbonsäureverteilung, die deutlich von dem Ergebnis der Lösungsmittlextraktion abweicht, aber der Verteilung der Probe 32185 (97,5-105,0 cm) im gleichen Extraktionsschritt sehr ähnlich ist. Wieder zeigt sich die bimodale Verteilung $n-C_9$ bis $n-C_{36}$ mit einem Minimum bei $n-C_{19}$ und einer durchgängigen Bevorzugung der geradzahligem Homologe. Im Gegensatz zur Probe aus dem unteren B-Horizont ist hier jedoch die Dominanz der Hexadecansäure sehr ausgeprägt. Der Extrakt der anschließenden Entcarbonatisierung enthält nur noch sehr geringe Konzentrationen von n -Carbonsäuren, unter denen wiederum $n-C_{16}$ - und $n-C_{18}$ dominieren. Im Extraktionsweg B zeigt die Entcarbonatisierung ein Ergebnis, das dem der Verseifung im Extraktionsweg A entspricht. Lediglich die Dominanz der Hexadecansäure ist geringer. Auch die anschließende Verseifung zeigt eine ähnliche Verteilung.

Die Lösungsmittlextraktion der Huminsäurefraktion setzt nur minimale Konzentrationen der ubiquitären Hexa- und Octadecansäure frei. Die anschließende Verseifung der Huminsäurefraktion liefert ein Verteilungsbild wie bei der Verseifung im Extraktionsweg A. Jedoch ist hier das Vorherrschen der Hexa- und Octadecansäure noch ausgeprägter.

Die markantesten Unterschiede zwischen den Proben 32182 (75,0-82,5 cm) und 32185 (97,5-105,0 cm) werden bei der Quantifizierung der C_9 - C_{36} - n -Carbonsäuren deutlich. Vergleicht man die prozentualen Anteile der einzelnen Extraktionsschritte an der Gesamtmenge der extrahierten n -Carbonsäuren, so entsteht folgendes Bild (die Prozentangaben sind gerundet): im Extraktionsweg A der Probe 32185 liefert die Lösungsmittlextraktion 17%, die Verseifung 56% und die Entcarbonatisierung 27%. Im Extraktionsweg B entspricht

der Anteil der Lösungsmittelextraktion 8%, der Entcarbonatisierung 48% und der Verseifung 44%. Die Relativanteile der einzelnen Extraktionsschritte an der Gesamtmenge der extrahierten Verbindungen ist recht unterschiedlich. Während im Extraktionsweg A die Verseifung die größte Menge freisetzt, sind die Anteile im Extraktionsweg B annähernd gleich. Ein Vergleich der absolut extrahierten Mengen $n\text{-C}_9\text{-n-C}_{36}$ nach der Verseifung und der Entcarbonatisierung zeigt, daß im Extraktionsweg B die 2,5-fache Menge an n -Carbonsäuren im Vergleich zum Extraktionsweg A extrahiert wird.

Bei der Probe aus dem mittleren B-Horizont (32182) liefert die Lösungsmittelextraktion jeweils $<0,5\%$. Im Extraktionsweg A ergibt die Verseifung $>99\%$ und die Entcarbonatisierung wieder $<0,5\%$. Im Extraktionsweg B setzt die Entcarbonatisierung 27% und die Verseifung 68% der Verbindungen frei. Die Extraktion der Huminsäurefraktion ergibt für diesen Weg noch einmal 0,5% aus dem Lösungsmittel und 4% aus der Verseifung. Wiederum wird das Ergebnis im Extraktionsweg A von der Verseifung geprägt, hier noch wesentlich stärker als bei der Probe aus dem unteren B-Horizont (32185). Im Extraktionsweg B ist der Anteil der Verseifung rund doppelt so groß wie der Anteil der Entcarbonatisierung. Der Vergleich der Gesamtmenge der nach Verseifung und Entcarbonatisierung freigesetzten n -Carbonsäuren zeigt für Probe 32182 ein Ergebnis, bei dem die Werte für die beiden Wege deutlich enger zusammenliegen als bei der Probe 32185 (s. Tab. 3.1-3).

Tab. 3.1-3: Quantitative Auswertung der extrahierten n-Carbonsäuren C₉-C₃₆ in zwei Bodenproben. Angegeben sind die prozentualen Anteile der einzelnen Extraktionsschritte an der extrahierten Gesamtmenge. Der untere Teil der Tabelle zeigt einen Mengenvergleich zwischen den beiden Extraktionsreihenfolgen. * = einschließlich der Anteile aus der Huminsäure-Extraktion; † = definitionsgemäß 100 %

	32182 (75,0-82,5 cm) mittlerer B-Horizont		32185 (97,5-105,0 cm) unterer B-Horizont	
	Extraktion A	Extraktion B	Extraktion A	Extraktion B
Lösungsmittel	< 0,5%	< 0,5%	17%	8%
Verseifung	> 99%	32% *	56%	48%
Entcarbonatisierung	< 0,5%	> 67%	27%	44%
Verseifung + Entcarbonati.	122%		100% †	
Entcarbonati. + Verseifung		100% †		250%

3.1.2 Festgesteinsprobe

3.1.2.1 n-Alkane

Die Lösungsmittelextraktion der Festgesteinsprobe aus dem Posidonienschiefer (32252; 465-470 cm) liefert eine n-Alkanverteilung, die keine Bevorzugung von gerad- oder ungeradzahligem Verbindungen zeigt und bei der die Konzentration der Verbindungen mit zunehmender Kohlenstoffzahl abnimmt (s. Abb. 3.1-5). Die Verteilungen nach der Verseifung und nachfolgenden Entcarbonatisierung im Extraktionsweg A zeigen ein annähernd gleiches Bild, das sich von dem Ergebnis der Lösungsmittelextraktion nur durch eine weniger ausgeprägte Dominanz der kurzkettigen Verbindungen unterscheidet. Auch die Entcarbonatisierung im Extraktionsweg B liefert ein ähnliches Bild. Lediglich bei der anschließenden Verseifung liegt das Maximum der Verteilung bei n-C₂₆ und nicht im vorderen Bereich. Die Quantifizierung der n-Alkane zeigt, daß das Gewicht bei der Festgesteinsprobe noch mehr auf der Seite der freien Kohlenwasserstoffe liegt als bei den Bodenproben. Während die

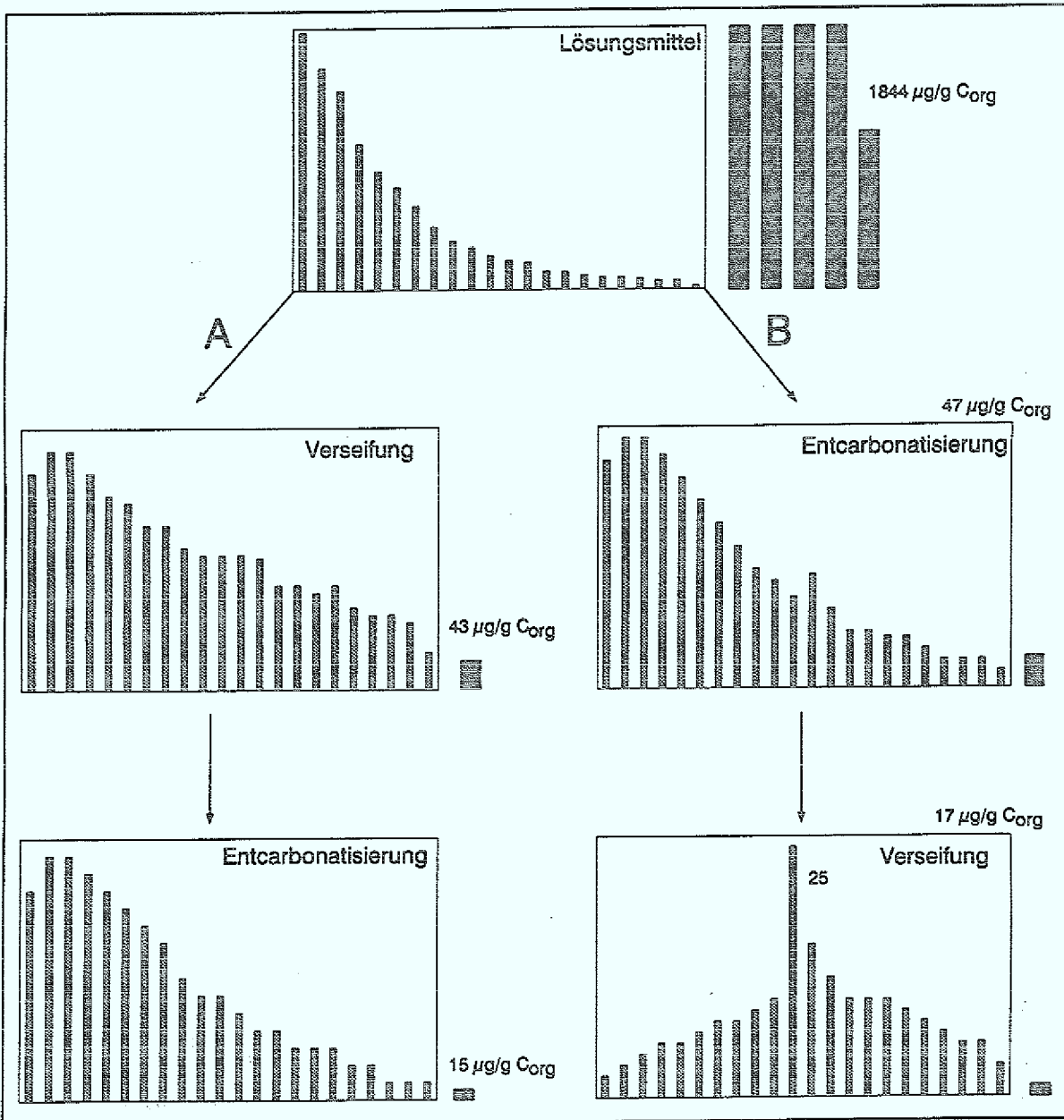


Abb. 3.1-5: Qualitative und quantitative Ergebnisse (C₁₅ bis C₃₆ n-Alkane) der sequentiellen Extraktion einer Posidonienschieferprobe (32252; 465-470 cm).

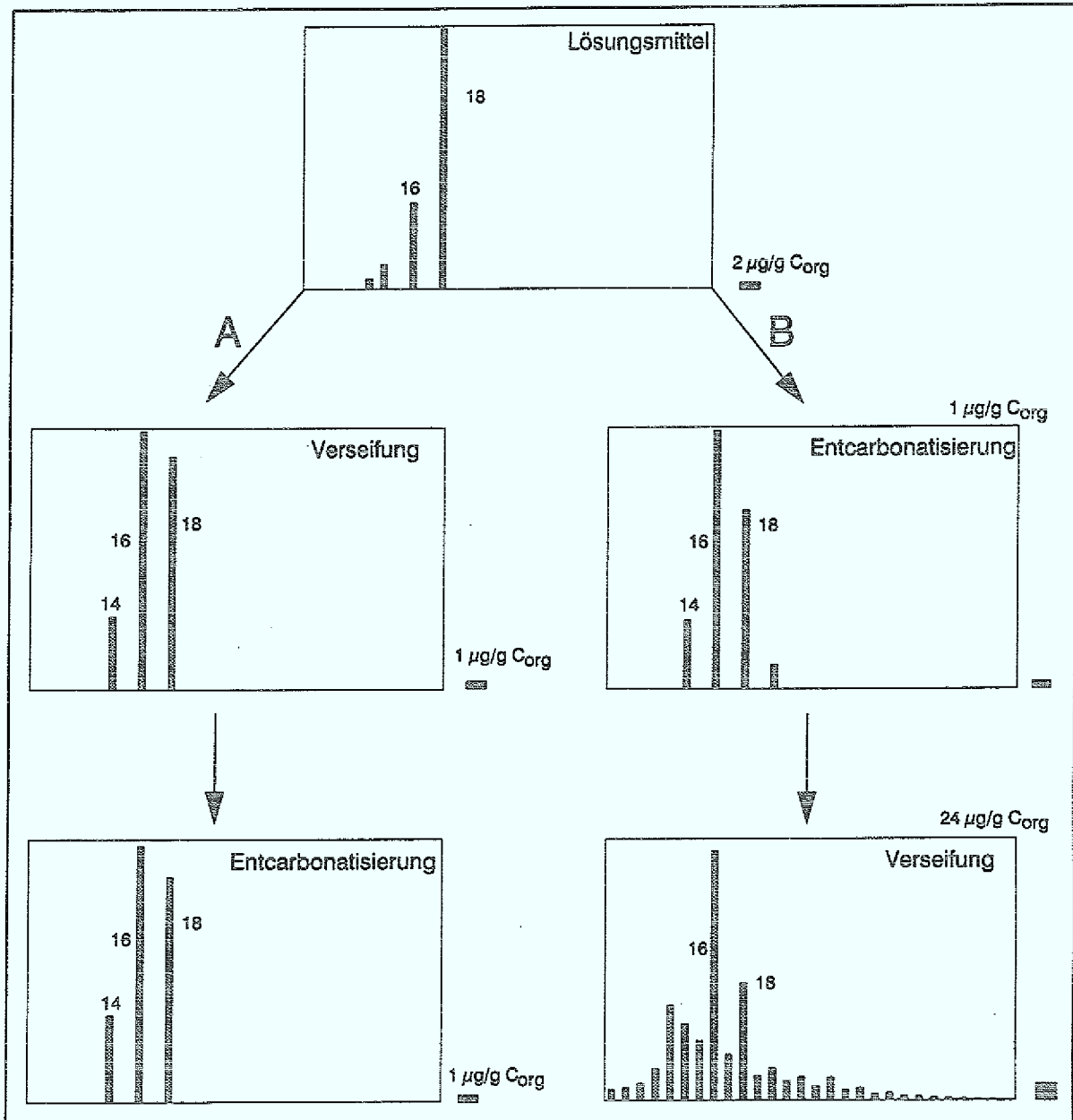


Abb. 3.1-6: Qualitative und quantitative Ergebnisse (C₉ bis C₃₆ n-Carbonsäuren) der sequentiellen Extraktion einer Posidonienschieferprobe (32252; 465-470 cm).

Gesamtmenge der n-Alkane aus Verseifung und Entcarbonatisierung absolut in der gleichen Größenordnung liegt wie bei den Bodenproben, beträgt die mit Lösungsmittel extrahierte Menge mit $1844 \mu\text{g/g C}_{\text{Org}}$ ein Vielfaches. So hält die Lösungsmittelextraktion an der Gesamtmenge der im Extraktionsweg A freigesetzten n-Alkane einen Anteil von 97%, während Verseifung und Entcarbonatisierung nur jeweils rund 2% bzw. 1% freisetzen. Im Extraktionsweg B bewegen sich die Anteile in der gleichen Größenordnung.

3.1.2.2 n-Carbonsäuren

Durch die Defunktionalisierung der organischen Komponenten während der thermischen Reifung des Posidonienschiefers enthält die Festgesteinsprobe nur sehr geringe Mengen n-Carbonsäuren (vgl. Tissot und Welte, 1984). Die Verteilungen werden in allen Extraktionsschritten von der Hexa- und der Octadecansäure geprägt. Daneben tritt auch regelmäßig die C_{14} -n-Carbonsäure und bei der Entcarbonatisierung im Extraktionsweg B die Eicosansäure (n-C_{20}) auf. Nur die Verseifung im Extraktionsweg B setzt eine vergleichsweise große Menge von n-Carbonsäuren und eine Verteilung über einen weiten Kohlenstoffzahlbereich frei, in dem eine schwache Bevorzugung geradzahliger Verbindungen beobachtet wird (s. Abb. 3.1-6).

3.1.3 Interpretation und Modell der sequentiellen Extraktion

Die durch die Lösungsmittelextraktion freigesetzten n-Alkane des Posidonienschiefers (32252, 465-470 cm) zeigen die typische Verteilung eines reifen Muttergesteins mit starker Betonung der kurzkettigen Verbindungen und ohne Bevorzugung von gerad- oder ungeradzahligen Homologen (Tissot und Welte, 1984). Ähnliche Verteilungen sind auch bei allen anderen Extraktionsschritten zu finden. Daß die Betonung der kurzkettigen n-Alkane hier nicht so ausgeprägt ist wie bei der Lösungsmittelextraktion, dürfte an der Art

der Aufbereitung liegen, bei der Verbindungen $>n-C_{15}$ durch Abdampfen verloren gehen können. Lediglich die Verseifung im Extraktionsweg B liefert bevorzugt länger-kettige Verbindungen, wie sie auch bei den anderen Proben durch die Verseifung häufig freigesetzt werden. Diese Verteilung könnte auf n-Alkane hindeuten, die im fossilen makromolekularen organischen Material eingeschlossen waren und durch diffusive Prozesse oder durch die hydrolytische Spaltung von Esterverbindungen mechanisch freigesetzt wurden.

Die bimodale Verteilung der n-Alkane im Lösungsmittel-extrakt der Probe aus dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm) stammt aus zwei Quellen. Der aus dem fossilen organischen Material ererbte Beitrag des Posidonienschiefers wird durch C_{15} - C_{24} -n-Alkane repräsentiert. Im Vergleich zur Probe aus 465-470 cm Teufe (32252) sind hier die Verbindungen mit 15 bis 19 Kohlenstoffatomen durch Abbau- oder Lösungsprozesse abgereichert. Abdampfverluste durch die Probenaufbereitung würden ebenfalls zu einer relativen Abnahme der niedrigmolekularen Komponenten führen und könnten eine Erklärung für diese n-Alkanverteilung sein. Im Licht der übrigen Ergebnisse erscheint diese Möglichkeit jedoch unwahrscheinlich. Der höhermolekulare Bereich $n-C_{25}$ - $n-C_{36}$ wird im wesentlichen vom Detrituseintrag höherer Pflanzen geprägt (s. Kap. 1.4). Nach der Entcarbonatisierung werden in beiden Extraktionswegen n-Alkane extrahiert, die von fossilem organischem Material stammen und ein geochemisches Signal des Posidonienschiefers darstellen, das in der Carbonatfraktion des ursprünglichen Gesteinsmaterials erhalten blieb.

Das schwache Signal von rezentem Pflanzenmaterial im Extrakt der entcarbonatisierten Probe (Extraktionsweg B; 32185) kann zwei Ursachen haben. Entweder handelt es sich dabei einfach um einen weiteren Extraktionsschritt, oder ein Teil des rezenten organischen Materials wurde im Zuge von Carbonatumlagerungsprozessen (Auflösung und Ausfällung) in der Verwitterungszone in eine neugebildete Carbonatphase eingeschlossen. Die zweite Möglichkeit erscheint plausibler, da die Lösungsmittel-extraktion im Hinblick auf Kohlenwasserstoffe als erschöpfend angesehen werden kann und die Ergebnisse

für die Probe aus dem mittleren B-Horizont (32182) ebenso auf einen Einschluß von organischem Material in eine umgelagerte Carbonatphase hindeuten.

Die n-Alkanverteilung in den Verseifungsprodukten des Extraktionsweges B (Probe 32185) zeigt wiederum Anzeichen von rezemtem organischem Material, das durch die basische Hydrolyse von adsorbierendem fossilem Kerogen desorbiert wurde oder direkt aus rezemtem organischem Material stammt. Die hohe Bindungskapazität von fossilem organischem Material in Böden für organische Komponenten ist bekannt (Einsele und Lempp, 1992; Windsor und Hites, 1979).

Die Ergebnisse der Verseifung im Extraktionsweg A sind im Hinblick auf die n-Alkanverteilung mit den übrigen Ergebnissen und den bekannten Mustern der beiden Quellen (fossiles organisches Material des Posidonienschiefers und rezentes Pflanzenmaterial) nicht in Einklang zu bringen. Wahrscheinlich stammen auch diese Verbindungen aus dem Kerogen, da sie keine Bevorzugung von gerad- oder ungeradzahligem Homologen zeigen und damit das Produkt von thermischen Crackreaktionen im Kerogen während der Versenkungsphase des Posidonienschiefers sein dürften. Durch die Hydrolyse werden diese Verbindungen aus dem organischen Netzwerk freigesetzt.

Die n-Alkanverteilungen der Lösungsmittelextraktion und der Entcarbonatisierung der Probe aus dem mittleren B-Horizont (32182; 75,0-82,5 cm) werden ausschließlich von Verbindungen aus rezemten Pflanzenwachsen geprägt. Mit dem Ergebnis der Entcarbonatisierung wird ein deutlicher Hinweis auf die Existenz einer Carbonatphase gegeben, in der rezentes organisches Material eingeschlossen ist. Daß die Entcarbonatisierung im Extraktionsweg A nur ein schwaches Signal von rezemtem organischem Material und eine deutliche Betonung der n-Alkane von C_{17} bis C_{20} zeigt, kann wiederum nur auf Effekte durch die geänderte Reihenfolge zurückgeführt werden. Die Ergebnisse der Verseifungen enthalten bei beiden Extraktionswegen n-Alkane aus dem rezemten ($>n-C_{25}$, ungeradzahlig bevorzugt) und aus dem fossilen Bereich ($<n-C_{25}$, keine Bevorzugung). Der fossile Anteil ist möglicherweise aus dem oberhalb von

97,5 cm Teufe (32185) aufgelösten Carbonatanteil (s. Tab. 3.1-2) freigesetzt und an das Kerogen adsorbiert worden.

Die n-Carbonsäureverteilungen der Posidonienschieferprobe (32252, 465-470 cm) enthalten in fast allen Extraktionsschritten lediglich Verbindungen, die allgemein als ubiquitär angesehen werden und in diesen geringen Konzentrationen (s. Abb. 3.1-6) auch durch Kontaminationen des Labormaterials eingeschleppt worden sein können. Das abweichende Ergebnis der Verseifung im Extraktionsweg B zeigt eine Verteilung, die möglicherweise auf Alterationsvorgänge am fossilen organischen Material zurückzuführen ist (s. Kap. 3.2-8).

Die n-Carbonsäureverteilungen der beiden Bodenproben (32182, 32185) werden durch die ubiquitären Verbindungen $n-C_{16}$ und $n-C_{18}$ sowie von Verbindungen $>n-C_{21}$ mit starker geradzahligem Bevorzugung charakterisiert, die aus dem Eintrag rezenter Pflanzenmaterials stammen (s. Kap. 1.4).

Die aus der Huminsäurefraktion extrahierten n-Carbonsäuren zeigen, daß zumindest ein Teil des in den Boden eingebrachten rezenten organischen Materials in das dort gebildete makromolekulare organische Material (Huminstoffe) eingebaut wird. Die relativ geringen Ausbeuten an n-Carbonsäuren sowohl bei der Lösungsmittelextraktion als auch bei der Verseifung der Huminsäuren lassen sich dadurch erklären, daß n-Carbonsäuren als polare ionische Verbindungen zum überwiegenden Teil an die nicht-löslichen Humine und Fulvinsäuren gebunden sind (Kördel und Wahle, 1990). Diese beiden Huminstoff-Fractionen wurden nicht untersucht.

Bemerkenswerte Ergebnisse zeigt die Quantifizierung der n-Carbonsäuren in den beiden Bodenproben. Für die umfassende Beurteilung dieser Ergebnisse ist es wichtig, noch einmal darauf hinzuweisen, daß sich die beiden Proben schon durch die Existenz einer extrahierbaren Huminsäurefraktion in Probe 32182 (75,0-82,5 cm) und deren Fehlen in Probe 32185 (97,5-105,0 cm) unterscheiden. Für die Bindungsform zumindest des reaktiven Teils der Lipidfrak-

tion befindet sich also zwischen diesen beiden Bodenabschnitten (mittlerer und unterer B-Horizont) ein entscheidender Übergang. Das zeigt sich im mittleren B-Horizont (32182) durch das fast vollständige Fehlen von freien n-Carbonsäuren. Im unteren B-Horizont (32185) dagegen ist eine erhebliche Menge freier n-Carbonsäuren mit der für Pflanzenmaterial charakteristischen Verteilung nachweisbar.

Die quantitativen Ergebnisse der Verseifung und Entcarbonatisierung werden stark von der carbonatischen Phase des Gesteins und dem darin eingeschlossenen organischen Material beeinflusst. Das daraus ableitbare Modell ist in Abb. 3.1-7 für die Probe 32185 aus dem unteren B-Horizont schematisch skizziert.

Der vergleichsweise hohe Carbonatgehalt von 16,6 Gew.% in der Probe 32185 besteht aus einer fossilen Phase und einer Phase mit umgelagertem Carbonat (aufgelöst und wieder ausgefällt), wie dies auch schon bei den n-Alkanen gezeigt werden konnte. Die umgelagerte Phase enthält vornehmlich rezentes organisches Material. Die Auflösung der gesamten Carbonatphase direkt nach der Lösungsmittelextraktion (Extraktionsweg B) setzt die gebundenen Carbonsäuren des rezenten organischen Materials aus dem Carbonat frei und wirkt zugleich schwach hydrolysierend, was zur Extraktion eines Teils der veresterten Carbonsäuren führt. Die anschließende stärkere basische Hydrolyse setzt die verbleibenden veresterten Carbonsäuren frei. Wird die Extraktionssequenz in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt (Extraktionsweg A), so wird der im Carbonat eingeschlossene Teil der hydrolysierbaren Carbonsäuren nicht der starken basischen Hydrolyse ausgesetzt, und ein großer Teil der Carbonsäuren kann nicht extrahiert werden.

Im mittleren B-Horizont des Bodens (32182; 75,0-82,5 cm) ist der Carbonatanteil schon weit reduziert worden (7,1 Gew.%) und besteht nur noch aus umgelagertem Carbonat (s. Auswertung der n-Alkane). Hier hat die basische Hydrolyse die entscheidende Extraktionswirkung auf die gebundenen Carbonsäuren des rezenten biogenen Materials und setzt, direkt nach der Lösungsmittelextraktion durchgeführt (Extraktionsweg A), schon 99% der hydroly-

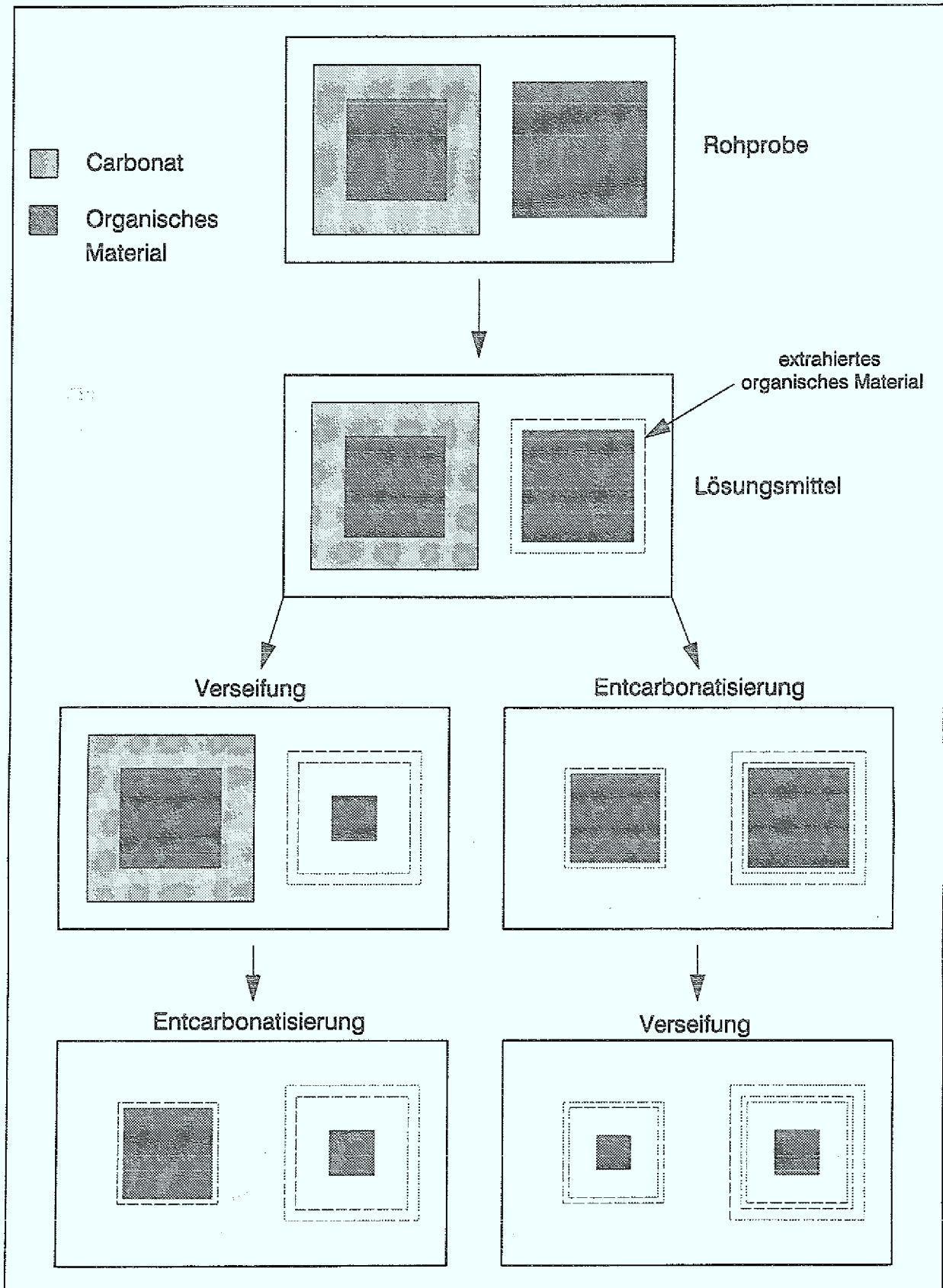


Abb. 3.1-7: Modell der sequentiellen Extraktion am Beispiel einer Probe aus dem unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm).

sierbaren Carbonsäuren frei, da keine Carbonatphase weitere hydrolysierbare Carbonsäuren vor der Wirkung der Verseifung schützt. Wird zuerst die Entcarbonatisierung durchgeführt (Extraktionsweg B), so extrahiert ihre schwache saure Hydrolyse einen kleinen Teil und die nachfolgende basische Hydrolyse den größeren Rest der Carbonsäuren.

Die Ergebnisse zeigen, daß für die Analyse von Lipiden in carbonathaltigen geologischen Proben eine Entcarbonatisierung der Mineralphase nach der Lösungsmittelextraktion und vor möglichen weiteren Extraktionen eingeschaltet werden sollte. Geschieht dies nicht, können Informationen über primär im Carbonat abgelagerte organische Komponenten oder durch Carbonatumlagerungen eingeschlossenes organisches Material verloren gehen.

Da die weitere Untersuchung des Verwitterungsprofils auch die Bearbeitung von teil- und unverwitterten Proben mit hohen Carbonatgehalten umfaßte und darüberhinaus in verwittertem Material auch der Einschluß von organischem Material durch Carbonatumlagerungsprozesse zu erwarten war, wurden alle Proben nach einer Lösungsmittelextraktion zunächst entcarbonatisiert und anschließend verseift.

3.1.4 Zusammenfassung

Zur Ermittlung einer geeigneten Extraktionssequenz aus Entcarbonatisierung und Verseifung nach einer Lösungsmittelextraktion wurden zwei Bodenproben (mittlerer B- und unterer B-Horizont) und eine Posidonienschieferprobe mit unterschiedlichen Extraktionsreihenfolgen auf n-Alkane und n-Carbonsäuren untersucht.

Die Ergebnisse zeigen zwischen dem mittleren und dem unteren B-Horizont die Obergrenze des Bereiches, in dem die n-Alkane des Posidonienschiefers das Bild bestimmen, und die Untergrenze der Zone, in der extrahierbare Huminsäuren auftreten. Im mittleren B-Horizont dominiert der Eintrag rezenter

organischen Materials die n-Alkanverteilungen, während im unteren B-Horizont sowohl der Eintrag des Posidonienschiefers als auch von rezentem Pflanzenmaterial erkennbar ist.

Bei den n-Carbonsäuren dagegen bestimmen schon im unteren B-Horizont die Komponenten aus dem rezenten Eintrag das Bild, da der Posidonienschiefer keine primäre charakteristische Verteilung von n-Carbonsäuren aufweist.

Der Carbonatanteil der Proben spielt eine entscheidende Rolle für die Festlegung der effektivsten Extraktionsreihenfolge. Dabei sind in den Bodenproben zwei verschiedene Carbonatphasen nachweisbar. Eine Phase ist primär und enthält das organische Material des Posidonienschiefers. Die andere Phase ist sekundär und im Verwitterungsbereich durch Auflösung und Wiederausfällung carbonatischer Minerale entstanden. Die n-Alkanverteilung der entcarbonatisierten Probe im unteren B-Horizont dokumentiert dieses parallele Auftreten einer weitgehend unveränderten carbonatischen Mineralphase neben einer umgelagerten Carbonatphase mit vorwiegend rezentem organischem Material. Unter diesen sekundär ins Carbonat eingelagerten Verbindungen sind vor allem im Bodenbereich auch durch Hydrolyse freisetzbare Carbonsäuren. Die größte Ausbeute an n-Carbonsäuren wird erzielt, wenn die Probe zunächst entcarbonatisiert und anschließend verseift wird, da bei umgekehrter Reihenfolge nur ein Teil der Verbindungen hydrolysiert wird.

Für die Effizienz der Extraktion der im Carbonat eingeschlossenen Kohlenwasserstoffe ist die Reihenfolge von Entcarbonatisierung und Verseifung von untergeordneter Bedeutung, da der überwiegende Teil der Verbindungen mit dem Lösungsmittel extrahierbar ist und die übrigen Komponenten nach der Entcarbonatisierung direkt ohne basische Hydrolyse extrahiert werden können.

3.2 Die Veränderung des organischen Materials im Verwitterungsprofil

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Veränderung des organischen Materials vom unverwitterten Ausgangsgestein über die verschiedenen Verwitterungsstufen bis in die Bodenhorizonte vorgestellt und diskutiert. Die Untersuchungen wurden an insgesamt 21 Proben (s. Abb. 3.2-1) durchgeführt, von denen die Proben aus dem A- und B-Horizont des Bodens (32172-32181) mit zwei Ausnahmen (32182, 32185 s. Kap. 3.1) ausschließlich mit Lösungsmittel, und die Proben des darunterliegenden Abschnitts (32192-32317) sequentiell extrahiert wurden. Die Beschreibung der Ergebnisse ist jeweils in Abschnitte mit vergleichbaren Verwitterungsercheinungen unterteilt.

3.2.1 Organischer Kohlenstoffgehalt und Carbonatgehalt

Ergebnisse

Die C_{org} -Gehalte im Kernabschnitt unterhalb von 330 cm schwanken trotz des großen Abstandes zur Bodenoberfläche (Minimum: 3,5%; Maximum: 9,3%; $\sigma = 6,3\%$) (s. Abb. 3.2-1), wobei die geringeren Werte jedoch deutlich als Ausreißer erkennbar sind. Im hangenden Abschnitt bis 185 cm schwanken die Werte ebenfalls beachtlich, was hier im wesentlichen auf die Carbonatbänke bei 220 cm (hohe C_{org} -Gehalte) und bei 290 cm (niedrige C_{org} -Gehalte) zurückzuführen ist. In den verlehnten Abschnitten direkt im Hangenden (190 cm) und im Liegenden (240 cm) der Carbonatbank bei 220 cm sind die C_{org} -Gehalte im Vergleich zu dem nicht verlehnten Teil deutlich reduziert. Im C-, B- und A-Horizont (185 cm bis zur Oberfläche) des Bodens liegt der durchschnittliche C_{org} -Gehalt mit 2,9% erheblich unter dem Wert der tieferen Profilabschnitte.

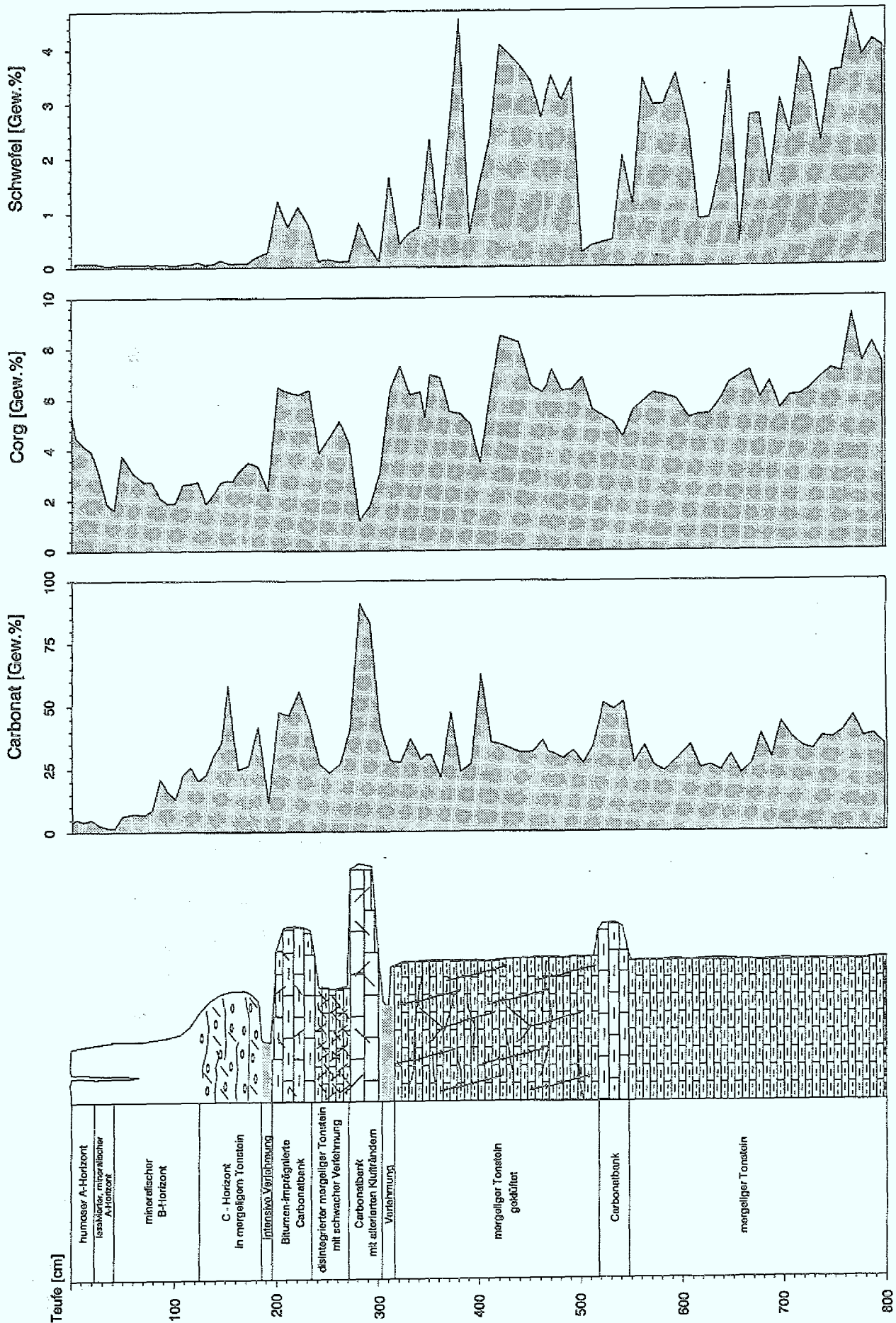


Abb. 3.2-1: Verteilung des Carbonat-, C_{org}- und Gesamtschwefelgehaltes im Verwitterungsprofil (n = 108).

Eindeutige Reduzierungen des Carbonatgehaltes durch Verwitterung (hier die Auflösung von carbonatischen Gesteinsanteilen) lassen sich im tiefsten Abschnitt des Profils (800 cm bis 330 cm) nicht nachweisen. Der durchschnittliche Carbonatgehalt der Gesteine beträgt in diesem Abschnitt 33,7%.

Im nach oben anschließenden Abschnitt bis zur Untergrenze des C-Horizontes fallen die beiden Carbonatlagen bei 220 cm und 290 cm auf, die Carbonatgehalte bis >90% aufweisen. Eine deutliche Verminderung des Carbonatgehaltes zeigt sich in dem verlehnten Abschnitt im Hangenden (190 cm) der oberen Carbonatbank. Ähnliches gilt auch für die beiden darunter folgenden Verlehmungsbereiche zwischen und unterhalb der Carbonatbänke. Hier ist die Carbonatlösung allerdings noch nicht so weit fortgeschritten, daß die Gehalte unter die des Rahmengesteins (mergeliger Tonstein) gesunken wären. Im C-Horizont und im Boden nimmt der Carbonatgehalt kontinuierlich ab. Der mittlere Gehalt in diesem Abschnitt (150 cm bis zur Oberfläche) beträgt lediglich noch 18,8%.

Interpretation

Verwitterungseinflüsse auf den C_{org} - und Carbonatgehalt lassen sich im tiefsten Abschnitt des Profils (>330 cm) kaum erkennen, da eventuelle Verminderungen nicht von den relativ großen natürlichen Schwankungen zu unterscheiden sind. Die Ergebnisse dürften hier im wesentlichen die primären, unveränderten Anteile an organischem Material und Carbonat darstellen.

Der Abschnitt von 330 cm bis zur Untergrenze des C-Horizontes bei 180 cm wird ebenfalls, abgesehen von einigen Abschnitten, von primärem organischem Material bestimmt. Die stark reduzierten C_{org} -Gehalte in der Carbonatbank bei 290 cm sind auf die verdünnende Wirkung durch sekundäre Carbonatanreicherungen zurückzuführen. Die Carbonatbank bei 220 cm dagegen zeigt deutlich erhöhte C_{org} -Gehalte durch die Imprägnation mit einer migrierten Bitumenphase.

Die verlehnten Abschnitte über den Carbonatbänken bei 220 cm und bei 290 cm zeigen bei einzelnen Proben (32200 und 32210) deutlich verminderte Gehalte beider Parameter (C_{org} - und Carbonatgehalt), die mit der Alteration der organischen Gesteinsanteile korrelieren. Diese Abschnitte gehörten ursprünglich zur Carbonatbank (220 cm), deren Carbonatanteil in den verlehnten Abschnitten durch fortschreitende Auflösung so weit gesunken ist, daß die Residualtone heute das Bild bestimmen. In den nicht-verwitterten, impermeablen Teilen der Carbonatbank ist das organische Material gegen einen Kontakt mit Wasser (perkolierendes Oberflächenwasser oder Grundwasser) geschützt und zeigt keine Veränderungen.

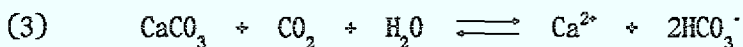
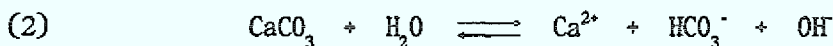
Die systematische Verminderung des Carbonatgehaltes in den Bodenhorizonten ist auf die hohen Permeabilitäten durch die Zerstörung der ehemaligen Gesteinsstruktur und die dadurch beschleunigte Carbonatauflösung durch perkolierendes Wasser (einschließlich saurem Regen) zurückzuführen. Lediglich im A-Horizont ist wieder eine leichte Zunahme des Carbonatgehaltes zu verzeichnen, die entweder ein Relikt der zurückliegenden landwirtschaftlichen Bearbeitung (Kalkung) ist oder durch den ubiquitären Eintrag carbonathaltiger Stäube (Martini und Chesworth, 1992) verursacht wurde.

Die Auflösung carbonatischer Minerale erhöht auch die Zugänglichkeit zum organischen Material, dessen Konzentration im Bodenbildungsbereich eine kontinuierliche Verminderung zeigt. Diese Verminderung hat ihre Ursache nicht in einer faziellen Änderung des Posidonienschiefers, da das Referenzprofil der Forschungsbohrung Harderode in diesem Abschnitt die mergelige Tonsteinfazies mit den dafür charakteristischen hohen C_{org} -Gehalten zeigt (Baker, mündl. Mitteilung) (s. auch Kap. 1.2.3). Der Anstieg des C_{org} -Gehaltes im obersten A-Horizont des Bodenprofils geht auf den Eintrag von rezentem organischem Material zurück.

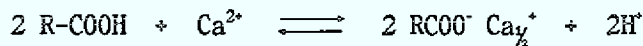
Von der Verminderung des C_{org} -Gehaltes durch Verwitterung sind offensichtlich aber nicht nur die relativ geringen Bitumenanteile betroffen, sondern auch die nicht-löslichen Kerogenbestandteile des organischen Materials. Da nämlich im Bodenbereich die Carbonatgehalte teilweise erheblich reduziert

sind, sollte der C_{org} -Gehalt (der zum überwiegenden Teil auf dem Kerogen aufbaut) dort insgesamt erhöhte statt der beobachteten deutlich verminderten Relativanteile zeigen. Eine Beispielrechnung soll dies verdeutlichen: bei einer Reduzierung des Carbonatgehaltes von $\approx 34\%$ (wie im unveränderten Teil des Profils) auf 4% (wie im B-Horizont), sollte sich der durchschnittliche C_{org} -Gehalt von $6,3\%$ auf $9,0\%$ erhöht haben. Tatsächlich liegt der durchschnittliche C_{org} -Gehalt im Boden jedoch bei $2,9\%$, was unter Einbeziehung des Carbonatverlustes (ohne Berücksichtigung von Residualtonen oder anderweitigem Materialgewinn) einer Verminderung des C_{org} -Gehaltes um rund 68% entspricht. Ein C_{org} -Verlust in dieser Höhe kann in einem Nicht-Reservoirgestein nur durch einen Kerogenabbau erklärt werden.

Die Lösungs- und Präzipitationsprozesse von Carbonaten in Böden und Verwitterungsbereichen werden von verschiedenen Parametern bestimmt. Die Mineralisierung (Umsetzung zu CO_2 und H_2O) von organischem Material durch Mikroorganismen, die Freisetzung von organischen Säuren, die Temperatur und der pH-Wert perkolierender Wässer beeinflussen die CO_2 -Konzentration bzw. die H^+ -Konzentration der Bodenporenlösung und damit die Bildung von gut wasserlöslichen Hydrogencarbonaten. Die wichtigsten Lösungsreaktionen können dabei parallel ablaufen (Plummer et al., 1978):



Das bei diesen Reaktionen freiwerdende Ca^{2+} kann dann an Kationenaustauschreaktionen teilnehmen. In sauren Böden ist das H^+ -Ion ein Austauschpartner nach folgender Reaktion:



R = organischer Rest

Nach diesem Mechanismus kann das organische Material auch eine Präzipitation von Carbonat hemmen, da bei einer erneuten Versauerung zwar Ca^{2+} freigesetzt wird, aber kein Carbonat ausgefällt werden kann (Warfvinge und Sverdrup, 1989).

3.2.2 Gesamtschwefel-Messungen

Ergebnisse

Zwischen 800 cm und 400 cm Teufe schwankt der Schwefelgehalt (im wesentlichen pyritgebunden) im Verwitterungsprofil zwischen 0,26 Gew.% und 4,63 Gew.% ($\bar{\sigma}$ 2,60 Gew.%) (s. Abb. 3.2-1). Durchgehend hohe Schwefelgehalte treten zwischen 400 cm und 500 cm auf. Dieser Bereich ist vor allem zwischen 450 cm und 500 cm durch Bivalvenlagen gekennzeichnet, deren zerfallendes organisches Material zur Sauerstoffarmut und damit zur Aktivitätssteigerung sulfatreduzierender Bakterien und vermehrten Pyritbildung beigetragen hat.

Oberhalb von 400 cm schwanken die Schwefelgehalte zwischen 0,04 Gew.% und 4,55 Gew.% mit einem geringen Durchschnittswert von 0,49 Gew.%. Zunächst zeigen die Werte einen mehr oder weniger kontinuierlich abfallenden Trend, um dann oberhalb der Carbonatbank bei 220 cm drastisch zu sinken und bis zur Bodenoberfläche durchweg bei Gehalten $<0,1$ Gew.% zu verbleiben.

Interpretation

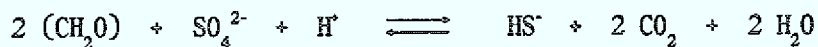
Die verminderten Gesamtschwefelkonzentrationen im Einflußbereich der Verwitterung sind auf die Oxidation der Pyritkristalle (Hauptschwefelträger im Posidonienschiefer) zurückzuführen. Im tiefsten Abschnitt des Profils (800 - 400 cm) treten nur unveränderte Pyrite auf, und die dort gemessenen Schwankungen des Schwefelgehaltes sind vermutlich primär.

Im Bereich oberhalb von 400 cm können im Bohrkern nur oxidierte Pyrite beobachtet werden, was gut mit den kontinuierlich sinkenden Schwefelgehalten korreliert. Einzelne höhere Werte unterhalb der Carbonatbank bei 290 cm sind möglicherweise auf noch teilweise erhaltene Pyritkristalle zurück-

zuföhren. Die erhöhten Schwefelgehalte in der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (220 cm) könnten auf schwefelhaltige organische Komponenten zurückzuföhren sein (s. Kap. 3.2.7), die während der Migration der Bitumenphase angereichert wurden.

Alle verlehnten Bereiche, der C-Horizont und die Bodenhorizonte sind bis auf geringe Gehalte, die möglicherweise elementaren Schwefel repräsentieren, frei von Schwefel. Dieses Ergebnis zeigt die hohe Sensitivität des Pyrits für oxidative Verwitterungsvorgänge, die nach den Beobachtungen am Bohrkern deutlich höher liegt als die Sensitivität der übrigen mineralischen Gesteinsanteile des Posidonienschiefers.

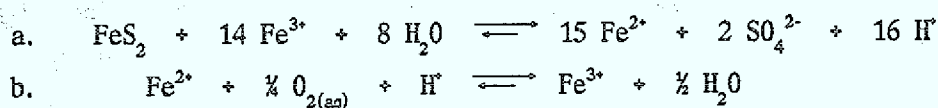
Der Pyrit (FeS_2 ; 46,6% Fe + 53,4% S) wurde während der Ablagerung des Posidonienschiefers (synsedimentär) im euxinischen Milieu des Sedimentes ausgefällt. Er tritt als Verdrängungsmineral in carbonatischen Schalenbruchstücken, in framboidalen Aggregaten und in wenigen Fällen in idiomorphen Kristallen auf (Littke et al., 1991b). Die Voraussetzung für die euxinischen Bedingungen ist eine bakterielle Sulfatreduktion und Oxidation des organischen Materials in einem O_2 -freien Milieu nach folgender Reaktion:



Mit der Bildung von HS^- oder H_2S findet eine Fällung von Fe^{2+} als Sulfid statt. Die erforderlichen Fe^{2+} -Ionen für die Pyritbildung stammen im Fall des Posidonienschiefers aus Tonmineralen terrigenen Ursprungs (Littke et al., 1991a).

Im Verwitterungsbereich, der gewöhnlich aerobe Bedingungen aufweist, sind die Pyritkristalle nicht mehr stabil und werden durch eine kombinierte Reaktion mit gelöstem Sauerstoff und Fe^{3+} -Ionen oxidiert (Moses und Herman, 1991).

Die wichtigsten Reaktionen sehen dabei wie folgt aus (a. Garrels und Thompson, 1960; b. Singer und Stumm, 1970):



Das Reaktionsgleichgewicht liegt jeweils auf der rechten Seite der Gleichung; eine Neubildung von Pyrit findet unter diesen Bedingungen nicht statt (Moses und Herman, 1991).

3.2.3 Rock-Eval-Messungen

Ergebnisse

Die Verteilung der S1-, S2- und HI-Werte im Verwitterungsprofil ergibt ein Bild (s. Abb. 3.2-2 und 3.2-3), das mit wenigen Abweichungen der Verteilung der Schwefelgehalte entspricht. Ein Einbruch bei den Gehalten der freien (S1) und thermisch freisetzbaren (S2) Kohlenwasserstoffe, die bis unterhalb der Carbonatbank bei 290 cm generell hohe Werte zeigen, kennzeichnet auch hier die Abschnitte um 650 cm und 530 cm.

Lediglich im Bereich oberhalb von 400 cm bis zur Carbonatbank bei 290 cm, in dem die Schwefelgehalte schon reduziert sind und einen deutlich nach oben abnehmenden Trend zeigen, sind die Kohlenwasserstoffgehalte bis in den verlehnten Horizont bei 310 cm unverändert hoch.

Oberhalb 300 cm zeigen die Kohlenwasserstoffgehalte (S1 und S2) eine abrupte Reduzierung bis in den oberen B-Horizont des Bodens, die obere Carbonatbank (220 cm) ausgenommen. Im A-Horizont steigen die Werte dagegen wieder leicht an.

Die S3- und OI-Werte sind im tiefsten Abschnitt des Profils (bis 330 cm), nur unterbrochen durch leicht erhöhte Werte in der Carbonatbank bei 530 cm, sehr gering. In den verlehnten Bereichen über, unter und zwischen den Carbonatbänken (220 cm und 290 cm) steigen die Werte dagegen teilweise drastisch an. Oberhalb der obersten Carbonatbank steigen die Werte kontinuierlich zur Oberfläche von 87 auf 237 mg CO₂/g C_{org} an. Die verlehnte Probe (32200) direkt über der Carbonatbank durchbricht diesen Trend mit einem ungewöhnlich hohen Wert von 149 mg CO₂/g C_{org}.

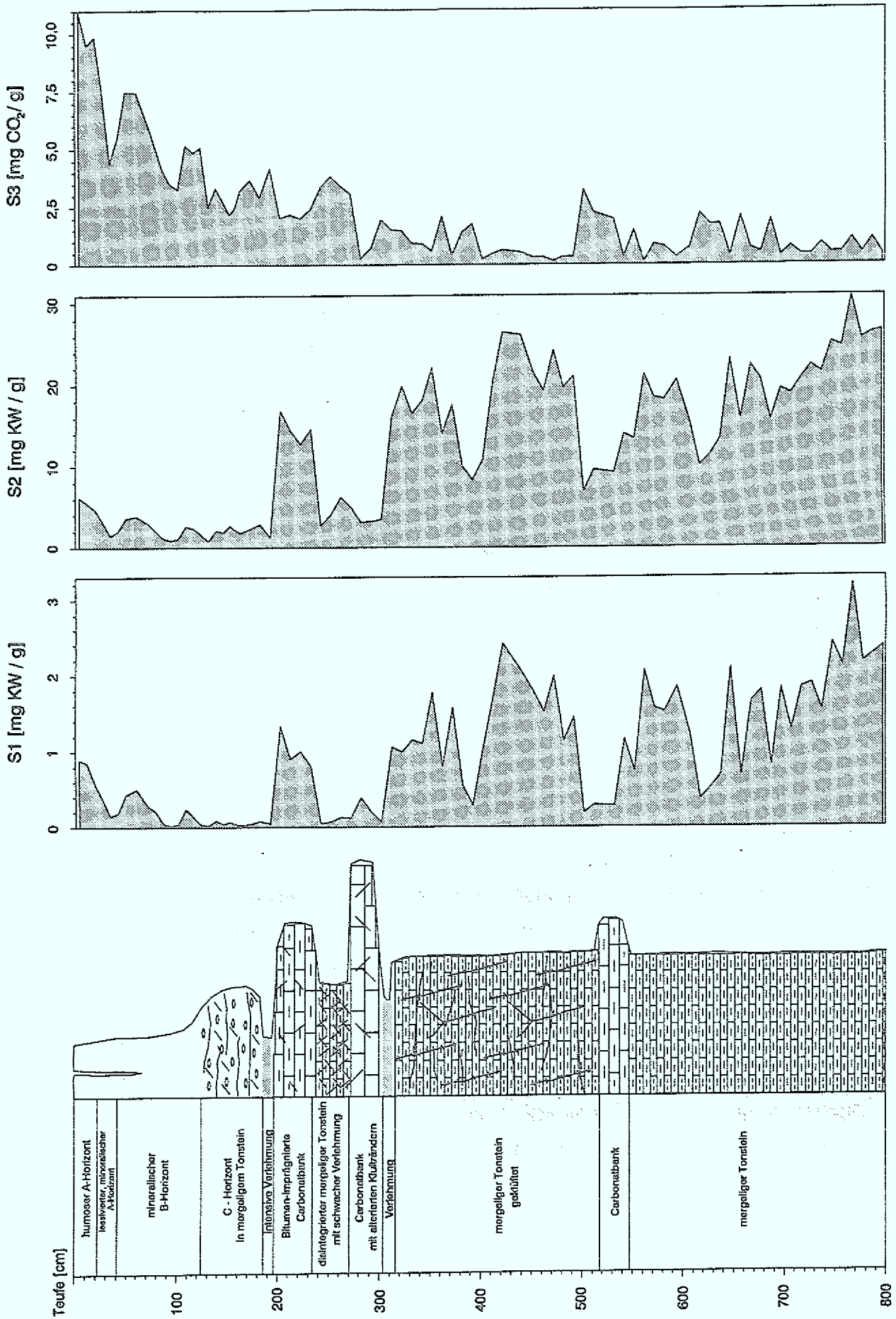


Abb. 3.2-2: Verteilung der S1-, S2- und S3-Werte im Verwitterungsprofil (n = 108).

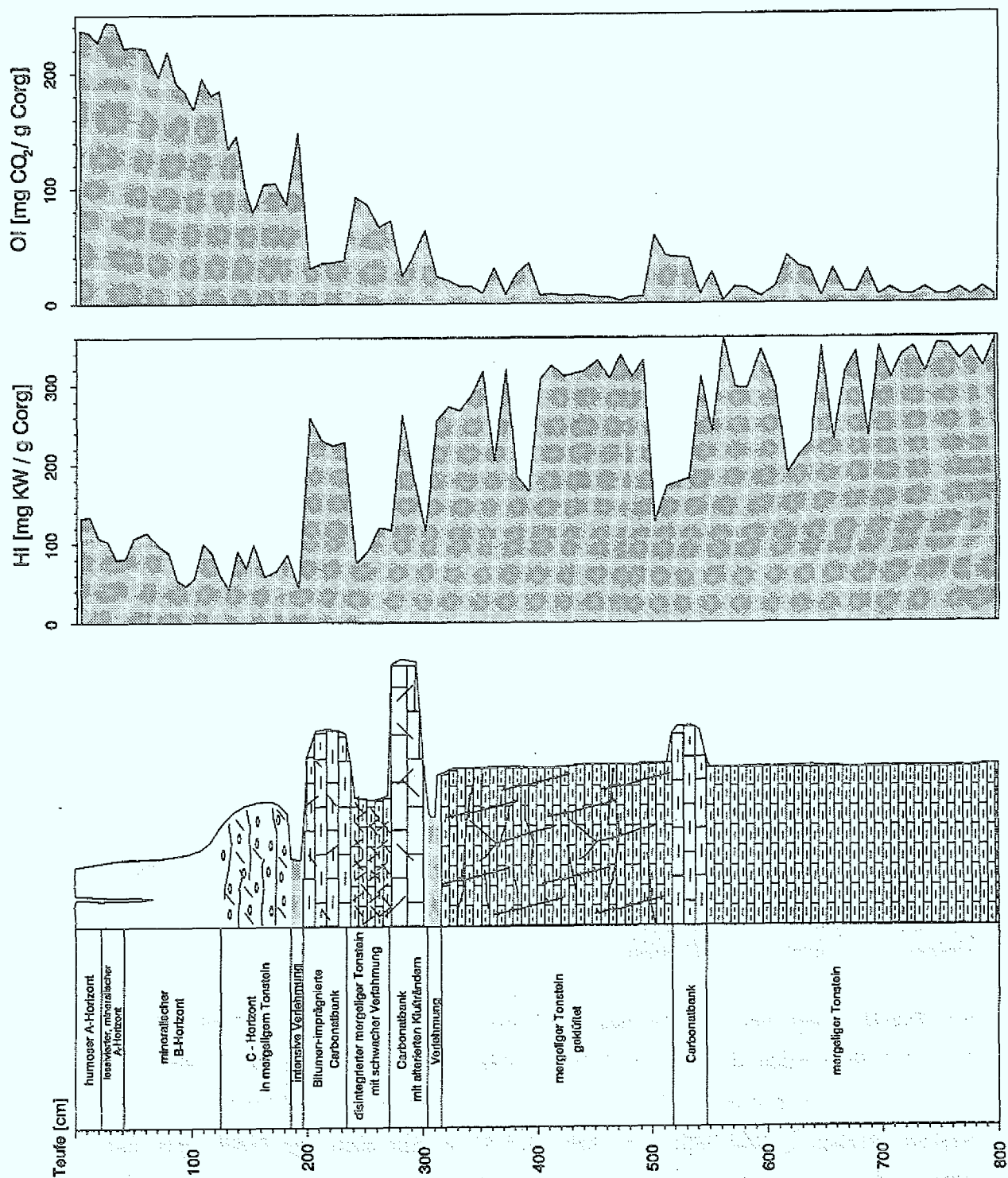


Abb. 3.2-3: Verteilung der Wasserstoff- und Sauerstoffindizes im Verwitterungsprofil (n = 108).

Interpretation

Die Verwitterung führt in den betroffenen Bereichen unterhalb des Bodens (oberhalb der Carbonatbank bei 530 cm, in den verlehnten Bereichen um die Carbonatbänke bei 290 und 220 cm und im C-Horizont) zu einer Reduzierung der S₁- und HI-Werte, die im wesentlichen auf die oxidative Veränderung und die Entfernung von Kohlenwasserstoffen zurückgehen dürfte.

Die hohen und kontinuierlich steigenden Sauerstoffgehalte oberhalb der oberen Carbonatbank (220 cm) sind ebenfalls auf eine Oxidation von fossilem organischem Material (wie in den liegenden Abschnitten) und ab dem B-Horizont zusätzlich auf den Eintrag rezenter organischer Materials mit hohen Anteilen sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen zurückzuführen.

Die ausgezeichnete Schutzfunktion, die der impermeable unverwitterte Teil der obersten Carbonatbank für das eingeschlossene lösliche organische Material besitzt, zeigt sich durch die sprunghafte Änderung aller Rock-Eval-Parameter an ihrer Oberkante.

3.2.4 Stoffgruppenszusammensetzung

Ergebnisse

Zur Charakterisierung des löslichen organischen Materials wurden die einzelnen Fraktionen der mit Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC) und semi-präparativer Heterokomponenten-Trennung (H-MPLC) aufgetrennten Gesamtextrakte gravimetrisch bestimmt.

Die Extrakte der nur mit Lösungsmittel extrahierten Proben (32172-32181; s. Abb. 3.2-5) wurden direkt mit MPLC in die aliphatischen, aromatischen und NSO-Komponenten getrennt. Die neutralen Komponenten der sequentiell extrahierten Proben (32192-32317; s. Abb. 3.2-5) wurden nach der H-MPLC mit der MPLC aufgetrennt. Bei diesen Proben wurden die mit H-MPLC abgetrennten Carbonsäuren, basischen Komponenten, hochpolaren Komponenten und neutralen

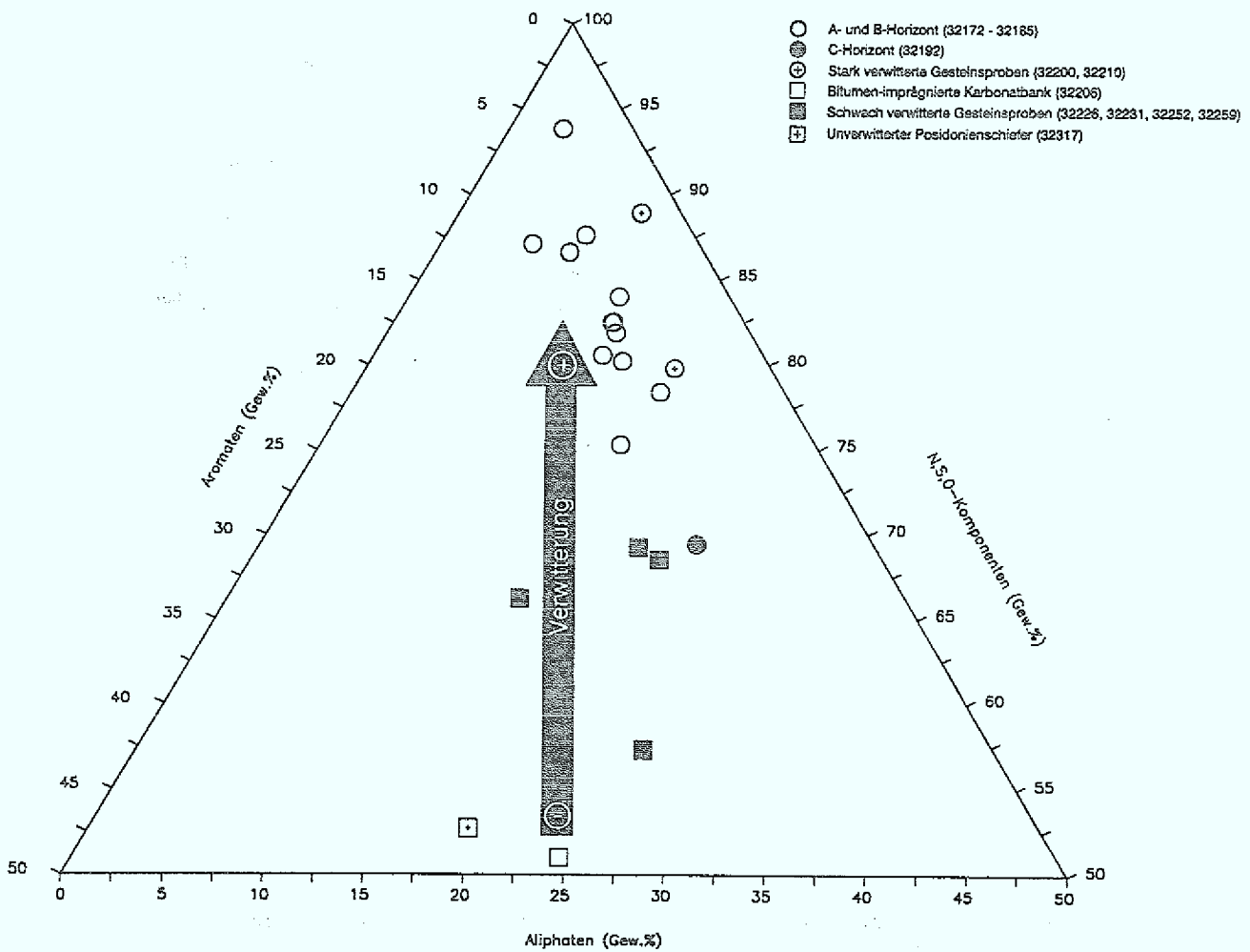


Abb. 3.2-4: Die veränderliche Zusammensetzung des mit Lösungsmittel extrahierbaren organischen Materials der untersuchten Proben nach Stoffgruppen (Aliphaten, Aromaten und Heterokomponenten), dargestellt in einem ternären Diagramm.

Heterokomponenten (s. Abb. 2-3) getrennt ausgewogen und zur NSO-Fraktion zusammengerechnet. Während der H-MPLC auftretende Verluste durch Adsorption an Kieselgel oder organische Komponenten blieben unberücksichtigt.

Die Ergebnisse (s. Abb. 3.2-4 und Anhang B) zeigen, daß die Relativanteile der aliphatischen und aromatischen Fraktionen mit zunehmender Verwitterung der Proben geringer werden und der Relativanteil der NSO-Komponenten steigt. Entsprechend ergibt die Auftragung der Ergebnisse in einem ternären Diagramm einen geradlinigen Trend zunehmender NSO-Gehalte von der tiefsten Posidonienschieferprobe (32317) bis in die Bodenhorizonte. Das lösliche organische Material der Bitumen-impregnierten Carbonatbank (32206) ähnelt in seiner Zusammensetzung dabei der unverwitterten Probe. Mit zunehmendem NSO-Relativanteil folgen die schwach verwitterten Gesteinsproben (32259, 32252, 32231, 32226) und der C-Horizont (32192), der viele unverwitterte Gesteinsbruchstücke enthält. Darauf folgen die verschiedenen Bodenhorizonte (32172-32181), innerhalb derer der gleiche Trend mit abnehmender Teufe zu erkennen ist, und die beiden stark verwitterten und verlehnten Proben oberhalb und unterhalb der Bitumen-impregnierten Carbonatbank mit einer ähnlichen Zusammensetzung des löslichen organischen Materials.

Interpretation

Ein Vergleich zwischen den absoluten Gehalten der einzelnen Fraktionen in den Extrakten pro Gramm organischen Kohlenstoffs (s. Anhang B) zeigt, daß es sich bei dem beobachteten Trend im wesentlichen um eine Abnahme der Aliphaten- und Aromatengehalte handelt. So ist im Vergleich zu Probe 32317 in der obersten Bodenprobe (32172) der Aliphatengehalt auf rund 26% und der Aromatengehalt auf rund 13% abgesunken. Darin ist sowohl das restliche fossile organische Material als auch rezent eingetragenes Material enthalten. Nur wenige Proben zeigen absolute Zunahmen der NSO-Gehalte.

Die molekulare Untersuchung der Carbonsäuren zeigt, daß es sich bei dieser Fraktion zumindest teilweise um neugebildete Verbindungen handelt, und daß sich trotz gleicher Größenordnung der absoluten NSO-Gehalte aller Proben

die Zusammensetzung dieser Verbindungsklassen in den Boden- und stark verwitterten Gesteinsproben drastisch ändert. Daraus läßt sich ableiten, daß ein Teil der im unverwitterten Ausgangsgestein enthaltenen löslichen NSO-Komponenten entfernt und durch rezent eingetragene oder neugebildete Komponenten ersetzt wird.

3.2.5 n-Alkane

Ergebnisse

Die vom übrigen Extrakt getrennten n-Alkane wurden als freie Verbindungen (Lösungsmittlextraktion) und eingeschlossene Verbindungen (vereinigte Extrakte der Entcarbonatisierung und der Verseifung) gaschromatographisch analysiert und quantifiziert (Ausnahmen sind die Proben 32182, 32185 und 32252; s. Kap. 3.1). Die eingeschlossenen Verbindungen werden dabei mechanisch durch Entcarbonatisierung aus dem Carbonat oder durch Verseifung aus dem makromolekularen organischen Material freigesetzt und sind im folgenden unter dem Begriff "gebundene n-Alkane" zusammengefaßt.

Die freien n-Alkane des Posidonienschiefers werden von Verbindungen $\leq n-C_{24}$ ohne Bevorzugung gerad- oder ungeradzahligter Kettenlängen beherrscht. Die Verteilung ist typisch für ein Muttergestein mit reifem organischem Material entsprechend einer Vitrinitreflexion von $R_m = 0,88\%$.

Eine gegenüber den Referenzproben aus der Forschungsbohrung Harderode nicht veränderte Verteilung zeigen die tiefsten Proben 32317, 32259 und 32252 (800-465 cm) (s. Abb. 3.2-5). Auch die Gesamtkonzentrationen (1006, 1157 und 1436 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) der n-Alkane im Bereich von n-C₁₅ bis n-C₂₄ verändern sich bei diesen Proben nicht, wenn man eine gewisse natürliche Schwankung berücksichtigt.

Die Probe 32231 (345-350 cm) dagegen zeigt eine Verschiebung des Maximums von n-C₁₅ nach n-C₁₆, was auf eine Reduzierung von Verbindungen $< n-C_{16}$ hindeutet. Bei der Quantifizierung (1326 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) macht sich dieser Abbau

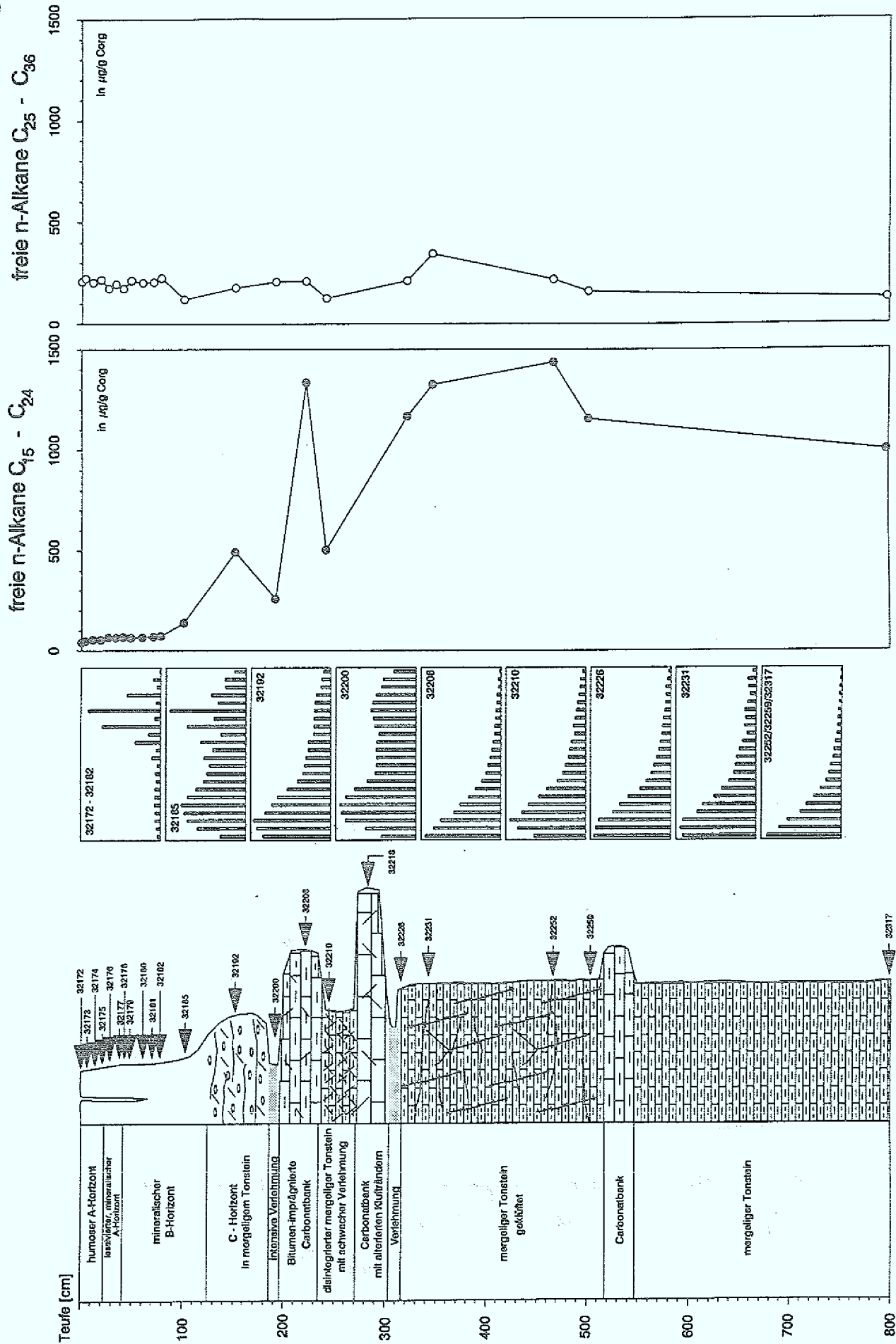


Abb. 3.2-5: Qualitative und quantitative Verteilung der freien C₁₅-C₂₄ und C₂₅-C₃₆ n-Alkane im Verwitterungsprofil.

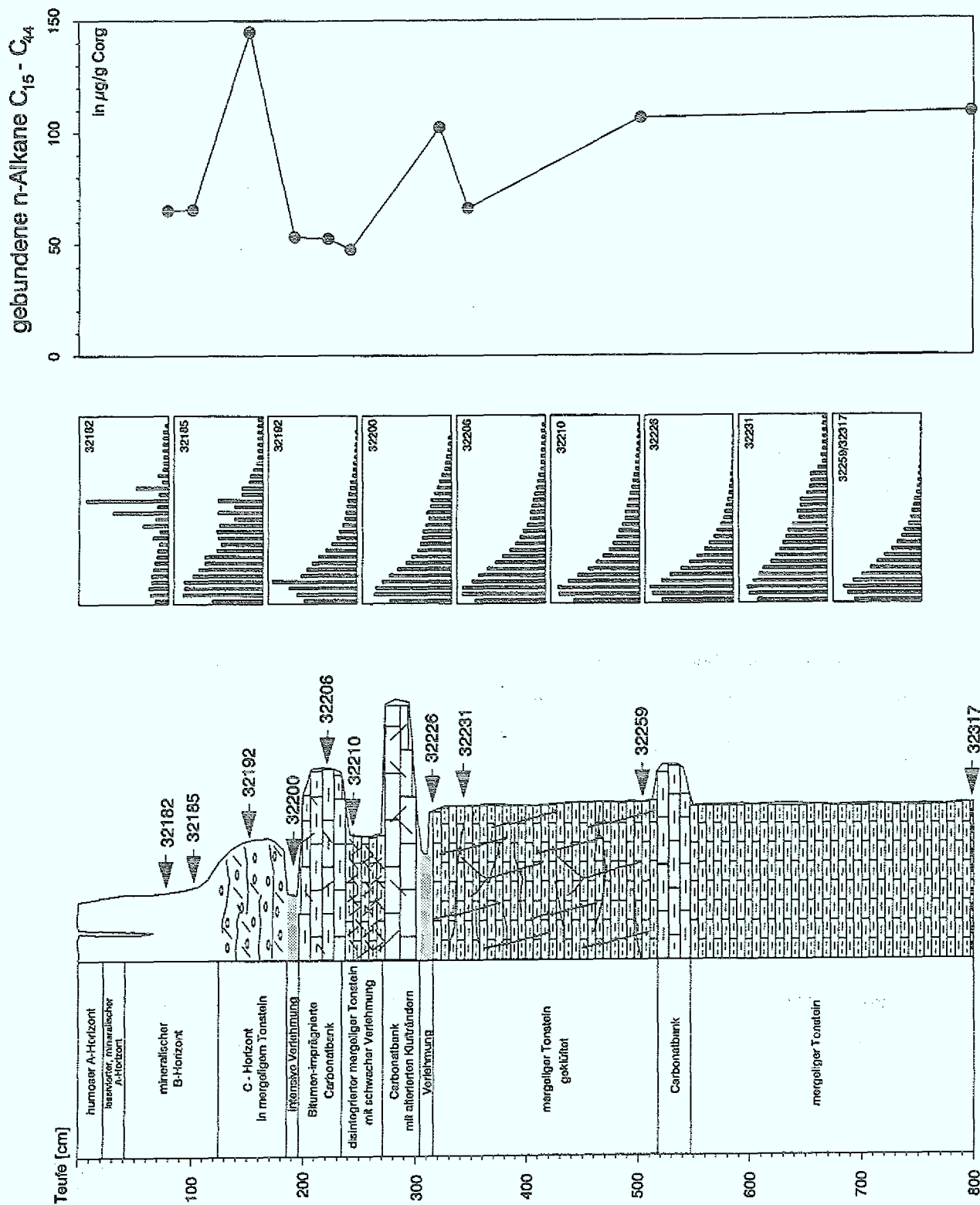


Abb. 3.2-6: Qualitative und quantitative Verteilung der gebundenen C₁₅-C₄₄ n-Alkane im Verwitterungsprofil.

nicht bemerkbar, da er nur den vordersten Bereich der untersuchten n-Alkane erfaßt. Ein ähnliches Bild zeigt die Probe 32226 (320-325 cm) mit einem abgeflachten Maximum der n-Alkanverteilung im Bereich von n-C₁₅ bis n-C₁₇. Auch hier ist die Reduzierung nicht so stark, daß die Gesamtkonzentration in dieser Probe (1168 µg/g C_{org}) aus dem Rahmen des normalen Schwankungsbereiches fällt.

Bei der Probe 32210 (240-245 cm) aus dem verlehnten Abschnitt zwischen den beiden obersten Carbonatbänken sinkt die Konzentration der C₁₅-C₂₄-n-Alkane (504 µg/g C_{org}) auf unter 50% der Ausgangskonzentration ab, und die Verteilung zeigt einen Einbruch im kurzkettigen Bereich mit einer Verschiebung des Maximums nach n-C₁₇. Die Probe 32206 aus dem nicht-alterierten Bereich der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank zeigt eine n-Alkanverteilung und -konzentration (1336 µg/g C_{org}), die dem Ausgangsmaterial des Posidonienschiefers entspricht. In der darüber folgenden Verlehmungsschicht 32200, die ein alterierter Teil der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank ist, sinkt die Konzentration der C₁₅-C₂₄-n-Alkane auf 260 µg/g C_{org}, und die Verteilung ist bimodal mit einem ersten Maximum bei n-C₁₉ und einem zweiten bei n-C₃₁. Beide Maxima treten ohne die Bevorzugung gerad- oder ungeradzahlicher Kettenlängen auf.

Der C-Horizont des Bodens (Probe 32192; 150-155 cm), in dem noch gut erhaltene Gesteinsbruchstücke des Posidonienschiefers auftreten, zeigt besser erkennbare Signale des Posidonienschiefers als der liegende Abschnitt (Probe 32200; 190-195 cm). Die Konzentration der n-Alkane (C₁₅-C₂₄) steigt wieder leicht an (493 µg/g C_{org}), und das Maximum der Verteilung ist lediglich nach n-C₁₇ verschoben. Aber auch hier zeigt sich eine leichte relative Anreicherung der langkettigen Verbindungen, allerdings ohne die Ausbildung eines zweiten Maximums.

Die Probe 32185 (97,5-105,0 cm) ist durch eine bimodale Verteilung mit einem zusätzlichen Maximum bei n-C₃₁ und einer starken Bevorzugung ungeradzahlicher Homologe charakterisiert. Die Konzentration der Verbindungen n-C₁₅ bis

$n\text{-C}_{24}$ ($139 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) ist wiederum drastisch gesunken, und das Verteilungsmaximum dieses Abschnittes liegt bei $n\text{-C}_{19}$.

In allen flacheren Proben (mittlerer B-Horizont bis oberster A-Horizont) sind die Verteilungen der freien n-Alkane unimodal mit einem Maximum bei $n\text{-C}_{31}$. Die $\text{C}_{15}\text{-C}_{24}$ -n-Alkankonzentrationen sind, verglichen mit den Proben des Posidonienschiefers, durchweg gering (32182: $n\text{-C}_{15}\text{-n-C}_{24} = 73 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$). Die Gesamtkonzentrationen der $\text{C}_{25}\text{-C}_{36}$ -n-Alkane liegen im mittleren B- und den A-Horizonten (32182-32172) bei Werten zwischen $175 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ und $227 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$. In den liegenden Abschnitten des Posidonienschiefers schwanken die Konzentrationen zwischen $128 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ und $346 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$.

Die Relativverteilungen und die Konzentrationen der gebundenen n-Alkane (s. Abb. 3.2-6) sind für die Proben des unteren Profilabschnittes (32317, 32259, 32231 und 32226) einheitlich. Lediglich die Probe 32231 (345-350 cm) liegt mit der Gesamtkonzentration etwas unter dem Trend, was aber auf eine natürliche Schwankung in der Zusammensetzung des organischen Materials zurückzuführen sein dürfte.

Im darüber folgenden Profilabschnitt zeigen die Proben 32210 (240-245 cm) und 32200 (190-195 cm), deren freie organische Phase stark durch die Verwitterung beeinflusst ist, die gleiche Verteilung und die gleichen Konzentrationen wie die Probe aus der unverwitterten Carbonatbank 32206 (220-225 cm). Das ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die beiden Proben (32200 und 32210) ehemals ein Teil der Carbonatbank waren.

Vom C- (Probe 32192) in den B-Horizont (32185 und 32182) nimmt die Konzentration der gebundenen n-Alkane deutlich ab. Die auch im Vergleich zu den Proben der tieferen Profilabschnitte relativ hohen Konzentrationen gebundener n-Alkane im C-Horizont können aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nur auf natürliche Schwankungen in der Zusammensetzung des geogenen organischen Materials zurückgeführt werden.

Interpretation

Die Verteilungen der freien n-Alkane sind bis in eine Teufe von rund 320 cm unter Bodenoberfläche (Probe 32226) im wesentlichen unverändert gegenüber dem unverwitterten Ausgangsmaterial (Forschungsbohrung Harderode und Probe 32317, 795-800 cm), während die gebundenen n-Alkane bis in eine Teufe von 150 cm (Probe 32192) keine gravierende Veränderung gegenüber dem unverwitterten Material erkennen lassen.

Die Veränderung der Relativverteilungen und die reduzierten Gesamtkonzentrationen der freien n-Alkane ($C_{15}-C_{24}$) in den stark verlehnten Proben (32210, 32200) unterhalb der Bodenhorizonte deuten auf eine Kombination von Wasserlösung (die vorzugsweise die niedrigmolekularen Verbindungen betrifft) und chemischer und/oder biochemischer Oxidation der n-Alkane über den gesamten untersuchten Kohlenstoffzahlbereich hin. Hinweise auf die Oxidation fossiler Komponenten ergaben die Untersuchung der Carbonsäuren und die Rock-Eval-Pyrolyse-Messungen. Besonders gilt das für Probe 32200, die im Hangenden einer Carbonatbank (32206) intensiv dem Einfluß des perkolierenden Wassers ausgesetzt war. Ihre bimodale Verteilung der freien n-Alkane ist offensichtlich nur aus Verbindungen des Posidonienschiefers aufgebaut, da keine Bevorzugung von einzelnen Homologen oder von geraden/ungeraden Kohlenstoffzahlen auftritt, die auf einen Beitrag von rezemem organischem Material zur n-Alkanfraktion schließen ließe. Möglicherweise ist die Verteilung das Ergebnis eines kontinuierlichen Eintrages der geogenen n-Alkane aus der fortschreitend verwitternden, Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206) und einer kontinuierlichen relativen Anreicherung der wenig wasserlöslichen Komponenten $n-C_{25}$ bis $n-C_{36}$ durch Wasserlösung und Abtransport der niedrigmolekularen $C_{15}-C_{24}$ -n-Alkane.

Die Probe 32185 (97,5-105,0 cm) aus dem unteren B-Horizont stellt mit ihrer bimodalen Verteilung der freien n-Alkane einen Übergangsbereich dar, in dem sowohl noch das Signal des Posidonienschiefers ($n-C_{15}$ bis $n-C_{24}$) als auch schon der Eintrag von rezemem Pflanzenmaterial mit der typischen Bevorzu-

gung ungeradzahliger Komponenten $>n-C_{25}$ deutlich erkennbar ist. Die n-Alkanverteilungen aller flacheren Bodenproben werden ausschließlich von diesen aus Pflanzenwachsen stammenden Verbindungen bestimmt.

Die Konzentration der freien C_{15} - C_{24} -n-Alkane (im wesentlichen geogener Eintrag) beträgt im unverwitterten Posidonienschiefer des untersuchten Profils $1200 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ (Mittelwert von 32317, 32259, 32252). In der obersten Probe des A-Horizont sind davon noch $41 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ nachweisbar. Durch Wasserlösung, chemische Alteration und Biodegradation wurden rund 97% der C_{15} - C_{24} -n-Alkane entfernt, umgebaut oder abgebaut.

Die Veränderung der Verteilungen der gebundenen n-Alkane im unteren (32185; 97,5-105,0 cm) und mittleren B-Horizont (32182; 75,0-82,5 cm) ist auf zwei Prozesse zurückzuführen. Zum einen werden freie n-Alkane von rezentem Pflanzenmaterial während der Probenaufbereitung durch die Entcarbonatisierung aus einer neugebildeten Carbonatphase freigesetzt. In diese Carbonatphase sind die Verbindungen durch Carbonatumlagerungen im Bodenbildungsbe- reich gelangt (s. auch Kap. 3.1.3). Zum anderen wird auch ein kleiner Teil der langkettigen n-Alkane (C_{25} bis C_{36}) mit Bevorzugung ungerader Kohlenstoffzahlen durch die hydrolysierende Behandlung aus dem eingetragenen rezenten Pflanzenmaterial freigesetzt (s. Kap. 3.1.1.1).

Das im erdölgeochemischen Bereich als Anzeiger für Biodegradation verwendete Verhältnis des Isoprenoidalkans Pristan zum C_{17} -n-Alkan (bevorzugter mikrobieller Abbau des n-Alkans) läßt nur im A-Horizont des Bodens einen kontinuierlichen und systematischen Anstieg erkennen (s. Abb. 3.2-7), der gut mit der zunehmenden biologischen Aktivität im Boden korreliert ist. Bemerkenswert erscheint die relative Zunahme des C_{17} -n-Alkans im Hangenden (32200; 190-195 cm) und im Liegenden (32210; 240-245 cm) der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206; 220-225 cm). Diese Verhältniswerte deuten an, daß Biodegradation hier nicht der entscheidende Alterationsprozeß des organischen Materials ist (abnehmender Relativanteil des Pristan). Da aber auch eine selektive Wasserlösung den Verhältniswert anheben würde (Pristan be-

sitzt eine geringere Wasserlöslichkeit als n-Heptadecan), lassen sich diese Werte nur zum Teil mit den vermeintlich wirksamen Prozessen erklären.

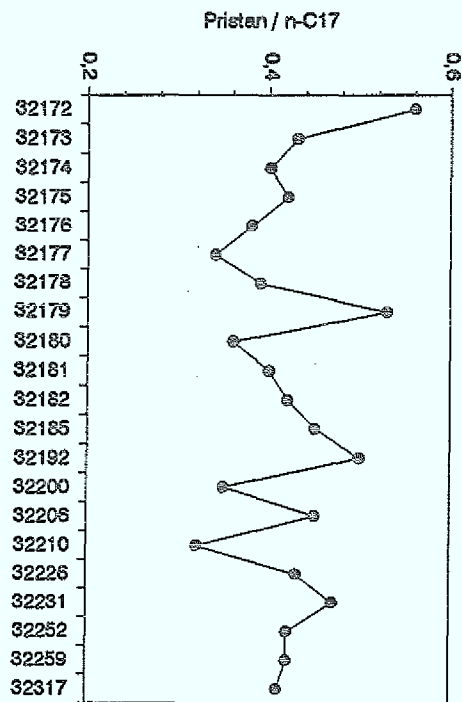


Abb. 3.2-7: Die Veränderung des Pristan/n-C₁₇ Verhältnisses im Verwitterungsprofil (freie gesättigte Kohlenwasserstoffe).

Die von Mikroorganismen beim Abbau von Erdöl produzierten, gaschromatographisch nicht-auflösbaren Gemische von gesättigten Kohlenwasserstoffen, die in Gaschromatogramm gewöhnlich als Berg (UCM = unresolved complex mixture) auftreten, sind in den untersuchten Fraktionen der freien und gebundenen n-Alkane nicht nachweisbar. Das Verhältnis von auflösbaren Verbindungen zum nicht-auflösbaren Untergrund ist in den Gaschromatogrammen sehr hoch und bleibt im wesentlichen gleich bis in die Bodenproben des A-Horizontes. Da auch der bakterielle Abbau des UCM nachgewiesen ist (Gough et al., 1992), könnte das heutige Bild, vor allem in den Bodenproben, ein Produkt lang andauernder Biodegradation sein, die nach den n-Alkanen des Posidonienschiefers auch den dabei entstandenen UCM betroffen hat. Gegen diesen mikrobiellen Abbau des UCM spricht allerdings, daß im Falle intensiver Biodegradation in der Regel keine kurzkettigen n-Alkane mehr nachweisbar sind, da diese

Verbindungen als erste abgebaut werden. Der Nachweis freier kurzkettiger n-Alkane in den untersuchten Proben läßt sich mit einer gleichzeitigen intensiven Biodegradation nur dann in Einklang bringen, wenn man von einer kontinuierlichen Zufuhr kurzkettiger n-Alkane in den Boden ausgeht, die so hoch ist, daß sie die mikrobielle Abbaukapazität in den Bodenhorizonten überschreitet. Als Quelle für diese Verbindungen kommt hier einerseits der Eintrag der Verbindungen mit mikrobiellem oder pflanzlichem organischem Material in Betracht; für dieses Material sind n-Alkane $<n-C_{20}$ ohne Bevorzugung gerader/ungerader Kohlenstoffzahlen aber nicht typisch. Die plötzliche Auflösung reliktscher carbonatischer Gesteinsanteile des Posidonienschiefers durch saure perkolierende Wässer (z.B. Regenwasser) und der Abbau des Kerogens (s. Kap. 3.1.1.1) können jedoch zur Freisetzung von n-Alkanen der erforderlichen Qualität führen und sind damit eine denkbare Quelle für die Zufuhr freier kurzkettiger n-Alkane in die Bodenhorizonte.

3.2.6 Aromatische Erdölkohlenwasserstoffe

Ergebnisse

Die Fraktionen der freien aromatischen Kohlenwasserstoffe aller Proben (s. Abb. 3.2-8) wurden gaschromatographisch analysiert und ausgewählte Einzelkomponenten quantifiziert. Da die Aromatengehalte in den Extrakten nach der Verseifung und Entcarbonatisierung während der Extraktionsexperimente (s. Kap. 3.1) sehr gering waren und sich in bezug auf ihre Verteilung keine Änderungen gegenüber den Lösungsmittelextrakten ergeben hatten, wurden die gebundenen Komponenten nicht eingehender untersucht. Die gaschromatographische Identifizierung der einzelnen Verbindungen konnte durch massenspektrometrische Messungen an ausgewählten Proben bestätigt werden.

Aus dem Spektrum der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Posidonienschiefer wurden die folgenden neun Verbindungen ausgewählt, die einen weiten

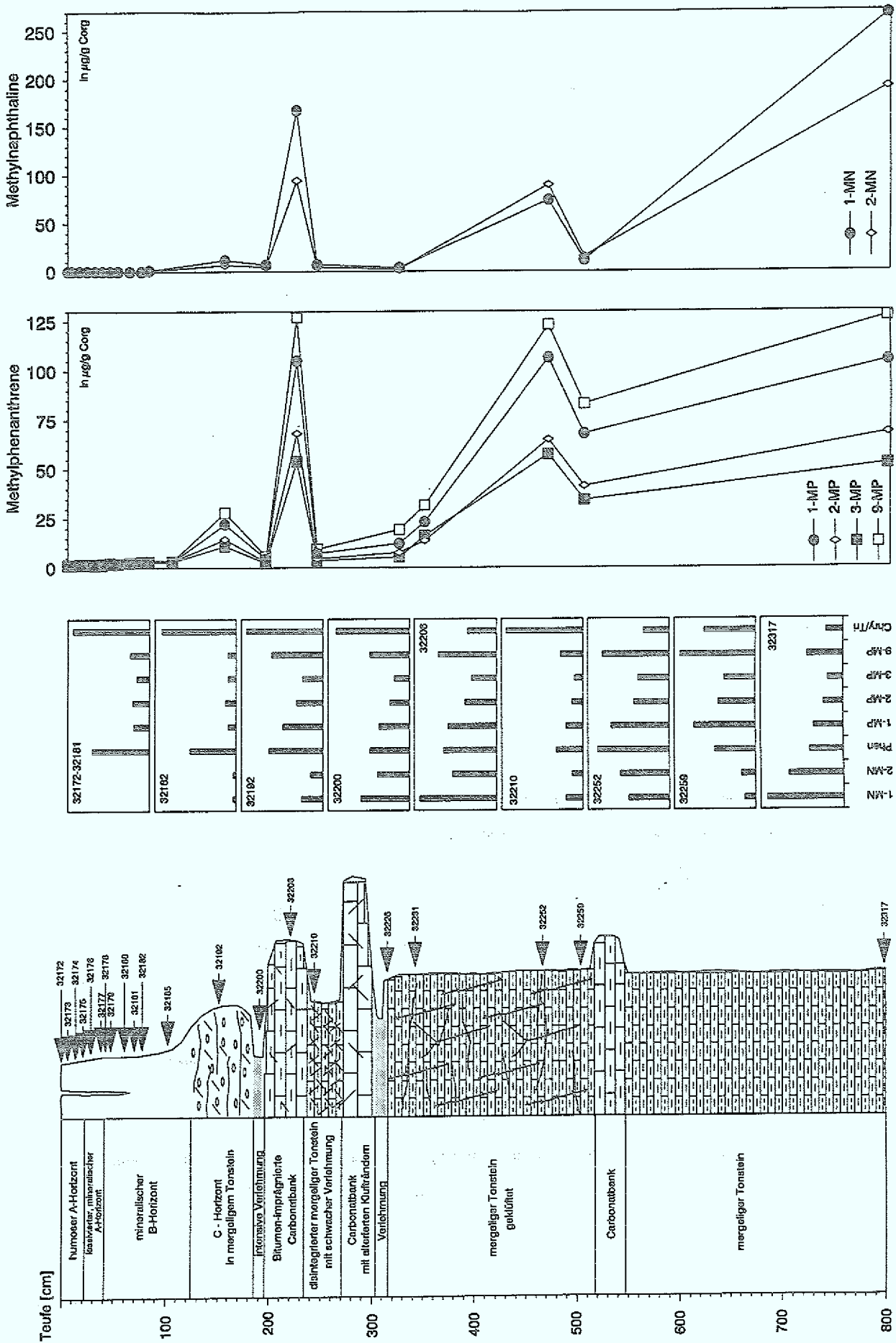


Abb. 3.2-8: Qualitative und quantitative Verteilung ausgewählter aromatischer Kohlenwasserstoffe im Verwitterungsprofil. MN = Methylnaphthalin, MP = Methylphenanthren, Chry/Tri = Chrysen/Triphenylen

Molekulargewichtsbereich mit unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten abdecken:

- (1) 1-Methylnaphthalin ($C_{11}H_{10}$, MG 142, WL 25,8 mg/l^(a))
2-Methylnaphthalin ($C_{11}H_{10}$, MG 142, WL 24,6 mg/l^(a))
- (2) Phenanthren ($C_{14}H_{10}$, MG 178, WL 1,0 mg/l^(a))
- (3) 1-, 2-, 3- und 9-Methylphenanthren ($C_{15}H_{12}$, MG 192,
1-MP = WL 0,269 mg/l^(c))
- (4) Chrysen/Triphenylen ($C_{18}H_{12}$, MG 228, WL 0,002 mg/l^(b))

(a) = Mackay und Shiu, 1977

(b) = Eganhouse und Calder, 1976

(c) = May et al., 1978a und b

alle Angaben für destilliertes Wasser bei 25 °C

Die Konzentrationsprofile der Methylphenanthrene und Methylnaphthaline (s. Abb. 3.2-8) sind in ihrem Verlauf dem Profil der C_{15} - C_{24} -n-Alkane sehr ähnlich. Auch hier sind die Referenzprobe aus 795-800 cm (32317), die Bitumen-impregnierte Carbonatbank (32206; 220-225 cm) und die Bodenhorizonte mit ihren hohen Konzentrationen die markantesten Punkte im Profilverlauf.

Phenanthren und Chrysen/Triphenylen zeigen ab dem unteren B-Horizont (Probe 32185) aufwärts eine relative und absolute Zunahme, die auf einen rezenten Eintrag dieser Komponenten in den Boden zurückzuführen ist. Die Konzentrationen werden in diesem Profilschnitt nicht mehr von geogenen Komponenten kontrolliert. Die Details ihrer Konzentrationsverteilungen werden in Kap. 3.4 dokumentiert und besprochen.

Die Konzentrationsabnahme der Methylphenanthrene zwischen der tiefsten Probe (32317; 795-800 cm) und den Bodenhorizonten beträgt rund 99%; die Methylnaphthaline sind durchweg vollständig aus dem System entfernt, d.h. mit den eingesetzten technischen Randbedingungen waren diese Verbindungen

im Boden nicht mehr nachweisbar. Die Relativverteilungen innerhalb der Methylnaphthaline und der Methylphenanthrene bleiben dagegen bis in den mittleren B-Horizont bzw. den A-Horizont im wesentlichen unverändert. Geht man von der Konzentration des Chrysen/Triphenylen in der Referenzprobe aus 795-800 cm (32317) aus, so wird auch diese hochmolekulare Komponente in der stark verwitterten Probe 32200 auf rund 18% ihrer Ausgangskonzentration reduziert.

Interpretation

Nach den vorliegenden Ergebnissen sind die Wasserlösung und der Abtransport der Komponenten oder ihre Umwandlung in wäßriger Phase die bedeutendsten Alterationsprozesse für die untersuchten aromatischen Erdölkohlenwasserstoffe.

Einen klaren Hinweis auf die Wasserlösung gibt eine Betrachtung der Konzentrationsabnahme, die stets mit steigender Wasserlöslichkeit der Verbindungen zunimmt (s. Relativverteilungen in Abb. 3.2-8). Besonders deutlich wird dieser Prozeß in den verlehnten Bereichen über und unter Carbonatbänken (32210, 240-245 cm; 32200, 190-195 cm; 32226, 320-325 cm) und in den Bodenhorizonten (32185-32172).

Auch die Probe 32259 aus einem tieferen Profilabschnitt (500-505 cm) über einer Carbonatbank zeigt Wasserlösungsphänomene. So nimmt die Konzentration des 1-Methylnaphthalins von der unverwitterten Probe 32317 (795-800 cm) zur Probe 32259 um 57% ab, während das 1-Methylphenanthren nur um 35% reduziert wird und die Konzentration der wenig wasserlöslichen n-Alkane ($n-C_{18}$, MG 254, WL 0,0021 mg/l bei 25 °C in destilliertem Wasser; Sutton und Calder, 1974) noch im Bereich der Konzentrationsschwankungen innerhalb des unverwitterten Posidonienschiefers liegt (s. Kap. 3.2-5). Abb. 3.2-9 zeigt die Änderung der Relativverteilung der Aromaten unterschiedlicher Wasserlöslichkeit mit Annäherung an diese Carbonatbank unterhalb von 465-470 cm (32252) und 500-505 cm (32259). Die stärker wasserlöslichen Methylnaphthaline werden zunehmend gelöst und aus dem System entfernt, während das hochmolekulare Chrysen relativ an Intensität gewinnt.

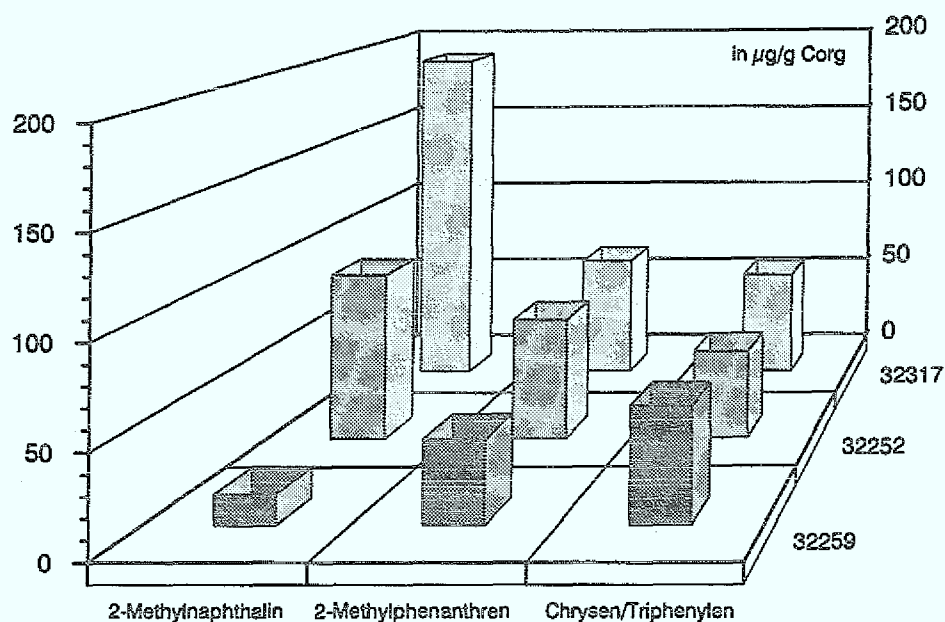


Abb. 3.2-9: Abnehmende Intensität der Wasserlösungseffekte (mit wachsendem Abstand zur Carbonatbank in 530 cm Teufe) von Probe 32259 (500-505 cm) zu Probe 32252 (465-470 cm) im Vergleich zur unverwitterten Probe 32317 (795-800 cm) am Beispiel von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten.

Die im Vergleich zur Probe 32317 (795-800 cm) geringe Konzentration der Methylnaphthaline in der Bitumen-impregnierten Carbonatbank (32206; 220-225 cm) könnte auf einen selektiven Verlust durch Wasserlösung während der Migration der Bitumenphase zurückzuführen sein, da die weniger wasserlöslichen n-Alkane und Methylphenanthrene in beiden Proben ähnliche Konzentrationen erreichen.

3.2.7 Schwefelhaltige aromatische Erdölkohlenwasserstoffe

Ergebnisse

Sechzehn freie schwefelhaltige aromatische Kohlenwasserstoffe vom Dibenzothiophen ($C_{12}H_8S$, MG 184) bis zum Trimethyldibenzothiophen ($C_{15}H_{14}S$, MG 228), die aus dem organischen Material des Posidonienschiefers stammen, wurden in den Extrakten ausgewählter Proben quantifiziert.

Das Konzentrationsprofil der Summe dieser Schwefelaromaten (s. Abb. 3.2-10) ist in seinem Verlauf den Konzentrationsprofilen der geogenen C_{15} - C_{24} -n-Alkane und der geogenen aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich. In den verwitterten Proben, auch unterhalb des Bodenbereichs, sind die Verluste allerdings noch ausgeprägter als bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die in der tiefsten Probe (32317; 795-800 cm) mit einer Gesamtkonzentration von $456 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ nachgewiesenen Verbindungen sind im A-Horizont des Bodens auf <1% reduziert.

Die Relativverteilungen der Schwefelaromaten (s. Abb. 3.2-10) zeigen eine systematische Zunahme der höhermolekularen Verbindungen mit abnehmender Teufe und zunehmender Verwitterungsintensität.

Auch Proben aus tieferen Profilabschnitten lassen schon deutliche qualitative und quantitative Veränderungen der Schwefelaromatenfraktion erkennen. So ist in der Probe 32259 (500-505 cm) die Summe des Dibenzothiophens und der Monomethyldibenzothiophene im Vergleich zur Probe 32317 (795-800 cm) auf rund 11% reduziert, wogegen bei dem von der Molekülgröße vergleichbaren Phenanthren und den Monomethylphenanthrenen (Summe) lediglich eine Reduzierung auf rund 58% zu verzeichnen war (s. Kap. 3.2.5). Auch die Gesamtkonzentration aller 16 Schwefelaromaten liegt in der Probe 32259 mit $67 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ um 85% niedriger als in der Probe 32317 ($456 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$).

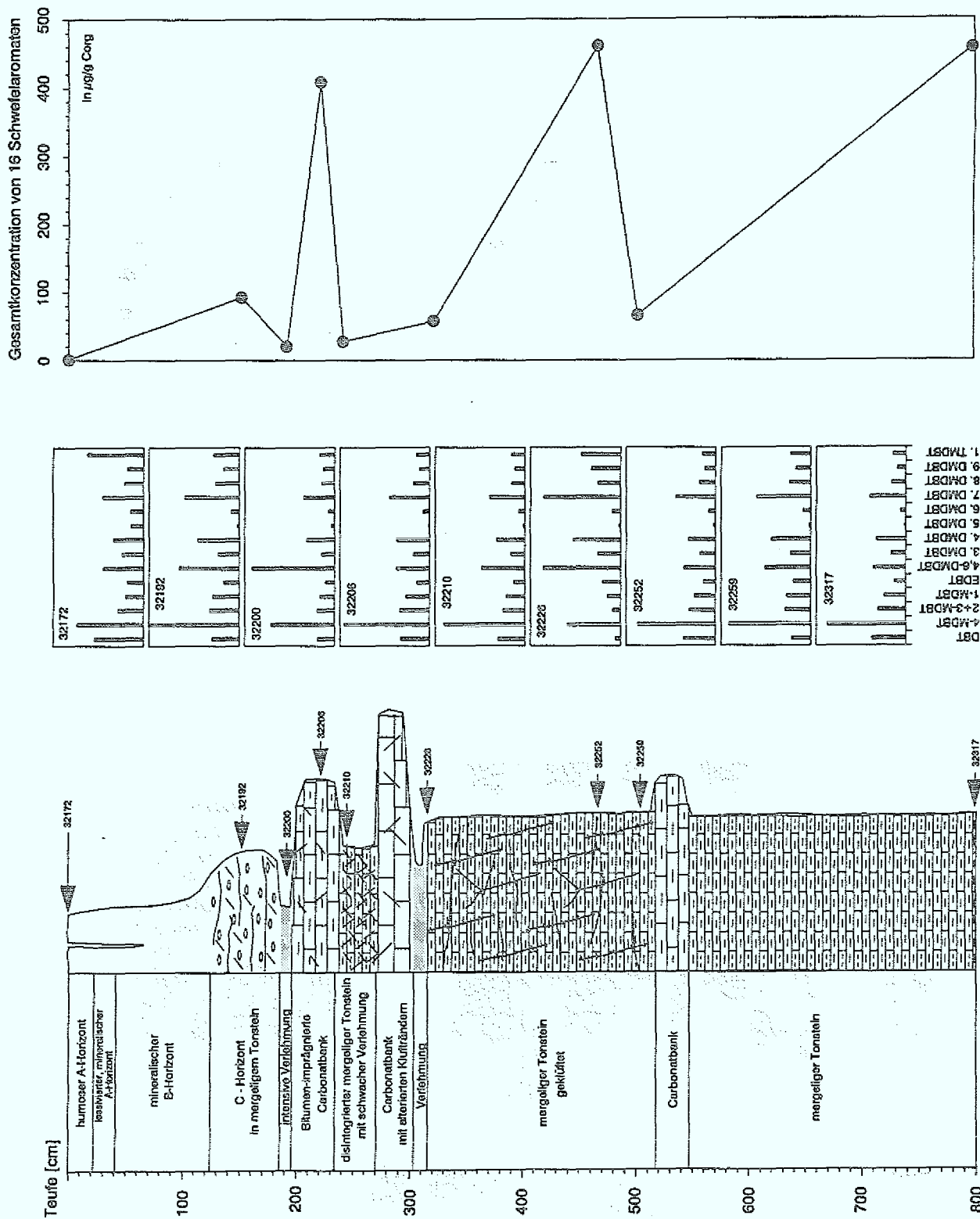


Abb. 3.2-10: Qualitative und quantitative Verteilung ausgewählter schwefelhaltiger aromatischer Erdölkohlenwasserstoffe im Verwitterungsprofil; DET = Dibenzothiophen, MDET = Methyl-DET, EDET = Ethyl-DET, DMDST = Dimethyl-DET, TMDST = Trimethyl-DET.

Interpretation

Die Zusammensetzung und Konzentration der schwefelaromatischen Verbindungen wird, ähnlich wie die der aromatischen Kohlenwasserstoffe, offensichtlich entscheidend durch Wasserlösungsprozesse beeinflusst.

Das von der Untersuchung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bekannte Bild einer relativen Zunahme der höhermolekularen und weniger wasserlöslichen Komponenten mit zunehmender Verwitterung (d.h. zunehmender Auflösung carbonatischer Gesteinsbestandteile) läßt sich auch hier im Detail bestätigen. Vergleicht man die Konzentrationen der Grundkörper und ihrer Alkylhomologen in Proben mit unterschiedlichem Verwitterungsgrad (s. 32226 und 32259 in Abb. 3.2-11), in denen noch ausreichende Restkonzentrationen nachweisbar sind, mit den Konzentrationen der nicht-alterierten Probe 32317, so zeigt sich, daß die Verluste mit abnehmendem Molekulargewicht und zunehmender Wasserlöslichkeit der Verbindungen zunehmen. Die Gegenkontrolle bei der weniger alterierten Probe 32252 zeigt lediglich geringe Konzentrationsabnahmen bei den Komponenten mit niedrigerem Molekulargewicht.

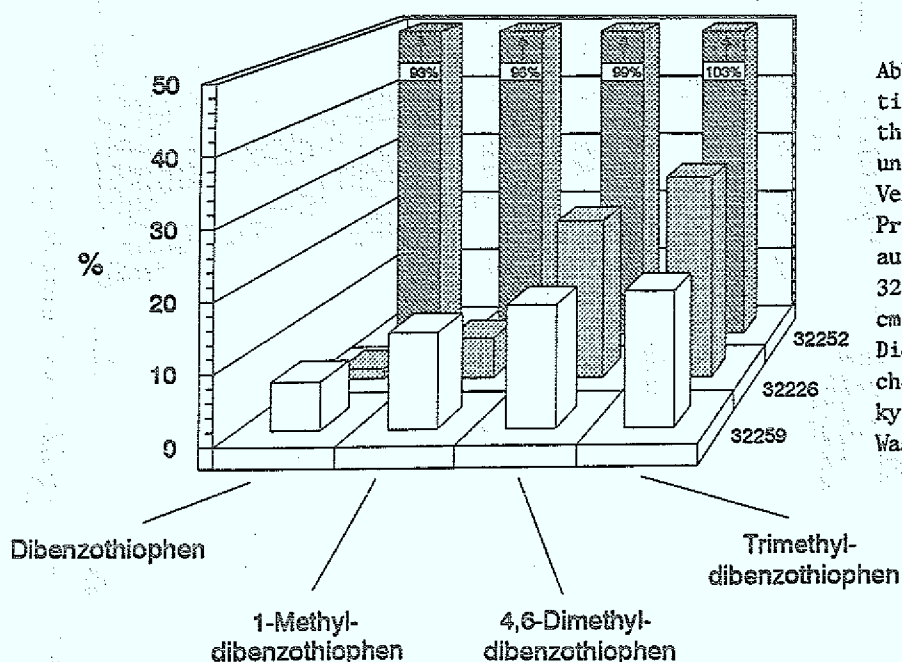


Abb. 3.2-11: Restkonzentrationen (%) von Dibenzothiophen und seinen C_1 -, C_2 - und C_3 -Alkylhomologen im Vergleich zur unalterierten Probe 32317 (795-800 cm) in ausgewählten Proben (32226, 320-325 cm; 32252, 465-470 cm und 32259, 500-505 cm). Die Abnahme erfolgt entsprechend der mit steigendem Alkylierungsgrad sinkenden Wasserlöslichkeit.

Diese Abstufung ist allerdings nur in Proben erhalten, die noch einen gewissen Restgehalt der Verbindungen aufweisen. Zwar sind in den Proben 32259 und 32226 heute im Vergleich zu Probe 32317 noch 19,3% bzw. 30,7% des Trimethyldibenzothiophens vorhanden, doch tritt mit zunehmender Alteration auch ein Verlust der höhermolekularen Alkylhomologen ein, der den Konzentrationsunterschied zu den niedrigmolekularen Verbindungen kompensiert. Die langen Zeiträume und großen Mengen Wasser, die das System insgesamt durchströmen, reduzieren offensichtlich alle Verbindungen bis auf eine Restkonzentration, die vermutlich durch Wasserlösung nur schwer angreifbar ist.

Durch ihre Resistenz gegenüber mikrobiellem Abbau und ihre Sensibilität gegenüber Wasserlösungsprozessen ist die Untersuchung der Schwefelaromaten eine sinnvolle Ergänzung zur Untersuchung der n-Alkane. Eine Kombination der Untersuchungsergebnisse dieser beiden Stoffgruppen schließt einen bedeutenden Einfluß der Biodegradation auf die Veränderung des organischen Materials für die tieferen Profilabschnitte (>290 cm) aus. Denn während die schlecht wasserlöslichen, aber leicht biologisch abbaubaren kurzkettigen n-Alkane in diesen Proben keine Veränderungen zeigen, werden die leicht wasserlöslichen, aber schlecht biologisch abbaubaren schwefelaromatischen Verbindungen drastisch reduziert.

3.2.8 Carbonsäuren

Als wichtigste Gruppe der mit Gaschromatographie und Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysierbaren Heterokomponenten wurden in allen sequentiell extrahierten Proben die Carbonsäuren untersucht, da sie als bedeutender Bestandteil der rezenten Biomasse und als mögliche Alterationsprodukte fossiler Kohlenwasserstoffe Hinweise auf eine veränderte Zusammensetzung des organischen Materials geben können. Gesättigte und ungesättigte n-Carbonsäuren sowie ausgewählte aromatische Carbonsäuren wurden gaschromatographisch quantifiziert. Mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie wur-

den die gaschromatographischen Peakidentifikationen kontrolliert und homologe Reihen einzelner Verbindungsklassen innerhalb der Carbonsäuren anhand charakteristischer Ionen in ihrer Entwicklung über den Profilverlauf verfolgt. Die Zuordnung der Massenspektren erfolgte entweder anhand der im massenspektrometrischen Auswertesystem integrierten Datenbank, anhand von Referenzspektren aus der Literatur, die im folgenden jeweils zitiert werden, oder anhand der Spektren kommerzieller Standardverbindungen (s. Kap. 2.6).

3.2.8.1 Gaschromatographische Quantifizierung der n-Carbonsäuren

Ergebnisse

Die Gehalte an freien und gebundenen $C_{9,0}$ - $C_{36,0}$ -n-Carbonsäuren im unverwitterten Posidonienschiefer (32317, 795-800 cm) sind gering (s. Abb. 3.2-12 und 3.2-13), da die fortschreitende Reifung des organischen Materials im Gestein zu einer Defunktionalisierung der Einzelkomponenten geführt hat. Diese geringen Gehalte bleiben bis einschließlich Probe 32231 (345-350 cm) in der gleichen Größenordnung.

Bei den freien Verbindungen zeigt nur die Probe 32259 (500-505 cm) eine annähernd geschlossene Verteilung (= eine Verteilung, in der alle Homologe nachweisbar sind) mit einem Maximum bei n- $C_{21,0}$ (abgesehen von n- $C_{16,0}$ und n- $C_{18,0}$) und ohne Bevorzugung von geraden oder ungeraden Kohlenstoffzahlen. Die übrigen untersuchten Proben bis 345 cm (32231) enthalten im wesentlichen n- $C_{16,0}$ - und n- $C_{18,0}$ -Carbonsäuren. Die geschlossenen Verteilungen der gebundenen $C_{9,0}$ - $C_{36,0}$ -Komponenten sind bei diesen Proben des unteren Profilabschnitts (32317-32231) mit erhöhten Gehalten bei n- $C_{14,0}$, n- $C_{16,0}$ und n- $C_{18,0}$ einander sehr ähnlich.

In den Proben 32226 (320-325cm) und 32210 (240-245 cm), die in den verlehnten Bereichen unter und zwischen den Carbonatbänken bei 220 cm und 290 cm

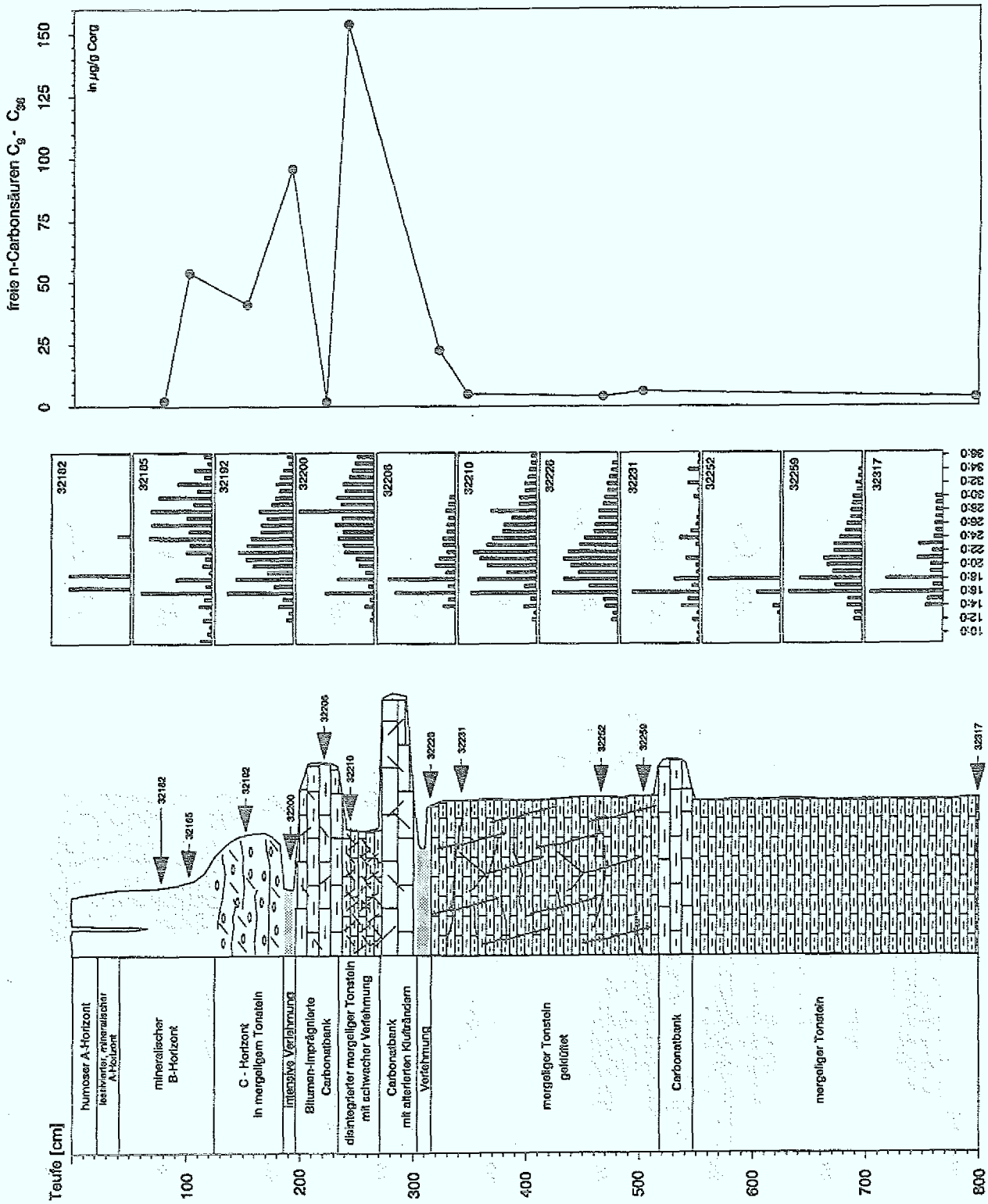


Abb. 3.2-12: Qualitative und quantitative Verteilung der freien C₉-C₃₆ n-Carbonsäuren im Verwitterungsprofil.

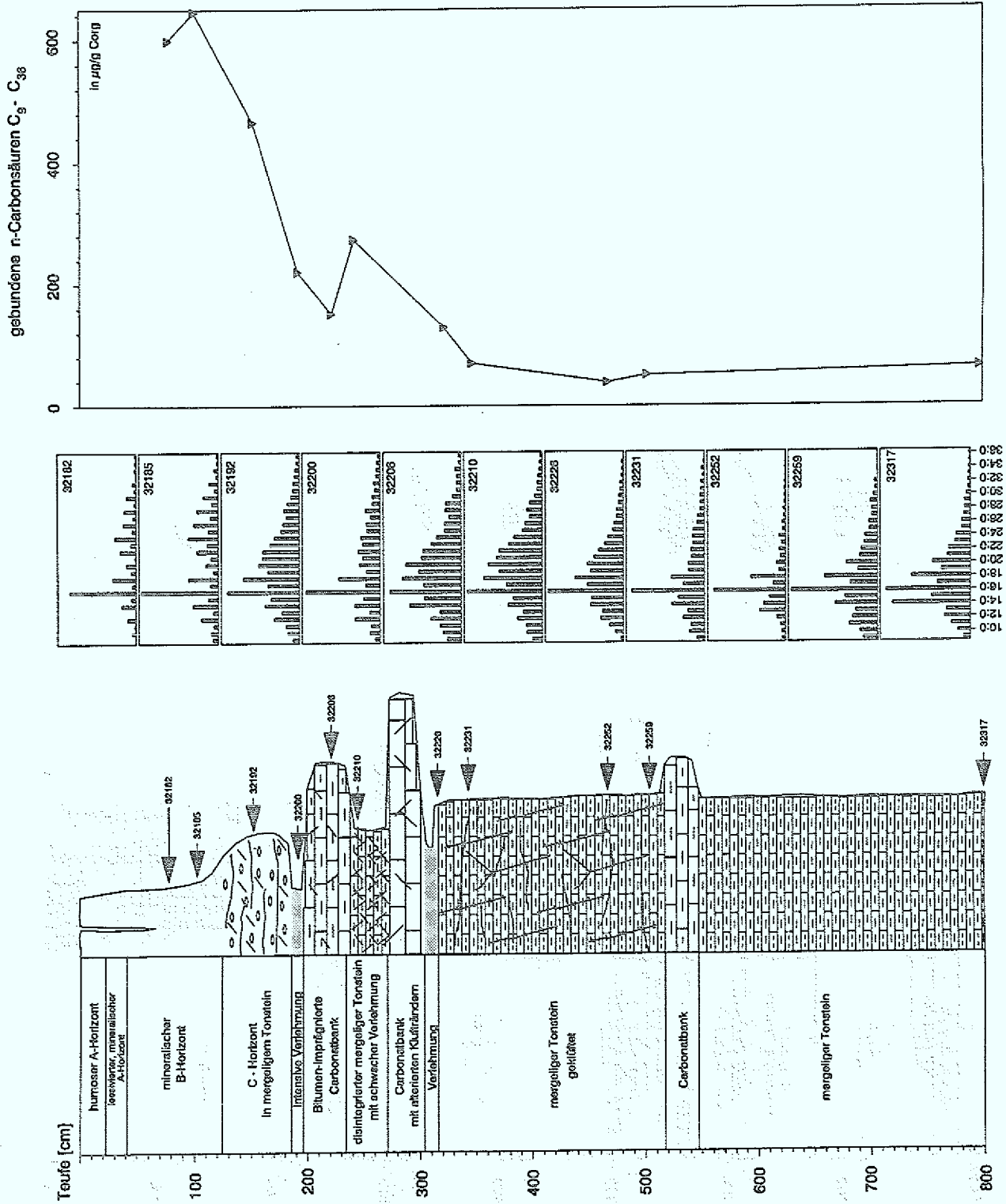


Abb. 3.2-13: Qualitative und quantitative Verteilung der gebundenen C₉-C₃₆ n-Carbonsäuren im Verwitterungsprofil.

entnommen wurden, steigen die Gehalte der freien und gebundenen n-Carbonsäuren an. Die Verteilung der gebundenen Komponenten ist wie in den tieferen Abschnitten unimodal und zeigt auch ähnlich erhöhte Konzentrationen bei geradzahligen Verbindungen zwischen $n\text{-C}_{12,0}$ und $n\text{-C}_{20,0}$. Die Verteilung der freien Verbindungen gleicht der Verteilung in Probe 32259 (500-505 cm), wobei das Maximum bei $n\text{-C}_{21,0}$ noch ausgeprägter ist.

In den Proben 32210 (240-245 cm), 32200 (190-195 cm) und 32192 (150-155 cm) hebt sich die freie $n\text{-C}_{28,0}$ Carbonsäure durch deutlich erhöhte Konzentration von der Verteilung der übrigen Komponenten ab.

Die Gehalte und die Verteilung der freien n-Carbonsäuren in der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206; 220-225 cm) sind dem unverwitterten Posidonienschiefer (32317; 795-800 cm) sehr ähnlich. Lediglich die Konzentration der gebundenen n-Carbonsäuren ist deutlich erhöht gegenüber der Probe 32317, jedoch ohne daß sich die Verteilungsmuster unterscheiden.

Im verwitterten Bereich (32200) über dieser Carbonatbank (32206) steigen die Gehalte der freien und gebundenen Verbindungen wieder deutlich an. Die Verteilung der freien n-Carbonsäuren zeigt hier im Vergleich zu den n-Carbonsäureverteilungen der liegenden Proben (32259, 32226, 32210) ein zu höheren Molekulargewichten verschobenes Maximum (s. auch Gaschromatogramme im Anhang F).

Im C-Horizont (32192, 150-155 cm) steigen die Gehalte der gebundenen n-Carbonsäuren leicht an, wogegen die Konzentration der freien n-Carbonsäuren im Vergleich zur liegenden Probe 32200 abnimmt.

Auch im unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm; s. Gaschromatogramm im Anhang F) steigt die Konzentration der gebundenen n-Carbonsäuren, während die Konzentration der freien Verbindungen annähernd gleich bleibt. Die Verteilungen sowohl der freien als auch der gebundenen n-Carbonsäuren werden von den langkettigen Verbindungen ($>n\text{-C}_{19,0}$) mit einer Bevorzugung geradzahligere Homologe geprägt, die in den liegenden Proben nicht auftreten.

Die Konzentrationen und Relativverteilungen der gebundenen Komponenten im mittleren B-Horizont (32182; 75,0-82,5 cm) sind denen im unteren B-Horizont (32185) sehr ähnlich. Freie n-Carbonsäuren sind jedoch kaum noch nachweisbar und auf die ubiquitären Hexa- und Octadecansäuren beschränkt.

Interpretation

Alle Proben unterhalb der Bodenhorizonte, die im Vergleich zum Posidonien-schiefer (32317) durch erhöhte Konzentrationen freier n-Carbonsäuren charakterisiert sind (das 1,7-fache in der Probe 32259, das 6-fache in der Probe 32226, das 27-fache in der Probe 32200 und das 43-fache in der Probe 32210), wurden entweder direkt oberhalb von wasserstauenden Carbonatbänken entnommen (32259) oder waren ursprünglich ein Bestandteil dieser Carbonatbänke, deren carbonatischer Anteil heute weitgehend aufgelöst ist (= Verle-mung) (32200, 32210, 32226). Aufgrund dieser besonderen lithologischen Rahmenbedingungen waren die Proben einem intensiven Kontakt mit Wasser ausgesetzt. Durch biochemische oder chemische Oxidation fossiler Kohlenwasserstoffe kam es unter diesen Bedingungen zu einer Neubildung von n-Carbonsäuren.

Das Ausgangsprodukt dieser Oxidation könnten die n-Alkane des Posidonien-schiefers gewesen sein, da die n-Carbonsäureverteilung der n-Alkanverteilung sehr ähnlich ist, wenn man einräumt, daß die niedrigmolekularen Komponenten aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit aus der Verteilung entfernt wurden (Beispiel: WL $C_{10:0}$ = 2000 mg/l; Wade, 1991).

Ein Teil der neugebildeten n-Carbonsäuren wird nachträglich an makromolekulares organisches Material gebunden, wie die ebenfalls erhöhten Konzentrationen gebundener n-Carbonsäuren in den verwitterten Proben zeigen. Weniger stark alterierte Abschnitte (32252, 32231), die nicht aus der unmittelbaren Umgebung von Carbonatbänken stammen, zeigen zwar Wasserlösungseffekte bei den Kohlenwasserstoffen des fossilen organischen Materials (s.o.), aber keine neugebildeten n-Carbonsäuren.

Der Mechanismus für die Oxidation der fossilen Kohlenwasserstoffe in der Probe 32259 (500-505 cm) kann mit hinreichender Sicherheit festgelegt werden. Da in dieser Probe Hinweise auf bakterielle Aktivität fehlen, ist eine chemische Oxidation der n-Alkane durch den im perkolierenden Oberflächenwasser oder Grundwasser gelösten Sauerstoff anzunehmen. In den flacheren Proben (32226, 320-325 cm; 32210, 240-245 cm; 32200, 190-195 cm) dagegen gibt es Hinweise auf bakterielle Aktivität durch den Nachweis mikrobieller Lipide, auf die in den folgenden Kapiteln näher eingegangen wird. Daher ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen einer chemischen und einer biochemischen Oxidation in diesen Proben nicht möglich. Wahrscheinlich laufen beide Prozesse gleichzeitig ab und ergänzen einander, da durch chemische Oxidation entstandene n-Carbonsäuren ihrerseits den Mikroorganismen wieder als Substrat für die Synthese von n-Carbonsäuren mit verkürzter Kettenlänge dienen können (Fulco, 1974).

Auch die hohe Konzentration der n-C_{28.0} Carbonsäure in den Proben 32210 und 32200 könnte ein Hinweis auf eine mikrobielle Aktivität sein, die möglicherweise bevorzugt zur Synthese dieser einen Verbindung geführt hat. Solche Bevorzugungen einzelner Verbindungen oder kurzer Abschnitte von homologen Reihen finden sich häufig in den Verteilungen bakteriell synthetisierter Lipide (King und Perry, 1975; Goossens et al., 1986; Kaneda, 1977; Perry et al., 1979; Volkman et al., 1980; Han und Calvin, 1969). Gewöhnlich haben diese Verbindungen jedoch Kettenlängen $<C_{20}$.

Im Gegensatz zu den alterierten Abschnitten wird das organische Material in den ungeklüfteten Bereichen der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206; 220-225 cm) durch die Impermeabilität der carbonatischen Gesteinsmatrix vor dem Einfluß des Wassers geschützt und zeigt eine ähnlich niedrige Konzentration von freien n-Carbonsäuren wie die tiefste, unverwitterte Probe des Profils (32317; 795-800 cm).

Der im Vergleich zu Probe 32200 (190-195 cm) geringe Verwitterungsgrad der Probe aus dem C-Horizont (32192, 150-155 cm) erklärt die niedrigere Konzen-

tration von freien n-Carbonsäuren. Unklar bleibt dabei allerdings der Grund für die drastisch gestiegene Konzentration gebundener Komponenten in dieser Probe. Denkbar wäre hier eine Bildung von n-Carbonsäuren, der eine Bindung dieser neugebildeten Verbindungen über Esterbrücken an das Kerogen folgt. Damit würde das Kerogen als fossiles makromolekulares organisches Material im C-Horizont eine Funktion übernehmen, die in den flacheren Bodenhorizonten von den Huminstoffen wahrgenommen wird.

Die Verteilungen der freien und gebundenen n-Carbonsäuren im unteren (32185) und mittleren (32182) B-Horizont des Bodens werden von den Pflanzenwachsbestandteilen höherer Landpflanzen (Verbindungen $>C_{20.0}$ mit Bevorzugung gerader Kohlenstoffzahlen) und von mikrobiellen Lipiden (geradzahlige Kettenlängen $<C_{20}$) bestimmt. Die Pflanzenbruchstücke, die die n-Carbonsäuren in gebundener Form enthalten, werden aus der Streuauflage ausgewaschen und mit perkolierendem Wasser bis in den Unterboden transportiert. Die freien Verbindungen werden entweder in der Streuauflage oder im Boden hydrolytisch aus ihren Esterbindungen abgespalten.

Der Grund für das drastische Absinken der Konzentration freier n-Carbonsäuren im mittleren B-Horizont (32182) dürfte die dort nachweisbare, neugebildete Huminstoff-Fraktion (s. Kap. 3.1) sein, die zusätzliche Bindungsmöglichkeiten für freie n-Carbonsäuren zu Verfügung stellt.

Eine chemische oder biochemische Oxidation von fossilen n-Alkanen aus dem verbliebenen organischen Material des Posidonienschiefers (die im wesentlichen durch die C_{15} - C_{24} -Komponenten vertreten werden) zu n-Carbonsäuren kann in den Bodenhorizonten heute keine maßgebliche Rolle mehr spielen, da die Konzentration der freien n-Alkane von durchschnittlich $1200 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ in den Proben der weitgehend unverwitterten tieferen Profilabschnitte auf 40 - $140 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ im Boden abgesunken ist (Beispiel: 32172 A-Horizont = $41 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ entspricht 3% der Ausgangskonzentration). Die im Laufe der zurückliegenden Bodenbildung durch chemische und biochemische Oxidation aus kurzkettigen fossilen n-Alkanen gebildeten n-Carbonsäuren sind offensichtlich

durch Wasserlösung oder vollständige Metabolisierung aus dem organischen Material der Bodenhorizonte entfernt worden.

Die in den Proben 32317 (795-800 cm), 32252 (465-470 cm) und 32231 (345-350 cm) im unteren Abschnitt des Verwitterungsprofils nachgewiesenen freien $n\text{-C}_{14:0}$ -, $n\text{-C}_{16:0}$ - und $n\text{-C}_{18:0}$ -Carbonsäuren sind ubiquitär im Tier- und Pflanzenreich und möglicherweise während der Probenaufbereitung in die Extrakte gelangt.

3.2.8.2 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung ausgewählter Carbonsäuren

Ergebnisse

Die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen der Säurefraktionen ausgewählter, sequentiell extrahierter Proben dienen dem Nachweis von Komponenten mit einem diagnostischen Wert für die Herkunftsbestimmung des organischen Materials (rezentes Pflanzenmaterial, Mikroorganismen, fossiles organisches Material, oxidierte fossile Komponenten). Bei diesen Untersuchungen wurde gezielt nach Verbindungen aus den folgenden Gruppen gesucht:

Aliphatische Komponenten:

- gesättigte n-Carbonsäuren
- ungesättigte n-Carbonsäuren
- verzweigte gesättigte n-Carbonsäuren
- gesättigte α,ω -Dicarbonsäuren
- gesättigte α - und β -Hydroxycarbonsäuren
- gesättigte ω -Hydroxycarbonsäuren
- gesättigte ($\omega-1$)-Hydroxycarbonsäuren

Aromatische Komponenten:

- Benzoesäuren (plus Alkylhomologe)
- Phthalsäuren (plus Alkylhomologe)
- Naphthalincarbonsäuren (plus Alkylhomologe)
- Naphthalindicarbonsäuren (plus Alkylhomologe)
- Phenanthrencarbonsäuren (plus Alkylhomologe)
- Chrysen/Triphenylencarbonsäuren (plus Alkylhomologe)

Cyclische Komponenten:

- Hopanoid-Carbonsäuren

In Tab. 3.2-1 werden die Ergebnisse der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchungen ausgewählter Proben (32182 mittlerer B-Horizont 75,0-82,5 cm; 32185 unterer B-Horizont 97,5-105,0 cm; 32200 Verlehmungshorizont 190-195 cm; 32317 Posidonienschiefer 795-800 cm) aufgelistet. Die einzelnen Verbindungen werden in dieser Tabelle durch die Anzahl ihrer Kohlenstoffatome angegeben. Die Massenspektren ausgewählter Verbindungen sind in dieser Liste mit hochgestellten Zahlen durchnummeriert und im Anhang F zusammengefaßt.

Freie Carbonsäuren			Gebundene Carbonsäuren							
ungesättigte n-Carbonsäuren	Probe 32185 97,5-105,0 cm unterer B-Horizont	16:1 (3x), 18:2, 18:1 (2x) 10:1 (3x), 19:1, 20:1	Probe 32182 75,0-92,5 cm mittlerer B-Horizont	16:1 (4x), 18:1 (2x), 19:1	Probe 32185 97,5-105,0 cm unterer B-Horizont	16:1 (4x), 18:1 (2x), 19:1	Probe 32200 190-195 cm Verlehmungshorizont	16:1, 18:2, 18:1 (3x), 19:1	Probe 32317 795-800 cm Poikilonien-schiefer	18:1 (3x), 19:1
verzweigte, gesättigte Carbonsäuren	15 (2x), 16, 17 (3x) 15 (2x), 16, 17 (3x), 21, 22, 23, 24, 25 (2x), 26 (2x), 27 (2x), 28 (2x), 29 (2x), 30 (2x), 31 (2x)	11 (2x), 12 (4x), 13 (3x), 14 (4x), 15 (4x), 16 (4x), 17 (4x), 18 (3x), 19 (3x), 20 (3x), 21 (4x), 22 (4x), 23 (4x), 24 (4x), 25 (4x), 26 (4x), 27 (4x), 28 (4x), 29 (4x), 30 (4x), 31 (4x)	11, 12, 13 (2x), 14, 15 (2x), 16, 17 (3x), 18:2, 19, 20	11 (2x), 12 (4x), 13 (3x), 14 (4x), 15 (4x), 16 (4x), 17 (4x), 18 (3x), 19 (3x), 20 (3x), 21 (4x), 22 (4x), 23 (4x), 24 (4x), 25 (4x), 26 (4x), 27 (4x), 28 (4x), 29 (4x), 30 (4x), 31 (4x)	11 (2x), 12, 13 (2x), 14, 15 (3x), 16, 17 (3x), 18, 19 (3x), 21, 22 (2x), 23 (2x), 24 (2x), 25 (2x), 26 (2x), 27 (2x), 28 (2x), 29 (2x), 30 (2x), 31 (2x)	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
gesättigte α, ω-Dicarbonsäuren	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 (2x), 17, 18, 19, 20, 21, 22 (2x), 23, 24 (2x), 25, 26 (2x), 27	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 (2x), 17, 18, 19, 20 (2x), 21, 22 (2x), 23, 24 (2x), 25, 26 (2x), 27	8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 (2x), 17, 18, 19, 20 (2x), 21, 22 (2x), 23, 24 (2x), 25, 26 (2x), 27	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
gesättigte α- und β-Hydroxycarbonsäuren (coelulierend)	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	12, 13b, 14, 15b (2x), 16, 17b (2x), 18	10, 12 ^a (nur β) ¹² , 13b (2x), 14 (nur β) ¹³ , 15b ^{a,2} (2x), 16, 17 (2x), 18	10, 12 ^a (nur β) ¹² , 13b (2x), 14 (nur β) ¹³ , 15b ^{a,2} (2x), 16, 17 (2x), 18	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
gesättigte ω-Hydroxycarbonsäuren	nicht nachweisbar	4, 6, 8, 10, 12 = unächtere Identifikation, da alle Verbindungen sehr gering konzentriert sind	16 1, 20, 22 ^a Phthalonsäure 24 ^a , 26 ^a	16, 18, 20, 22, 24, 26	16, 18, 20, 22, 24, 26	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
aromatische Carbonsäuren	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	verschiedene Benzoesäure-derivate wie in Probe 32185, gebundene Carbonsäuren	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
Hopanoid-Carbonsäuren	nicht analysiert	nicht nachweisbar	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	
Sonstige	wenige nicht identifizierbare Verbindungen in geringer Konzentration	—	2 unbenannte Verbindungen Ethilen 30 e vor n-C ₂₀ ¹⁶ und 30 a vor n-C ₂₀ ¹⁷ , verschiebene Benzaldehyde (6, 32185, gebundene Carbonsäuren)	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert	

Tab. 3.2-1: Qualitative Ergebnisse gaschromatographisch-massenspektrometrischer Untersuchungen an den Carbonsäurefraktionen ausgewählter Proben. 16:1 = einfach ungesättigte Hexadecansäure; b = einfach verzweigt; (2x) = 2 Isomere; Ca = Carbonsäure(n); hochgestellte Zahlen verweisen auf die Massenspektren im Anhang F.

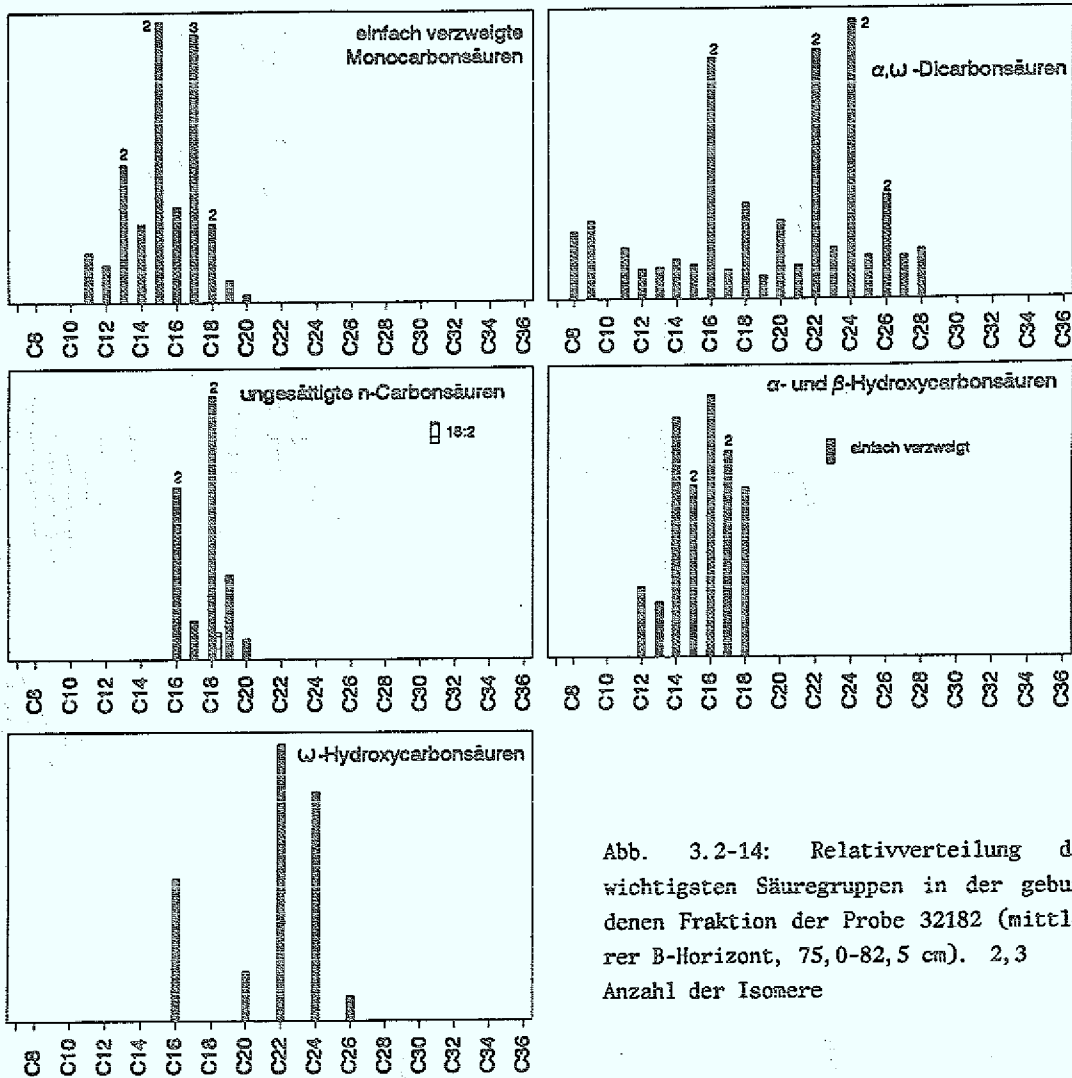


Abb. 3.2-14: Relativverteilung der wichtigsten Säuregruppen in der gebundenen Fraktion der Probe 32182 (mittlerer B-Horizont, 75,0-82,5 cm). 2, 3 = Anzahl der Isomere

Die Gehalte an ungesättigten Carbonsäuren im unverwitterten Posidonien-schiefer (32317) beschränken sich auf $n\text{-C}_{18:1}$ - und $n\text{-C}_{19:1}$ -Säuren mit gleichen Relativanteilen in der freien und der gebundenen Fraktion. In den Proben 32259 (500-505 cm), 32252 (465-470 cm), 32231 (345-350 cm), 32226 (320-325 cm) und 32206 (220-225 cm) bleibt dieses Bild in beiden Fraktionen unverändert. In der gebundenen Fraktion der Probe 32231 ist zusätzlich noch ein einfach ungesättigtes Isomer der $n\text{-C}_{16:1}$ -Säure nachweisbar. Die Anzahl der ungesättigten Verbindungen, ihrer Isomere und deren Konzentrationen steigen im C-Horizont und in den Bodenproben (32192, 32185, 32182) sowie in den

stark verwitterten Proben (32210, 32200) an, bleiben aber auf Komponenten $\leq C_{20}$ beschränkt. In den Verteilungen dominieren ein Isomer der $n-C_{18:1}$ -Säure und Verbindungen mit deutlicher Bevorzugung gerader Kohlenstoffzahlen. Die einzige nachweisbare mehrfach ungesättigte Komponente ($n-C_{18:2}$) tritt in Spuren in den Bodenproben (32185, 32182) auf.

Im unverwitterten Posidonienschiefer sind keine verzweigten gesättigten Carbonsäuren nachweisbar. In den stark alterierten Proben unterhalb der Bodenhorizonte (32200, 190-195 cm und 32210, 240-245 cm) und in den Bodenproben (32182, 75,0-82,5 cm und 32185, 97,5-105,0 cm) treten diese Verbindungen jedoch in freier und in gebundener Form auf. Die Probe 32200 enthält in der freien Fraktion einfach verzweigte n -Carbonsäuren mit einer Verteilung von C_{15} bis C_{31} und in der gebundenen Fraktion mit einer Verteilung von C_{11} bis C_{32} , wobei im höhermolekularen Bereich ($>C_{20}$) regelmäßig zwei Isomere mit unbekannter Struktur in geringer Konzentration auftreten. Die Verteilungen $<C_{20}$ sind in diesen Proben von ungeradzahligem Verbindungen (die Komponenten mit 15 und 17 Kohlenstoffatomen dominieren) mit Verzweigungen in *iso*- und *anteiso*-Position geprägt. In der gebundenen Fraktion der Probe 32185 (unterer B-Horizont, 97,5-105,0 cm) sind einfach verzweigte Verbindungen von C_{11} bis C_{19} mit einer starken Dominanz der ungeradzahligem Homologen und zahlreichen Isomeren sowie *Isoprenoid*-Carbonsäuren (3,7,11-Trimethyl-dodecansäure, 4,8,12-Trimethyltridecansäure, 5,9,13-Trimethyl-tetradecansäure) nachweisbar (s. Tab. 3.2-1).

Im organischen Material des unverwitterten Posidonienschiefers sind weder die untersuchten Hydroxycarbonsäuren noch α,ω -Dicarbonsäuren nachweisbar. Unterhalb der Carbonatbänke (220 cm und 290 cm) treten nur in der gebundenen Fraktion der Probe 32259 (500-505 cm) geringe Konzentrationen von C_{10} - C_{25} α,ω -Dicarbonsäuren mit einer leichten Bevorzugung gerader Kohlenstoffzahlen auf. Folgt man dem Profil weiter in Richtung Boden, so sind erst wieder in der gebundenen Fraktion der Probe 32200 (190-195 cm) α,ω -Dicarbonsäuren als vollständige homologe Reihe von C_{10} bis C_{28} ohne Bevorzugung

gerad- oder ungeradzahligere Homologe nachweisbar. Diese stark verwitterte Probe enthält daneben in der freien Fraktion auch ω -Hydroxycarbonsäuren von C_4 bis C_{12} mit starker Bevorzugung gerader Kohlenstoffzahlen. Die Konzentrationen dieser Verbindungen sind sehr gering, so daß von ihnen nur Massenspektren mit einem schlechten Signal/Rausch-Verhältnis aufgezeichnet wurden. Die homologe Reihe ist jedoch deutlich im Massenchromatogramm der charakteristischen Masse m/z 103 erkennbar. Die Proben aus dem B-Horizont des Bodens (32182, 32185) enthalten sowohl Verbindungen aller untersuchten Hydroxycarbonsäuregruppen als auch α,ω -Dicarbonsäuren. Die Verbindungen treten hier jedoch nur in den gebundenen Fraktionen auf. Die Probe 32185 (unterer B-Horizont, 97,5-105,0 cm) enthält α,ω -Dicarbonsäuren in bimodaler Verteilung mit dominierenden geradzahligeren Homologen mit einem Maximum bei der C_{16} -Einzelkomponente sowie einem breiten Maximum bei den Verbindungen C_{20} bis C_{28} . Eine ähnliche Verteilung ist auch in der gebundenen Fraktion der Probe 32182 (mittlerer B-Horizont) nachweisbar (s. Abb. 3.2-14). Die Verbindungen mit 20, 22 und 24 Kohlenstoffatomen treten hier jeweils als Doppelpeaks mit annähernd gleichen Massenspektren auf (s. Anhang F, 10 und 11). Amblés et al. (1991) konnten in dem freien und dem gebundenen sowie dem nach der Oxidation einer Bodenprobe gewonnenen Extrakt ähnliche Doppelpeaks der α,ω -Dicarbonsäuren von C_{16} bis C_{28} nachweisen und haben diese ohne detaillierte Strukturaufklärung als verzweigte α,ω -Dicarbonsäuren beschrieben.

Die Massenspektren der untersuchten ω -Hydroxycarbonsäuren (als Methyl-ester/Trimethylsilylether) sind durch die Ionen m/z 73, m/z 75, m/z 103, m/z 117, m/z 129, m/z 146, m/z 159, M^- -15 und M^- -47 gekennzeichnet. Bei den höhermolekularen Verbindungen $>C_{24}$ nimmt die Bedeutung des Ions m/z 103 in den untersuchten Proben in der Regel ab. Die Massenspektren der α,ω -Dicarbonsäuren (als Dimethylester) sind ab C_{10} durch die charakteristischen Ionen m/z 98 und m/z 112 sowie M^- -31, M^- -64, M^- -73, M^- -92, M^- -105 und M^- -123 charakterisiert (Ryhage und Stenhagen, 1964).

α - und β -Hydroxycarbonsäuren sind unterhalb der Bodenhorizonte nicht nachweisbar. Im B-Horizont (32182, 32185) treten in den gebundenen Fraktionen geradzahlige α - und β -Hydroxycarbonsäuren mit 10-18 Kohlenstoffatomen und ungeradzahlige einfach verzweigte Komponenten mit 13-17 Kohlenstoffatomen als jeweils 2 Isomere auf. Die verzweigten Hydroxycarbonsäuren können von den normalen Verbindungen nur über die Retentionszeit, nicht jedoch anhand der Massenspektren unterschieden werden (Boon et al., 1977). Nach Vergleich mit den Literaturdaten handelt es sich bei den verzweigten Verbindungen um iso- und anteiso-Komponenten. Die α - und β -hydroxylierten Carbonsäuren coeluierten bei den gewählten analytischen Bedingungen, so daß eine Unterscheidung nur über charakteristische Ionen möglich ist. Für die β -hydroxylierten Komponenten sind dies die Ionen m/z 175, $M^+ - 73$ und $M^+ - 47$ und für die α -hydroxylierten Verbindungen die Ionen m/z 129 und $M^+ - 59$ (Jensen und Gross, 1987). Nach den Relativanteilen der Ionen zu urteilen, ist der Anteil der β -Verbindungen in allen gemeinsamen Peaks größer als der Anteil der α -Verbindungen. In den Peaks der Verbindungen mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen treten nur Ionen der β -Isomere auf (s. Anhang F, 12 und 13). Abb. 3.2-15 zeigt die Verteilung der β -Hydroxycarbonsäuren in der gebundenen Fraktion der Probe 32185 (unterer B-Horizont, 97,5-105,0 cm) anhand des Ions m/z 175.

Sowohl in Proben des wenig oder nicht verwitterten Posidonienschiefers (32252, 465-470 cm, 32231, 345-350 cm, 32206, 220-225 cm) als auch in einer deutlich verwitterten Festgesteinsprobe (32226, 320-325 cm) und in einer Bodenprobe (32182, 75,0-82,5 cm) lassen sich in der freien und seltener in der gebundenen Phase einzelne (ω -1)-Hydroxycarbonsäuren oder auch kurze homologe Reihen dieser Verbindungen nachweisen. Das Auftreten der Verbindungen läßt sich nicht mit verwitterungsbedingten Veränderungen des organischen Materials parallelisieren. Die Konzentrationen sind durchweg sehr gering, die Verbindungen oft nur anhand des charakteristischen Ions m/z 117 zu erkennen, und eine eindeutige Festlegung der Kettenlänge ist in der Regel aufgrund fehlender Hinweise aus den Massenspektren nicht möglich.

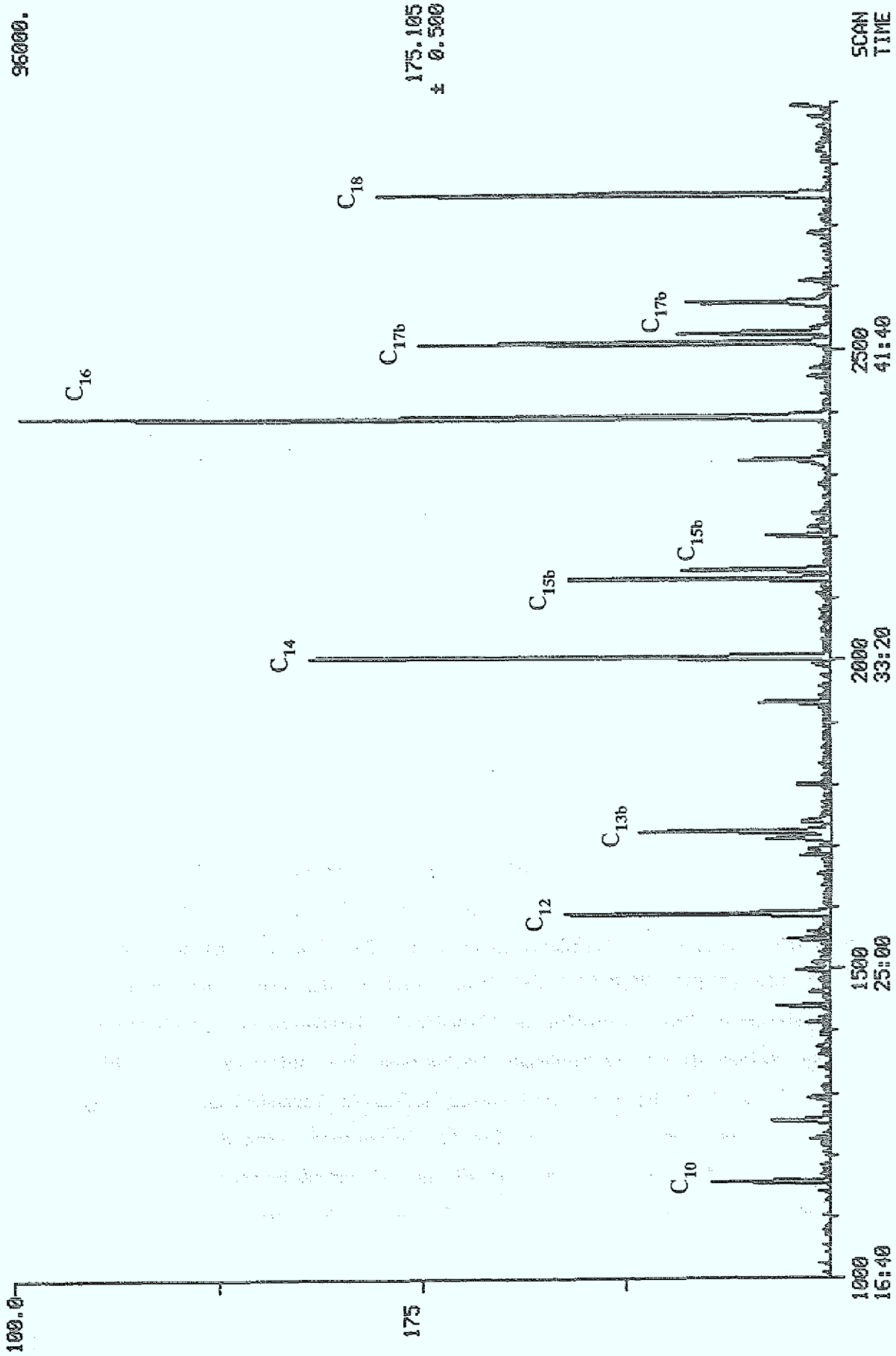


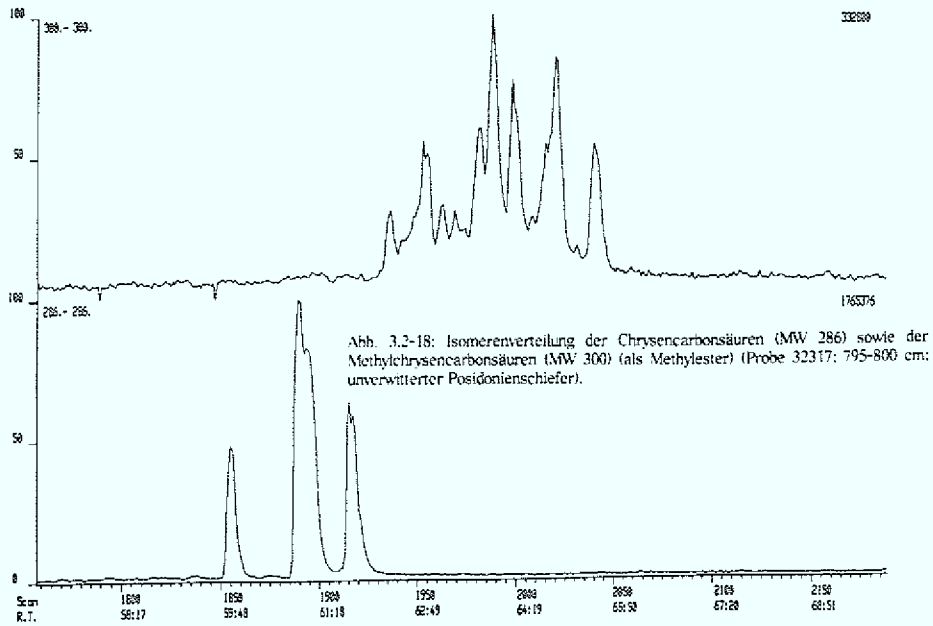
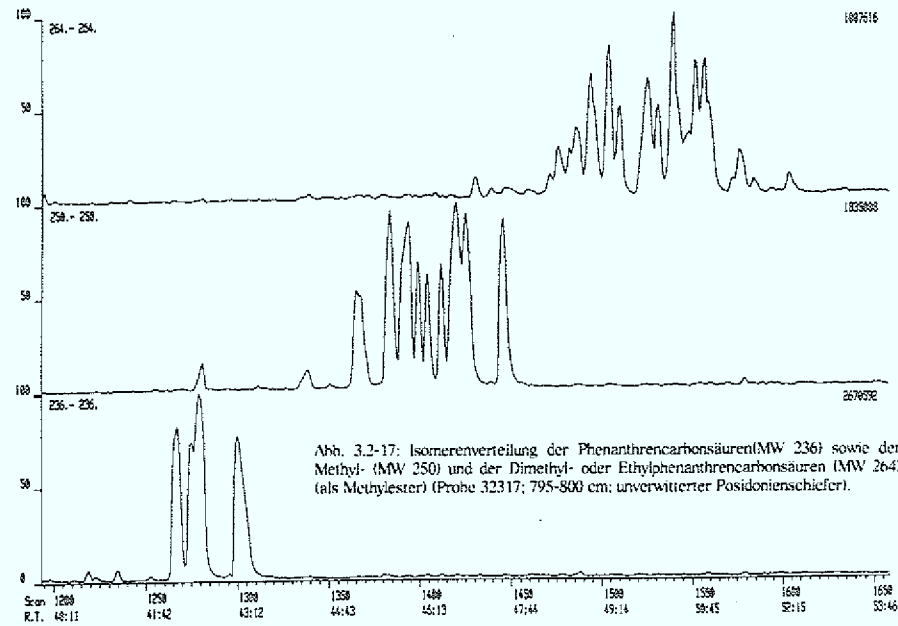
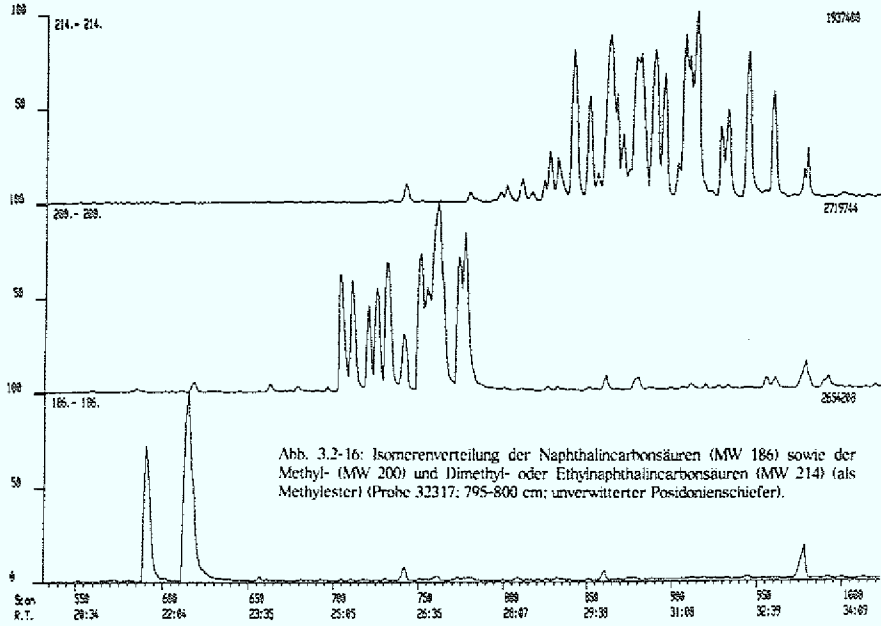
Abb. 3.2-15: Massenchromatogramm des Ions m/z 175 als Schlüsselfragment für die Homologenverteilung der geradkettigen und einfach verzweigten β -Hydroxycarbonsäuren C₁₀ - C₁₈ in der gebundenen Säurefraktion der Probe 32185 (97,5 - 105,0 cm; unterer B-Horizont).

Eine detaillierte Untersuchung von Hopanoidcarbonsäuren zum Nachweis prokaryontischer Membranlipide wurde in allen Proben vorgenommen, die unterhalb des C-Horizontes liegen. Der Nachweis einzelner Verbindungen gelang in den gebundenen Fraktionen der Proben 32200 (190-195 cm) und 32226 (320-325 cm). Während die Probe 32200 C_{31} - C_{33} - 17β (H), 21β (H)-Hopansäuren enthält, ist in der Probe 32226 nur die C_{32} - 17β (H), 21β (H)-Hopansäure nachweisbar.

Aromatische Carbonsäuren (Monocarbonsäuren von ein- bis vierkernigen Aromaten sowie deren Alkylhomologen) sind in den gebundenen Fraktionen aller untersuchten Proben bis in den B-Horizont zu finden und stammen zum überwiegenden Teil aus dem organischen Material des Posidonienschiefers.

In den stark verwitterten Proben (32192, 150-155 cm; 32200, 190-195 cm; 32210, 240-245 cm) treten die Alkylhomologen der höhermolekularen aromatischen Carbonsäuren (z.B. Methylchrysen-carbonsäuren) nicht mehr auf. Die weniger stark alterierten Proben (32226, 320-325 cm; 32259, 500-505 cm) zeigen nur geringfügig geänderte Verteilungen, und die gebundene Fraktion aus der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206, 220-225 cm) weist die gleiche Verteilung der aromatischen Carbonsäuren auf wie die unverwitterte Probe (32317, 795-800 cm). In den Abb. 3.2-16 bis 3.2-18 sind die Homologenverteilungen ausgewählter aromatischer Carbonsäuren aus der gebundenen Fraktion von Probe 32317 an ausgewählten Beispielen in den Massenchromatogrammen ihrer Molekülonen dargestellt. Die Massenspektren ausgewählter Verbindungen aus diesen homologen Reihen sind in Anhang F zu finden (s. auch Tab. 3.2-1).

Die quantitative Verteilung der aromatischen Carbonsäuren geogenen Ursprungs in ausgewählten Proben zeigt Abb. 3.2-19 anhand eines Phenanthren-carbonsäureisomers.



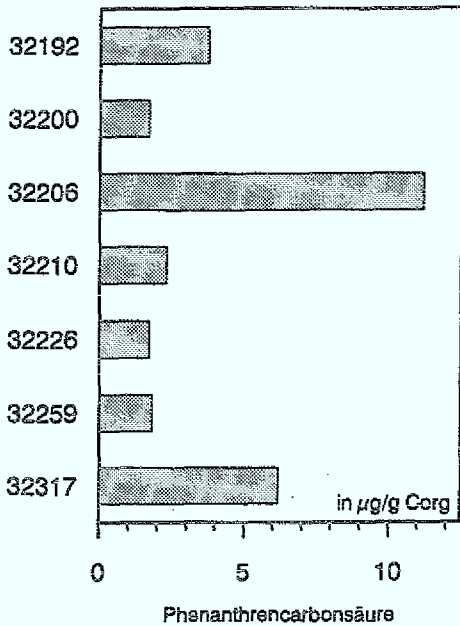
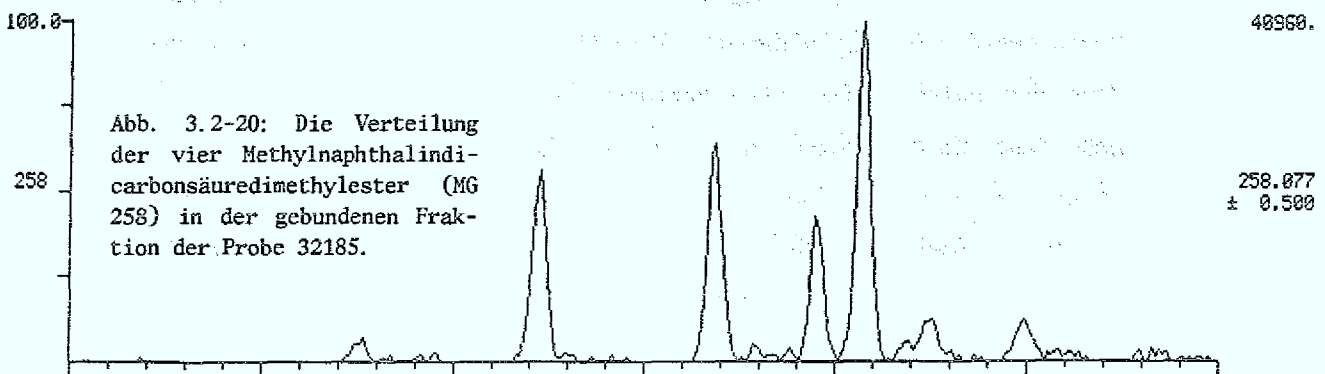


Abb. 3.2-19: Konzentration eines nicht näher bestimmten Phenanthrencarbonsäureisomers (gebundene Fraktion) in ausgewählten Proben.

Anstelle der geogenen aromatischen Carbonsäuren sind in den gebundenen Fraktionen der Proben aus dem B-Horizont des Bodens (32182, 32185) Phthalsäuren und Naphthalindicarbonsäuren zu finden, die mit Methyl-, Hydroxy- und/oder Methoxygruppen substituiert sind und in den Proben unterhalb der Bodenhorizonte nicht nachweisbar sind. Abb. 3.2-20 zeigt die Verteilung von vier Methylnaphthalindicarbonsäureisomeren im unteren B-Horizont (32185). Daneben sind auch verschiedene substituierte Benzaldehyde in den Bodenextrakten enthalten (s. Tab. 3.2-1), deren Nachweis ebenfalls auf die beiden Bodenproben beschränkt blieb.



Interpretation

Die zuvor vorgestellten Ergebnisse für die Verteilungen von n-Alkanen (s. Kap. 3.2.5) und n-Carbonsäuren (s. Kap. 3.2.8.1) erlauben eine Zweiteilung des Verwitterungsprofils in den Bodenbereich, in dem Pflanzenmaterial durch die molekularen Bestandteile von Pflanzenwachsen nachweisbar ist (bis in den unteren B-Horizont, 32185, 97,5-105,0 cm), und den darunterliegenden Bereich, in dem kein Pflanzenmaterial nachweisbar ist. Diese Grenze wird durch die vorgestellten Ergebnisse der übrigen Carbonsäuregruppen bestätigt. So lassen sich folgende Verbindungen ausschließlich in den Bodenproben (32182, 32185) nachweisen, die charakteristische Komponenten verschiedener Pflanzenbestandteile sind:

1. Die ω -Hydroxycarbonsäuren zeigen typische Verteilungen von Polymerbestandteilen des Suberin und Cutin. Besonders die Dominanz der Verbindungen mit 22 und 24 Kohlenstoffatomen deckt sich gut mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen (s. Kap. 1.4).
2. Auch die Verteilungen der α,ω -Dicarbonsäuren $>C_{20}$ in den gebundenen Fraktionen der Bodenproben (s. Abb. 3.2-14) decken sich in ihren Hauptkomponenten mit den Verteilungen von α,ω -Dicarbonsäuren im Suberin und Cutin höherer Pflanzen, die dort in polymerisierter Form vorliegen.
3. Die substituierten Benzaldehyde (versch. Methylbenzaldehyde, Hydroxybenzaldehyd, Hydroxymethoxybenzaldehyd (Vanillin), Hydroxydimethoxybenzaldehyd (Syringylaldehyd), Trimethoxybenzaldehyd) sowie verschiedene der polysubstituierten Benzoesäuren (s. Tab. 3.2-1, Probe 32185 gebundene Carbonsäuren) sind Abbauprodukte des Lignins, in dessen Strukturen teilweise noch die Grundbausteine der phenolischen Lignin-Monomere erkennbar sind (s. Kap. 1.4). Diese Verbindungen lassen sich auf einen rezenten Eintrag von Lignin zurückführen, das zusammen mit

dem übrigen Pflanzendetritus in den Boden gelangt. Die Anzahl und der relative Anteil dieser Komponenten nimmt erwartungsgemäß vom unteren (32185) in den mittleren (32182) B-Horizont zu.

Der Eintrag von Carbonsäuren mikrobiellen Ursprungs läßt sich anhand verschiedener Verbindungstypen erheblich tiefer in das Profil verfolgen als der Eintrag phytogener Lipide. Die ungesättigten Carbonsäuren $<C_{20}$ mit Bevorzugung geradzahligter Homologe (besonders die Hexadecen- und Octadecensäuren) sind wichtige Bestandteile bakterieller Lipide. Abb. 3.2-21 zeigt die Konzentrationsentwicklung eines Isomers der $n-C_{18:1}$ -Carbonsäure, in der die Stellung der Doppelbindung nicht näher bestimmt wurde, in gebundener und in freier Form. Die schwankenden Verhältnisse der freien zur gebundenen Form sind Ausdruck der unterschiedlich starken chemischen oder enzymatischen Hydrolyse der veresterten Verbindungen (Moucawi et al., 1981).

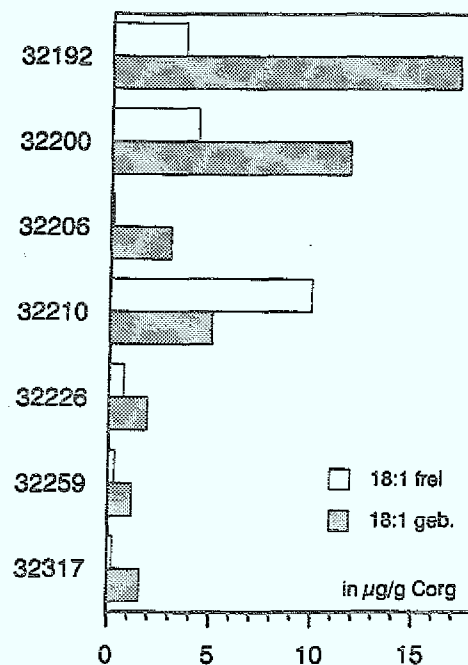


Abb. 3.2-21: Konzentration einer einfach ungesättigten Stearinsäure in freier und gebundener Form in ausgewählten Proben.

In den Proben des unteren Profilabschnitts (32317, 795-800 cm; 32259, 500-505 cm; 32226, 320-325 cm) und in der Bitumen-imprägnierten Carbonatbank (32206, 220-225 cm) bewegen sich die Konzentrationen der ungesättigten Carbonsäuren im gleichen niedrigen Konzentrationsbereich. Diese Gehalte dürften der Hintergrundkonzentration entsprechen, da auch die unverwitterte Probe 32317 keine geringeren Werte aufweist. Ein großer Teil dieser Hintergrundgehalte könnte auf Kontaminationen während der Probenaufbereitung zurückgehen. In den verwitterten Proben (32200, 190-195 cm; 32210, 240-245 cm und 32192, 150-155 cm) sind die Konzentrationen der einfach ungesättigten Stearinsäure in gebundener und freier Form deutlich erhöht und weisen auf bakterielle Aktivität bereits ab einer Teufe von 240 cm (32210) hin.

Für eine chemische Oxidation der fossilen Kohlenwasserstoffe (s. Ergebnisse der n-Carbonsäurequantifizierung, Kap. 3.2.8.1) in tieferen Abschnitten des Profils (siehe Probe 32259, 500-505 cm) sprechen jedoch auch diese Ergebnisse, da die ungesättigten n-Carbonsäuren, wie die Untersuchung der übrigen Lipide, keinen Hinweis auf mikrobielle Aktivität in diesem Abschnitt geben.

Auch die verzweigten Carbonsäuren in den stark verwitterten Proben (32200, 32210) zeigen mit Komponenten $<C_{20}$, die vorzugsweise ungerade Kohlenstoffzahlen aufweisen, bakterien-typische Verteilungen und geben damit einen weiteren Hinweis auf bakteriellen Einfluß im Bereich direkt unterhalb der Bodenhorizonte. Für die einfach verzweigten Verbindungen $>C_{20}$ ist ebenfalls eine bakterielle Herkunft anzunehmen, jedoch in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die im unteren B-Horizont (32185; 97,5-105,0 cm) nachweisbaren Isoprenoidcarbonsäuren 3,7,11-Trimethyldodecansäure, 4,8,12-Trimethyltridecansäure und 5,9,13-Trimethyltetradecansäure sind vermutlich Produkte eines aeroben biochemischen Abbaus von Phytol.

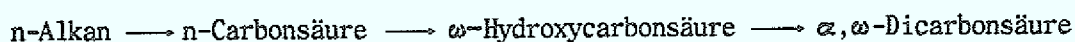
Auf die Bodenproben des unteren und mittleren B-Horizontes (32185, 32182) beschränkt ist das Auftreten der α - und β -Hydroxycarbonsäuren, die auf-

grund ihrer Verteilung ebenso wie die ungesättigten und die verzweigten Carbonsäuren bakteriellen Membranlipiden zugeordnet werden können. Daß diese Verbindungen im Gegensatz zu den typischen einfach ungesättigten und verzweigten Komponenten in den stark verwitterten Proben (32200, 32210) unterhalb des Bodens nicht nachgewiesen werden können, mag auf die geringen Konzentrationen aufgrund der im Vergleich zum Boden reduzierten biologischen Aktivität (Populationsdichte) zurückzuführen sein.

Neben den n-Carbonsäuren als Alterationsprodukten von fossilen Kohlenwasserstoffen (s. Kap. 3.2.8.1), können auch einige andere Komponenten auf eine oxidative Umwandlung fossiler oder biologischer Verbindungen zurückgeführt werden. Der Nachweis der niedrigmolekularen und ungeradzahligen höhermolekularen α,ω -Dicarbonsäuren in den Bodenproben (32182, 32185), die beide nicht aus phytogenem Material stammen, könnte auf die vermutlich biochemische ω -Oxidation von Monocarbonsäuren (Kusunose et al., 1964) oder ω -Hydroxycarbonsäuren zurückzuführen sein; damit repräsentieren die α,ω -Dicarbonsäuren in diesen Proben möglicherweise ein Gemisch aus drei Quellen: (1) Oxidationsprodukte phytogener Verbindungen, (2) Oxidationsprodukte geogener Verbindungen und (3) Abbauprodukte phytogener Polymere.

Die α,ω -Dicarbonsäuren und ω -Hydroxycarbonsäuren in der stark verwitterten Probe 32200 (190-195 cm) können ebenfalls auf bakterielle oder chemische Oxidation zurückgeführt werden, da pflanzentypische Verteilungen hier nicht auftreten. Dagegen kommt in 500-505 cm Teufe (Probe 32259) nur eine chemische Oxidation als Quelle in Frage, da hier molekulare Signale für bakterielle Aktivität fehlen.

Obwohl die Verteilungen der einzelnen Verbindungsgruppen nicht immer deckungsgleich sind (sie können durch Wasserlösung oder selektiven chemischen oder biochemischen Abbau einzelner Verbindungen modifiziert werden), wäre folgender oxidativer Alterationsweg für fossile n-Alkane aufgrund der vorliegenden Ergebnisse denkbar:



Das Ausgangsmaterial für diese oxidative Umsetzung sind die freien n-Alkane aus dem Bitumen des Posidonienschiefers. Die Oxidationsprodukte werden teilweise über Esterbrücken an das makromolekulare organische Material gebunden.

Die Anteile aromatischer Carbonsäuren in den untersuchten Proben lassen sich drei verschiedenen Quellen zuordnen:

- (1) gebundene geogene Monocarbonsäuren mit ein bis vier Ringen; Abb. 3.2-19 zeigt, daß die Konzentration dieser Verbindungen (am Beispiel einer Phenanthrencarbonsäure) mit zunehmender Verwitterung des Materials abnimmt, wobei die Alkylhomologe der höhermolekularen Verbindungen zuerst betroffen sind, d.h. auch gebundene Komponenten des fossilen organischen Materials werden im Zuge der Verwitterung der mineralischen Phase angegriffen. Ob die Verbindungen hydrolytisch aus dem makromolekularen organischen Material (Kerogen) abgespalten und anschließend in Wasser gelöst abtransportiert werden oder bakteriell abgebaut werden, läßt sich mit den vorliegenden Ergebnissen nicht nachvollziehen. Da die Verteilungen der Naphthalin- und Phenanthrencarbonsäuren sowie ihrer Alkylhomologen den Verteilungen der im Bitumen auftretenden aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich sind, ist eine genetische Verbindung zwischen den beiden Gruppen denkbar. Eine thermische Decarboxylierung und Freisetzung der aromatischen Carbonsäuren als Kohlenwasserstoffe aus dem Kerogen während dessen fortschreitender thermischer Reifung ist eine mögliche Verbindung. Somit wären im Kerogen gebundene aromatische Carbonsäuren die Quelle für aromatische Kohlenwasserstoffe im Bitumen.
- (2) die in den Bodenproben aus dem B-Horizont (32182, 32185) nachweisbaren polysubstituierten Phthalsäuren und Naphthalindicarbonsäuren können, ähnlich wie ein Teil der aliphatischen Dicarbonsäuren, als Produkte einer chemischen oder biochemischen Umsetzung von alkylierten aromatischen Kohlenwasserstoffen oder von fossilen aroma-

tischen Carbonsäuren angesehen werden. So könnten die in Abb. 3.2-20 dargestellten Methyl-naphthalindicarbonsäuren aus einer Oxidation von zwei Methylgruppen zu Carboxylgruppen an Trimethylnaphthalinen resultieren. Denkbar wäre auch die Bildung der Naphthalindicarbonsäuren (2 Isomere in der gebundenen Fraktion von 32185) durch einen enzymatischen Phenanthrenabbau mit Ringspaltung und Oxidation der Alkylreste, obwohl die bekannten bakteriellen Abbauewege für Phenanthren nur die Entstehung von Hydroxynaphthalin-carbonsäuren beschreiben (Cerniglia, 1981).

- (3) die aufgrund ihrer Struktur dem oxidativen Ligninabbau zugeordneten gebundenen Komponenten im B-Horizont (s. Tab. 3.2-1).

3.2.9 Alkohole

Ergebnisse

In ausgewählten Proben aus dem B-Horizont des Bodens (32182, 75,0-82,5 cm), den stark verwitterten Horizonten unterhalb des Bodens (32200, 190-195 cm, 32210, 240-245 cm) und dem wenig verwitterten Posidonien-schiefer (32231, 320-325 cm) wurden die Fraktionen der freien Alkohole und der gebundenen Alkohole (nur 32200, 32210) massenspektrometrisch untersucht. Mit Hilfe dieser Untersuchungen sollte festgestellt werden:

- (a) welche Arten von Alkoholen der nicht-alterierte Posidonien-schiefer enthält,
- (b) ob sich die Zusammensetzung der Alkoholfraktion in den verwitterten Proben gegenüber dem Ausgangsmaterial verändert,
- (c) wie sich die Zusammensetzung der Alkoholfraktionen im Eintragsbereich des rezenten organischen Materials verändert.

Als dominierende Komponenten in der Probe aus dem B-Horizont des Bodens (32182, 75,0-82,5 cm) sind eine homologe Reihe von C_{12} - C_{32} -n-Alkanolen mit

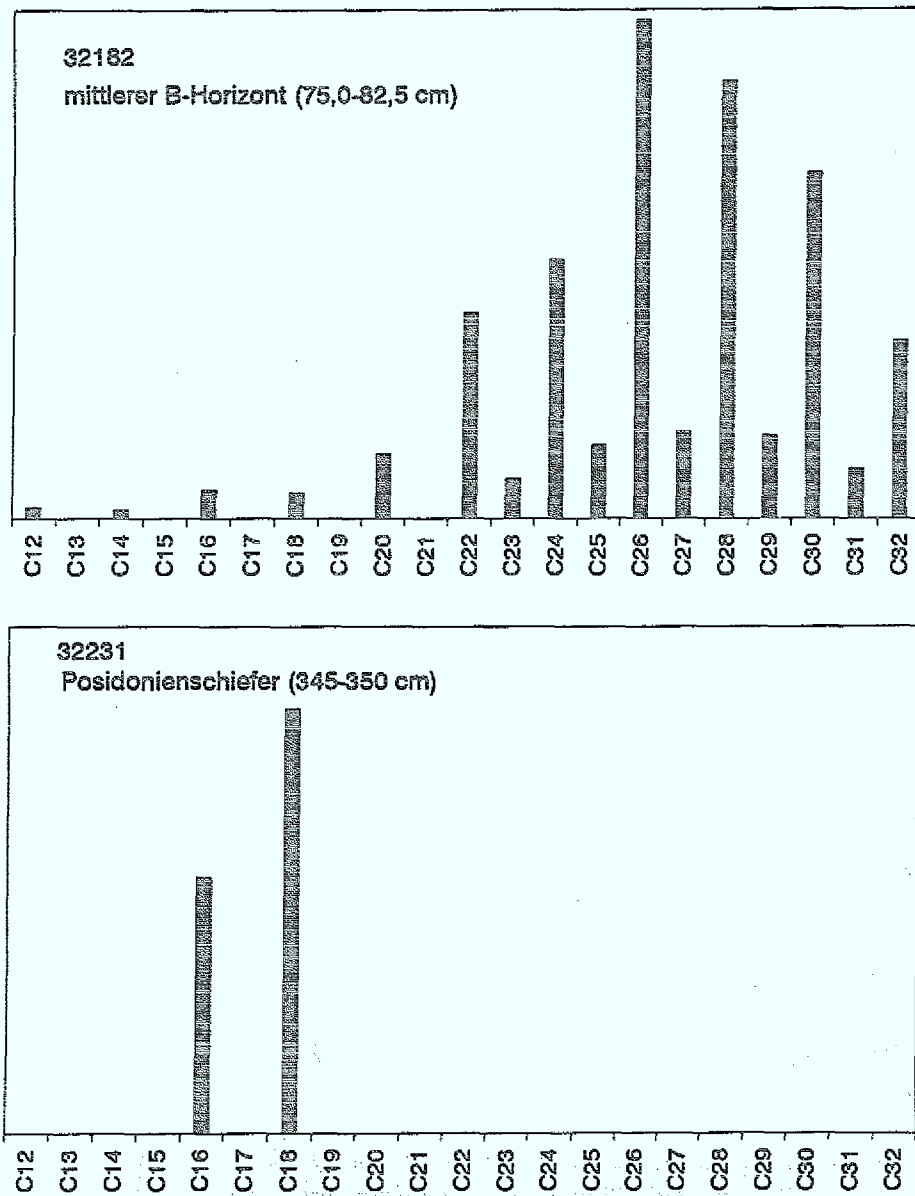


Abb. 3.2-22: Relativverteilung der freien C_{12} - C_{32} -n-Alkanole im B-Horizont des Bodens und im Posidonienschiefer.

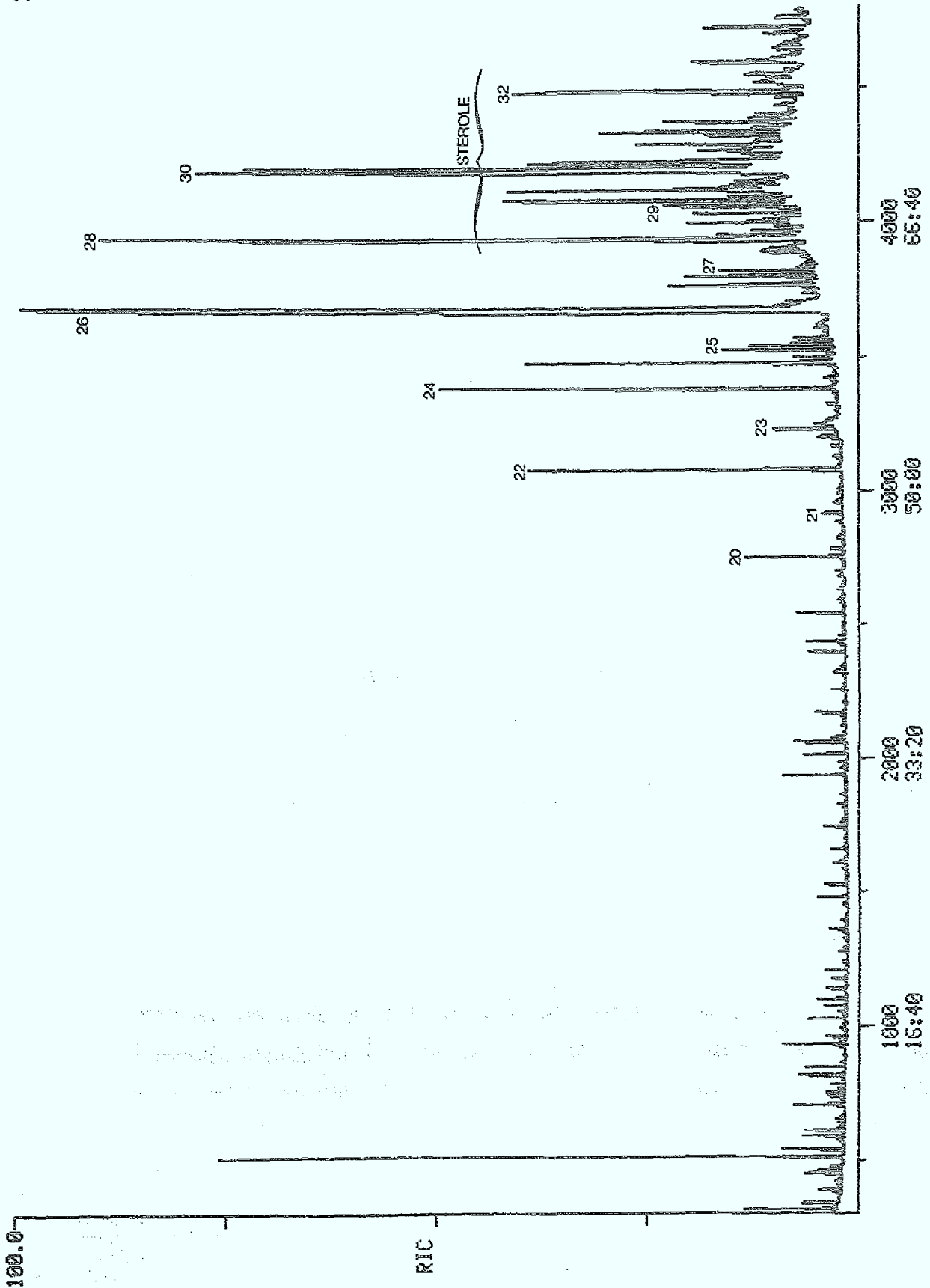


Abb. 3.2-23: Partielles Totalionenstrom-Chromatogramm der freien Alkoholfraktion der Bodenprobe 32182 (mittlerer B-Horizont; 75,0-82,5 cm).

deutlicher Bevorzugung geradzahlicher Homologe und einem Maximum bei $n\text{-C}_{26}$ (s. Abb. 3.2-22), Phytol sowie verschiedene Steroidalkohole nachweisbar (s. Abb. 3.2-23; Massenspektren s. Anhang G). Die mengenmäßig bedeutendsten dieser Steroidalkohole sind in Tab. 3.2-2 aufgelistet.

In der freien Alkoholfraktion des Posidonienschiefers (32231) sind, abgesehen von Hexa- und Octadecanol (s. Abb. 3.2-22), keine weiteren Verbindungen in nachweisbaren Konzentrationen enthalten. Das gleiche Ergebnis erbrachten die Untersuchungen der freien und gebundenen Alkoholfraktionen der stark verwitterten Proben 32200 und 32210.

Tab. 3.2-2: Liste der freien Steroidalkohole im mittleren B-Horizont
(Probe 32182, 75,0-82,5 cm)

C_{27} -Sterol	5 α (H)-Cholestan-3 β -ol
C_{28} -Sterole	24-Methylcholest-5-en-3 β -ol = Campesterol 24-Methyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol
C_{29} -Sterole	24-Ethylcholest-5,22-dien-3 β -ol 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol = β -Sitosterol 24-Ethyl-5 α (H)-cholestan-3 β -ol = Stigmasterol

Interpretation

Der Eintrag von rezentem Pflanzenmaterial kommt auch durch die Verteilung der Alkanole im B-Horizont (32182) zum Ausdruck. Die n-Alkanole stammen aus den Blattwachsen und/oder sind Suberinbestandteile höherer Pflanzen. Das Maximum ihrer Verteilung ist um zwei bzw. vier Kohlenstoffzahlen gegenüber

den Ergebnissen vergleichbarer Untersuchungen aus der Literatur (s. Kap. 1.4) zu höheren Kettenlängen verschoben. Die C_{29} -Sterole und Campesterol halten die größten Relativanteile in der Verteilung der Steroidalkohole, während die C_{27} -Verbindung nur in Spuren vertreten ist. Die Bevorzugung von Sitosterol, Campesterol und Stigmasterol ist typisch für terrestrisches organisches Material. Die Verbindungen stammen aus den Zellmembranen höherer Pflanzen. Ein weiterer Hinweis auf rezentes organisches Material aus Pflanzen ist das in ähnlichen Konzentrationen wie die dominierenden n-Alkanole nachweisbare Phytol (*trans*-3,7(R),11(R),15-Tetramethylhexadec-2-en-1-ol), das in grünen Blättern als Seitenkette an Chlorophyllmoleküle gebunden ist. Unter oxidierenden Bedingungen, die in Verwitterungsprofilen in der Regel vorherrschen, wird Phytol zu Isoprenoiden $<C_{19}$ umgebaut (s. Kap. 1.4). Solche Isoprenoide (C_{15} - C_{17}) treten als Carbonsäuren in der gebundenen Fraktion von Probe 32185 auf.

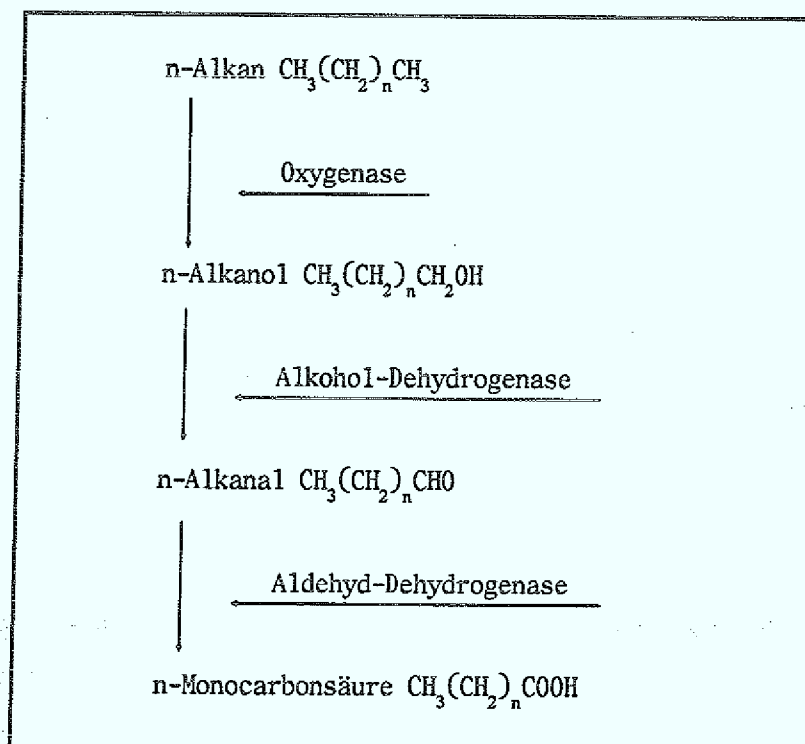


Abb. 3.2-24: Monoterminale enzymatische Oxidation von n-Alkanen (verändert nach Rehm, 1988).

Da in den Proben der stark verwitterten Abschnitte unterhalb der Bodenhorizonte (32200, 32210) freie n-Carbonsäuren als offensichtlich stabile Endprodukte einer oxidativen Umwandlung von fossilen Kohlenwasserstoffen nachweisbar sind, wären bei einer biochemischen Oxidation ebenso n-Alkanole als Zwischenprodukte zu erwarten (Rehm und Reiff, 1981; Rehm, 1988; s. Abb. 3.2-24). Das Fehlen dieser Verbindungen läßt zwei Interpretationen zu. Entweder läuft die Oxidation des n-Alkanols zur n-Carbonsäure wesentlich schneller ab als die Oxidation des n-Alkans zum n-Alkanol, oder die fossilen n-Alkane werden ohne n-Alkanole als Zwischenprodukt auf einem anderen, vielleicht abiologischen Weg oxidiert.

3.2.10 Hopanoid- und Steroid-Kohlenwasserstoffe

Die im Posidonienschiefer enthaltenen Biomarkerverbindungen (Rullkötter und Marzi, 1987) wurden massenspektrometrisch in ausgewählten Proben (vom unverwitterten Ausgangsgestein bis in die Bodenhorizonte) untersucht. Die Messungen wurden an metastabilen Ionen durchgeführt, so daß eine hohe Selektivität für die einzelnen Komponenten gewährleistet ist. Anhand der Relativverteilung von Hopanen und Steranen sowie ausgewählten Verhältniswerten, die eine Aussage über die Reife des organischen Materials zulassen, sollte festgestellt werden, ob die Verteilung dieser Verbindungen durch die Verwitterung entscheidend verändert wird oder ob über die Biomarkerverteilung auch im Boden noch eine eindeutige Identifizierung des Ausgangsgesteins möglich ist.

Abb. 3.2-25 zeigt das Tiefenprofil für folgende Biomarkerverhältnisse anhand der untersuchten Proben (Peters und Moldowan, 1993):

- (1) C_{32} -17 α (H)-Homohopan-Isomerisierung (22S/(22S+22R)): Die biologische Ausgangskomponente enthält nur das 22R-Epimer, im geologischen Bereich bildet sich das 22S-Epimer; C_{31} - C_{35} Verbindungen werden für dieses Verhältnis herangezogen; der Gleichgewichtswert liegt zwischen 0,57 und 0,62.

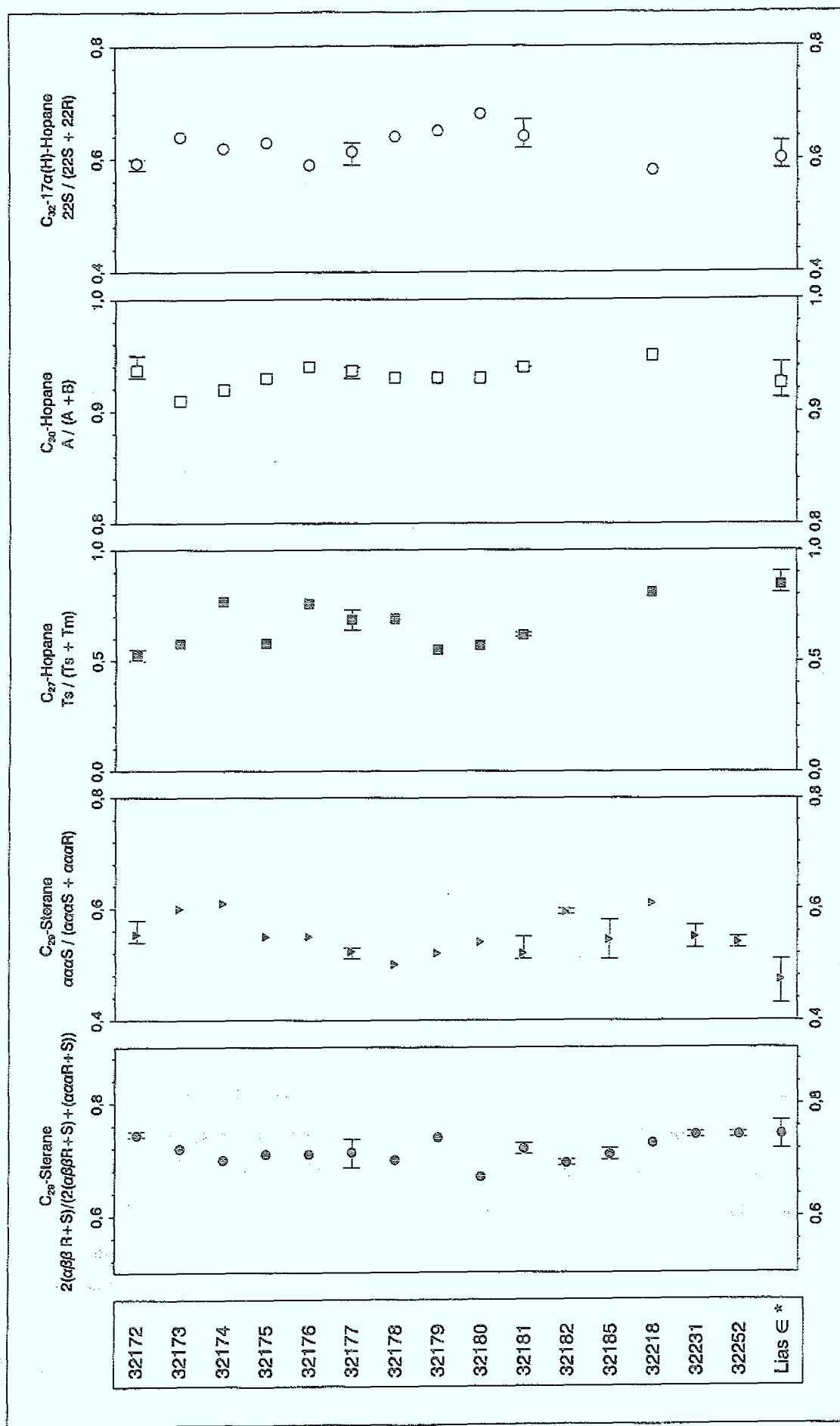


Abb. 3.2-25: Die Entwicklung ausgewählter reifeabhängiger Biomarkerverhältnisse im Verwitterungsprofil; * = Mittelwert und Schwankungsbereich von 8 MID-Messungen

- (2) C_{30} -17 α (H), 21 β (H)-Hopan / (17 α (H), 21 β (H)-Hopan + 17 β (H), 21 α (H)-Morretan): Die biologische β, β -Konfiguration ist sehr instabil und bleibt im geologischen Bereich nicht erhalten; alle Verbindungen werden in Isomere mit α, β - und β, α -Konfigurationen umgewandelt; bei erhöhten Temperaturen wird die β, α -Konfiguration in die α, β -Konfiguration umgewandelt; der Gleichgewichtswert liegt bei einem Verhältnis $\alpha\beta : \beta\alpha$ von 20 : 1.
- (3) C_{27} -18 α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopane / (18 α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopane + 17 α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopane) (Ts/(Ts+Tm)): Die Ts-Komponente ist während der Katagenese des organischen Materials stabiler als Tm; das Verhältnis der beiden Komponenten ist von der Reife und der Art des organischen Materials abhängig.
- (4) 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S / (5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20S + 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-20R)- C_{29} -Sterane: Die biologischen Vorläufermoleküle enthalten ausschließlich die 20R-Konfiguration; während der Reifung entsteht die 20S-Konfiguration; das Verhältnis steigt von 0 bis zu einem Gleichgewichtswert von ca. 0,52 - 0,55.
- (5) 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)R+S / (5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)R+S + 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)R+S)- C_{29} -Sterane: Die $\alpha\alpha\alpha$ -Konfiguration wird während der Reifung des organischen Materials zur $\alpha\beta\beta$ -Konfiguration isomerisiert; das Verhältnis steigt von 0 bis zum Gleichgewichtswert zwischen 0,67 und 0,71.

Ergebnisse

Die Biomarkerverhältniszahlen (s. Abb. 3.2-25) vom Boden bis in eine Tiefe von 470 cm und der Vergleich mit dem Mittelwert von MID-Messungen an acht unverwitterten Proben aus der Forschungsbohrung Harderode zeigen mit zwei Ausnahmen keine Abweichungen. Eine leichte Zunahme des $\alpha\alpha\alpha$ 20S/($\alpha\alpha\alpha$ - α 20S + $\alpha\alpha\alpha$ 20R)- C_{29} -Steran-Verhältnisses ist in den Bodenhorizonten und den Festgesteinsproben des Verwitterungsprofils im Vergleich zum Posidonien-

schiefer der Forschungsbohrung zu erkennen, d.h. das biologische $\alpha\alpha\alpha$ R-C₂₉-Isomer nimmt stärker ab als das geologische $\alpha\alpha\alpha$ S-C₂₉-Isomer. Ebenfalls ist in den Bodenproben im Vergleich zum Posidonienschiefer bei den C₂₇-Hopanen die Ts-Komponente im Vergleich zur Tm-Komponente stärker reduziert, und der Verhältniswert Ts/(Ts+Tm) (s. Abb. 3.2-25) liefert hier generell geringere Werte.

Die Verteilungen der metastabilen Ionen der nicht in diesen Verhältniswerten erfaßten Sterane (s. Abb. 3.2-26 und 3.2-27) in der Bodenprobe 32172 (oberster A-Horizont) und der Festgesteinsprobe 32252 (465-470 cm) sowie der Hopane (s. Abb. 3.2-28 und 3.2-29) in der Bodenprobe 32172 (oberster A-Horizont) und in der Bodenprobe 32181 (B-Horizont, 67,5-75,0 cm) zeigen ebenfalls keine markanten Abweichungen. Lediglich eine relative Zunahme der C₂₇-Cholestane (Komponenten 7, 8, 9 und 10) gegenüber den C₂₇-Diacholestanen (Komponenten 3 und 4) ist in Probe 32172 im Vergleich zu Probe 32252 zu erkennen.

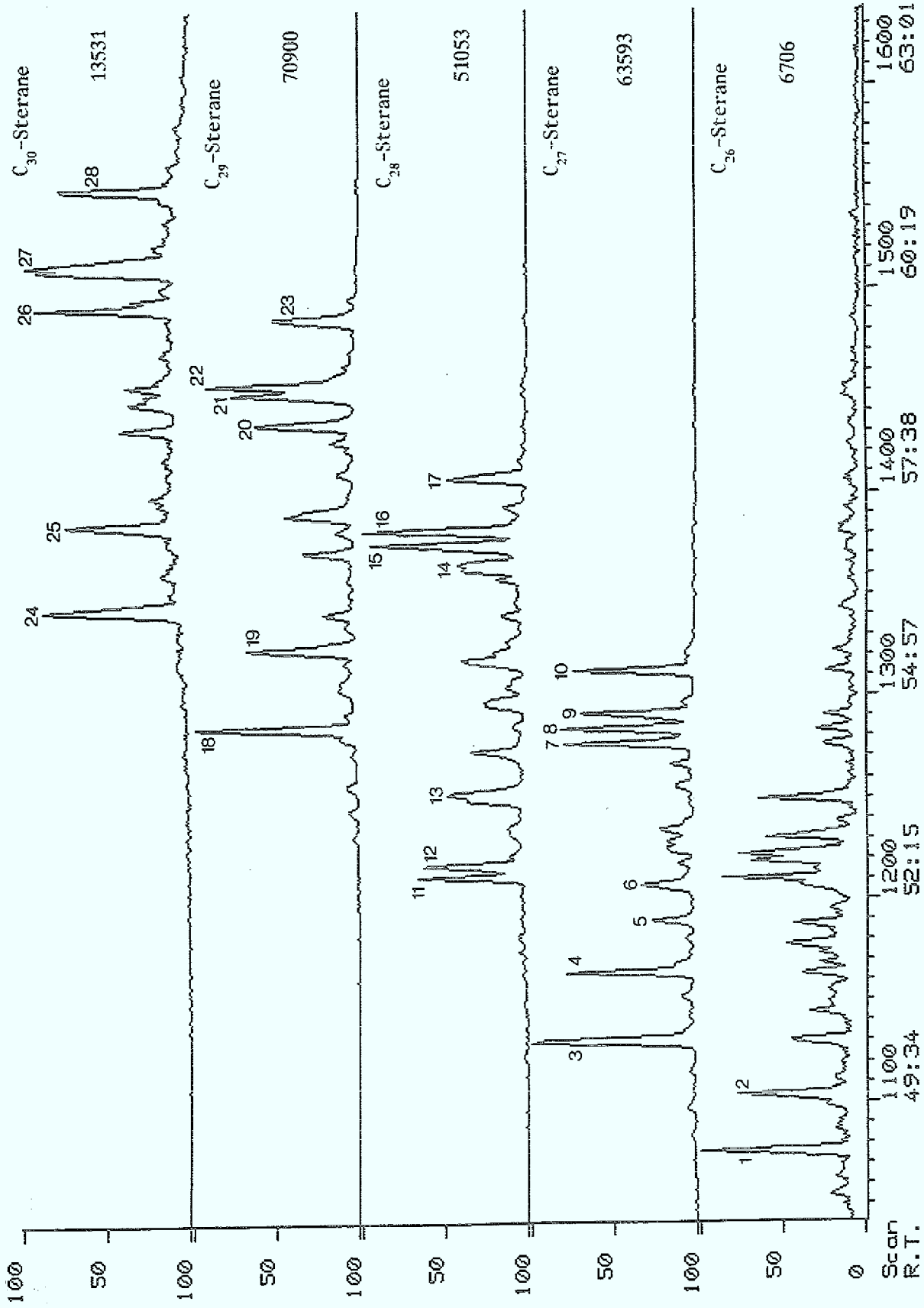


Abb. 3.2-26: Verteilung der C₂₆ - C₃₀ - Sterane im obersten A-Horizont des Bodens (32172; Aufwuchs).

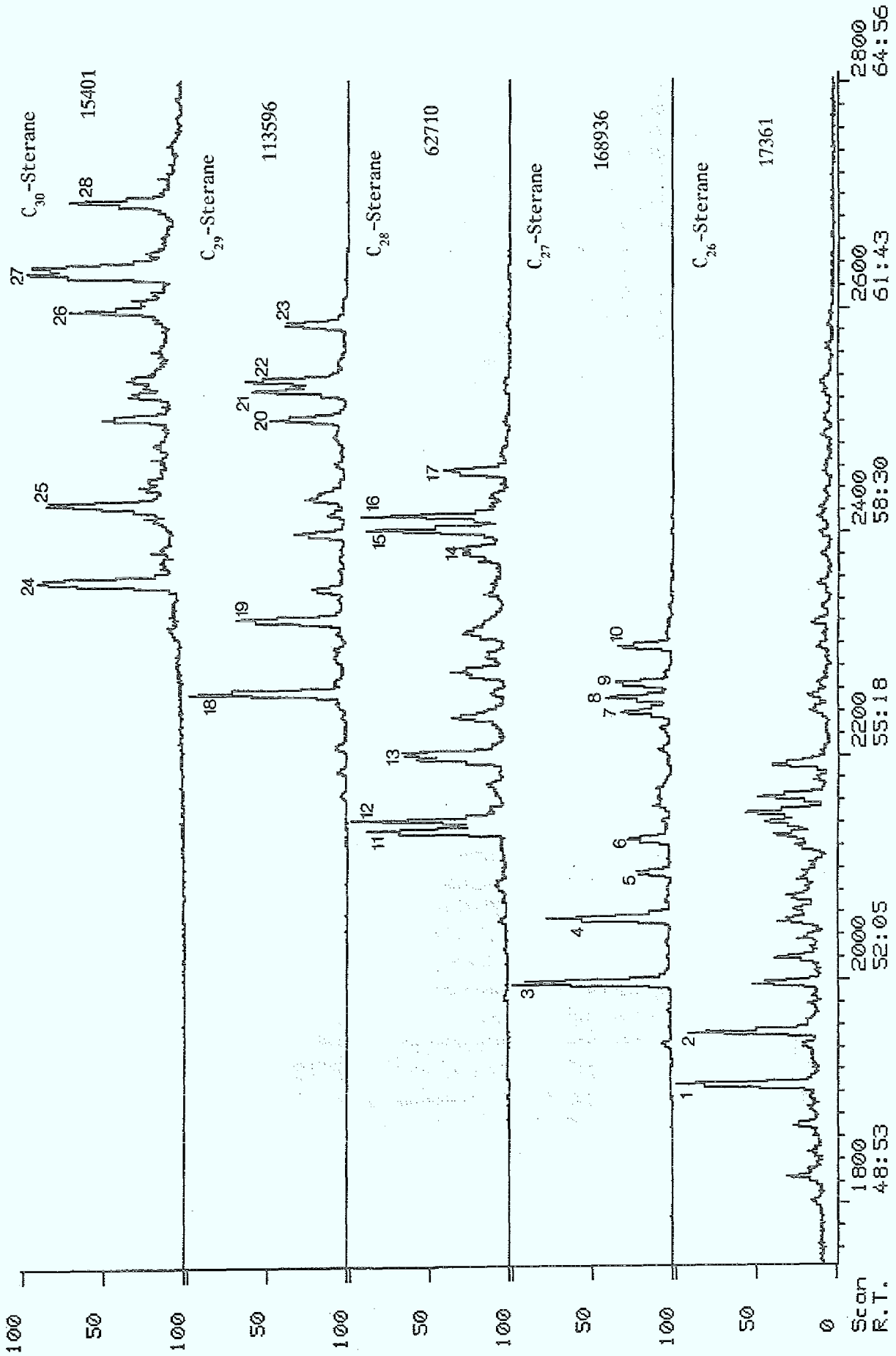


Abb. 3.2-27: Verteilung der C₂₆ - C₃₀ - Sterane im Posidonienschiefer (32252; 465-470 cm).

Legende zu Abb. 3.2-26 und 3.2-27

1	13 β , 17 α -Dia-24-norcholestan 20S
2	13 β , 17 α -Dia-24-norcholestan 20R
3	13 β , 17 α -Diacholestan 20S
4	13 β , 17 α -Diacholestan 20R
5	13 α , 17 β -Diacholestan 20S
6	13 α , 17 β -Diacholestan 20R
7	5 α , 14 α , 17 α -Cholestan 20S
8	5 α , 14 β , 17 β -Cholestan 20R
9	5 α , 14 α , 17 β -Cholestan 20S
10	5 α , 14 α , 17 α -Cholestan 20R
11	13 β , 17 α -Diaergostan 20S, 24S
12	13 β , 17 α -Diaergostan 20S, 24R
13	13 β , 17 α -Diaergostan 20S, 24S+R
14	5 α , 14 α , 17 α -Ergostan 20S
15	5 α , 14 β , 17 β -Ergostan 20R
16	5 α , 14 β , 17 β -Ergostan 20S
17	5 α , 14 α , 17 α -Ergostan 20R
18	13 β , 17 α -Diastigmastan 20S
19	13 β , 17 α -Diastigmastan 20R
20	5 α , 14 α , 17 α -Stigmastan 20S
21	5 α , 14 β , 17 β -Stigmastan 20R
22	5 α , 14 β , 17 β -Stigmastan 20S
23	5 α , 14 α , 17 α -Stigmastan 20R
24	13 β , 17 α -Dia-24-n-propylcholestan 20S
25	13 β , 17 α -Dia-24-n-propylcholestan 20R
26	5 α , 14 α , 17 α , 24-n-Propylcholestan 20S
27	5 α , 14 β , 17 β , 24-n-Propylcholestan 20R+S
28	5 α , 14 α , 17 α , 24-n-Propylcholestan 20R

Legende zu Abb. 3.2-28 und 3.2-29

A	tricyclische C ₂₈ -Terpane
B	tricyclische C ₂₉ -Terpane
1	C ₂₇ -18 α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopan (Ts)
2	C ₂₇ -17 α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopan (Tm)
3	C ₂₉ -17 α , 21 β (H)-30-Norhopan
4	C ₂₉ -18 α (H)-30-Norneohopan
5	C ₃₀ -17 α , 21 β (H)-Hopan
6/7	C ₃₁ -17 α , 21 β (H)-29-Homohopan 22S/22R
8/9	C ₃₂ -17 α , 21 β (H)-29-Bishomohopan 22S/22R
10/11	C ₃₃ -17 α , 21 β (H)-29-Trishomohopan 22S/22R
12/13	C ₃₄ -17 α , 21 β (H)-29-Tetrakishomohopan 22S/22R
14	C ₃₀ -17 β , 21 α (H)-Hopan (Moretan)

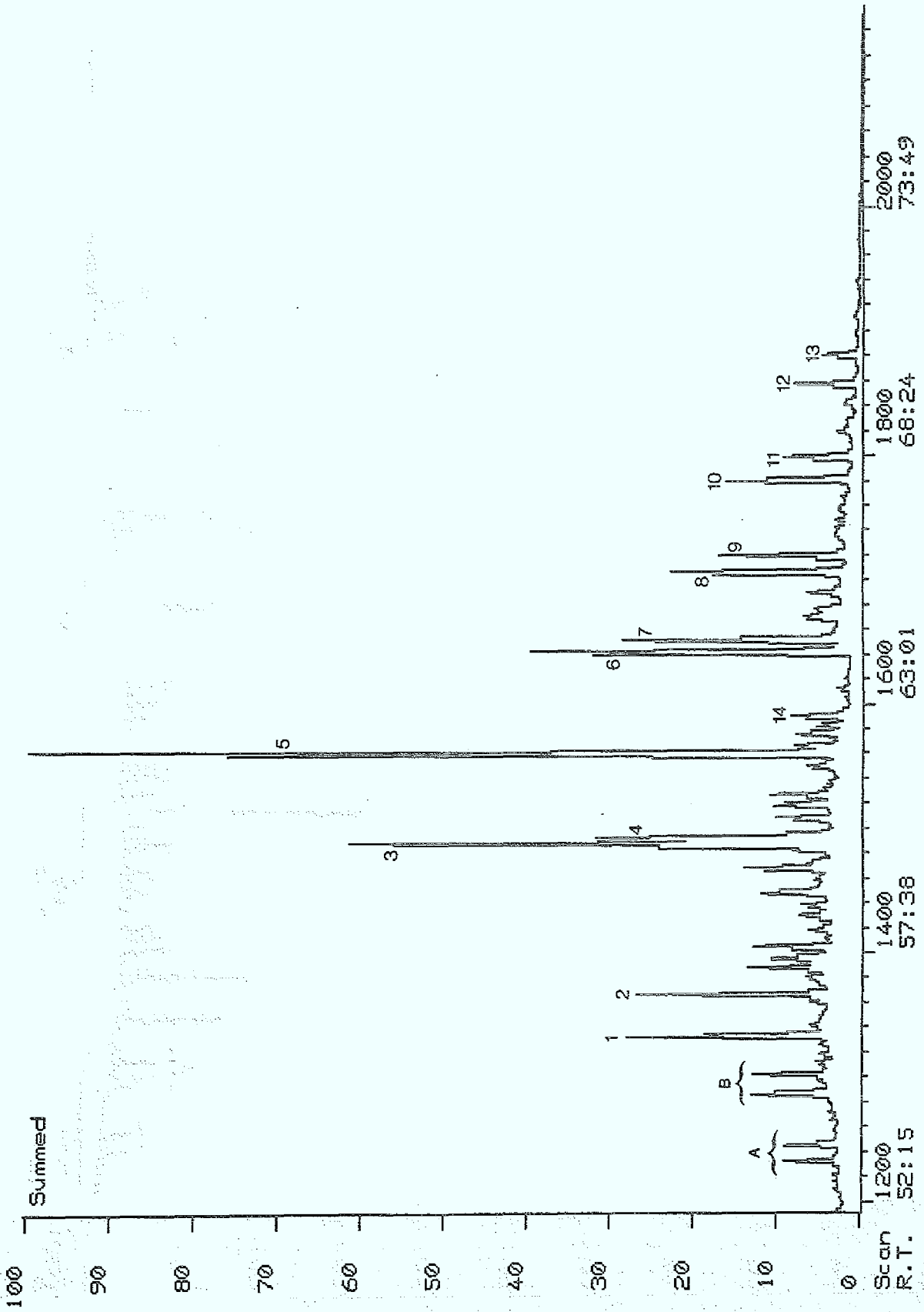


Abb. 3.2-28: Die Verteilung der C₂₇ - C₃₀ - Hopane im obersten A-Horizont (32172; Aufwuchs).

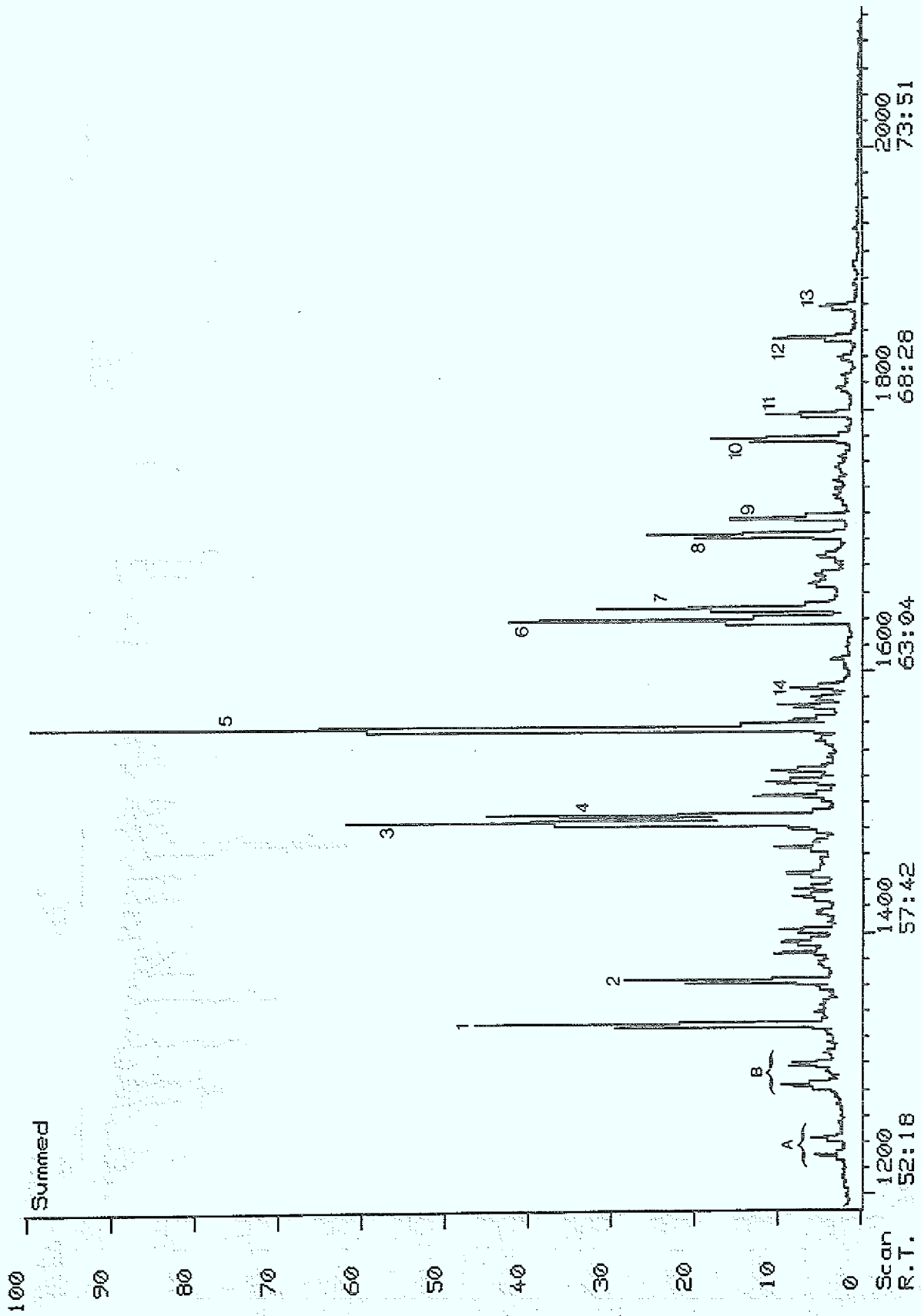


Abb. 3.2-29: Die Verteilung der C_{27} - C_{30} - Hopane im mittleren B-Horizont (32181; 67,5-75,0 cm).

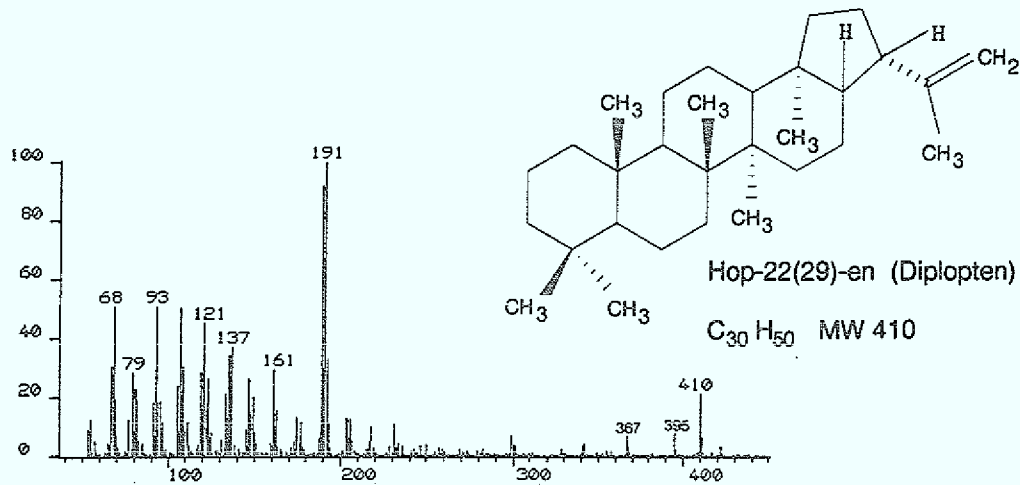
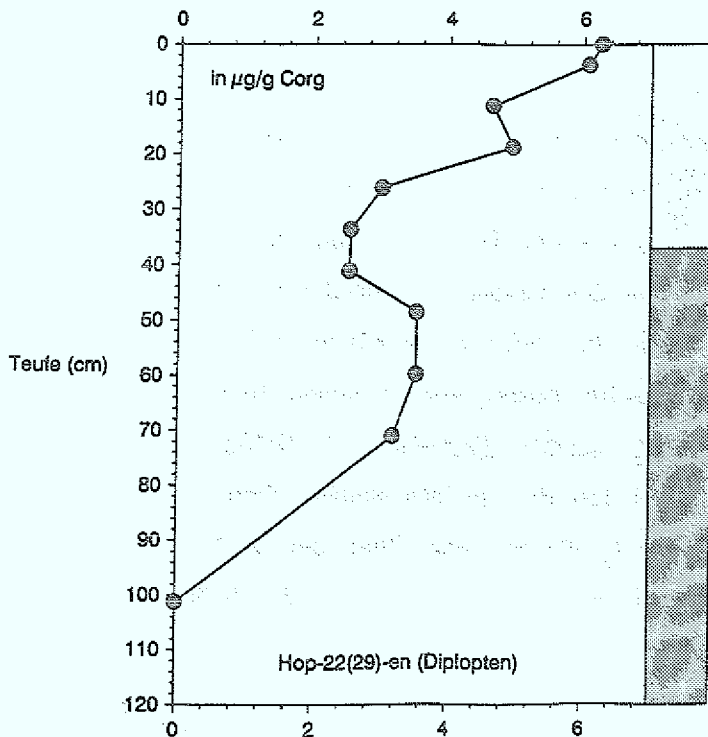


Abb. 3.2-30: Massenspektrum des Diploptens in einer Probe aus dem B-Horizont (32179, 45,0-52,5 cm) (Referenzspektrum s. Destillation, 1976)

Als rezente Komponente unter den fossilen Hopanoid-Kohlenwasserstoffen kann ab dem unteren B-Horizont bis in den obersten A-Horizont Diplopten nachgewiesen werden (s. Abb. 3.2-30). Den Konzentrationsverlauf in der obersten Zone des Verwitterungsprofils zeigt Abb. 3.2-31. Ab dem mittleren B-Horizont steigt die Konzentration mit einem Einbruch im mineralischen A-Horizont kontinuierlich bis zur Bodenoberfläche an.



A-Horizont

Abb. 3.2-31: Das Konzentrationsprofil des Diploptens im obersten Abschnitt des Verwitterungsprofils.

B-Horizont

Interpretation

Die Verteilungen der untersuchten Biomarker werden vom Ausgangsgestein bis in den obersten Bodenhorizont so wenig modifiziert, daß der charakteristische Fingerprint des Posidonienschiefers erhalten bleibt und eine eindeutige Korrelation zwischen Bodenmaterial und Ausgangsgestein ermöglicht.

Die Konzentrationskurve von Diplopten, als einem Bestandteil der Zellmembranen prokaryontischer Mikroorganismen, demonstriert in den untersuchten Proben erwartungsgemäß ein kontinuierliches Ansteigen der bakteriellen Aktivität vom unteren B-Horizont bis an die Bodenoberfläche.

Für das gesamte Spektrum der untersuchten Biomarker wäre ein mikrobieller Abbau in folgender Reihenfolge zu erwarten (Peters und Moldowan, 1993): Bildung von 25-Norhopanen (10-Desmethylhopane) - Abbau von Steranen - Abbau von Hopanen - Abbau von Diasteranen. Trotz der belegbaren biologischen Aktivität zeigen die fossilen Biomarker jedoch nur bei zwei der untersuchten Parameter schwache und in keinem Fall Anzeichen von ausgeprägter Biodegradation, wie sie beispielsweise aus Kohlenwasserstofflagerstätten bekannt sind.

Das leichte Ansteigen des $\alpha\alpha\alpha 20S/(\alpha\alpha\alpha 20S + \alpha\alpha\alpha 20R)$ -C₂₉-Steran-Verhältnisses in den Bodenhorizonten und Festgesteinsproben des Verwitterungsprofils gegenüber den Posidonienschieferproben aus der Forschungsbohrung könnte auf einen bevorzugten mikrobiellen Abbau des besonders sensiblen biologischen $\alpha\alpha\alpha 20R$ -Isomers zurückzuführen sein. Der bevorzugte mikrobielle Abbau dieser Komponente im Vergleich zum $\alpha\alpha\alpha 20S$ -Isomer konnte schon in verschiedenen anderen Untersuchungen gezeigt werden (Peters und Moldowan, 1993, und Zitate darin). Ebenso ist vermutlich die in den Bodenproben zunehmende Reduzierung der Ts-Komponente der C₂₇-Hopane gegenüber der Tm-Komponente ein Hinweis auf einen leichteren Abbau der Ts-Verbindung durch Mikroorganismen, obwohl die Veränderungen nicht so markant sind, daß sie die

Hopanverteilung erheblich entstellen. Mit Ausnahme von Probe 32174 ist der Verlauf der $Ts/(Ts+Tm)$ -Kurve jedoch recht gut mit dem Diploptenprofil korreliert; das Absinken der Diploptenkonzentration im unteren A-Horizont (Proben 32176-32178) ist mit einem Anstieg des $Ts/(Ts+Tm)$ -Wertes verbunden, während die Werte in den liegenden Proben bei steigender Diploptenkonzentration absinken. Möglicherweise ist dieser Zusammenhang jedoch eine Scheinkorrelation zwischen der Diploptenkonzentration und dem $Ts/(Ts+Tm)$ -Wert, da bei einem maßgeblichen Einfluß der Biodegradation in Anbetracht der langen Verwitterungszeit ein eindeutigeres Ergebnis, d.h. ein stärkerer Abbau der Ts-Komponente (und entsprechend des $\alpha\alpha\alpha 20R-C_{29}$ -Sterans), zu erwarten wäre.

Auch eine selektive Reduzierung einzelner Verbindung durch Wasserlösung, wie sie teilweise durch Untersuchungen zur Alteration von sedimentärem organischem Material belegt wurde (z.B. 20S-Sterane > 20R-Sterane; Clayton und King, 1987), ist nicht nachweisbar.

Die relative Zunahme der C_{27} -Cholestane gegenüber den C_{27} -Diacholestanen ist vermutlich auf eine natürliche Schwankung zurückzuführen, da bei einer Veränderung der Verteilung durch Biodegradation ein Abbau in folgender Reihenfolge zu erwarten wäre: $\alpha\alpha\alpha 20R > \alpha\alpha\alpha 20S > \alpha\beta\beta 20R > \alpha\beta\beta 20S > Diasterane$ (Peters und Moldowan, 1993), die zu einem genau entgegengesetzten Trend führen würde.

Die Tatsache, daß die Biomarkerverteilungen im Verwitterungsbereich keine oder nur eine geringe Änderung gegenüber dem Posidonienschiefer zeigen, spricht für eine fehlende Adaption der Mikrofauna an dieses Nährmedium. Solche Adaptionen können beispielsweise in biodegradierten Erdölen und ölverunreinigten Böden beobachtet werden. Sind die Mikroorganismen einmal adaptiert, so werden nach dem Abbau der leichter biodegradierbaren Verbindungen auch Hopanoid- und Steroid-Kohlenwasserstoffe in charakteristischer Reihenfolge angegriffen. Das Fehlen der Adaption an die schwer abbaubaren Steroid- und Hopanoid-Kohlenwasserstoffe dürfte auf das günstige Nahrungs-

angebot durch die ständige Nachlieferung von leicht abbaubarem, rezentem organischem Material zurückzuführen sein.

3.2.11 Zusammenfassende Darstellung

Die Ergebnisse aus der Bestimmung der Gesamtgesteinsparameter (C_{org} -Gehalt, Carbonatgehalt, Meßgrößen der Rock-Eval-Pyrolyse) und der molekularen Analytik einzelner Verbindungsklassen (n-Alkane, Carbonsäuren, aromatische und schwefelaromatische Kohlenwasserstoffe) zeigen eine erhebliche Veränderung des organischen Materials des Posidonienschiefers in der Verwitterungszone. Die wichtigsten nachweisbaren Prozesse sind die Wasserlösung, die Biodegradation, die chemische Oxidation und der Eintrag rezenten organischen Materials.

Durch den Eintrag rezenten organischen Materials mit vielen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die weitgehende Entfernung fossiler aliphatischer und aromatischer Komponenten aus dem System und die teilweise Umbildung der Kohlenwasserstoffe zu Heterokomponenten ändert sich die Gesamtzusammensetzung des organischen Materials vom unverwitterten Ausgangsgestein bis in den obersten Bodenbereich systematisch hin zu höheren Relativanteilen der Heterokomponenten.

Die Wirkung der Wasserlösung ist durch sinkende Carbonatgehalte im Boden und in den verlehnten Bereichen des Verwitterungsprofils deutlich erkennbar. Noch sensibler auf perkolierendes Oberflächenwasser und Grundwasser reagieren jedoch die organischen Gesteinsbestandteile durch Wasserlösungseffekte (selektive Entfernung der besser wasserlöslichen Komponenten aus den homologen Reihen aromatischer Verbindungen) und die Pyritminerale (wichtigster Schwefelträger im Gestein) durch Oxidation. Die Gesamtschwefelkonzentrationen sinken im Bodenprofil und den stark verwitterten Abschnitten durch die Oxidation der Pyrite zu Eisenoxiden/-hydroxiden und die Freisetzung des Schwefels als Sulfat auf Gehalte $<0,1$ Gew. %.

Besonders stark betroffen von der Verwitterung der mineralischen und organischen Gesteinsbestandteile sind direkt unterhalb des Bodens (bis 290 cm) die Bereiche im Hangenden von Carbonatbänken, da diese als Wasserstauer wirken und zu langen Expositionszeiten der Gesteine gegenüber dem Wasser führen. Der Einfluß des Wassers führt zur Zerstörung der Gesteinsstruktur, zur Bildung von Verlehmungshorizonten und zur massiven Veränderung der organischen Phase. Obwohl in tieferen Profilabschnitten (>400 cm) eine Veränderung der mineralischen Gesteinsbestandteile makroskopisch nicht mehr erkennbar ist, zeigen die organischen Inhaltsstoffe auch dort Wasserlösungseffekte. In 800 cm Teufe lassen sich in den untersuchten lipidischen Verbindungsklassen (gesättigte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, n-Carbonsäuren) keine Veränderungen durch Verwitterung mehr nachweisen.

Auch in geringerer Teufe bleiben die organischen Bestandteile in nicht-geklüfteten Bereichen von Carbonatlagen (z.B. 220 cm) in Qualität und Quantität unverändert gegenüber dem unverwitterten Ausgangsmaterial, da die geringen Permeabilitäten einen Durchfluß des Wassers verhindern. Dieser Effekt der reduzierten Verwitterung in eingeschalteten Carbonatbänken bewirkt im Abschnitt direkt unterhalb der Bodenbildungszone eine Umkehrung der normalen Verwitterungsabfolge mit der Teufe, d.h. Abschnitte in geringer Teufe sind weniger verwittert als tiefer gelegene Bereiche. Diese Umkehrung läßt sich an den mineralischen und den organischen Gesteinsanteilen nachvollziehen.

Biodegradation und Wasserlösung treten in der Regel gemeinsam auf, da Mikroorganismen in jedem natürlichen Wasser enthalten sind und mit dem Wasser die durchflossenen Gesteinsabschnitte erreichen. In den tieferen Teilen des Verwitterungsprofils ist die Wasserlösung jedoch der bei weitem dominierende Prozeß. Bakterielle Lipide lassen sich hier nicht nachweisen. In einer Teufe von 500 cm zeigen die von Mikroorganismen leicht abbaubaren n-Alkane $>C_{15}$ keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsgestein. Dagegen sind die gut wasserlöslichen, aber biologisch kaum abbaubaren, schwefelhaltigen aromati-

schen Verbindungen um 85% reduziert. Daß in diesen Abschnitten trotz fehlender Hinweise auf bakterielle Aktivität Carbonsäuren (n-Carbonsäuren, α,ω -Dicarbonsäuren) nachweisbar sind, deutet auf die Möglichkeit einer chemischen Oxidation fossiler Kohlenwasserstoffe (n-Alkane) zu n-Carbonsäuren hin. Die geringe Bedeutung der Biodegradation in den unteren Abschnitten des Verwitterungsprofils, trotz des möglichen Zutritts für Mikroorganismen in perkolierendem Wasser, könnte unter anderem auf die feindisperse Verteilung des organischen Materials in der mergeligen bis carbonatischen Gesteinsmatrix zurückzuführen sein, die den Zugang der Mikroorganismen zur potentiellen Nahrungsquelle erschwert. Erst wenn durch die weitgehende Zerstörung der Gesteinsmatrix durch Auflösung eine Anreicherung des organischen Materials, wie in den flacheren, stark verwitterten Abschnitten des Profils, erfolgt ist, wird das Material möglicherweise zur Nahrungsgrundlage für Mikroorganismen.

Den Abschnitt direkt unterhalb der Bodenhorizonte (von 250 cm aufwärts bis zur Untergrenze des B-Horizontes in 125 cm) prägt neben der Wasserlösung und der chemischen Oxidation auch die bakterielle Aktivität, die durch charakteristische Verteilungen von Hopanoid- sowie ungesättigten und einfach verzweigten aliphatischen Carbonsäuren dokumentiert wird. Obwohl auch hier Carbonsäuren (n-Carbonsäuren, ω -Hydroxycarbonsäuren, α,ω -Dicarbonsäuren) als Oxidationsprodukte von fossilen n-Alkanen nachweisbar sind, lassen sich diese Verbindungen nicht immer eindeutig einer biochemischen oder chemischen Oxidation zuordnen. Die stark ansteigenden Gehalte an freien n-Carbonsäuren erweisen sich jedoch eindeutig als Indikator für die Verwitterung des organischen Materials. Das Auftreten dieser Verbindungen ist in jedem der hier untersuchten Fälle gut mit der Alteration der carbonatischen Gesteinsanteile korreliert, zu deren Auflösung sie möglicherweise selbst beitragen. So erreicht die Alteration der fossilen organischen Phase durch Wasserlösung, chemische Oxidation und Biodegradation in einem stark verlehnten Abschnitt (190 cm) unterhalb der Bodenhorizonte eine Reduzierung der freien geogenen C_{15} - C_{24} -n-Alkane auf rund 22% und des Gehaltes der Vier-

ring-Aromaten Chrysen/Triphenylen auf rund 18% gegenüber einer unverwitterten Probe. Gleichzeitig steigen die Gehalte der freien n-Carbonsäuren auf die 27-fache Konzentration des Gehaltes im Ausgangsgestein. Die n-Carbonsäuren zeigen jedoch keine Verteilung, die typisch ist für bakteriell synthetisierte Verbindungen. Daher spricht dieses Ergebnis eher für eine Kombination von chemischer und biochemischer Oxidation von n-Alkanen.

Abb. 3.2-32 zeigt die gegenläufigen Trends der Konzentrationen eines freien n-Alkans als möglichem Edukt und einer freien n-Carbonsäure als Produkt einer monoterminalen Oxidation in ausgewählten Proben vom unverwitterten Ausgangsgestein bis in den mittleren B-Horizont. Steigende n-Carbonsäuregehalte werden immer von sinkenden n-Alkan-Konzentrationen begleitet und umgekehrt. Darüberhinaus zeigen die großen Differenzen zwischen der relativ geringen Zunahme der Carbonsäurekonzentration und der starken Abnahme der n-Alkankonzentration, daß auch mit der Oxidation zur Carbonsäure nur ein Alterationsprozeß der n-Alkane beschrieben ist und daneben noch Prozesse wie die Wasserlösung erheblich auf die Konzentration dieser Komponenten wirken müssen.

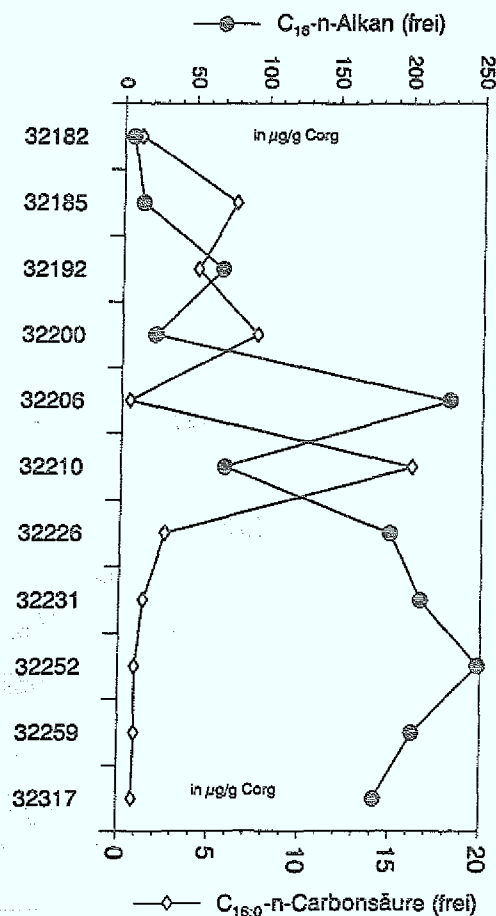


Abb. 3.2-32: Konzentrationsprofile für das freie C_{16} -n-Alkan und die freie $C_{16:0}$ -n-Carbonsäure

Im A- und B-Horizont des Bodens treten die fossilen Komponenten aus dem organischen Material des Posidonienschiefers weit in den Hintergrund, und die gut wasserlöslichen (z.B. niedrigmolekulare Aromaten) und leicht biologisch abbaubaren (z.B. kurzkettige n-Alkane) Verbindungen sind teilweise kaum noch nachweisbar. Die Zusammensetzung der untersuchten n-Alkane, n-Carbonsäuren und Alkohole wird hier im wesentlichen durch Komponenten aus rezentem biogenem Material geprägt.

Im unteren B-Horizont (100 cm) liegt der Übergangsbereich, in dem die n-Alkanverteilungen sowohl noch den Fingerprint des Posidonienschiefers (C_{15} - C_{24} , ohne Bevorzugung gerader oder ungerader Kohlenstoffzahlen) als auch schon den Fingerprint von eingetragenen Pflanzendetritus (C_{25} - C_{36} , mit Bevorzugung der geradzahigen Homologe) liefern. Auch die Carbonsäuren zeigen hier mit charakteristischen molekularen Bestandteilen verschiedener Pflanzenorgane (ω -Hydroxycarbonsäuren und α,ω -Dicarbonsäuren aus Suberin und Cutin) und von Bakterien (β -Hydroxycarbonsäuren; einfach verzweigte und einfach ungesättigte Monocarbonsäuren) deutlich ihre starke Beeinflussung durch pflanzliche und mikrobielle Lipide. Die wasserlöslichen aromatischen Erdölkohlenwasserstoffe sind bereits bis auf wenige Prozent Restkonzentration gegenüber der Referenzprobe reduziert, behalten ihre charakteristischen Verteilungen jedoch im wesentlichen bei.

Im mittleren B-Horizont (80 cm) ist in den Verteilungen der n-Alkane kein Einfluß des Posidonienschiefers mehr feststellbar. Die charakteristische, von phytogenen Lipiden geprägte Verteilung dominiert und bleibt bis in den A-Horizont unverändert. Im mittleren B-Horizont hat sich bereits eine Huminstoffphase gebildet. Carbonsäuren treten hier fast ausschließlich in gebundener Form auf, was darauf zurückzuführen ist, daß die Verbindungen (a) in der rezenten Biomasse als Ester vorliegen und (b) als hydrolytisch freigesetzte Verbindungen im Boden leicht an die Huminstoffen gebunden werden. Während die Carbonsäuren von Pflanzenmaterial und Bakterien stammen, lassen sich die ebenfalls nachweisbaren freien Alkohole (n-Alkanole und Sterole) auf Pflanzen zurückführen.

Die Untersuchung der Biomarker des Posidonienschiefers liefert im gesamten Verwitterungsprofil bis in den A-Horizont des Bodens annähernd identische Verteilungen, die sich im wesentlichen unbeeinflusst zeigen von den teilweise selektiven Veränderungen in anderen Verbindungsklassen. Auch die kontinuierlich vom B-Horizont in den A-Horizont ansteigende bakterielle Aktivität, die durch die Zunahme einer charakteristischen Biomarkerverbindung (Hop-22(29)-en) verfolgt werden kann, führt zu keiner deutlich erkennbaren Veränderung der Biomarkerverteilungen des Posidonienschiefers. Das Bodenmaterial läßt sich deshalb, trotz des weitgehenden Verlustes der geogenen aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe, eindeutig auf den Posidonienschiefer als Ausgangsgestein zurückführen.

3.3 Die Veränderung mineralischer und organischer Gesteinsanteile im Klufttrandbereich

Die Permeabilität der im Verwitterungsprofil enthaltenen Carbonatbänke (220 cm, 290 cm und 530 cm Teufe) geht im wesentlichen auf ihre auch im Kernmaterial erkennbare, stellenweise ausgeprägte Klüftigkeit zurück. Die in den vorgehenden Kapiteln beschriebenen Ergebnisse haben gezeigt, daß nicht-geklüftete Abschnitte der Carbonatbänke das fossile organische Material im Hinblick auf die hier untersuchten Anteile in unveränderter Form enthalten.

Das Kernmaterial zeigt in der mittleren der drei Carbonatbänke (290 cm) ein orthogonales Kluftpaar (parallel zur Schichtung und senkrecht dazu), in dessen Kontaktzone zum Nebengestein die Zusammensetzung des organischen Materials untersucht und mit dem organischen Material im nicht-alterierten Teil der Probe verglichen wurde.

Das Probenmaterial stammt aus der Kontaktzone in der Nähe der Schnittlinie zweier sich schneidender Klüfte (s. Abb. 3.3-1; Probe 32218, 280-285 cm). Von dem alterierten und dem nicht-alterierten Bereich dieser Probe wurden mit einer Kernbohrmaschine jeweils eine Teilprobe von rund 100 g (verwittert = 32218V) und eine von 70 g (nicht verwittert = 32218NV) für die organisch-geochemischen Untersuchungen und die Gesamtgesteinsuntersuchungen bis in einen Abstand von rund 1,0 cm beidseits der farblichen Übergangszone entnommen. Durch den geringen räumlichen Abstand der beiden Teilproben ist sichergestellt, daß sich ursprünglich in beiden Teilproben organisches Material mit der gleichen Zusammensetzung befand. Darüberhinaus wurde Material für einen Dünnschliff entnommen, der den gesamten Übergangsbereich abdeckt.

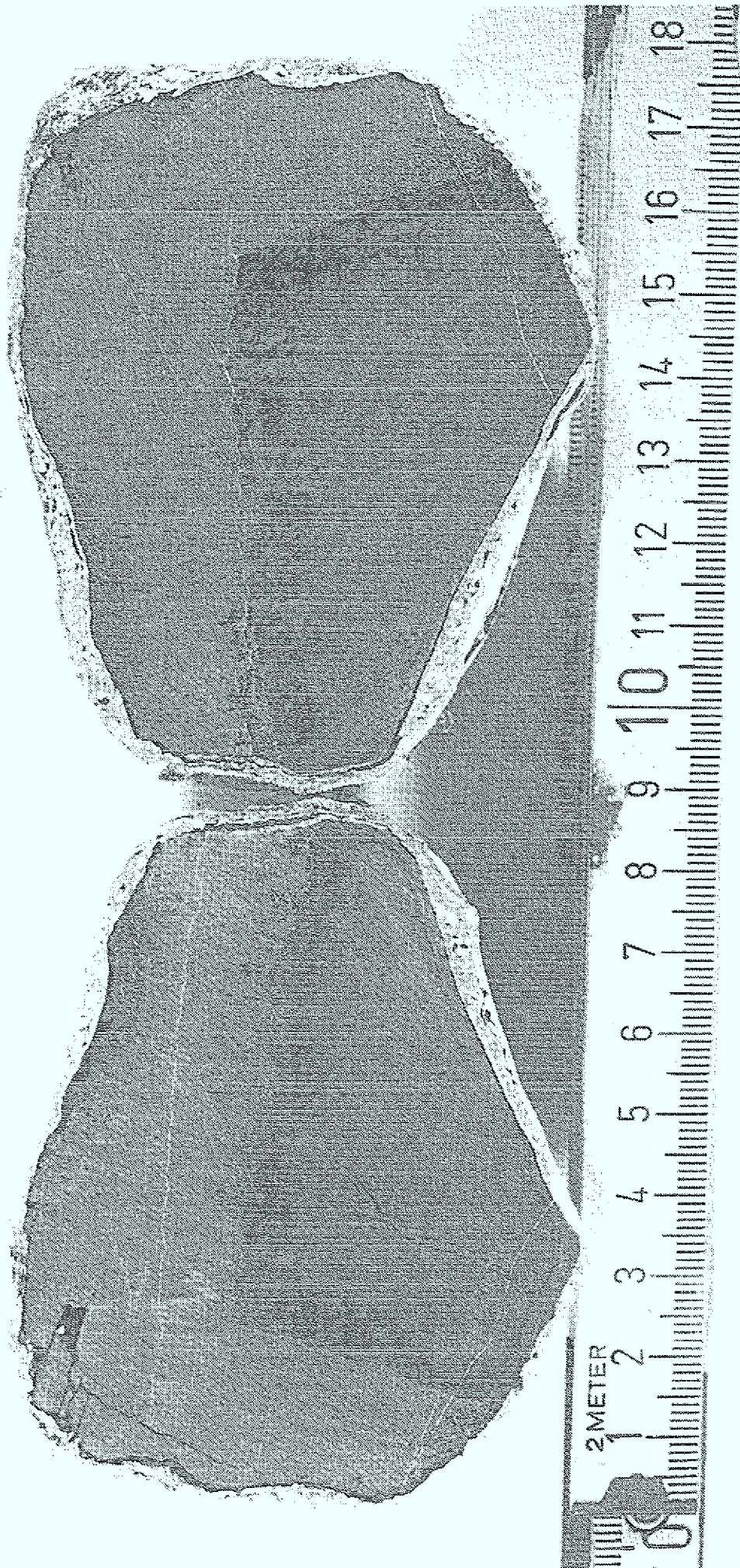


Abb. 3.3-1: Probe 32218 aus dem Überschneidungsbereich von zwei Klüften eines orthogonalen Klüftpaars. Der helle Bereich zeigt die Klütoberflächen und Kontaktzonen des Nebengesteins, der dunkle Bereich des nicht-alterierte Ausgangsmaterial.

Handwritten text, possibly a page number or reference, located on the left margin.

Handwritten text, possibly a page number or reference, located on the left margin.

Main body of handwritten text, appearing to be a list or series of entries, possibly related to a botanical or scientific study. The text is dense and spans most of the page.



3.3.1 Makroskopische und mikroskopische Probenbeschreibung

Die Probe war bei einem Durchmesser von 90 mm rund 50 mm hoch und zweigeteilt in einen gelbgrauen, alterierten Bereich (32218V) und einen schwarzgrauen, nicht-alterierten Abschnitt (32218NV). Eine der Klüfte verläuft schichtparallel und die andere senkrecht zur Schichtung. Das gelbgraue, alterierte Material war brüchig, mit hellgelben Punkten gesprenkelt und leicht um den Kern des harten, unverwitterten Gesteins abzulösen.

Im mikroskopischen Dünnschliffbild (Durchlicht) sind die alterierten Bereiche als dunkle Zonen zu erkennen, und das nicht-alterierte Material setzt sich mit helleren bräunlichen Farben davon ab. Der makroskopisch gut sichtbare farbliche Übergang ist mikroskopisch weniger klar erkennbar.

In der sehr feinkörnigen Matrix aus Kalzit, Dolomit, Tonmineralen, Pyrit und organischem Material sind feine kalzitgefüllte Klüfte mit breiten Alterationssäumen umgeben. Die Kalzitfüllungen der alterierten Klüfte sind teilweise weggelöst, besonders häufig in dem massiv alterierten Bereich, der sich makroskopisch durch seine gelbgraue Farbe abhebt. Biogene carbonatische Komponenten sind weder makroskopisch noch Durchlicht-mikroskopisch zu erkennen.

Kathodenlumineszenzmessungen (KL-Messungen) konnten zeigen, daß in dem alterierten Bereich der Dolomitanteil deutlich reduziert ist, und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Durchlichtmikroskopie können hier großflächige Hohlräume festgestellt werden. Ob diese Hohlräume primär sind oder durch das Schleifen des weicheren Materials bei der Herstellung der Dünnschliffe entstanden sind, muß offenbleiben. Im nicht-alterierten Teil sind diese Hohlräume jedenfalls nicht zu beobachten und die KL-Messungen zeigen, daß Dolomit und Kalzit hier zu ungefähr gleichen Teilen auftreten. Aufgrund der geringen Korngrößen konnte bei den KL-Messungen nicht zwischen ursprünglichen und neugebildeten carbonatischen Phasen unterschieden werden.

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

...

3.3.2 Rasterelektronen-Mikroskopie

Im REM-Bild der frisch gebrochenen Gesteinsproben aus dem alterierten und dem nicht-alterierten Bereich werden die sehr unterschiedlichen Oberflächenstrukturen und Porositäten der beide Abschnitte sichtbar.

Die nicht-alterierte Probe (s. Abb. 3.3-2) zeigt eine dichte, homogene, sehr feinkörnige Oberfläche ohne größere Porenräume. Die dunklen Flecken auf der Oberfläche sind in aller Regel Kristallflächen. Nur in wenigen Zwickeln zwischen den Kristallen lassen sich Poren $< 2 \mu\text{m}$ nachweisen. EDX-Messungen (Energy-Dispersive-X-Ray) zeigen Kalzit, Dolomit und framboidale Pyrite. Nur wenige Tonminerale waren auf der Oberfläche des unverwitterten Materials nachweisbar. Biogene carbonatische Komponenten sind, wie bei der Durchlicht-Mikroskopie, nicht erkennbar.

In der alterierten Probe (s. Abb. 3.3-3) dagegen ist die Oberfläche sehr porös und stark strukturiert. An einigen Stellen sind die Reststrukturen der inkongruenten Lösung einzelner Kristalle zu erkennen. Die Bereiche in denen offensichtlich Kalzit und Dolomit gelöst wurden, sind aber auch oft dicht mit Tonmineralen besetzt, die sich ohne detaillierte Analysen mit EDX als Kaolinit- und Illit-Minerale sowie Vertreter der Illit/Smectit-Familie identifizieren lassen (Welton, 1984). Pyrite waren auf der Oberfläche dieser Probe nicht nachweisbar. Die durch Lösung gebildeten Poren erreichen Durchmesser von $> 20 \mu\text{m}$.

3.3.3 Organisches Material

Die beiden Teilproben wurden nach der üblichen Probenbehandlung (s. Kap. 2.2) zunächst mit Lösungsmittel extrahiert, dann entcarbonatisiert und anschließend wieder mit Lösungsmittel extrahiert.

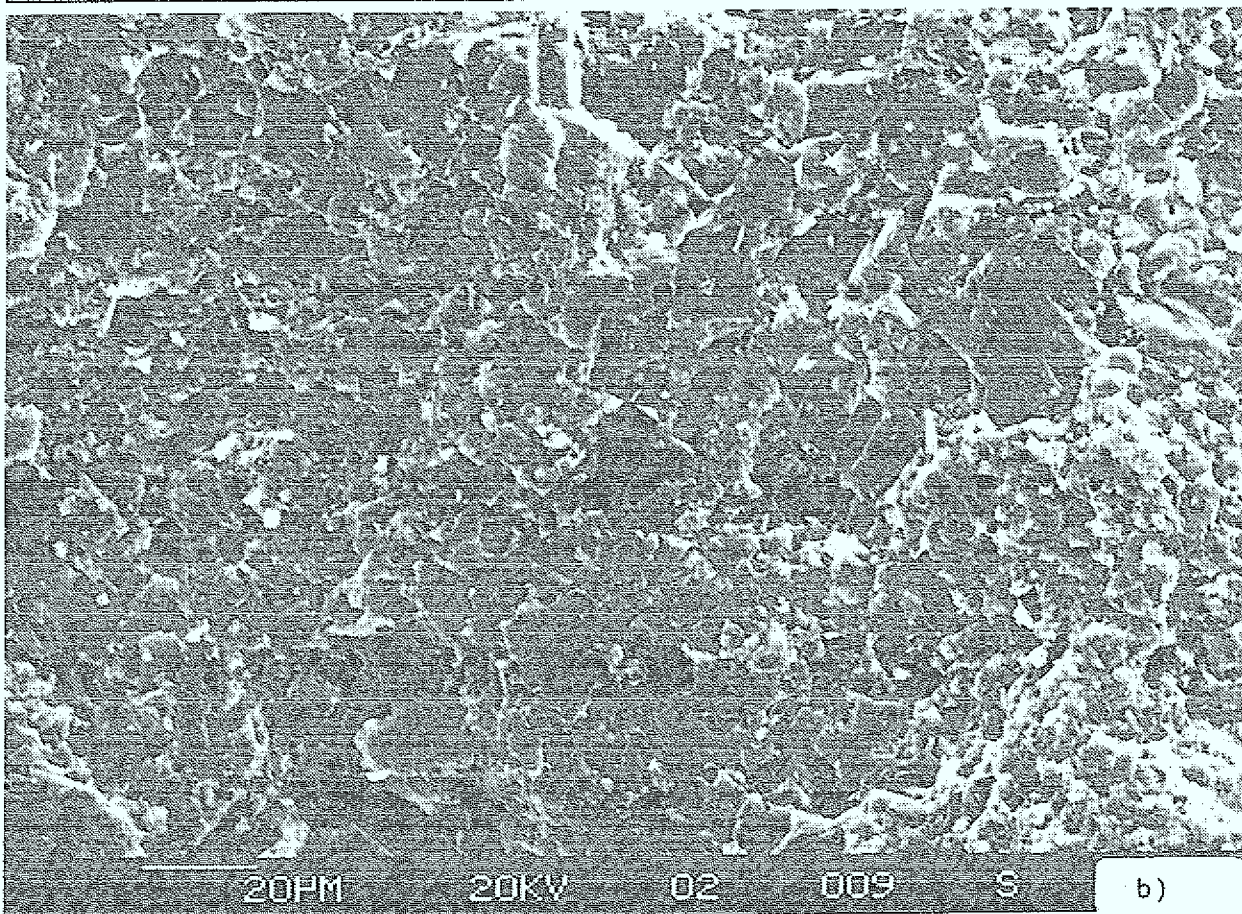
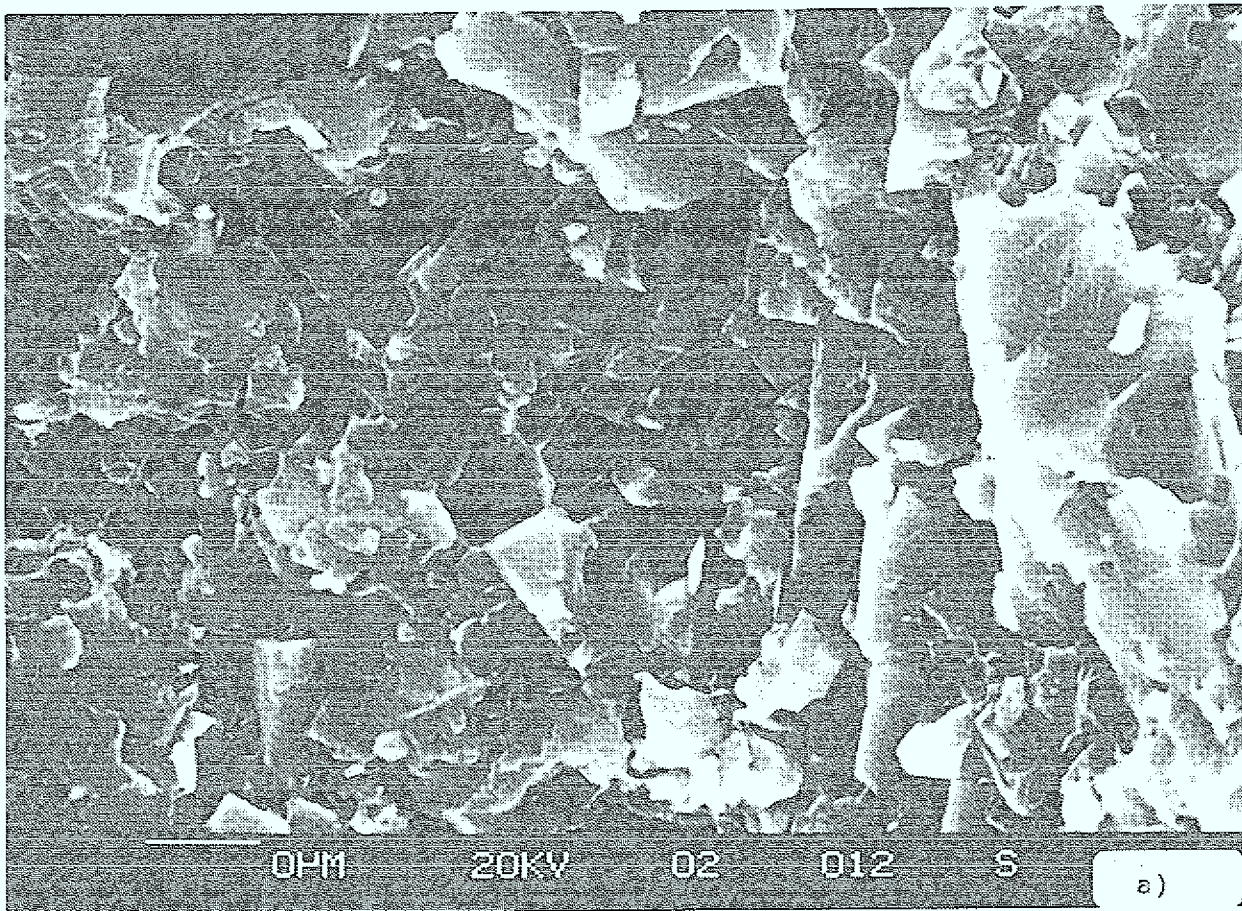


Abb. 3.3-2: REM-Aufnahmen der Gesteinsoberfläche der nicht-alterierten Teilprobe (32216NV) aus dem Klufttrandbereich bei zwei verschiedenen Vergrößerungen; a = 1600-fach, b = 800-fach

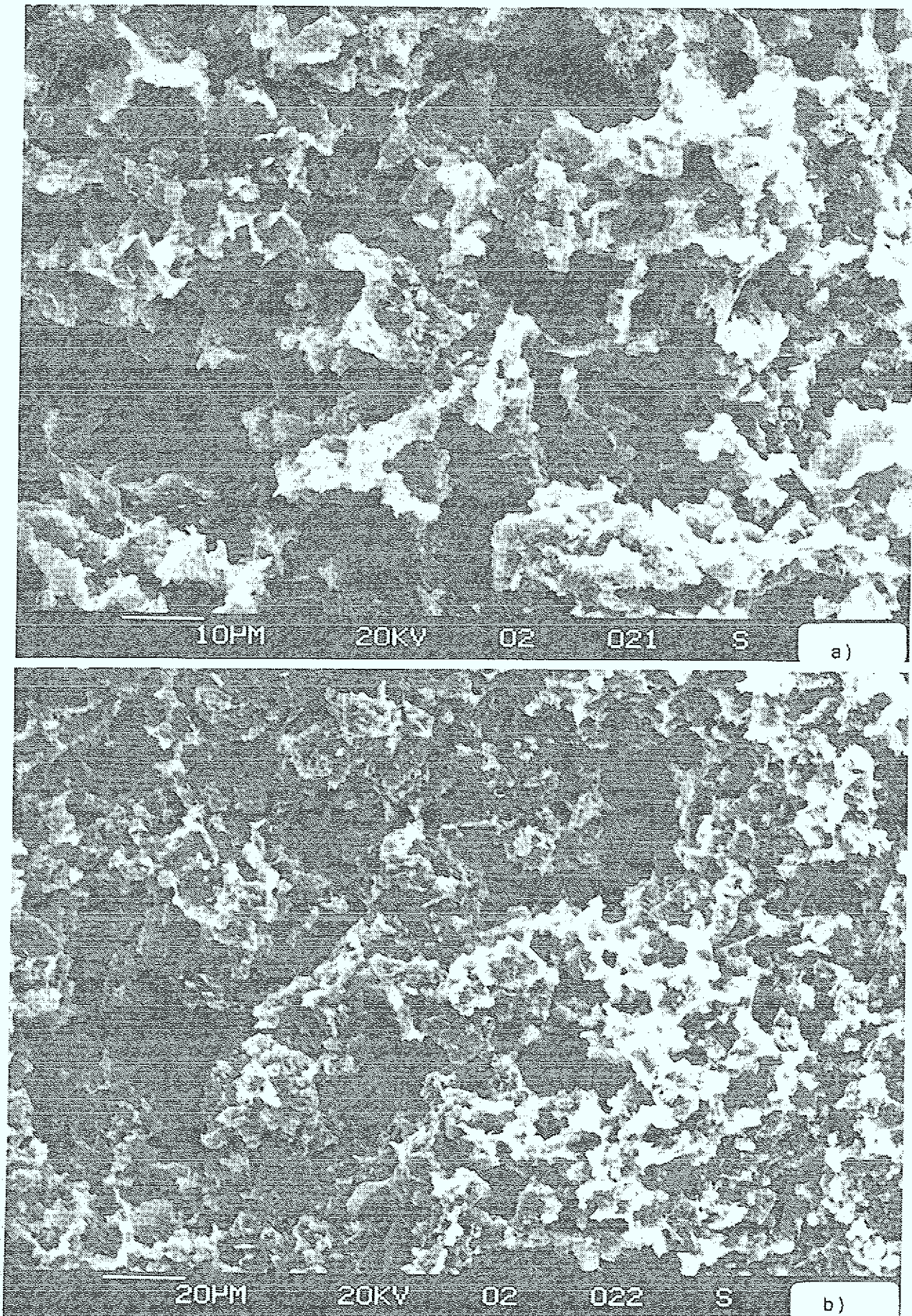


Abb. 3.3-3: REM-Aufnahmen der Gesteinsoberfläche der alterierten Teilprobe (32218V) aus dem Klufttrandbereich bei zwei verschiedenen Vergrößerungen; a = 1600-fach, b = 800-fach

Neben den Gesamtgesteinsparametern (C_{org} -Gehalt, Carbonatgehalt, Meßgrößen der Rock-Eval-Pyrolyse) wurden in den aufgetrennten Extrakten n-Alkane, aromatische Kohlenwasserstoffe und n-Carbonsäuren untersucht. Damit sollten die Veränderungen der einzelnen Verbindungstypen und des gesamten organischen Materials im Kluftrandbereich ermittelt werden.

Tab. 3.3-1: Gegenüberstellung der Gesamtgesteinsmessungen und der molekularen Quantifizierungen der alterierten und der nicht-alterierten Teilprobe von 32218 (280-285 cm).

	Nicht-alterierte Teilprobe	alterierte Teilprobe		Änderung
Corg	1,50	1,23	—▶	- 18 %
Sauerstoffindex (OI)	22	73	—▶	+ 230 %
Wasserstoffindex (HI)	264	102	—▶	- 61 %
Frei + im Carbonat:				
n-Alkane $C_{11} - C_{35}$	2935,6	2297,8	—▶	- 22 %
alle untersuchten Aromaten	673,7	166,1	—▶	- 75 %
Freies organisches Material:				
Methylnaphthaline (2 Isomere)	113,2	11,8	—▶	- 90 %
Phenanthren	97,4	4,7	—▶	- 95 %
Methylphenanthrene (4 Isomere)	351,7	15,4	—▶	- 96 %
Chrysen/Triphenylen	57,7	30,0	—▶	- 48 %
n-Alkane $C_{11} - C_{24}$	2002,8	757,8	—▶	- 62 %
n-Alkane $C_{25} - C_{35}$	333,6	354,9	—▶	+ 6 %
Im Carbonat:				
Methylnaphthaline (2 Isomere)	27,5	58,1	—▶	+ 111 %
Phenanthren	4,7	8,6	—▶	+ 83 %
Methylphenanthrene (4 Isomere)	17,9	31,3	—▶	+ 75 %
Chrysen/Triphenylen	3,5	5,4	—▶	+ 54 %
n-Alkane $C_{11} - C_{24}$	486,1	888,5	—▶	+ 83 %
n-Alkane $C_{25} - C_{35}$	113,1	296,6	—▶	+ 162 %

Corg in %Gew. OI in mg CO_2/g Corg HI in mg KW/g Corg alle übrigen Angaben in $\mu g/g$ Corg

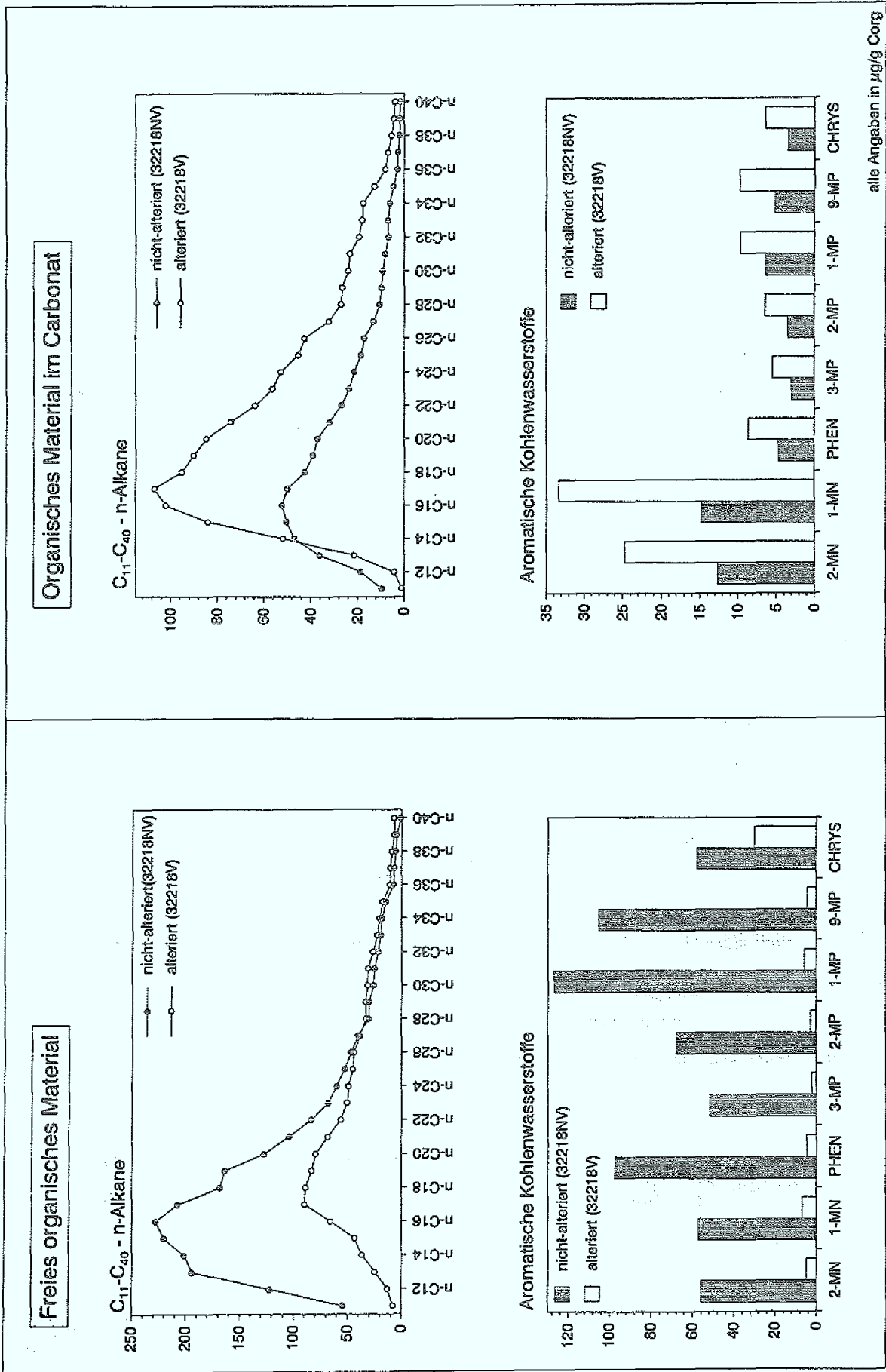


Abb. 3.3-4: Vergleich der n-Alkan- und Aromatenverteilungen des freien organischen Materials und des im Carbonat eingeschlossenen organischen Materials im alterierten und nicht-alterierten Teil von Probe 32218 (280-285 cm); MN = Methylnaphthalin, MP = Methylphenanthren, CHRYS = Chrysen/ Triphenylen

Die Messung der Gesamtgesteinsparameter ergaben eine leichte Reduzierung des C_{org} -Gehaltes um 18%, während der HI-Wert um mehr als die Hälfte abnimmt und der Sauerstoffgehalt des organischen Materials auf mehr als das Dreifache zunimmt.

Im freien organischen Material zeigt sich eine drastische Reduzierung der niedrigmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffe um >90% mit einem starken Sprung zum weniger wasserlöslichen Chrysen/Triphenylen (48%) (s. Tab. 3.3-1). Ebenfalls stark reduziert sind die n-Alkane bis $n-C_{24}$. Abb. 3.3-4 zeigt diese Ergebnisse im einzelnen für diese Verbindungen. Auch die 16 schwefelhaltigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Kap. 3.2.7) werden in der Summe um rund 93% von $147,0 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ in der nicht-alterierten Teilprobe auf $11,2 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ im alterierten Teil reduziert.

Für das im Carbonat eingeschlossene organische Material zeigt sich ein umgekehrtes Bild. Hier sind sowohl die aromatischen Kohlenwasserstoffe als auch die Reihe der n-Alkane von C_{11} bis C_{36} in der alterierten Probe gegenüber der nicht-alterierten Probe angereichert. Die n-Alkanverteilungen in Abb. 3.3-4 zeigen diese Anreicherungen für Verbindungen $>n-C_{14}$. Insgesamt sind die hochmolekularen n-Alkane stärker angereichert als die niedrigmolekularen C_{11} bis C_{24} n-Alkane, und bei den Aromaten steigt umgekehrt die Anreicherung mit abnehmendem Molekulargewicht und zunehmender Wasserlöslichkeit vom Chrysen/Triphenylen bis zu den Methylnaphthalinen.

Summiert man die Verbindungen der freien Phase und das im Carbonat eingeschlossene Material, so sind in der alterierten Probe trotz einer Anreicherung organischer Komponenten in der Carbonatphase insgesamt 22% der C_{11} - C_{36} -n-Alkane und 75% der untersuchten aromatischen Verbindungen gegenüber der nicht-alterierten Probe verlorengegangen.

Die Carbonsäurefraktionen des freien organischen Materials der beiden Teilproben sind bis ins Detail identisch, d.h. neben der gesättigten Tetradekansäure, der Hexadecansäure und der Octadecansäure treten keine n-Carbon-

säuren in nachweisbaren Konzentrationen auf. Auch die Extrakte der entcarbonatisierten Probe lieferten keine weiteren Carbonsäuren. Im Gegensatz zu den anderen Proben dieses Abschnittes im Verwitterungsprofil hat die Alteration des organischen Materials hier nicht zur Anreicherung freier n-Carbonsäuren geführt.

In keiner der beiden Teilproben konnten auf Bakterien hinweisende Biomarker (hopanoide Säuren, Diplopten) nachgewiesen werden, wie dies in den Proben aus flacheren Abschnitten des Verwitterungsprofils möglich ist.

3.3.4 Diskussion und Interpretation

Die Ergebnisse der organisch-geochemischen sowie der makroskopischen und mikroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die carbonatischen Gesteinsanteile einer starken Lösung durch das Kluftwasser unterworfen sind und dadurch Porositäten geschaffen werden, die auch das feinverteilte organische Material dem Einfluß des Wassers zugänglich machen. Bei der Carbonatauflösung gehen die freien organischen Verbindungen abgestuft nach ihrer Wasserlöslichkeit in Lösung und werden teilweise aus dem System entfernt. Zur Lösung der weniger wasserlöslichen Verbindungen (n-Alkane $> C_{10}$) tragen sicherlich auch Colösungseffekte bei. Dabei wirken die bereits im Wasser gelösten Verbindungen als Lösungsmittel für die weniger wasserlöslichen Komponenten (Rao et al., 1990; Eganhouse und Calder, 1976). Ein weiterer wichtiger Faktor sind die langen Zeiträume, in denen Wasserlösungsprozesse auf das organische Material wirkten und so auch zur Entfernung gering löslicher Verbindungen führen konnten.

Parallel zur Lösung von carbonatischen Gesteinsanteilen kommt es aber auch zur Präzipitation von Carbonat. Dieser Prozeß kann durch einen veränderlichen Chemismus des Kluftwassers oder auch durch kleinräumige pH-Wertschwankungen gesteuert sein (s. Kap. 3.2.1). Dabei werden die für die Was-

serlösung im wesentlichen immobilen Komponenten wie n-Alkane $>C_{25}$ durch die Präzipitation von neugebildetem Carbonat eingeschlossen (eine um 162% größere Menge ist gegenüber dem nicht-alterierten Teil durch die Entcarbonatisierung freisetzbar). Der in der Tab. 3.3-1 angegebene Wert von +6% für die freien Verbindungen liegt im Schwankungsbereich der Quantifizierungsgenauigkeit und zeigt daher keine echte Anreicherung an. Die freien kurzkettigen Verbindungen (C_{11} - C_{24} -n-Alkane) bleiben jedoch zu einem großen Teil in der Wasserphase und werden abgeführt (eine um 62% geringere Menge ist gegenüber dem nicht-alterierten Teil durch Lösungsmittlextraktion freisetzbar), obwohl auch hier ein Teil in die Carbonatphase eingeschlossen wird (eine um 83% größere Menge ist gegenüber dem nicht-alterierten Teil durch Entcarbonatisierung freisetzbar).

Die gut wasserlöslichen aromatischen Verbindungen werden durch die Carbonatausfällung mit zunehmender Wasserlöslichkeit stärker im neugebildeten Carbonat angereichert. Dieser Effekt könnte auf die Gleichgewichtsverteilung der einzelnen Komponenten zwischen der wäßrigen Phase und der residualen organischen Phase zurückzuführen sein. Für die Höhe der Gleichgewichtskonzentration zwischen den beiden Phasen sind die Konzentrationen der Einzelkomponenten, die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemisches und die relative Wasserlöslichkeit der Komponenten verantwortlich (Bruce et al., 1991). Entsprechend ihrer hohen Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase könnten die niedrigmolekularen aromatischen Verbindungen dann mit dem Carbonat präzipitiert worden sein. Insgesamt wird allerdings nicht ganz klar, warum bei den n-Alkanen die im Wasser wenig mobilen Verbindungen C_{25} - C_{36} im Carbonat angereichert werden, während es bei den aromatischen Verbindungen vorzugsweise die gut wasserlöslichen Komponenten sind.

Die Beobachtung einer Umlagerung von Carbonat in der Verwitterungszone deckt sich gut mit den Ergebnissen der Versuche zur sequentiellen Extraktion (s. Kap. 3.1) und mit Hinweisen aus der Literatur auf solche Prozesse (Warfvinge und Sverdrup, 1989).

Die Abnahme des C_{org} -Gehaltes im alterierten Teil der Probe gegenüber dem nicht-alterierten Teil um 18% dürfte genauso wie die Reduzierung des HI-Wertes auf die nachweisbare Entfernung wasserlöslicher aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus dem alterierten Material zurückzuführen sein. Der drastische Anstieg des Sauerstoffindex in der alterierten Probe zeigt, daß oxidative Veränderungen des organischen Materials während des Kontaktes mit dem Wasser stattgefunden haben. Das Fehlen freier n-Carbonsäuren als Oxidationsprodukte der fossilen n-Alkane, wie sie in anderen Abschnitten des Verwitterungsprofils beobachtet wurden, scheint zunächst im Widerspruch zu diesem Ergebnis zu stehen. Jedoch könnten die im Vergleich zu den aromatischen und gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen sehr hohen Wasserlöslichkeiten der n-Carbonsäuren (WL n-Decansäure: 2000 mg/kg H_2O (Wade, 1991); WL Naphthalin $C_{10}H_8$: 31,3 mg/l H_2O (Eganhouse und Calder, 1976); WL n-Decan: 0,0198 mg/l H_2O (Franks, 1966); alle Angaben für 25 °C in destilliertem Wasser) bei dem hohen Wasserdurchflußvolumen in der offenen Kluft leicht zur vollständigen Entfernung der neugebildeten n-Carbonsäuren geführt haben. Der erhöhte Sauerstoffindex der Probe ist somit auf eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im nicht Lösungsmittel-löslichen organischen Material zurückzuführen.

Biodegradationsvorgänge scheinen bei der Alteration des organischen Materials in dieser Probe keine Rolle zu spielen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der hangenden Probe 32210 (240-245 cm) und der liegenden Probe 32226 (320-325 cm), die ebenfalls beide keine Hinweise auf einen prägenden Einfluß der Biodegradation zeigen. Die wirksamen Prozesse beschränken sich in diesem Abschnitt des Verwitterungsprofils auf die Carbonatlösung und Schaffung von Porositäten/Permeabilitäten, die Wasserlösung und Entfernung organischer Komponenten aus dem System, die Carbonat-ausfällung mit dem Einschluß von Verbindungen im neugebildeten Carbonat und möglicherweise die chemische Oxidation fossiler Kohlenwasserstoffe.

3.3.5 Zusammenfassung

In der Alterationszone einer carbonatischen Probe aus dem Überschneidungsbereich zweier Klüfte ergeben sich durch die quantitative Analyse des gesamten organischen Materials und einzelner Lipidfraktionen sowie mikroskopische Untersuchungen deutliche Hinweise auf Wasserlösungs- und Carbonatumlagerungseffekte.

Die Wasserlösung führt zur inkongruenten Lösung carbonatischer Gesteinsbestandteile und dadurch zu Porositäten und Permeabilitäten für perkolierendes Wasser und Grundwasser. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen dokumentieren diese Effekte. Die Wasserlösung der carbonatischen Minerale bewirkt gleichzeitig ein Entfernen von freiem organischem Material (n-Alkane und aromatische Kohlenwasserstoffe) aus dem System. Die Menge der abgeführten Verbindungen ist abhängig von ihrer Wasserlöslichkeit. Parallel zur Carbonatlösung wird auch Carbonat präzipitiert. Bei dieser Ausfällung wird wasserlösliches sowie immobiles, wasserunlösliches organisches Material in das neugebildete Carbonat eingeschlossen und führt so, im Vergleich zur nicht-alterierten Probe, zu einer Anreicherung von organischen Komponenten im Carbonat. Hinweise auf Biodegradation waren im untersuchten Teil des organischen Materials der Proben nicht nachweisbar, was sich mit den Ergebnissen vergleichbarer Proben aus diesem Abschnitt des Verwitterungsprofils deckt. Die Bildung von n-Carbonsäuren als Alterationsprodukte von fossilen Kohlenwasserstoffen durch chemische Oxidation, kann auch für diese Probe nicht ausgeschlossen werden. Freie n-Carbonsäuren sind jedoch, im Gegensatz zu anderen Proben dieses Profilabschnitts, nicht nachweisbar. Dafür könnten Wasserlösungseffekte verantwortlich sein, die aufgrund der hohen Permeabilität in der offenen Kluft besonders ausgeprägt sind.

3.4 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Verwitterungsprofil

3.4.1 Einleitung

Verbindungen aus zwei oder mehr kondensierten aromatischen Ringen werden als polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bezeichnet. Der Verbindungsreihe vom Naphthalin bis zum Coronen kommt dabei in umwelttechnischer Hinsicht erhebliche Bedeutung zu. In diesem Molekulargewichtsbereich existiert eine große Zahl von PAK, die sich durch die Art der Ringverknüpfung sowie durch die Anzahl, Art und Position von Substituenten an den Ringen unterscheiden. Vielen Einzelkomponenten aus dieser Reihe konnten karzinogene (krebserregende), mutagene (erbgutschädigende) und teratogene (Mißbildungen erzeugende) Wirkungen auf Säugetiere nachgewiesen werden. In Böden, Sedimenten und vor allem im Trinkwasser stellen diese Verbindungen daher eine potentielle Bedrohung des Menschen dar.

Nach dem heutigen Stand des Wissens wird der überwiegende Teil der PAK vom Menschen durch die unvollständige Verbrennung (Pyrolyse) von fossilen Energieträgern (Gas, Erdöl, Kohle), Holz und anderem organischem Material erzeugt. Das Spektrum der bei der Verbrennung entstehenden Verbindungen ist im wesentlichen vom Ausgangsmaterial und den Verbrennungstemperaturen abhängig. Mit steigender Verbrennungstemperatur nimmt die Anzahl der Alkylhologen ab und die Dominanz der unsubstituierten Grundkörper zu. Auch im Erdöl sind aufgrund seiner thermischen Geschichte bereits PAK gebildet worden, unter denen wegen der niedrigen Entstehungstemperaturen (<150 °C) die substituierten Komponenten dominieren.

Folgende anthropogene PAK-Quellen sind bekannt:

- Straßenverkehr
- industrielle Emissionen
- Hausbrand
- Kraftwerke
- Müllverbrennung
- Verschmutzung durch Erdöl und Erdölprodukte

Neben diesen anthropogenen Quellen von PAK sind auch folgende natürliche Quellen bekannt:

- Wald- und Steppenbrände
- frühdiagenetische Veränderungen des organischen Materials in Sedimenten
- vulkanische Exhalationen
- natürlicher Austritt von Erdöl- und Erdölalterationsprodukten
- Verwitterung und Erosion von fossilem organischem Material
- Biosynthese

(Nikolaou et al., 1984)

Die Bedeutung der natürlichen Quellen für eine großflächige Verbreitung von PAK mit Verteilungen, wie sie heute weltweit nachgewiesen werden können, ist sehr gering. Lediglich regional eng begrenzt und in der Regel mit einer quellenspezifischen Komponentenverteilung tragen sie zur Ausbreitung der PAK bei. Das wohl bestuntersuchte Beispiel für eine indirekte PAK-Entstehung aus biologischen Quellen ist die Bildung von Perylen. Für diese Fünfringverbindung konnte unter reduzierenden Bedingungen eine frühdiagenetische Bildung aus Chinon-Pigmenten nachgewiesen werden, die in Pilzen, Bakterien, höheren Pflanzen und einigen Tieren vorkommen (Tan und Heit, 1981; Louda und Baker, 1984). Perylen wird jedoch auch durch pyrolytische Prozesse freigesetzt.

In Ausnahmefällen sind auch in älteren Sedimenten PAK nachweisbar, die von zeitgleich mit der Ablagerung des Sedimentes stattfindenden Waldbränden stammen und charakteristische Komponenten in ähnlicher Verteilung enthalten, wie sie heute in pyrolytischen PAK-Gemischen gefunden werden (Killops und Massoud, 1992).

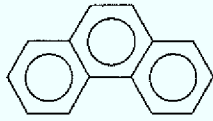
Die bei der Verbrennung fossiler Energieträger und Holz entstehenden PAK werden in der Regel, adsorbiert an graphitische Ruß- und Flugaschesphäroide (Griffin und Goldberg, 1981), an die Luft abgegeben. Die Partikel haben Durchmesser zwischen $0,01 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$. Ihre Verweildauer in der Luft ist abhängig von der Dichte der Partikel (rund $2,0 \text{ g/cm}^3$; National Academy of Sciences, 1972), ihrem Durchmesser, der Windgeschwindigkeit und der Emissionshöhe. Daß die Transportweiten dieser Luftstäube teilweise beträchtlich sind, zeigt ihr Nachweis über dem offenen Meer (Ketseridis et al., 1976; Sicre et al., 1987, Gagosian et al., 1987) und in Böden und marinen Sedimenten zivilisationsferner Regionen (Laflamme und Hites, 1978). Wik und Renberg (1986) gelang der Nachweis und die Quantifizierung der Sphäroide in Böden mit Auflicht- und rasterelektronenmikroskopischen Methoden. Die Untersuchungen von Laflamme und Hites (1978) haben ebenfalls ergeben, daß die Relativverteilungen der weltweit anzutreffenden PAK-Gemische in Böden, Sedimenten und im Wasser im allgemeinen ähnlich sind, da sie ein Mischsignal der unterschiedlichsten Quellen repräsentieren. Die Quantitäten schwanken jedoch in Abhängigkeit von der Entfernung zu Ballungsräumen erheblich. Liefert der Produktionsprozeß eines einzelnen Industriebetriebes allerdings den überwiegenden Teil des PAK-Eintrags, dann können die Emissionsmuster und -beträge derart markant sein, daß schwankende Produktionsmengen und die Umstellung auf andere Produktionsverfahren anhand der in Sedimenten erhaltenen PAK-Gehalte und -verteilungen bis ins Detail nachvollzogen werden können. Smith und Levy (1990) konnten dies für fluviatile Sedimente zeigen, die im Abstrom eines Aluminiumwerkes PAK aus der Emission der Aluminiumherstellung enthielten.

Die Untersuchung von datierten Sedimentkernen und von Bodenproben hat in vielen Fällen eine klare Korrelation zwischen sprunghaft steigenden PAK-Gehalten und dem Beginn der industriellen Revolution mit dem erhöhten Verbrauch von fossilen Brennstoffen vor rund 130-140 Jahren gezeigt (Müller et al., 1977; Giger und Schaffner, 1978; Wakeham et al., 1980; Hites et al., 1980; Gschwend und Hites, 1981; Jones et al., 1987; Furlong et al., 1987; Jones et al., 1989a/b/c). Allgemein wird ein Ansteigen der Gehalte zwischen 1850 und 1900 bis zu einem Niveau beobachtet, das bis in die 70er Jahre dieses Jahrhunderts gleich blieb (Hites et al., 1977). Seit dem Beginn der 70er Jahre sind die Emissionen in den Industrieländern aufgrund weitreichender Energiesparmaßnahmen rückläufig (Ohta et al., 1983).

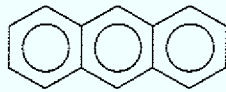
Nach der Deposition PAK-tragender Partikel auf einer Bodenoberfläche sind im wesentlichen zwei Prozesse für ihre vertikale und laterale Mobilität im Bodenprofil verantwortlich: die Adsorption an lipophile Substanzen und Huminstoffe in der Humusaufgabe und in C_{org} -reichen tieferen Horizonten kann ein Eindringen der PAK in den Boden weitgehend verhindern (Windsor und Hites, 1979; Schachtschabel et al., 1989). Andererseits kann jedoch eine geeignete Bodenporosität auch einen Festkörper-gebundenen Transport der PAK durch die Makroporen oder Schrumpfungsrisse in den Unterboden ermöglichen (Jones et al., 1989b). Dieser Transport führt nicht zu einer Änderung der PAK-Verteilung durch die unterschiedlichen physikalisch/chemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten (Wasserlöslichkeit, Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient, Dampfdruck), und das Probenmaterial zeigt daher gleichbleibende PAK-Verteilungen im gesamten Bodenprofil.

3.4.2 Quantitative vertikale Verteilung

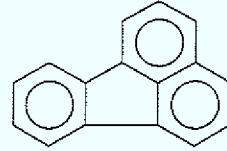
Die PAK aus dem Bodenbereich des Verwitterungsprofils über dem Posidonien-schiefer stammen aus zwei Quellen. Der Posidonien-schiefer selbst enthält Phenanthren und Chrysen/Triphenylen (zwei Strukturisomere, die gaschromato-



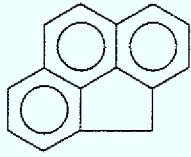
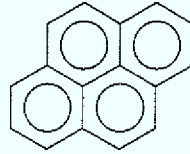
Phenanthren (MG 178)



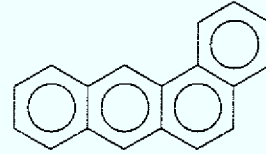
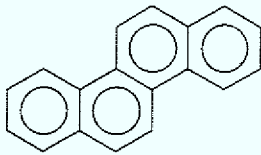
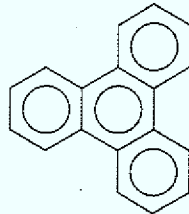
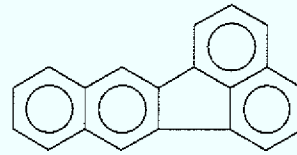
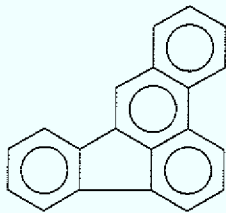
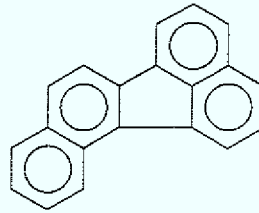
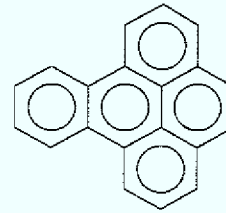
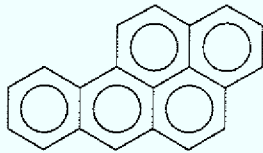
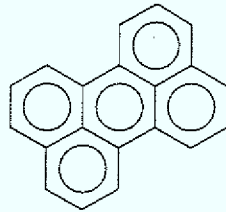
Anthracen (MG 178)



Fluoranthen (MG 202)

4H-Cyclopenta[def]phenanthren
(MG 190)

Pyren (MG 202)

Benz[a]anthracen
(MG 228)Chrysen
(MG 228)Triphenylen
(MG 228)Benzo[k]fluoranthen
(MG 252)Benzo[b]fluoranthen
(MG 252)Benzo[j]fluoranthen
(MG 252)Benzo[e]pyren
(MG 252)Benzo[a]pyren
(MG 252)

Perylen (MG 252)

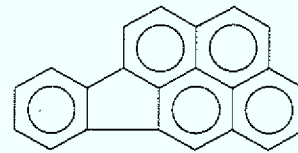
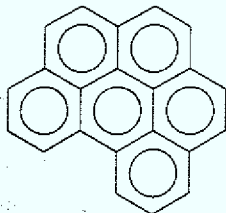
Indeno[1,2,3-cd]pyren
(MG 276)Benzo[ghi]perylen
(MG 276)

Abb. 3.4-1: Strukturformeln der im Verwitterungsprofil nachgewiesenen PAK-Grundkörper.

graphisch nicht getrennt wurden). Daneben können die folgenden Verbindungen aus dem rezenten und subrezentem Eintrag pyrolytischer PAK im Bodenprofil nachgewiesen werden: Anthracen, 4H-Cyclopenta[def]phenanthren, Fluoranthen, Pyren, Benz[a]anthracen, Benzofluoranthene, Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren, Perylen, Indeno[1,2,3-cd]pyren, Benzo[ghi]perylen. Abb. 3.4-1 zeigt die Strukturformeln der in den Bodenhorizonten und im C-Horizont nachgewiesenen und quantifizierten PAK-Grundkörper. Aromatische Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht als Phenanthren (z.B. Naphthalin und Alkylhomologe) sind aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit im Boden nicht nachweisbar (s. Kap. 3.2.5).

Pyrolytische PAK können im Bodenprofil bis in den unteren B-Horizont (32185) nachgewiesen werden. Im C-Horizont (32192) treten nur noch die Verbindungen auf, die auch im organischen Material des Posidonienschiefers enthalten sind. In Abb. 3.4-2 zeigt die Konzentrationskurve für die Summe der 13 untersuchten Verbindungen Werte von rund $70 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ für den C-Horizont (32192). Im unteren B-Horizont (32185) steigen die Gehalte auf rund $140 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ und erreichen ihr Maximum im mittleren B-Horizont (32182) mit Konzentrationen um $250 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$. Bis in den mineralischen A-Horizont fallen die Konzentrationen kontinuierlich auf Werte von $40 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ in 30 cm (32176), um danach im humosen A-Horizont wieder auf $70\text{-}80 \mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ anzusteigen.

Die Konzentrationskurven der Einzelkomponenten rein pyrolytischen Ursprungs sind ein Abbild der Summenkurve aller 13 PAK-Grundkörper und zeigen nur geringe Abweichungen.

Das Konzentrationsprofil von Phenanthren und Chrysen/Triphenylen zeigt dagegen die maximale Konzentration im C-Horizont, der keinen Eintrag pyrolytischer PAK enthält. Im A- und B-Horizont setzt sich aber auch bei diesen Komponenten der Einfluß der rezent eingetragenen Verbindungen durch, und das Konzentrationsprofil zeigt den gleichen Verlauf mit niedrigen Werten im mineralischen A-Horizont und höheren Werten im B-Horizont. Durch die fossi-

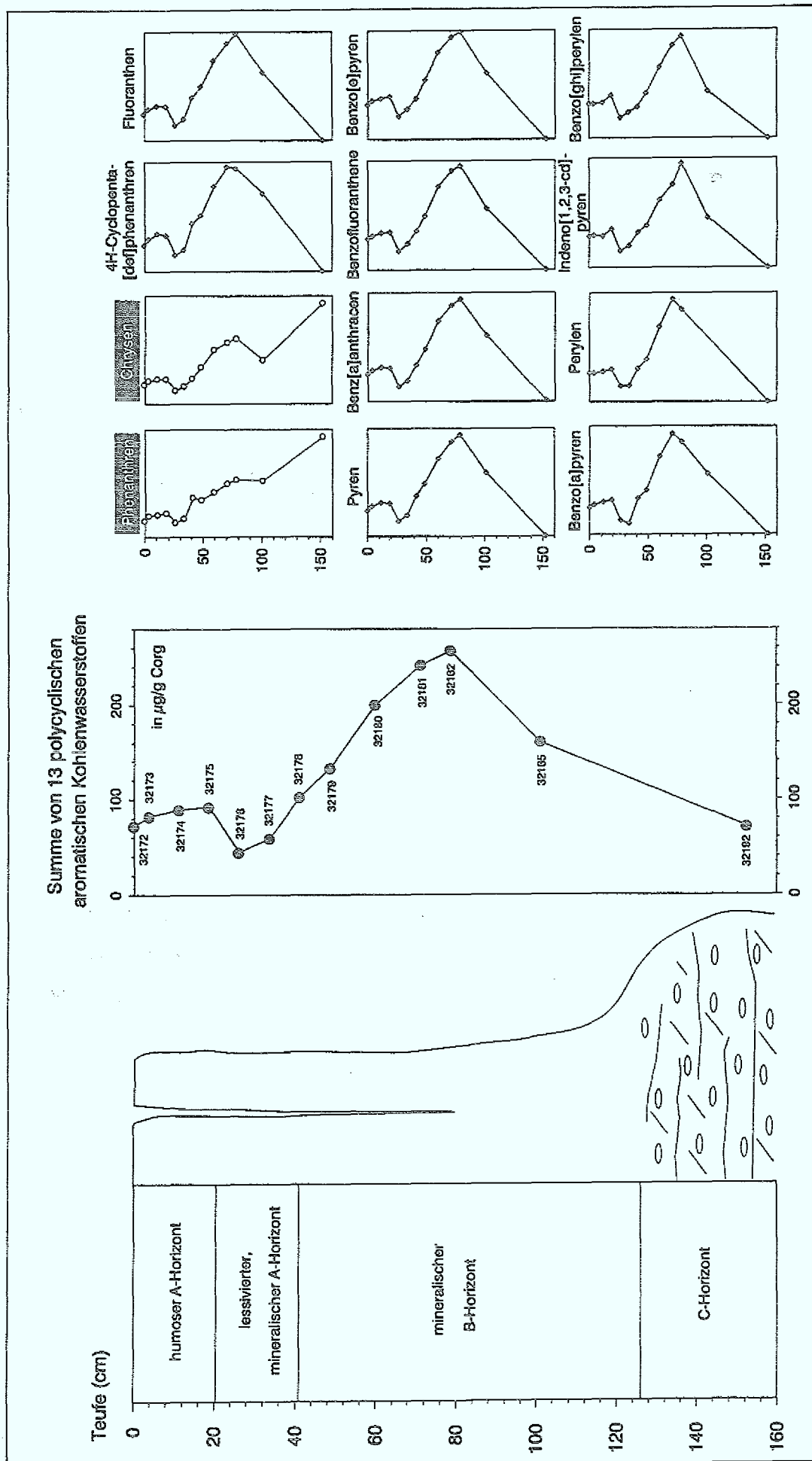


Abb. 3.4-2: Quantitative vertikale Verteilung ausgewählter PAK-Grundkörper im Bodenbildungsbereich über dem Posidonienschiefer.

len Phenanthren- und Chrysen/Triphenylen-Anteile aus dem Posidonienschiefer, die ursprünglich gleichmäßig im Profil verteilt waren, ist der Kurvenverlauf jedoch stark abgeflacht.

Die Ergebnisse der n-Alkan- und n-Carbonsäureuntersuchungen (s. Kap. 3.2.5, 3.2.8), die einen Eintrag von Pflanzendetritus bis in den unteren B-Horizont (32185) gezeigt hatten, decken sich gut mit dem Nachweis der Maximalkonzentrationen pyrolytischer PAK im mittleren B-Horizont (32182/32181) und mit dem Absinken ihrer Konzentrationen im unteren B-Horizont.

3.4.3 Relativverteilungen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK-Profile)

Die Relativverteilungen der Einzelkomponenten in PAK-Gemischen können Hinweise auf die Herkunft der Verbindungen und auf Veränderungen der Gemischzusammensetzung durch Transportprozesse geben, bei denen selektiv leichtflüchtige und/oder gut wasserlösliche Komponenten aus dem Gemisch entfernt werden.

Die PAK-Profile in den untersuchten Proben zeigen identische Ergebnisse vom obersten A-Horizont bis in den unteren B-Horizont (s. Abb. 3.4-3). Die Verteilungen sind, bei einer Auftragung der Komponenten mit steigendem Molekulargewicht von links nach rechts, immer bimodal mit einem Maximum beim Fluoranthren und einem bei den Benzofluoranthenen (Summe der 3 Isomere [b,j,k], die gaschromatographisch nicht getrennt wurden). Derartige PAK-Profile sind typisch für PAK pyrolytischen Ursprungs und konnten von verschiedenen Autoren in Böden (Hormes et al., 1991), verschiedenen Sedimenten (Prahl und Carpenter, 1983; Windsor und Hites, 1979; Youngblood und Blumer, 1975) und Luftstäuben (Grimmer et al., 1982; Grimmer, 1983; Lee et al., 1977; Masclet et al., 1986; Lunde und Bjorseth, 1977) nachgewiesen werden.

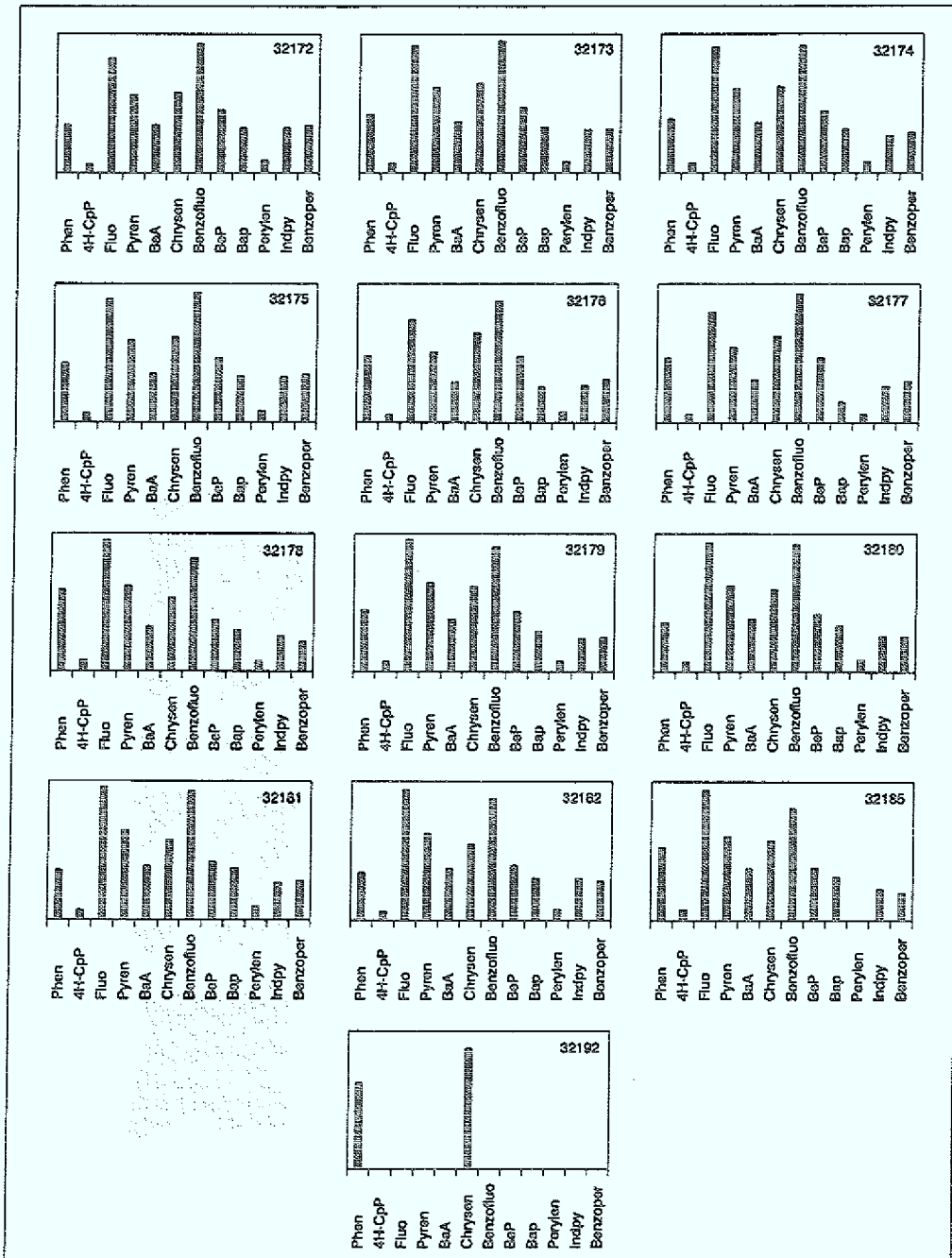


Abb. 3.4-3: Relativverteilung ausgewählter PAK-Grundkörper in den Bodenproben des A-, B- und C-Horizontes über dem Posidonienschiefer; Phen = Phenanthren, 4H-CpP = 4H-Cyclopenta[def]phenanthren, Fluo = Fluoranthren, BaA = Benz[a]anthracen, Chrysen = Chrysen/ Triphenylen, Benzofluo = Benzo[b, j, k]fluoranthene, BbP = Benzo[b]pyren, Bap = Benzo[a]pyren, Indpy = Indeno[1, 2, 3- cd]pyren, Benzoper = Benzo[ghi]perylen.

Der Überschneidungsbereich der Aromatenfraktionen von Erdölprodukten und Erdölmuttergesteinen (hauptsächlich ein- bis dreikernige Aromaten) und von pyrolytischen PAK-Gemischen (drei- bis siebenkernige Aromaten) liegt beim Phenanthren und seinen Alkylhomologen (Neff, 1979). Da die pyrolytische Entstehung von PAK hauptsächlich Grundkörper produziert und in Erdölprodukten die substituierten Verbindungen dominieren, können sich aus dem Alkylierungsgrad Hinweise auf die Quelle der PAK-Gemische ergeben (Sporstol et al., 1983).

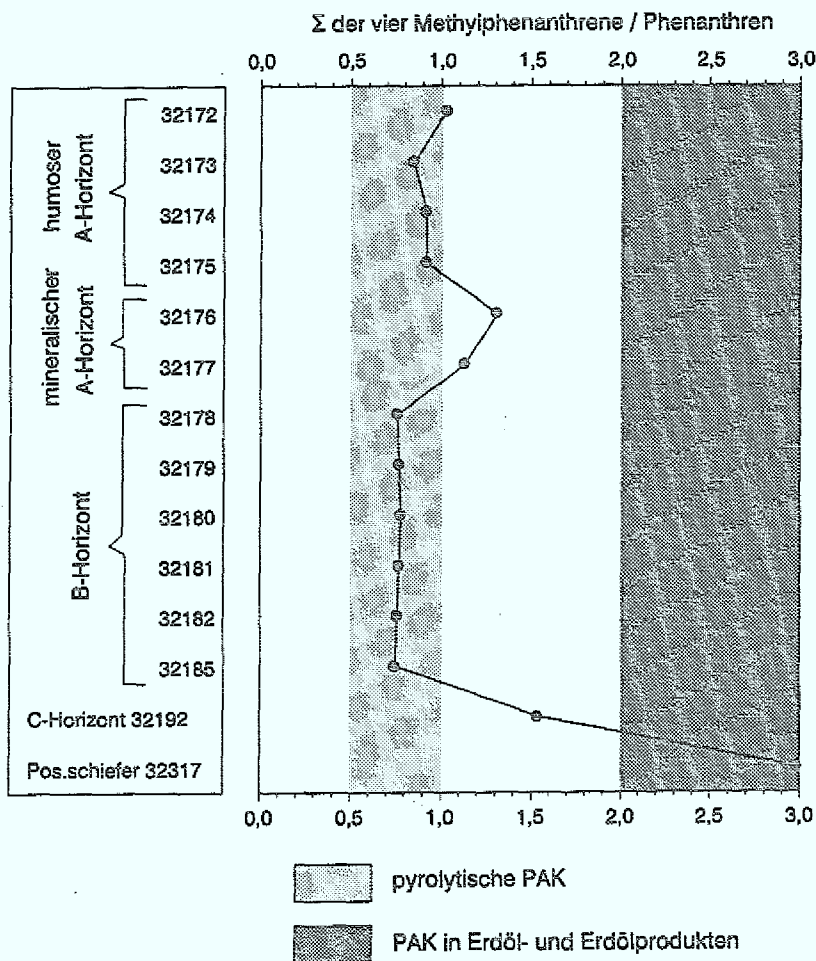


Abb. 3.4-4: Alkylierungsgrad des Phenanthrens (Summe Methylphenanthrene/Phenanthren) im Boden, C-Horizont und dem unverwitterten Ausgangsgestein als Kriterium für die Herkunftbestimmung der Verbindungen aus pyrolytischen Gemischen oder flüssigen Erdölprodukten; Pos.schiefer = Posidonienschiefer.

Abb. 3.4-4 zeigt den Alkylierungsgrad (Summe der 4 Methylphenanthrene/Phenanthren = MP/P) für die Proben des Bodenbildungsbereichs. Zum Vergleich ist auch der Wert für den unverwitterten Posidonienschiefer (32317) angegeben. Die MP/P-Werte für pyrolytische PAK-Gemische liegen zwischen 0,5 und 1, während Erdölprodukte Verhältnisse zwischen 2 und 6 aufweisen (Prahl und Carpenter, 1983; Prahl, 1985; Youngblood und Blumer, 1975; Lee et al., 1977).

Der unverwitterte Posidonienschiefer liegt erwartungsgemäß deutlich im Feld der Erdölprodukte. Im C-Horizont ist der Wert erheblich geringer. Dieses Absinken ist auf Effekte zurückzuführen, die in Untersuchungen zur Verwitterung von fossilem organischem Material regelmäßig beobachtet werden und die höhere Reaktivität der Methylphenanthrene im Vergleich zum Phenanthren gegenüber oxidierenden Einflüssen (Luftsauerstoff, im Wasser gelöster Sauerstoff) dokumentieren (Clayton und King, 1987; Püttmann et al., 1987). Pyrolytische PAK sind, wie zuvor gezeigt, im C-Horizont nicht nachweisbar.

Im B- und im humosen A-Horizont dagegen liegen die Werte in Übereinstimmung mit den übrigen Ergebnissen im Bereich der pyrolytischen PAK-Gemische. Das MP/P-Verhältnis wird hier von geogenen Konzentrationen, dem eingetragenen Phenanthren pyrolytischen Ursprungs und der höheren Reaktivität der Methylphenanthrene beeinflusst. Die beiden letzten Faktoren dominieren im humosen A- und im B-Horizont und führen zu einer Senkung des MP/P-Wertes. Ähnliche Ergebnisse erzielten Hormes et al. (1991) in Oberflächenproben rezenter Böden von Standorten, die im direkten Einflußbereich von Straßenverkehr und industriellen Emissionen liegen. Der Nachweis von alkylierten Phenanthrenen in oberflächennahen Bodenproben ohne geogene Hintergrundgehalte (Hormes et al., 1991) dokumentiert vermutlich den Eintrag von unverbrannten Kraftstoffrückständen aus dem Straßenverkehr. Auf einen ähnlichen Eintrag könnte auch der Anstieg des MP/P-Wertes in der obersten Bodenprobe (32172) zurückzuführen sein. In dieser Probe bestimmen also möglicherweise drei Quellen die Verteilung der PAK: (1) geogene Verbindungen aus dem Posidonienschiefer, (2) anthropogen-pyrolytische Verbindungen und (3) unverbrannte Kraftstoffrückstände anthropogenen Ursprungs.

Die Werte im mineralischen (unteren) A-Horizont steigen ebenfalls leicht an und fallen aus dem Bereich pyrolytischer Gemische heraus. Damit deuten sie einen geringeren Einfluß rezenter Einträge für diesen Abschnitt des Bodenprofils an. Die PAK-Verteilung des Posidonienschiefers mit höheren Methylphenanthrenanteilen hebt den Wert an. Dieses Ergebnis wird durch die sinkenden Konzentrationen der pyrolytischen PAK in diesem Abschnitt des Bodenprofils unterstützt.

Die Tatsache, daß sich die PAK-Profile über den gesamten Bodenbildungsbe- reich nicht verändern, d.h. daß keine Selektierung nach den unterschiedli- chen physikalisch/chemischen Eigenschaften der Einzelsubstanzen feststell- bar ist, spricht für einen partikelgebundenen Transport der PAK im Boden- profil, wie er von Jones et al. (1989b) postuliert wurde. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß die tiefste Probe (32185), in der Pflanzendetri- tus nachgewiesen werden kann, zugleich die tiefste Probe ist, in der pyro- lytische PAK nachweisbar sind. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die PAK-tragenden Partikel zusammen mit einem kleinen Teil des in den Boden eingetragenen Pflanzendetritus (der eine den PAK-tragenden Partikeln ent- sprechende Korngröße hat) und der Bodenfeinkornfraktion im Verlaufe boden- bildender Prozesse durch perkolierendes Wasser über Bodenporen und Schrump- fungsrisse, die in tonigen Böden weit verbreitet sind (s. Kap. 1.2.2), von den oberen Bodenhorizonten in den B-Horizont transportiert werden. Neben der Anreicherung im mittleren B-Horizont kann die geringe Konzentration der pyrolytischen PAK im unteren A-Horizont als ein geochemisch nachweisbares Ergebnis dieses Transportprozesses angesehen werden.

Für die Ablagerung der Partikel sind vermutlich die beiden folgenden Pro- zesse verantwortlich, die von der Tonverlagerung in Böden bekannt sind:

1. der Wasserstau und das Ausfiltern der Feinfraktion dort, wo Schrumpfungsrissse und Makroporen enden (Schachtschabel et al., 1989).

2. eine Ausflockung der Partikel beim Anstieg der Ca^{2+} -Konzentration in der Bodenporenlösung (Schachtschabel et al., 1989; Kuntze et al., 1981); der CaCO_3 -Gehalt steigt im mittleren B-Horizont von 7,1% (Probe 32182) auf 21,0% (Probe 32183) (s. Abb. 3.2-1 und Anhang A).

3.4.4 Vergleich der Konzentrationen mit behördlich festgesetzten Grenzwerten

Die Konzepte zur Beurteilung von Verunreinigungen mit PAK und anderen organischen und anorganischen Kontaminationen in Böden orientieren sich in der Bundesrepublik Deutschland häufig an den Grenzwerten der sogenannten Holland-Liste (Leidraad Bodemsanering, 1988), einem Regelwerk, das als technische Anweisung für die Behörden in den Niederlanden ausgelegt ist und in unregelmäßigen Abständen in aktualisierter Form neu erscheint. Die Beurteilung der Verunreinigung wird hier in drei Stufen gegliedert. Zunächst ist zu entscheiden, ob es sich wirklich um eine Verunreinigung des Bodens handelt. Eine solche Verunreinigung ist bei einer Beeinträchtigung der ökonomischen oder ökologischen Funktion (Bodenmultifunktionalität) des Bodens gegeben. Wird eine solche Beeinträchtigung festgestellt, folgt die Frage, ob die Verunreinigung eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellt. Ist eine solche Gefährdung gegeben, wird eine Sanierung erforderlich, deren Ziel und technische Durchführung durch genauere Untersuchungen festgelegt wird.

In Anlehnung an diese Dreigliederung der Untersuchungen bietet die Holland-Liste drei Grenzwerte, die eine Einordnung der untersuchten Proben in Kategorien ermöglichen: der Referenzwert (unterhalb Referenzwert = volle Bodenqualität und Multifunktionalität), der Grenzwert B (Prüfwert für genauere Untersuchungen) und der Grenzwert C (Prüfwert für Sanierungsuntersuchungen).

Die Holland-Liste erfaßt die in Tab. 3.3-1 aufgeführten 10 PAK mit ihren Grenzwerten.

Tab. 3.4-1: Die Grenzwerte der Holland-Liste für PAK in Böden.

	Konzentration in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz		
	A	B	C
Naphthalin	< 10	5.000	50.000
Phenanthren	< 100	10.000	100.000
Anthracen	< 100	10.000	100.000
Fluoranthen	< 100	10.000	100.000
Chrysen	< 10	5.000	50.000
Benz[a]anthracen	< 1000	5.000	50.000
Benzo[a]pyren	< 100	1.000	10.000
Benzo[k]fluoranthen	< 10.000	5.000	50.000
Indeno[1,2,3-cd]pyren	< 10.000	5.000	50.000
Benzo[ghi]perylen	< 10.000	10.000	100.000

Die Referenzwerte sind in der Liste für 10% C_{org} angegeben. Bei abweichenden C_{org} -Gehalten erfolgt eine Anpassung gestaffelt nach drei Konzentrationsbereichen:

- 1) $< 2\% C_{\text{org}}$ = Referenzwert (10% C_{org}) / 10 x 2
- 2) $2-30\% C_{\text{org}}$ = Referenzwert (10% C_{org}) / 10 x C_{org}
- 3) $> 30\% C_{\text{org}}$ = Referenzwert (10% C_{org}) / 10 x 30

Die Höhe der unterschiedlichen Referenz- und Grenzwerte für die verschiedenen Verbindungen richtet sich nach der Mobilität der Substanzen. Besondere Bedeutung wird einer möglichen Gefährdung des Grundwassers beigemessen.

Abb. 3.4-5 stellt die Referenzwerte und die tatsächlichen Konzentrationen der durch die Holland-Liste erfaßten PAK für alle untersuchten Proben des Bodenbereichs und den unverwitterten Posidonienschiefer gegenüber (alle Werte in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz in Anhang I). Naphthalin fehlt in dieser

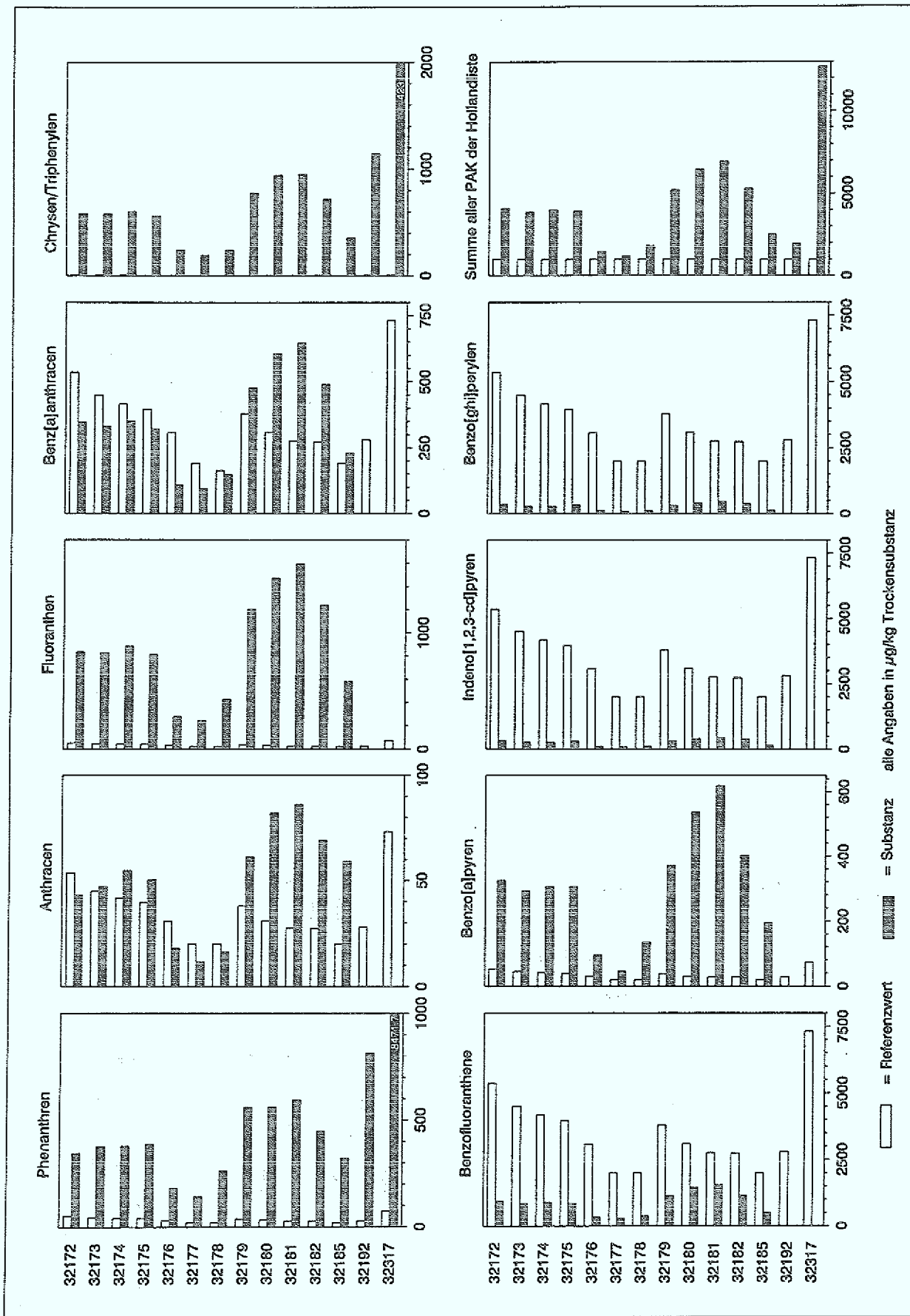


Abb. 3.4-5: Vergleich der Referenzwerte der Hollandliste mit den gemessenen Konzentrationen von PAK-Grundkörpern im Boden, C-Horizont und un-
verwitterten Posidonienschiefer.

Darstellung, da es in den Proben nicht nachgewiesen werden konnte. Die Referenzwerte werden bei Phenanthren, Fluoranthen, Benzo[a]pyren und Chrysen im gesamten Bodenprofil zum Teil deutlich überschritten. Für Benz[a]anthracen und Anthracen liegen die Konzentrationen im A-Horizont bei den Referenzwerten oder darunter und im B-Horizont leicht darüber. Die Konzentrationen der Benzofluoranthene, des Indeno[1,2,3-cd]pyren und des Benzo[ghi]perylen erreichen die Referenzwerte nicht. Die Summe der 10 in der Hollandliste erfaßten PAK überschreiten den Referenzwert für die Gesamtkonzentration in allen Proben. Die B-Grenzwerte werden von keiner Probe überschritten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Substanzen mit einer erheblichen geogenen Hintergrundkonzentration (Chrysen/Triphenylen und Phenanthren) als auch die rein pyrolytischen Verbindungen Fluoranthen und Benzo[a]pyren die Referenzwerte weit überschreiten.

Die hohe Konzentration von Fluoranthen und der karzinogenen Leitsubstanz Benzo[a]pyren in dem relativ zivilisationsfernen Untersuchungsgebiet ist bemerkenswert. Straßenverkehr oder industrielle Emissionen erscheinen hier als Quelle eher unwahrscheinlich. Eine Erklärung könnte die landwirtschaftliche Nutzung in diesem Gebiet sein, die möglicherweise auch über lange Zeiträume das regelmäßige Abbrennen von Pflanzenresten auf der beprobten Fläche oder in unmittelbarer Nähe einschloß. Kurzzeitige oder einmalige Ereignisse können nicht eine so differenzierte Verteilung der PAK im Boden bewirkt haben, da die Transport- und Ablagerungsprozesse sicherlich mindestens Dekaden benötigen, um die beobachtete Anreicherung von PAK-tragenden Partikeln pyrolytischen Ursprungs im B-Horizont zu erreichen.

Wird der unverwitterte Posidonienschiefer in einem Aufschluß exponiert, so kann er einer Prüfung unter bodenhygienischen Gesichtspunkten nach der Hollandliste nicht standhalten. Allein die Konzentrationen von nur zwei Verbindungen (Phenanthren und Chrysen/Triphenylen) aus der Liste der erfaßten PAK überschreiten den Referenzwert für die Einzelverbindungen und für den

Summenwert aller 10 Verbindungen deutlich. Allerdings weisen die Ausführungen der Holland-Liste auf solche natürlichen Konzentrationserhöhungen in bestimmten Gebieten hin und empfehlen, den geogenen Charakter der Gehalte bei einer Beurteilung zu berücksichtigen.

3.4.5 Zusammenfassung

Die PAK-Gehalte im Bodenprofil über dem Posidonienschiefer stammen aus dem Ausgangsgestein selbst (2 Verbindungen) und aus rezenten oder subrezenten Einträgen von pyrolytischen PAK (11 weitere Verbindungen), die im mittleren B-Horizont angereichert sind und dort ihre maximalen Konzentrationen erreichen. Die PAK-Profile bleiben über das gesamte Bodenprofil gleich und geben so deutliche Hinweise auf einen Partikel-gebundenen Transport der PAK durch perkolierendes Wasser über das Bodenporennetz und Schrumpfungsrisse in den Unterboden. In Abb. 3.4-6 sind die partiellen Gaschromatogramme der Aromatenfraktionen aus dem unverwitterten Posidonienschiefer und dem mittleren B-Horizont des Bodens dargestellt, die die drastische Veränderung der Zusammensetzung dieser Verbindungsklasse im Bodenbereich gegenüber dem Ausgangsmaterial verdeutlichen.

Die Gehalte der PAK in den Bodenproben überschreiten die Referenzwerte der Hollandliste für die Substanzen mit einer geogenen Hintergrundkonzentration und für einige pyrolytische PAK deutlich. Der Wert für die karzinogene Leitsubstanz Benzo[a]pyren wird im mittleren B-Horizont durch den Eintrag pyrolytischer PAK und ohne geogene Hintergrundbelastung um das 22-fache und im humosen A-Horizont um das 6-fache übertroffen. Die Chrysen/Triphenylen- und Phenanthren-Konzentrationen überschreiten die Referenzwerte in den gleichen Proben mit geogener Hintergrundbelastung um das 339-fache (Chrysen) und das 21-fache (Phenanthren) im mittleren B-Horizont und das 108-fache (Chrysen) und das 6-fache (Phenanthren) im humosen A-Horizont. Vom unverwitterten Posidonienschiefer dagegen werden die Referenzwerte um das 578-fache (Chrysen/Triphenylen) und um das 115-fache (Phenanthren) übertroffen.

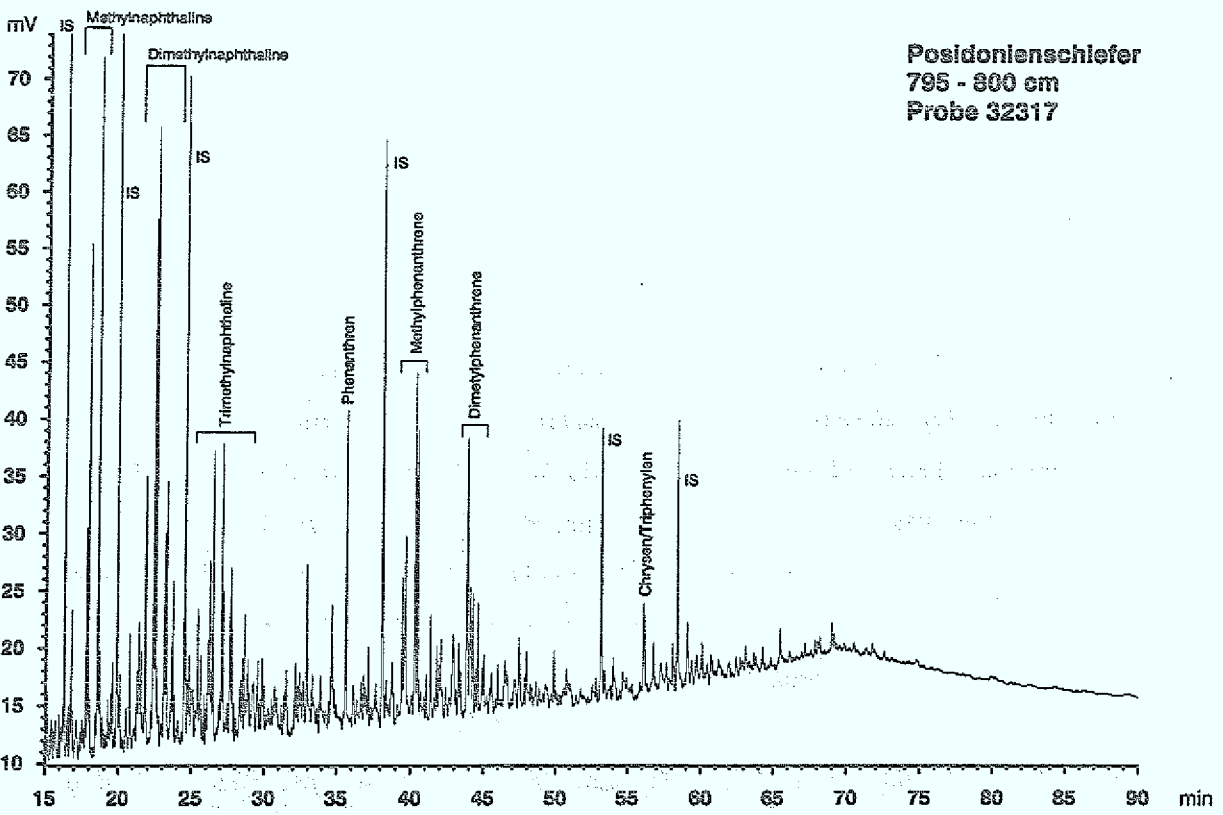
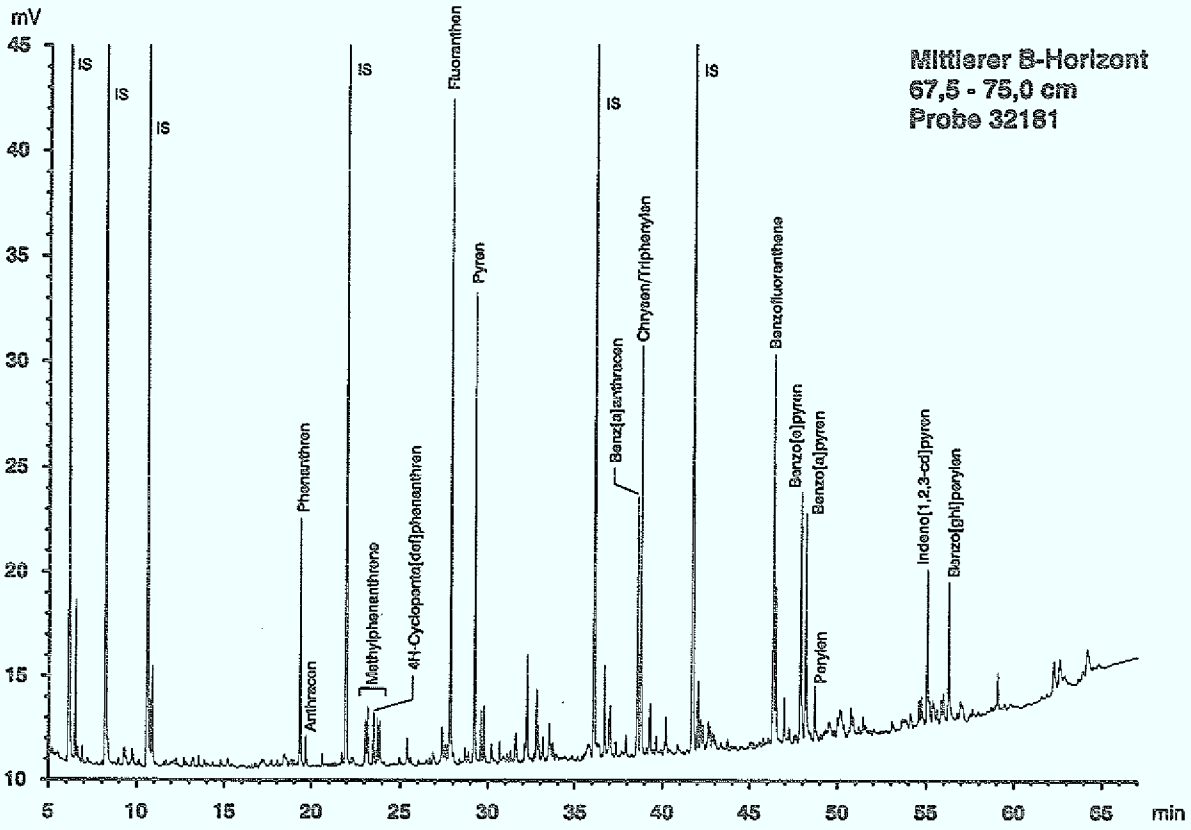


Abb. 3.4-6: Partielle Gaschromatogramme der freien aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem mittleren B-Horizont (67,5-75,0 cm; Probe 32181) und dem unverwitterten Posidonienschiefer (795-800 cm; Probe 32317); IS = Interner Standard.

4. ZUSAMMENFASSENDE DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

Zur Untersuchung der molekularen Veränderungen des organischen Materials in der Verwitterungszone über dem Posidonienschiefer, einem reifen Erdölmuttergestein ($R_m = 0,88\%$) in der Hils-Mulde (NW-Deutschland), wurde eine 10,4 m tiefe Kernbohrung in einen an der Oberfläche ausbeißenden Abschnitt des Gesteins abgeteuft, die ungestörtes, in-situ verwittertes Probenmaterial vom Ausgangsgestein bis in den A-Horizont des Bodens lieferte.

Von der erbohrten Kernstrecke wurden die aus der mergeligen Tonsteinfazies des Posidonienschiefers stammenden, obersten 8 m detailliert untersucht. Unter dem vollständig entwickelten A- und B-Horizont einer Kalkbraunerde (bis 1,25 m) erstreckt sich ein lithologisch inhomogener Bereich bis in eine Teufe von rund 3,20 m, in dem sich der C-Horizont und zwei darunterliegende Carbonatbänke befinden, von denen die obere mit Bitumen imprägniert ist. In den massiven Carbonatbänken ist die Verwitterungsintensität geringer als im hangenden und liegenden mergeligen Tonstein, so daß sich, in Umkehrung der normalen Abfolge, abschnittsweise eine Zunahme der Verwitterungsintensität mit zunehmender Teufe ergibt. Unter diesem Abschnitt (1,25 m bis 3,20 m) folgen zunächst geklüftete und danach ungeklüftete mergelige Tonsteine bis 8,00 m, die durch eine weitere Carbonatbank in rund 5,3 m Teufe getrennt sind. Im unteren Teil dieses Abschnittes (3,20 m bis 8,00 m) treten makroskopisch sichtbare Verwitterungserscheinungen am Gestein nicht mehr auf.

Die Rekonstruktion der Paläogeographie und Glazialgeschichte im Arbeitsgebiet zeigt, daß die untersuchte Profilsäule, zumindest in ihren wesentlichen Teilen, seit dem Gerdau-Interstadial (150.000-160.000 Jahre vor heute) der Verwitterung ausgesetzt ist. Die gesamte Verwitterungsdauer setzt sich aus Zeitabschnitten mit hauptsächlich chemischer Verwitterung in humidem Klima (Eem-Interglazial ca. 50.000 Jahre; Holozän ca. 10.000 Jahre) und hauptsächlich physikalischer Verwitterung in periglazialen Klima (Warthe-Stadium der Saale-Kaltzeit 30.000-40.000 Jahre; Weichsel-Eiszeit ca. 60.000

Jahre) zusammen. Die Zeitabschnitte mit periglaziale Klima trugen im wesentlichen zur Auflockerung des Gesteinsverbandes und der Schaffung von Wasserwegsamkeiten bei, während die Verwitterung in humidem Klima zur geochemischen und biochemischen Verwitterung des organischen Materials führte.

Die Wasserlösung, die Biodegradation, die chemische Alteration und der Eintrag rezenter organischen Materials sind die Prozesse, die zur Veränderung des fossilen organischen Materials führten und im Verwitterungsprofil nachweisbar sind. Durch das Einsetzen der unterschiedlichen Prozesse in verschiedenen Teufen ergibt sich ein differenziertes Bild der Veränderung und Verteilung von organischem Material, das gut mit der Veränderung der mineralischen Gesteinsanteile korreliert ist.

Zur Erfassung der fossilen Kohlenwasserstoffe und ihrer polaren Umwandlungsprodukte sowie des rezent eingetragenen Materials wurde ein sequentielles Extraktionsverfahren gewählt, das neben den freien (mit Lösungsmitteln extrahierbaren) auch veresterte und ins Carbonat eingeschlossene Verbindungen freisetzt. Die besten Extraktionsergebnisse wurden bei verschiedenen Versuchen mit einer dreistufigen Extraktionssequenz in der Reihenfolge (1) Lösungsmittelextraktion, (2) Entcarbonatisierung (plus Lösungsmittelextraktion), (3) Verseifung (plus Lösungsmittelextraktion) erzielt, da auf diesem Wege auch das ins Carbonat eingeschlossene hydrolysierbare organische Material einbezogen wird. Für die Extraktion der Kohlenwasserstoffe hingegen erwies sich die Reihenfolge der Schritte als bedeutungslos.

Die empfindlichsten der untersuchten Gesamtgesteinsparameter gegenüber der Verwitterung sind der Carbonatgehalt, der Gesamtschwefelgehalt sowie der Wasserstoff- und der Sauerstoffgehalt des organischen Materials. Durch Wasserlösung sinkt der Carbonatgehalt von durchschnittlich rund 35% in der mergeligen Tonsteinfazies auf durchschnittlich rund 10% im Boden. Der überwiegend im Pyrit gebundene Schwefel wird im gesamten Boden und in den stark verwitterten Bereichen durch die Oxidation der Pyrite von Gehalten bis >4% im Ausgangsmaterial auf <0,1% reduziert. Während der Wasserstoffgehalt des organischen Materials im Boden und in den stark verwitterten Abschnitten

auf <50% gegenüber dem Ausgangsmaterial abnimmt, steigt der Sauerstoffgehalt im gleichen Abschnitt, vor allem aber im Boden, kontinuierlich und erreicht an der Oberfläche die zehnfachen Werte des Ausgangsgesteins.

Im tiefsten Abschnitt des untersuchten Profils (8,0 m) ist das organische Material unverändert, und die Komponenten zeigen die typischen Verteilungen des Posidonienschiefers. Der hangende Abschnitt bis in eine Teufe von rund 2,8 m ist durch massive Wasserlösung und untergeordnet durch chemische Oxidation von freien n-Alkanen zu freien n-Carbonsäuren und α, ω -Dicarbonsäuren gekennzeichnet. Die Proben in diesem Abschnitt sind alle durch eine Verarmung der organischen Verbindungen nach ihrer Wasserlöslichkeit gekennzeichnet (aromatische Schwefelkomponenten > aromatische Kohlenwasserstoffe > n-Alkane). Dieser Prozeß läßt sich auch innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen durch einen selektiven Verlust niedrigmolekularer Verbindungen nachweisen. Deutliche Hinweise auf einen maßgeblichen Einfluß der Biodegradation auf die Zusammensetzung des organischen Materials fehlen in diesen Proben.

Die Randbereiche offener, wasserdurchströmter Klüfte in den Carbonatbänken zeigen in zentimeterbreiten Säumen makroskopisch und auf molekularer Ebene ebenfalls massive Alteration durch Wasserlösung. Die mineralische Phase dieser Säume ist im rasterelektronenmikroskopischen Bild durch die inkongruente Lösung carbonatischer Minerale gekennzeichnet, die zur Bildung von Porositäten und Permeabilitäten führt. Die freien organischen Komponenten sind hier wiederum, abgestuft nach ihrer Wasserlöslichkeit, aus dem System entfernt (aromatische Kohlenwasserstoffe \varnothing -82%, C_{15} - C_{36} -n-Alkane \varnothing -22%). Die Auflösung und teilweise Wiederausfällung carbonatischer Gesteinsanteile führt zum Einschluß organischer Komponenten und zu ihrer Anreicherung in der neugebildeten Carbonatphase. Die Anreicherung beträgt für aromatische Kohlenwasserstoffe \varnothing +81% und für C_{15} - C_{36} -n-Alkane \varnothing +123%. Auch in den Bodenproben können zwei Carbonatphasen nachgewiesen werden, eine primäre mit organischem Material aus dem Posidonienschiefer und eine sekundäre mit rezentem organischem Material. Dieses Ergebnis zeigt, daß Erdölkohlenwasser-

stoffe und andere organische Komponenten im Boden- und Verwitterungsbereich in Abhängigkeit vom pH-Wert in carbonatisches Material eingeschlossen und vor weiterem Abbau oder Abtransport geschützt werden können. Bei einer Änderung der physikalisch/chemischen Randbedingungen kann eine retardierte Freisetzung dieser Komponenten erfolgen.

Neben Wasserlösung und chemischer Oxidation im mittleren Abschnitt des Verwitterungsprofils kann im hangenden Abschnitt bis zur Obergrenze des C-Horizontes (1,25 m) auch bakterielle Aktivität durch oxidierte Bakteriohopanole (Hopanoid-Säuren) und ungesättigte und einfach verzweigte n-Carbonsäuren nachgewiesen werden. Chemische und/oder biochemische Oxidation der fossilen Kohlenwasserstoffe führt in den Verlehmungshorizonten dieses Abschnittes zur Neubildung von freien n-Carbonsäuren, deren Konzentrationen das 43-fache bzw. das 27-fache der Konzentrationen im unverwitterten Ausgangsgestein erreichen, während die Konzentrationen der freien geogenen Kohlenwasserstoffe dagegen auf <50% der Ausgangskonzentrationen absinken. Freie n-Carbonsäuren erweisen sich im gesamten Profil als zuverlässiger Indikator für die oxidative Alteration von fossilem organischem Material. Auch die ebenfalls nachweisbaren ω -Hydroxycarbonsäuren und α,ω -Dicarbonsäuren sind wahrscheinlich auf eine oxidative chemische oder biochemische Neubildung aus fossilen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen.

Eine fördernde Wirkung auf die biologische Aktivität in den stark verwitterten Abschnitten (Verlehmungshorizonte und Boden) dürfte die weitgehende Auflösung der carbonatischen Gesteinsanteile haben, die zur Anreicherung von organischem Material führt. Im Gegensatz zum feinverteilten organischen Material im Ausgangsgestein könnte dieses angereicherte Material möglicherweise dazu geeignet sein, von Mikroorganismen als Nahrungsgrundlage genutzt zu werden.

Das organische Material aus den massiven, nicht-geklüfteten Abschnitten von Carbonatbänken dagegen weist in den gleichen Teufen keine Veränderungen

gegenüber dem Ausgangsmaterial auf. Die fehlenden Permeabilitäten und Porositäten des Materials machen ein Eindringen von Wasser unmöglich.

Die quantifizierbaren Effekte der oben erläuterten Prozesse (Biodegradation, Wasserlösung und chemische Oxidation) nehmen im A- und B-Horizont des Bodens an Intensität zu und haben zum weitgehenden Abbau der untersuchten gesättigten und aromatischen Komponenten des Posidonienschiefers geführt. Nachweisbare Restkonzentrationen geogener aromatischer Kohlenwasserstoffe treten jedoch noch mit Relativverteilungen auf, die im wesentlichen denen im Ausgangsgestein entsprechen. Im unverwitterten Posidonienschiefer und in den schwach verwitterten hangenden Proben nachweisbare gebundene aromatische Carbonsäuren (Benzoessäure, Naphthalin-, Phenanthren- und Chrysenmonocarbonsäuren und deren Alkylhomologe) sind in den Bodenhorizonten jedoch nur noch in wenigen Ausnahmen nachweisbar, was eine hydrolytische Wirkung der Verwitterungsprozesse und einen anschließenden Abbau oder Abtransport der freigesetzten Verbindungen andeutet.

Den entscheidenden Einfluß auf die Zusammensetzung des organischen Materials im Boden haben rezent oder subrezent eingetragene biogene Komponenten und pyrolytisch gebildete polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe anthropogener Herkunft. Die Lipidfraktionen im A- und B-Horizont werden maßgeblich von phytogenen Verbindungen aus Wachsen (n-Alkane, n-Carbonsäuren, n-Alkanole), Suberin und Cutin (ω -Hydroxycarbonsäuren, α, ω -Dicarbonsäuren), Zellmembranen (Steroidalkohole), Lignin-Polymeren (Derivate von Phenyl-Propan-Monomeren) und Chlorophyllbestandteilen (Phytol) geprägt. Daneben dokumentieren charakteristische Lipide mikrobieller Herkunft (einfach verzweigte Carbonsäuren, ungesättigte n-Carbonsäuren, β -Hydroxycarbonsäuren, Diplopten) die zunehmende biologische Aktivität mit Annäherung an die Bodenoberfläche.

In den mittleren B-Horizont eingetragene Pflanzenreste und Mikroorganismen enthalten Carbonsäuren, die zum überwiegenden Teil als Ester gebunden sind, im Boden teilweise hydrolytisch freigesetzt werden und anschließend wieder

durch neugebildetes makromolekulares organisches Material (Huminstoffe) gebunden werden, so daß hier nur sehr geringe Mengen freier Carbonsäuren nachweisbar sind.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Boden werden von den Restkonzentrationen der beiden geogenen Komponenten Phenanthren und Chrysen sowie von einem Spektrum rezent eingetragener pyrolytisch gebildeter, teilweise karzinogener PAK-Grundkörper (11 Verbindungen, MG 178-276) geprägt. Die Verbindungen stammen aus der Verbrennung fossiler Energieträger oder von Pflanzenresten durch den Menschen. Die Konzentrationsprofile zeigen übereinstimmend für alle nicht-geogenen Komponenten eine Anreicherung im mittleren B-Horizont des Bodens und identische Relativverteilungen dieser Komponenten im gesamten Boden. Dadurch wird dokumentiert, daß die Verbindungen, adsorbiert an die Rußpartikel, mit denen sie auf der Bodenoberfläche deponiert werden, durch perkolierendes Wasser gemeinsam mit der Bodenfeinkornfraktion und Pflanzenbruchstücken über das Bodenporennetz und Schrumpfungsrisse in den Unterboden transportiert werden. Sowohl die Konzentrationen der Verbindungen mit geogen/anthropogenem Hintergrund als auch die der Verbindungen mit rein anthropogener Herkunft liegen, vor allem in der Anreicherungszone im mittleren B-Horizont, deutlich über den Referenzwerten offizieller Grenzwerttabellen (Holland-Liste).

Die Verteilung der durch die thermische Geschichte des Posidonienschiefers überprägten Biomarker (Hopane, Sterane) bleibt bis in den obersten Bodenhorizont im wesentlichen unverändert und ermöglicht damit eine eindeutige Zuordnung der Bodenhorizonte zum Posidonienschiefer als Ausgangsgestein.

Die gravimetrisch bestimmte Gesamtzusammensetzung des löslichen organischen Materials, getrennt nach aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Heterokomponenten, zeigt vom unverwitterten Ausgangsmaterial bis in den Oberboden mit zunehmender Verwitterungsintensität eine systematische relative und absolute Zunahme der Heterokomponenten, die gut mit der nachgewiesenen Neubildung und dem rezenten Eintrag sauerstoffhaltiger Verbindungen sowie dem weitgehenden Abbau der Kohlenwasserstoffe im Verwitterungsbereich korreliert.

Die Untersuchungsergebnisse erlauben eine umfassende Beantwortung der Eingangs der Arbeit gestellten Fragen:

1. In welcher Teufe beginnt die Veränderung des fossilen organischen Materials ?

Erste Veränderungen durch Wasserlösung und chemische Oxidation lassen sich bereits in einer Teufe von 5 m nachweisen. Die Untergrenze der Verwitterung des organischen Materials liegt im untersuchten Profil zwischen 5 und 8 m.

2. Bis zu welcher Teufe ist das fossile organische Material neben den Umwandlungsprodukten noch nachweisbar?

Durch die charakteristischen und verwitterungsresistenten Biomarkerverbindungen (Hopane und Sterane) aus dem Posidonienschiefer läßt sich das fossile organische Material bis in den obersten Bodenhorizont nachweisen.

3. Wie groß sind die Anteile der Erdölkomponenten, die im Boden erhalten bleiben und geogene Hintergrundkonzentrationen von Erdölkohlenwasserstoffen darstellen ?

Die Anteile an freien n-Alkanen, die zum überwiegenden Teil aus dem Posidonienschiefer stammen ($n-C_{15}$ - $n-C_{24}$), werden durch die Verwitterung von rund $1006 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ ($72,10 \mu\text{g/g}$ Gestein) in der unverwitterten Probe auf $41 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ ($2,95 \mu\text{g/g}$ Gestein) im Oberboden reduziert. Die Anteile der freien Methylphenanthrene als Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Posidonienschiefer sinken von rund $350 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ ($25,20 \mu\text{g/g}$ Gestein) auf Konzentrationen von rund $5 \mu\text{g/g } C_{\text{org}}$ ($0,36 \mu\text{g/g}$ Gestein). Ähnliche Werte zeigen die schwefelhaltigen aromatischen Verbindungen, die im Oberboden nur noch mit Restkonzentrationen $<1\%$ des Ausgangswertes zu finden sind.

Stärker wasserlösliche und potentiell Grundwasser gefährdende Verbindungen, wie die Methylnaphthaline, sind im Oberboden nicht mehr nachweisbar.

Die Ergebnisse zeigen, wie irreführend es sein kann, die Kohlenwasserstoffgehalte von Bodenproben gravimetrisch oder mit anderen Meßmethoden (IR-Spektroskopie; UV-Spektroskopie) pauschal zu bestimmen, wie dies in der Praxis der Umweltanalytik die Regel ist (Steffens und Schwefer, 1991). Die gravimetrisch bestimmten Kohlenwasserstoffanteile der Bodenproben vermitteln bei den hier vorgestellten Ergebnissen zum Beispiel ein völlig inkorrektes Bild, da die im Bodenbereich rezent eingetragenen biogenen und pyrolytischen Verbindungen massiv zur Zusammensetzung der gesättigten und der aromatischen Kohlenwasserstoff-Fraktion beitragen, während die Mineralölkohlenwasserstoffe (geogener Anteil) als potentielle Verunreinigungen schon weitgehend entfernt sind. In jedem Fall scheint es sinnvoll, die Herkunft des organischen Materials anhand charakteristischer Komponenten auf molekularer Ebene zu bestimmen und so zu einer differenzierten Beurteilung der Verteilung von Kohlenwasserstoffen/Heterokomponenten und ihren Umwandlungsprodukten im Boden zu kommen.

Im vorliegenden Fall stellen die im Ausgangsgestein erheblichen Konzentrationen von Erdölkohlenwasserstoffen nach einer Verwitterungsdauer von rund 150.000 Jahren keine Belastung der Bodenhorizonte mehr dar. Es ist davon auszugehen, daß ein großer Teil der Verbindungen und ihre oxidativen Umwandlungsprodukte schon in tieferen Abschnitten der Verwitterungszone durch Wasserlösung an das Grundwasser abgegeben worden ist. Die Frage nach der Effizienz und Geschwindigkeit dieser Leaching-Prozesse könnte durch eine Detailuntersuchung beantwortet werden, die unter variablen physikalisch/chemischen Randbedingungen die Löslichkeit der mineralischen und organischen Gesteinsbestandteile bestimmt und unter Verwendung der vorgestellten

Ergebnisse ein mathematisch beschreibbares Modell der Verwitterung des organischen Materials im Posidonienschiefer erstellt.

4. Welchen Einfluß haben lithologische Inhomogenitäten auf die Veränderung des organischen Materials ?

Schwankende Carbonatgehalte können zu einer differenzierten Schichtung der Verwitterungshorizonte führen. Massive, wasserstauende Carbonatbänke schützen das eingeschlossene organische Material und bewirken gleichzeitig eine verstärkte Alteration der organischen und mineralischen Gesteinsbestandteile in ihrem Hangenden. Durch Lösung und Wiederausfällung von Carbonat können organische Komponenten von der freien in eine carbonatgebundene Form überführt, zunächst vor weiterer Alteration bewahrt und anschließend, abhängig von den physikalisch/chemischen Randbedingungen, retardiert wieder freigesetzt werden. Die Frage nach der Bedeutung und Effektivität dieser Prozesse und einem möglichen "Zeitbombeneffekt" durch den Einschluß von Mineralölkomponenten und Xenobiotika in carbonatisches Material könnte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

5. Welche Prozesse sind in den verschiedenen Abschnitten des Verwitterungsprofils für die Veränderung des organischen Materials verantwortlich ?

Abb. 4-1 faßt die Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der wirksamen Alterationsprozesse zusammen und zeigt deren Wirkungsbereiche, wie sie mit den verwendeten analytischen Bedingungen und der begrenzten Probenanzahl an den lipidischen Anteilen des organischen Materials und teilweise auch an den mineralischen Gesteinsanteilen nachweisbar waren.

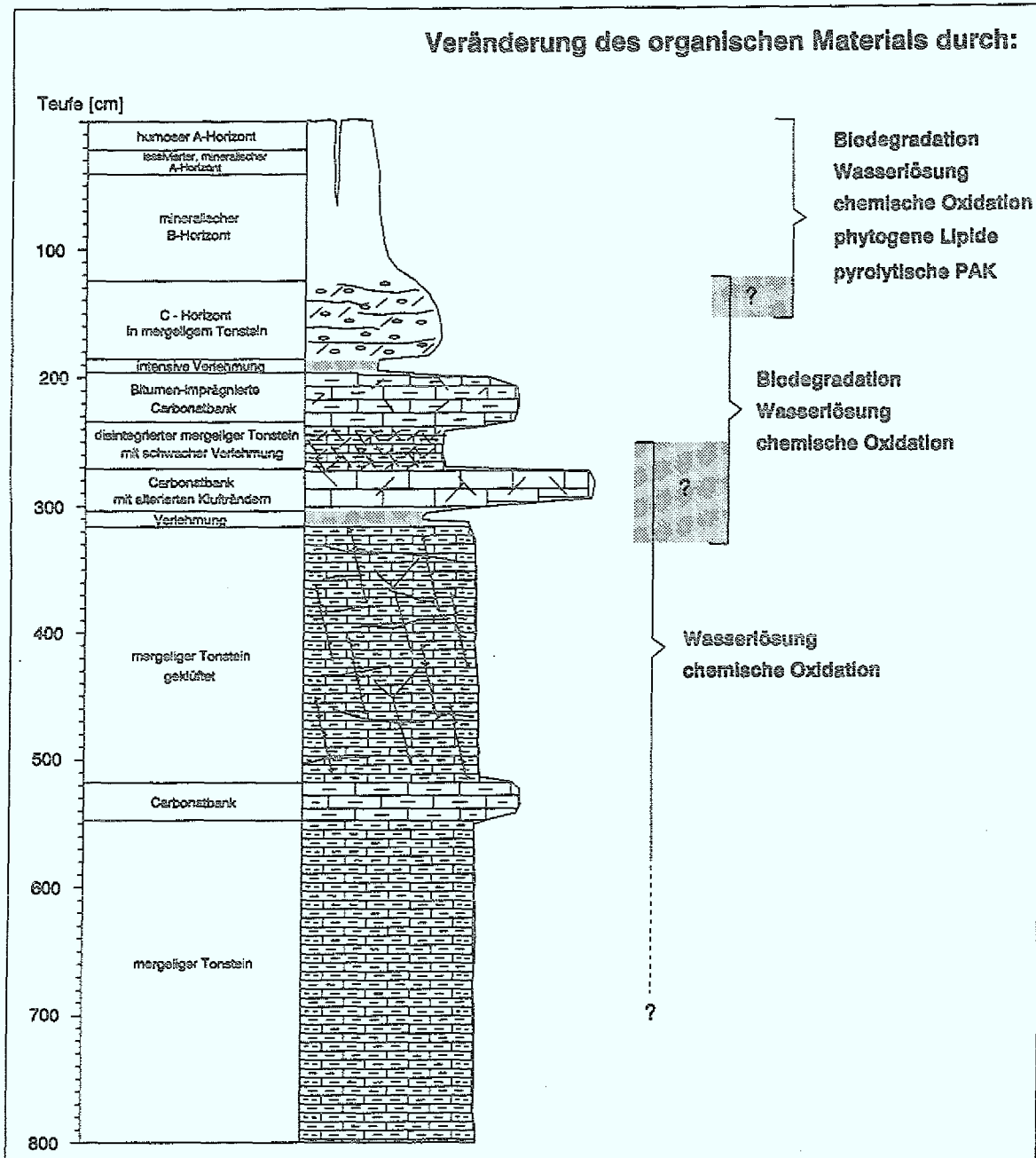


Abb. 4-1: Die Wirkungsbereiche der nachweisbaren Prozesse, die zur Veränderung des organischen Materials im Verwitterungsprofil über dem Posidonienschiefer führen.

Die wichtigsten Prozesse, die die ausgewählten Fraktionen des organischen Materials im untersuchten Profil verändern, dürften mit den vorliegenden Ergebnissen beschrieben sein. Es ist jedoch zu erwarten, daß die quantitativen Aussagen nur unter bestimmten Randbedingungen auf andere Verwitterungsprofile -auch ähnlicher Gesteine- übertragbar sind. Die Verwitterungsdauer, die morphologische/hydrologische Situation und die klimatische Entwicklung eines Standortes sowie die lithologische Ausbildung eines Profils können den Ablauf und die Effektivität der einzelnen Prozesse so beeinflussen, daß die Auswirkungen -zumindest im Detail- unterschiedlich sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- Aamot, E., Krane, J. & Steinnes, E. (1987): Determination of trace amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. - *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328, 569-571.
- AG Bodenkunde (1982): *Bodenkundliche Kartieranleitung*. - 3. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Albaiges, J., Algaba, J. & Grimalt, J. (1984): Extractable and bound neutral lipids in some lacustrine sediments. - *Org. Geochem.*, 6, 223-236.
- Albrecht, P. & Ourisson, G. (1971): Biogenic substances in sediments and fossils. - *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 10, 209-225.
- Altmann, B.-R., Rüdiger, G. & Lilie, R.H. (1988): Erfahrungsbericht über die biologische ex situ-Sanierung ölverunreinigter Böden. - *DGMK Forschungsbericht* 369-02.
- Amblès, A., Jacquesy, J.C., Jambu, P., Joffre, J. & Maggi-Churin, R. (1991): Polar lipid fraction in soil: a kerogen-like matter. - *Org. Geochem.*, 17, 341-349.
- Amblès, A., Jambu, P. & Ntsikoussalabongui, B. (1989): Evolution des lipides naturels d'un podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux: hydrocarbures, cétones, alcools. - *Science du Sol*, 27, 201-214.
- Amblès, A., Jacquesy R., Tejada, A., Jambu, P. & Fustec, E. (1983): Origin and dynamic of lipids in a Podzol soil. - *Studies about humus. Humus & Planta*, 8, 5-8.
- Andersen, S.T. (1969): Interglacial vegetation and soil development. - *Medd. Dansk Geol. Foren. Kobenhavn Bind. 19*, 91-102.
- Antworth, C.P., Yates, R.R. & Cooper, W.T. (1989): Applications of inverse chromatography in organic chemistry - I. Characterization of polar solute-soil organic matter interactions by high performance liquid chromatography. - *Org. Geochem.*, 14, 157-164.
- Atlas, R.M. (1981): Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. - *Microbiol. Reviews*, 45, 180-209.
- Barnola, J.M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S. & Lorius, C. (1987): Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. - *Nature*, 329, 408-413.
- Barto-Kyriakidis, A. (Hrsg.) (1989): *Weathering; its products and deposits - Volume I. Processes*. - Theophrastus Publications, S.A., Athen.
- Bartz, W.J. & Wippler, E. (1988): *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt*. - Kontakt & Studium Bd. 164, Expert Verlag.
- Behar, F.H. & Albrecht, P. (1984): Correlations between carboxylic acids and hydrocarbons in several crude oils. Alteration by biodegradation. - *Org. Geochem.*, 6, 597-604.
- Berry, D.F., Francis, A.J. & Bollag, J.-M. (1987): Microbial metabolism of homocyclic and heterocyclic aromatic compounds under anaerobic conditions. - *Microbiol. Reviews*, 51, 43-49.

- Berteigne, M., Lefevre, Y. & Rose, C. (1988): Accumulation de polluants organiques (H.P.A.) dans les horizons humifères des sols. Relations possibles avec le dépérissement des forêts. - *Eur. J. For. Path.*, 18, 310-318.
- Bianchi, R. (1977): Etude des caractéristiques géotechniques et de l'altération des schistes bitumineux de Franche-Comté. - Dissertation Universität Franche-Comté.
- Björkhem, I. & Hamberg, M. (1971): ω -Oxidation of fatty acids II. Enzymatic oxido-reduction of 17-hydroxystearic acid. - *J. Biol. Chem.*, 246, 7417-7420.
- Bjorøy, M., Hall, K. & Vigran, J.O. (1980): Organic geochemical study of mesozoic shales from Andoya, North Norway. - In: *Advances in Organic Geochemistry, 1979*, Douglas, A.G. & Maxwell, J.R. (Hrsg.), 77-110, Pergamon Press, Oxford.
- Bjorøy, M. & Vigran, J.O. (1980): Geochemical study of the organic matter in outcrop samples from Agardhfjellet, Spitsbergen. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Douglas, A.G. & Maxwell, J.R. (Hrsg.), 141-147, Pergamon Press, Oxford.
- Boon, J.J. & de Leeuw, J.W. (1979): The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterolethers isolated from Walvis Bay diatomaceous ooze. - *Marine Chem.*, 7, 117-132.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W. & Schenck, P.A. (1975): Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze - I. Occurrence and significance of the fatty acids. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1559-1565.
- Boon, J.J., de Lange, F., Schuyf, P.J.W., de Leeuw, J.L. & Schenck, P.A. (1977): Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze. II. Occurrence and significance of the hydroxy fatty acids. - s. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Campos, R. & Goñi, J. (Hrsg.), 255-272, Enadinsa, Madrid.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W. & Burlingame, A.L. (1978): Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze - III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 631-644.
- Bossert, I.D. & Bartha, R. (1986): Structure-biodegradability relationships of polycyclic aromatic hydrocarbons. - *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, 490-495.
- Brassell, S.C., Eglinton, G. & Maxwell, J.R. (1983): The geochemistry of terpenoids and steroids. - *Biochem. Soc. Transactions*, 11, 575-586.
- Brassell, S.C. & Eglinton, G. (1980): Environmental chemistry - An interdisciplinary subject. Natural and pollutant organic compounds in contemporary aquatic environments. - In: *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, 125-138, Pergamon Press, New York.
- Brauckmann, F.J. (1984): Hochdiagenese im Muschelkalk der Massive von Bramsche und Vlotho. - *Bochumer geol. geotechn. Arb.*, 14.
- Brittain, H.G. (1990): Luminescence Spectroscopy. - In: *Instrumental Surface Analysis of Geologic Materials*, Perry, D.L. (Hrsg.), 78-112, VCH Verlag, Weinheim.

- Bruce, L.G., Hockman, E.L. & Miller, T.G. (1991): Solubility versus equilibrium saturation of gasoline compounds: a method to estimate fuel/water partition coefficient using solubility or *K_{oc}*. - In: NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water, A. Stanley (Hrsg.), 571-582, API Publ., Houston.
- Brunnacker, K. (1975): Der stratigraphische Hintergrund von Klimaentwicklung und Morphogenese ab dem höheren Pliozän im westlichen Mitteleuropa. - *Z. Geomorph. N.F.*, 23, 82-106.
- Bulman, T.L., Lesage, S., Fowlie, P. & Webber, M.D. (1987): The fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. - *Oil Freshwater: Chem., Biol., Countermeas. Technol., Proc. Symp. Oil Pollut. Freshwater*, Vandermeulen, J.H., Steve, E. (Hrsg.), Pergamon, New York.
- Burlingame, A.L. (1968): Isoprenoid fatty acids isolated from the kerogen matrix of the Green River Formation (Eocene). - *Science*, 160, 531-533.
- Caldicott, A.B. & Eglinton, G. (1976): Cutin acids from Bryophytes: an ω -1 hydroxy alkanolic acid in two liverwort species. - *Phytochemistry*, 15, 1139-1143.
- Capriel, P., Beck, T., Borchert, H. & Härter, P. (1990): Relationship between soil aliphatic fraction extracted with supercritical hexane, soil microbial biomass, and soil aggregate stability. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 415-420.
- Cardoso, J.N. & Eglinton, G. (1983): The use of hydroxyacids as geochemical indicators. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 723-730.
- Cardoso, J.N., Eglinton, G. & Holloway, P.J. (1977): The use of cutin acids in the recognition of higher plant contribution to recent sediments. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1975*, Campos, R. & Goñi, J. (Hrsg.), 273-287, Enadinsa, Madrid.
- Cardoso, J.N., Gaskell, S.J., Quirk, M.M. & Eglinton, G. (1983): Hydrocarbon and fatty acid distribution in Rostherne lake sediment (England). - *Chem. Geol.*, 38, 107-128.
- Cerniglia, C.E. (1981): Aromatic hydrocarbons: metabolism by bacteria, fungi and algae. - *Rev. Biochem. Toxicol.*, 3, 321-361.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J. & Dessort, D. (1991): Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. - *Nature*, 351, 640-642.
- Christie, W.W. (1982): *Lipid Analysis*. - Pergamon Press, Oxford.
- Clark, R.B. (1992): *Kranke Meere? Verschmutzung und ihre Folgen*. - Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg.
- Clayton, J.L. & King, J.D. (1987): Effects of weathering on biological marker and aromatic hydrocarbon composition of organic matter in Phosphoria shale outcrop. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2153-2157.
- Clayton, J.L. & Swetland P.J. (1978): Subaerial weathering of sedimentary organic matter. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 305-312.

- Coburn, T.T. & Ganeson, P. (1983): Air oxidation of eastern oil shales of Kentucky. II. The effects of ambient autooxidation. - *Liquid Fuels Technology*, 1, 173-198.
- Connan, J. (1984): Biodegradation of crude oils in reservoirs. - In: *Advances in Petroleum Geochemistry Vol. 1*, Brooks, J. & Welte, D.H. (Hrsg.), 299-335, Academic Press, London.
- Cooper, J.E. (1962): Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. - *Nature*, 193, 744-746.
- Coover, M.P. & Sims, R.C. (1987): The effect of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon persistence in an unacclimated agricultural soil. - *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 4, 69-82.
- Coover, M.P., Sims, R.C. & Doucette, W. (1987): Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from spiked soil. - *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 70, 1018-1020.
- Corbet, B., Albrecht, P. & Tissier, M.J. (1979): Hydrocarbures et acides des sédiments. - In: *Géochimie Organique des Sédiments Marins Profonds*, Eds. du CNRS, M. Arnould et R. Pelet (Hrsg.), 12-44.
- Cranwell, P.A. (1981): The stereochemistry of 2- and 3-hydroxy fatty acids in a recent lacustrine sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 547-552.
- Cranwell, P.A. (1974): Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. - *Chem. Geol.*, 14, 1-14.
- Cripps, R.E. & Watkinson, R.J. (1978): Polycyclic aromatic hydrocarbons: metabolism and environmental aspects. - In: *Developments in Biodegradation of Hydrocarbons Vol. 1*, Watkinson, R.J. (Hrsg.), 120-146, Applied Science Publishers, London.
- Cyr, T.D. & Strausz, O.P. (1984): Bound carboxylic acids in the Alberta oil sands. - *Org. Geochem.*, 7, 127-140.
- Dalyan, U., Harder, H. & Höpner, Th. (1990): Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions - Part II. pH values. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, 9, 337-342.
- Dalyan, U., Harder, H. & Höpner, Th. (1990): Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions - Part III. Temperature. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, 11, 435-437.
- Dastillung, M. (1976): Lipides de sédiments récents. - Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Dastillung, M. & Albrecht, P. (1977): Δ^2 -Sterenes as diagenetic intermediates in sediments. - *Nature*, 269, 678-679.
- Davis, J.B. (1967): *Petroleum Microbiology*. - Elsevier, Amsterdam.

- de Leeuw, J.W., Correia, V.A. & Schenck, P.A. (1974): On the decomposition of phytol under simulated geological conditions and in the top-layer of natural sediments. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1973*, Tissot, B. & Bienner, F. (Hrsg.), 993-1004, Pergamon Press, Oxford.
- de Leeuw, J.W. (1986): Sedimentary lipids and polysaccharides as indicators for sources of input, microbial activity and short-term diagenesis. - In: *Organic Marine Geochemistry*, ACS Symposium Series, M.L. Sohn (Hrsg.), 305: 33-61, New York.
- de Leeuw, J.W., de Leer, E.W.B., Sinnighe Damste, J.S. & Schuyf, P.J.W. (1986): Screening of anthropogenic compounds in polluted Sediments and soils by flash evaporation/pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. - *Anal. Chem.*, 58, 1854-1857.
- del Rio, J.C., Gonzalez-Vila, F.J. & Martin, F. (1989): Retention of organic compounds in a humic acid from lignite. - *The Sci. of the Total Environ.*, 81/82, 373-380.
- de Mort, C.L., Lowry, R., Tinsley, I. & Phinney, H.K. (1972): The biochemical analysis of some estuarine phytoplankton species. I. Fatty acid composition. - *J. Phycol.*, 8, 211-216.
- Derenne, S., Largeau, C. & Casadevall, E. (1991): Occurrence of tightly bound isoprenoid acids in an algal, resistant biomacromolecule: possible geochemical implications. - *Org. Geochemistry*, 17, 597-602.
- Deutloff, O., Teichmüller, M., Teichmüller, R. & Wolf, M. (1980): Inkohlungsuntersuchungen im Mesozoikum des Massivs von Vlotho (Niedersächsisches Tektonogen). - *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 321-341.
- DGMK, Fachbereich Mineralöl und Abwasser (1977): Leitfaden zur Unterscheidung von biogenen und mineralölbürtigen Kohlenwasserstoffen. - DGMK Forschungsbericht 150.
- Douglas, A.G., Blumer, M., Eglinton, G. & Douraghi-Zadeh, K. (1971): Gas-chromatographic-mass spectrometric characterization of naturally occurring acyclic isoprenoid carboxylic acids. - *Tetrahedron Letters*, 27, 1071-1092.
- Dragun, J. & Helling, C.S. (1985): Physicochemical and structural relationships of organic chemicals undergoing soil- and clay-catalyzed free-radical oxidation. - *Soil Science*, 139, 100-111.
- Düppenbecker, S. & Horsfield, B. (1990): Compositional information for kinetic modelling and petroleum type prediction. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.), 259-266, Pergamon Press, Oxford.
- Ebing, W., Fischer, W.R., Lorber, K.E., Marsmann, M., Schmieder, A., & Spitzauer, P. (1991): Leitfaden zur Beurteilung von Boden-Kontaminationen durch organisch-chemische Xenobiotica. - *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 210-214.
- Eganhouse, R.P. & Calder, J.A. (1976): The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbons and the effects of hydrocarbons co-solutes and salinity. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 555-561.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. (1967): Leaf epicuticular waxes. - *Science*, 156, 1322-1335.

- Eglinton, G. & Hunneman, D.H. (1968): Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids - I. The constituent cutin acids of apple cuticle. - *Phytochem.*, 7, 313-322.
- Eglinton, G., Douglas, A.G., Maxwell, J.R., Ramsay, J.N. & Stallberg-Stenhagen, S. (1966): Occurrence of isoprenoid fatty acids in the Green River shale. - *Science*, 153, 1133-1135.
- Eglinton, G., Hunneman, D.H. & Douraghi-Zadeh, K. (1968): Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids - II. The hydroxy acids and fatty acids of a 5000-year-old lacustrine sediment. - *Tetrahedron Letters*, 24, 5929-5941.
- Eglinton, G., Hunneman, D.H. & McCormick, A. (1968): Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids. - III. The mass spectra of the methyl esters trimethylsilylethers of the aliphatic hydroxy acids. A facile method of double bond location. - *Organic Mass Spectrometry*, 1, 593-611.
- Eiceman, G.A., Davani, B. & Ingram, J. (1986): Depth profiles of hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil beneath waste disposal pits from natural gas production. - *Environ. Sci. Technol.*, 20, 508-514.
- Eiceman, G.A., Sprester, F.R., Gardea, J.L. & Nan, N.Y. (1985): Distribution of hydrocarbons in soil through contamination from a leaking natural gas pipeline. - *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 21-35.
- Eikmann, T. & Kloke, A. (1992): Ableitungskriterien für nutzungs- und schutzgutbezogene Orientierungswerte für (Schad-)Stoffe in Böden. - *Müll und Abfall*, 11, 789-805.
- Einsele, G. (1983): Mechanismus und Tiefgang der Verwitterung bei mesozoischen Ton- und Mergelsteinen. - *Z. deutsch. geol. Ges.*, 134, 289-315.
- Einsele, G. & Lempp, C. (1992): Das Verwitterungsprofil und seine Bedeutung für den Bodenschutz in Gebieten mit Festgestein-Untergrund. - In: *Bodenschutz, Rosenkranz/Einsele/Harreß (Hrsg.)*, 127-149, Erich Schmidt Verlag.
- Einsele, G., Heitfeld, K.-H., Lempp, C. & Schetelig, K. (1985): Auflockerung und Verwitterung in der Ingenieurgeologie: Übersicht, Feldansprache, Klassifikation (Verwitterungsprofile) - Einleitender Beitrag - In: *Ingenieurgeologische Probleme im Grenzbereich zwischen Locker- und Festgesteinen, Heitfeld, K.H. (Hrsg.)*, 2-23, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg.
- England, W.A. (1990): The organic geochemistry of petroleum reservoirs. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1989, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.)*, 415-425, Pergamon Press, Oxford.
- Ensminger, A., Van Drosselaer, A., Spyckerelle, C., Albrecht, P. & Ourisson, G. (1974): Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1973, Tissot, B. & Bienner, F. (Hrsg.)*, 245-260, Éditions Technip, Paris.
- Espitalié, J., Deroo, G. & Marquis, F. (1985): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, deuxième partie. - *Rev. Inst. Franc. du Petr.*, 40, 755-784.

- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P & Paulet, F. (1977): Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. - *Rev. Inst. Franc. du Pétr.*, 32, 23-43.
- Evans, W.C. (1977): Biochemistry of the bacterial catabolism of aromatic compounds in anaerobic environments. - *Nature*, 270, 17-22.
- Fabig, W. (1988): Mikrobiologie und Chemie bei der Verunreinigung von Boden und Grundwasser mit Kohlenwasserstoffen. In: *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt*, Bartz, W.J. & Wippler, E. (Hrsg.), 81-95, Expert Verlag.
- Fall, R.R., Brown, J.L. & Schaeffer, T.L. (1979): Enzyme recruitment allows the biodegradation of recalcitrant branched hydrocarbons by *Pseudomonas Citronellolis*. - *Applied and environmental Microbiology*, 38, 715-722.
- Farrington, J.W. & Quinn, J.G. (1971): Comparison of sampling and extraction techniques for fatty acids in recent sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 735-741.
- Fedorak, P.M. (1990): Microbial metabolism of organosulfur compounds in Petroleum. - In: *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*, Orr, W.L. & White, C.M. (Hrsg.), 191-222, ACS Symposium, Washington.
- Forsberg, A. & Bjorøy, M. (1983): A sedimentological and organic geochemical study of the Botneheia Formation, Svalbard, with special emphasis on the effects of weathering on the organic matter in shales. - In: *Advances in Organic Chemistry 1981*, Bjorøy, M. et al. (Hrsg.), 60-68, John Wiley, New York.
- Fox, T.R. & Comerford, N.B. (1990): Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1139-1144.
- Franks, F. (1966): Solute-water interactions and the solubility behaviour of long-chain paraffin hydrocarbons. - *Nature*, 210, 87-88.
- Friocourt, M.P., Berthou, F. & Picart, D. (1982): Dibenzothiophene derivatives as organic markers of oil pollution. - *Toxicol. Environ. Chem.*, 5, 205-215.
- Fulco, A.J. (1974): Metabolic alterations of fatty acids. - *Am. Rev. Biochem.*, 43, 215-241.
- Furlong, E.T., Cessar, L.R. & Hites, R.A. (1987): Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in acid sensitive lakes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2965-2975.
- Fustec-Mathon, E., Jambu, P., Joly, G. & Jaquesy, R. (1977): Analyse et rôle des bitumènes dans les sols sableux acides. - *Soil organic matter studies (IAEA, Vienna)*, II, 105-114.
- Gaertner von, H.R., Kroepelin, H., Schmitz, H.-H., Fesser, H., Mädler, K., Jacob, H. & Hoffmann, K. (1968): Zur Kenntnis des nordwestdeutschen Posidonienschiefers. - *Beihefte zum Geologischen Jahrbuch*, 58.
- Gagosian, R.B., Peltzer, E.T. & Merrill, J.T. (1987): Long-range transport of terrestrially derived lipids in aerosols from the south pacific. - *Nature*, 325, 801-803.

- Garrels, R.M. & Thompson, M.E. (1960): Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. - *Amer. J. Sci.*, 258A, 57-67.
- Gaskell, S.J., Morris, R.J., Eglinton, G. & Calvert, S.E. (1975): The geochemistry of recent marine sediment off northwest Africa. An assessment of source of input and early diagenesis. - *Deep-Sea Res.*, 22, 777-789.
- GESAMP (Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution) (1991): *The State of the Marine Environment - Arbeitsgruppe der Vereinten Nationen (Hrsg.)*; Blackwell Scientific, Oxford.
- Gieskes, J.M., Simoneit, B.R.T., Magenheim, A.J. & Leif, R.N. (1990): Retrograde oxidation of hydrothermal precipitates and petroleum in Escanaba trough sediments. - *Appl. Geochem.*, 5, 93-101.
- Giger, W., Schaffner, C., Hollerbach, A., Müller, G., Müller, H., Kalbfus, W., Wachs, B. & Wagner, H. (1982): Art und Herkunft der Kohlenwasserstoffe in Sedimenten des Bodensees. - *DGMK Forschungsbericht* 294.
- Giger, W. & Schaffner, C. (1978): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by capillary gas chromatography. - *Anal. Chem.*, 50, 243-249.
- Goffi, M.A. & Hedges, J.I. (1990): The diagenetic behavior of cutin acids in buried conifer needles and sediments from a coastal marine environment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 3083-3093.
- Goossens, H., De Leeuw, J.W., Rijpstra, I.C., Meyburg, G.J. & Schenck, P.A. (1989): Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments - I. A methodological study of the lipid composition of *Acinetobacter calcoaceticus* LMD 79-41. - *Org. Geochem.*, 14, 15-25.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A. & Brassell, S.C. (1984): Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. - *Nature*, 312, 440-442.
- Goossens, H., Düren, R.R., De Leeuw, J.W. & Schenck, P.A. (1989): Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments - II. Lipids in the sediment of a stratified freshwater lake. - *Org. Geochem.*, 14, 27-41.
- Goossens, H., Rijpstra, W.I.C., Düren, R.R., De Leeuw, J.W. & Schenck, P.A. (1986): Bacterial contribution to sedimentary organic matter: a comparative study of lipid moieties in bacteria and recent sediments. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Leythaeuser, D. & Rulkkötter, J. (Hrsg.), 683-696, Pergamon Press, Oxford.
- Gough, M.A., Rhead, M.M. & Rowland, S.J. (1992): Biodegradation studies of unresolved complex mixtures of hydrocarbons: model UCM hydrocarbons and the aliphatic UCM. - *Org. Geochem.*, 18, 17-22.
- Gough, M.A. & Rowland, S.J. (1990): Characterisation of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. - *Nature*, 344, 648-650.
- Grathwohl, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{oc} correlations. - *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693.

- Griffin, J.J. & Goldberg, E.D. (1981): Sphericity as a characteristic of solids from fossil fuel burning in a Lake Michigan sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 763-769.
- Grimalt, J.O. & Saiz-Jimenez, C. (1989): Lipids of soil humic acids. I. The hy-matomelanic acid fraction. - *The Sci. of the Total Environ.*, 81/82, 409-420.
- Grimalt, J.O., Hermosin, B., Yruela, I. & Saiz-Jimenez, C. (1989): Lipids of soil humic acids II. Residual components after hy-matomelanic acid extraction. - *The Sci. of the Total Environ.*, 81/82, 421-430.
- Grimmer, G. (1983): Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. - In: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Vol. 1*, Bjørseth, A. (Hrsg.), 149-181, Marcel Dekker Verlag, New York.
- Grimmer, G., Jacob, J. & Hildebrandt, A. (1972): Kohlenwasserstoffe in der Umgebung des Menschen. Mitteilung: Der Gehalt polyzyklischer Kohlenwasserstoffe in isländischen Bodenproben. - *Z. Krebsforsch.*, 78, 65-72.
- Grimmer, G., Naujack, K.-W. & Schneider, D. (1982): Profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by glass capillary chromatography in atmospheric suspended particulate matter in the nanogram range collecting 10 m³ of air. - *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 311, 475-484.
- Groenewegen, D. & Stolp, H. (1976): Mikrobieller Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. - *Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig.*, B162, 225-232.
- Gschwend, P.M. & Hites, R.A. (1981): Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the Northeastern United States. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2359-2367.
- Gundlach, E.R., Boehm, P.D., Marchand, M., Atlas, R.M., Ward, D.M. & Wolf, D.A. (1983): The fate of Amoco Cadiz oil. - *Science*, 221, 122-129.
- Gunkel, W. (1988): Ölverunreinigung der Meere und Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Mikroorganismen. - In: *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt*, Bartz, W.J. & Wippler, E. (Hrsg.), 95-104, Expert Verlag.
- Han, J. & Calvin, M. (1969): Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments. - *Proc. N.A.S.*, 64, 436-443.
- Harder, H. & Höpner, Th. (1991): Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions - V. Moisture. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie*, 44, 329-332.
- Harder, H., Kürzel-Seidel, B. & Höpner, Th. (1991): Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions - IV. Special aspects of nutrient supply. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie*, 44, 59-62.
- Harwood, J.L. & Russell, N.J. (1984): Lipids in plants and microbes. - Chapman & Hall, Routledge, UK.
- Hase, A. & Hites, R.A. (1976): On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1141-1143.

- Hatcher, P.G. & Spiker, E.C. (1988): Selective degradation of plant biomolecules. - In: Humic substances and their role in the Environment, Frimmel, F.H. und Christman, R.F. (Hrsg.), 59-74, John Wiley & Sons, New York.
- Haug, P. & Sever, J.R. (1972): A study of the mechanism of formation of the acids in a marine sediment: acids of the Excello shale and Surtsey lagoonal sediment. - In: Advances in Organic Geochemistry 1971, Gaertner, H.R.v. & Wehner, H., 293-303, Pergamon Press, Oxford.
- Haug, P., Schnoes, H.K. & Burlingame, A.L. (1967): Isoprenoid and dicarboxylic acids isolated from Colorado Green River shale (Eocene). - Science, 158, 772-773.
- Heinz, E., Tulloch, A.P. & Spencer, J.F.T. (1969): Stereospecific hydroxylation of long chain compounds by a species of *Torulopsis*. - J. Biol. Chem., 244, 882-888.
- Hellmann, H. (1982): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Acker- und Waldböden und ihr Beitrag zur Gewässerbelastung. - Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen, 26, 63-69.
- Hempfling, R. & Schulten H.-R. (1990): Chemical characterization of the organic matter in forest soils by Curie point pyrolysis-GC/MS and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. - Org. Geochem., 15, 131-145.
- Hempfling, R. & Schulten, H.-R. (1988): Characterization and dynamics of organic compounds in forest humus studied by pyrolysis-gas chromatography/electron impact mass spectrometry and pyrolysis-(high resolution) field ionization mass spectrometry. - J. Anal. Appl. Pyrol., 13, 319-325.
- Hempfling, R., Zech, W. & Schulten, H.-R. (1988): Chemical composition of the organic matter in forest soils: 2. moder profile. - Soil Science, 146, 262-276.
- Herrmann, A. (1971): Die Asphaltkalk-Lagerstätte bei Holzen/Ith auf der Südwestflanke der Hils-Mulde. - Beih. geol. Jb., Heft 95.
- Herrmann, R. (1968): Erläuterungen zu Blatt Salzhemmendorf Nr. 3923. - Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E. & Farrington, J.W. (1977): Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: The historical record. - Science, 198, 829-831.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Windsor, J.G., Farrington, J.W. & Deuser, W.G. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). - Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 873-878.
- Holloway, P.J. (1972): The suberin composition of the cork layers from some ribes species. - Chem. Phys. Lipids, 9, 171-179.
- Hopper, D.J. (1978): Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. - In: Developments in Biodegradation of Hydrocarbons Vol. 1, Watkinson, R.J. (Hrsg.), 147-196, Applied Science Publishers, London.
- Hormes, F., Radke, M. & Welte, D.H. (1991): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from the Rhine-Neckar area. - In: Organic Geochemistry - Advances and Applications in Energy and the Natural Environment, Manning, D. (Hrsg.), 516-518, Manchester University Press.

- Horsfield, B. & Dueppenbecker, S.J. (1991): The decomposition of Posidonia Shale and Green River Shale kerogens using microscale sealed vessel (MSSV) pyrolysis. - *J. Anal. and Appl. Pyrol.*, 20, 107-123..
- Horsfield, B., Heckers, J., Leythaeuser, D., Littke, R. & Mann, U. (1991): A study of the Holzener Asphaltkalk, northern Germany: observations regarding the distribution, composition and origin of organic matter in an exhumed petroleum reservoir. - *Marine and Petroleum Geology*, 8, 198-211.
- Hostettler, F.D., Rapp, J.B., Kvenvolden, K.A. & Luoma, S. (1989): Organic markers as source discriminants and sediment transport indicators in South San Francisco Bay, California. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1563-1576.
- Huang, W.Y. & Meinschein, W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 739-745.
- Huc, A.Y. (1977): Contribution de la géochimie organique à une esquisse paléocologique des schistes bitumineux du Toarcien de l'est du bassin de Paris. Etude de la matière organique insoluble (kerogen). - *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, 32/5, 703-718.
- Ishiwatari, R. & Hanya, T. (1975): '93. Organic geochemistry of a 200-meter core sample from Lake Biwa. II. Vertical distribution of mono- and dicarboxylic acids and polynuclear aromatic hydrocarbons. - *Proc. Japan Acad.*, 51, 436-441.
- Jaffe, R. & Gardinali, P.R. (1990): Generation and maturation of carboxylic acids in ancient sediments from the Maracaibo Basin, Venezuela. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.), 211-218, Pergamon Press, Oxford.
- Jambu, P., Fustec, E. & Jaquesy, R. (1978): Les lipides des sols: nature, origine, evolution, propriétés. - *Science du sol*, 4, 229-240.
- Jambu, P., Moucawi, J., Fustec, E., Amblès, A. & Jaquesy, R. (1985): Interrelation entre le pH et la nature des composés lipidiques du sol: étude comparée d'une rendzine et d'une sol lessive glossique. - *Agrochimica*, XXIX: 187-191.
- Jenkyns, H.C. (1985): Early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. - *Geol. Rundschau*, 74, 505-518.
- Jensen, N.J. & Gross, M.L. (1987): Mass Spectrometry methods for structural determination and analysis of fatty acids. - *Mass Spectrometry Reviews*, 6, 497-536.
- Johns, R.B. & Onder, O.M. (1975): Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 129-136.
- Johns, R.B., Nichols, P.D. & Perry, G.J. (1979): Fatty acid composition of ten marine algae from Australian waters. - *Phytochem.*, 18, 799-802.
- Johnson, D.L. & Watson-Stegner, D. (1987): Evolution model of pedogenesis. - *Soil Science*, 143, 349-366.
- Jones, K.C., Grimmer, G., Jacob, J. & Johnston, A.E. (1989a): Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of Wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the U.K. - *The science of the total environment*, 78, 117-130.

- Jones, K.C., Stratford, J.A., Tidridge, P., Waterhouse, K.S. & Johnston, A.E. (1989b): Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. - *Environ. Pollut.*, 56, 337-351.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S. & Vogt, N.B. (1989c): Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons. - *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540-550.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S. & Johnston, A.E. (1987): Polynuclear aromatic hydrocarbons in U.K. soils: long-term temporal trends and current levels. - *Trace Subst. Environ. Health*, 21, 140-148.
- Jordan, N. (1986): Effects of weathering of organic matter in the La Luna formation, Maracaibo basin, western Venezuela. - *Rev. Tec. Intevep.*, 6, 31-35.
- Jordan, H. & Kockel, F. (1987): Führer zur Exkursion 2. - In: Führer zu den Exkursionen der 139. Hauptvers. deutsch. geol. Ges., 39-112.
- Joyce, R.M. (Hrsg.) (1990): *Organic Reactions*. - John Wiley & Sons, New York.
- Kamaya, R., Tanaka, Y., Hiyama, R. & Ageta, H. (1990): Fern constituents: triterpenoids isolated from the leaves of *Cheiropleuria bicuspis*. - *Chem. Pharm. Bull.*, 38, 2130-2132.
- Kaneda, T. (1977): Fatty acids of the genus *Acillus*: an example of branched-chain preference. - *Bacter. Rev.*, 41, 391-418.
- Kawamura, K. & Ishiwatari, R. (1984): Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and palaeoenvironmental information. - *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48, 251-266.
- Kawamura, K. & Ishiwatari, R. (1985): Conversion of sedimentary fatty acids from extractable (unbound + bound) to tightly bound form during heating. - *Org. Geochem.*, 3, 197-201.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R. & Ogura, K. (1988): Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and re-synthesis of lipids in Lake Haruna. - *Org. Geochem.*, 11: 251-264.
- Kawamura, K. & Kaplan, I.R. (1987): Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 3201-3207.
- Kawka, O.E. & Simoneit, B.R. (1990): Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum from the Guaymas Basin spreading center. - *Appl. Geochem.*, 5, 17-27.
- Ketseridis, G., Hähn, J., Jaenicke, R. & Junge, C. (1976): The organic constituents of atmospheric particulate matter. - *Atmos. Env.*, 10, 603-610.
- Khan, M.R. (1987): Influence of oxidative weathering on shale structure and on the subsequent devolatilization of oil shale. - *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 49-56.
- Killops, S.D. & Massoud, M.S. (1992): Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. - *Org. Geochem.*, 18, 1-7.
- Kindl, H. (1987): *Biochemie der Pflanzen: ein Lehrbuch*. - Springer, Berlin.

- King, D.H. & Perry, J.J. (1975): The origin of fatty acids in the hydrocarbon-utilizing microorganism *Mycobacterium vaccae*. - *Can. J. Microbiol.*, 21, 85-89.
- Kirkwood, D.E. & Nesbitt, H.W. (1991): Formation and evolution of soils from an acidified watershed: Plastic Lake, Ontario, Canada. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1295-1308.
- Kleiman, R., Wolf, R.B. & Plattner, R.D. (1985): New long-chain hydroxy acids from *Gervillea decora*. - *Lipids*, 20, 373-377.
- Klok, J., Baas, M., Cox, H.C., de Leeuw, J.W., Rijpstra, W.I.C. & Schenck, P.A. (1988): The mode of occurrence of lipids in a Namibian shelf diatomaceous ooze with emphasis on the β -hydroxy fatty acids. - *Org. Geochem.*, 12, 75-80.
- Kolattukudy, P.E. (1970): Plant Waxes. - *Lipids*, 5, 259-274.
- Kolattukudy, P.E., Kronman, K. & Poulou, A.J. (1975): Determination of structure and composition of suberin from the roots of carrot, parsnip, rutabaga, turnip, red beet and sweet potato by combined gas-liquid chromatography and mass spectrometry. - *Plant Physiol.*, 55, 567-573.
- König, W. (1988): Untersuchung und Bewertung von Kulturböden bei der Gefährdungsabschätzung von Altlasten. - *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Aachen* Vol. 105.
- König, W., Hembrock-Heger, A. & Wilkens, M. (1991): Persistente organische Chemikalien im Boden. - Eintragungspfade und Vorkommen - *Z. Umweltchem Ökotox.*, 3, 33-36.
- Kördel, W. & Wahle, U. (1990): Pilotprojekt zur Entwicklung eines allgemeingültigen Analysenschemas für organische Chemikalien im Boden. - Forschungszentrum Jülich (KFA) Zentralbibliothek. Projektträger Biologie, Energie, Ökologie.
- Kovacheva, I. & Kovachev, G. (1985): Characteristics of normal fatty acids from sediments as a function of geologic-geochemical factors. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 299-305.
- Krömmelbein, K. (1986): Brinkmanns Abriß der Geologie. - 12./13. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart.
- Kunte, H. (1977): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden. - *Zbl. Bakt. Hyg., I.Abt. Orig.*, B164, 469-475.
- Kuntze, H., Niemann, J., Roeschmann, G. & Schwerdtfeger, G. (1981): *Bodenkunde*. - 2. Aufl., Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Küspert, W. (1982): Environmental changes during oil shale deposition as deduced from stable isotope ratios. - In: *Cyclic and event stratification*, Einsele, G. & Seilacher, H. (Hrsg.), 482-501, Springer, Berlin.
- Küspert, W. (1983): Faziestypen des Posidonienschiefers (Toarcium, Süddeutschland). - Dissertation Universität Tübingen
- Kusunose, M., Kusunose, E. & Coon, M. (1964): Enzymatic ω -oxidation of fatty acids. - *The J. of Biol. Chem.*, 230, 1374-1380.
- Kvenvolden, K.A. (1966): Molecular Distributions of normal fatty acids and paraffins in some lower cretaceous sediments. - *Nature*, 209, 573-577.

- Kvenvolden, K.A. (1967): Normal fatty acids in sediments. - *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 44, 628-636.
- Kvenvolden, K. (1970): Evidence for transformations of normal fatty acids in sediments. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1966*, Hobson, G.D. & Speers, G.C. (Hrsg.), 335-366, Pergamon Press, Oxford.
- Lafargue, E. & Barker, C. (1988): Effect of water washing on crude oil compositions. - *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72, 263-276.
- Laflamme, R.E. & Hites, R.A. (1978): The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 289-303.
- Langer, H.-P. & Herz, N. (1993): Probleme bei der Beurteilung der Umweltverträglichkeit unter dem Aspekt von Grenzwertvorgaben. - *Müll und Abfall*, 4, 250-253.
- Lapinskas, J. (1989): Bacterial degradation of hydrocarbon contamination in soil and groundwater. - *Chem. Ind.*, 23, 784-789.
- Lee, M.L., Prado, G.P., Howard J.B. & Hites, R.A. (1977): Source Identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gaschromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. - *Biomedical Mass Spectrometry*, Vol.4 No.3.
- Leidraad Bodemsanering (1988): Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Bodensanierung - In: *Bodenschutz (Ergänzbare Handbuch)*; Rosenkranz/Einsele/Harreß (Hrsg.), Erich Schmidt Verlag.
- Leythaeuser, D. (1973): Effects of weathering on organic matter in shales. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 113-120.
- Leythaeuser, D., Littke, R., Radke, M. & Schaefer, R.G. (1988): Geochemical effects of petroleum migration and expulsion from Toarcian source rocks in the Hils syncline area, NW-Germany. - *Org. Geochem.*, 13, 489-502.
- Littke, R. & Rullkötter J. (1987): Mikroskopische und makroskopische Unterschiede zwischen Profilen unreifen und reifen Posidonienschiefers aus der Hilsmulde. - 2. Tagung deutschsprachiger Sedimentologen, Heidelberg 1987.
- Littke, R., Baker, D.R., Leythaeuser, D.H. & Rullkötter, J. (1991a): Keys to the depositional history of the Posidonia Shale (Toarcian) in the Hils Syncline, northern Germany. - In: *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*, Tyson, R.V. & Pearson, T.H. (Hrsg.), *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 58, 311-333.
- Littke, R., Klusmann, U., Krooss, B. & Leythaeuser, D. (1991b): Quantification of loss of calcite-, pyrite- and organic matter due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3369-3378.
- Louda, W.J. & Baker, E.W. (1984): Perylene occurrence, alkylation and possible sources in deep-ocean sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1043-1058.
- Lunde, G. & Bjorseth, A. (1977): Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. - *Nature*, 268, 518-519.
- Machatschek, F. (1973): *Geomorphologie*. - 10. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.

- Mackay, D. & Shiu, W.Y. (1977): Aqueous solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons. - *Journal of Chemical and Engineering Data*, 22, 399-402.
- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G. & Maxwell, J.R. (1982): Chemical fossils: the geological fate of steroids. - *Science*, 217, 491-505.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Yon, D.A. & Maxwell, J.R. (1982): The effect of maturation on the configurations of acyclic isoprenoid acids in sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 783-792.
- Mackenzie, A.S., Wolff, G.A. & Maxwell, J.R. (1983): Fatty acids in some biodegraded petroleums. Possible origins and significance. - In: *Advances in Organic Geochem. 1981*, Bjorøy, M. et al. (Hrsg.), 637-649, Pergamon Press, Oxford.
- Maggi-Churin, R. (1986): *Matiere organique des sols: etude structurale de la fraction lipidique polaire*. - Dissertation Universität Poitiers.
- Mann, U. (1987): Veränderung von Mineralmatrix und Porosität eines Erdölmuttergesteins durch einen Intrusivkörper (Lias epsilon 2-3: Hilsmulde, NW-Deutschland) - *Facies*, 17, 181-188.
- Mann, U., Dueppenbecker, S., Langen, A., Ropertz, B. & Welte, D.H. (1990): Pore network evolution of the lower toarcian Posidonia Shale during petroleum generation and expulsion - a multidisciplinary approach. - *Zbl. Geol. Paläont. Teil I*, 1990, 1051-1071, Stuttgart.
- Marshall, D.J. (1988): *Cathodoluminescence of geological materials*. - Unwin Hyman, London.
- Martini, I.P. & Chesworth, W. (Hrsg.) (1992): *Developments in earth surface processes 2: weathering, soils & paleosols*. - Elsevier, Amsterdam.
- Masclat, P., Mouvier, G. & Nikolaou, K. (1986): Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. - *Atmospheric Environment*, 20, 439-446.
- Matsuda, H. & Koyama, T. (1977): Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediments from a freshwater lake. - *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 41, 777-783.
- Matsuda, H. & Koyama, T. (1977): Positional isomer composition of monounsaturated fatty acids from a lacustrine sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 341-345.
- Matsumoto, G. & Hanya, T. (1981): Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments - I Features of hydrocarbons for polluted and unpolluted waters. - *Water Res.*, 15, 217-224.
- Matsumoto, G. (1983): Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments - V. organic carbons and hydrocarbons in sediments. - *Water Res.*, 17, 823-830.
- Matsumoto, G. & Hanya, T. (1980): Presence of squalane in urban aquatic environments. - *J. of Chrom.*, 194, 199-204
- Matsumoto, G., Tetsuya, T. & Hanya, T. (1981): High abundances of long-chain normal alkanolic acids in antarctic soil. - *Nature*, 290, 689-690.

- Matsumoto, G.I. & Watanuki, K. (1990): Geochemical features of hydrocarbons and fatty acids in sediments of the inland hydrothermal environments of Japan. - *Org. Geochem.*, 15, 199-208.
- Matsumoto, G.I., Akiyama, M., Watanuki, K. & Torii, T. (1990a): Unusual distributions of long-chain n-alkanes and n-alkenes in Antarctic soil. - *Org. Geochem.*, 15, 403-412.
- Matsumoto, G.I., Hirai, A., Hirota, K. & Watanuki, K. (1990b): Organic Geochemistry of the McMurdo Dry Valleys soil, Antarctica. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1988*, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.), 781-791, Pergamon Press, Oxford.
- Matsumoto, G.I. & Nagashima, H. (1984): Occurrence of 3-hydroxy acids in microalgae and cyanobacteria and their geochemical significance. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1683-1687.
- Matsumoto, G.I., Watanuki, K. & Torii, T. (1988): Hydroxy acids in Antarctic lake sediments and their geochemical significance. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1987*, Mattavelli, L. & Novelli, L. (Hrsg.), 785-790, Pergamon Press, Oxford.
- Matsumoto, T. & Hanya, T. (1980): Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area. - *Atmospheric Environment*, 14, 1409-1419.
- Maurice, A. & Baraud, J. (1967): Etude sur la nature et la biogenèse des acides gras des levures. - *Rev. Fr. Corps Gras*, 14, 713-723.
- Maxwell, J.R., Cox, R.E., Eglinton, G. & Pillinger, C.T. (1973): Stereochemical studies of acyclic isoprenoid compounds - II. The role of Chlorophyll in the derivation of isoprenoid-type acids in a lacustrine sediment. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 297-313.
- May, W.E., Wasik, S.P. & Freeman, D.H. (1978a): Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic technique. - *Anal. Chem.*, 50, 175-190 und 997-1000.
- May, W.E., Wasik, S.P. & Freeman, D.H. (1978b): Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. - *Anal. Chem.*, 50, 997-1000.
- Mayoungou-Vembet, P. (1989): Dynamic et processus d'évolution d'un hydrocarbure (éicosane) dans le sol. - Thesis, Universität Poitiers.
- McAuliffe, C. (1966): Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. - *The Journal of Physical Chemistry*, 70, 1267-1275.
- McAuliffe, C.D. (1980): Oil and gas migration: chemical and physical constraints. - In: *Problems of Petroleum Migration*, Roberts, III, W.H. & Cordell, J.R. (Hrsg.), AAPG Studies in Geology No. 10, 89-107.
- McCarthy, J.F. & Jimenez, B.D. (1985): Effect of humic substances on the bioaccumulation of organic contaminants by aquatic organisms. - *Org. Geochem.*, 8, 141-145.
- McCarthy, R.D. & Duthie, A.H. (1962): A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. - *J. Lipid Research*, 3, 117-119.

- Mendoza, Y.A., Gülacar, F.O. & Buchs, A. (1987a): Unsubstituted and hydroxy substituted fatty acids in a recent lacustrine sediment. - Intern. J. Environ. Anal. Chem., 31, 107-127.
- Mendoza, Y.A., Gülacar, F.O. & Buchs, A. (1987b): Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments. 1. Unsubstituted monocarboxylic acids. - Chem. Geol., 62, 307-319.
- Mendoza, Y.A., Gülacar, F.O. & Buchs, A. (1987c): Comparison of extraction techniques for bound carboxylic acids in recent sediments 2. β -Hydroxyacids. - Chem. Geol., 62, 321-330.
- Metcalfe, L.D. & Schmitz, A.A. (1961): The rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis. - Anal. Chem., 33, 363-364.
- Metzner, H. (1973): Biochemie der Pflanzen. - Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Mihelcic, J.R. (1988): Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons under denitrification conditions in soil-water suspensions. - 211 pp. Avail. Univ. Microfilms Int., Order No. DA8817721.
- Mille, G., Mulyono, M., El Jammal, T. & Bertrand, J.-C. (1989): Effects of oxygen on hydrocarbon degradation studies in vitro in surficial sediments. - Estuarine, Coastal and Shelf Science, 27, 283-295.
- Milnes, A.R. (1992): Calcrete. - In: Developments in earth surface processes 2 - weathering, soils and palaeosols, Martini, I.P. und Chesworth, W. (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam.
- Miura, Y. & Fulco, A.J. (1975): ω -1, ω -2 and ω -3 hydroxylation of long-chain fatty acids, amides and alcohols by a soluble enzyme system from *Bacillus megatherium*. - Biochim. Biophys. Acta, 388, 305-311.
- Morris, M.S. & Novak, J.T. (1989): Mechanisms responsible for the biodegradation of organic compounds in the subsurface. - J. of Hazardous Materials, 22, 393-406.
- Morrison, R.I. (1969): Soil lipids. - In: Organic Geochemistry. Methods and Results, Eglinton, G. & Murphy, M. (Hrsg.), 558-575, Springer Verlag, Berlin.
- Morselli, L. & Zappoli, S. (1988): PAH determination in samples of environmental interest. - Sci. Total Environ., 73, 257-266.
- Moses, C.O. & Herman, J.S. (1991): Pyrite oxidation at circumneutral pH. - Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 471-482.
- Moss, T.D., Riley, K.W., Saxby, J.D., Fookes, C.J.R. & Patterson, J.H. (1988): Effect of weathering of oil shale at Julia Creek (Australia) on kerogen, oil yields, and oil properties. - Fuel, 67, 1382-1385.
- Moucawi, J., Fustec, E., Jambu, P. & Jaquesy, R. (1981): Decomposition of lipids in soils: free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. - Soil Biol. Biochem., 13, 461-468.
- Moucawi, J., Fustec, E., Jambu, P., Amblès, A. & Jaquesy, R. (1981): Biooxidation of added and natural hydrocarbons in soils: effect of iron. - Soil Biol. Biochem., 13, 335-342.

- Müller, G., Grimmer, G. & Böhnke, H. (1977): Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Constance. - *Naturwissenschaften*, 62, 427-431.
- Nahon, D.B. (1991): Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. - Wiley Interscience, New York.
- National Academy of Sciences (1972): Committee on biological effects of atmospheric pollutants: particulate polycyclic organic matter. - Washington/DC.
- Neff, J.M. (1979): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. - Applied Science Publishers Ltd., London.
- Nesbitt, H.W. & Young, G.M. (1989): Formation and diagenesis of weathering profiles. - *J. of Geol.*, 97, 129-147
- Nichols, P.D., Smith, G.A., Antworth, C.P., Hanson, R.S. & White, D.C. (1985): Phospholipid and lipopolysaccharide normal and hydroxy fatty acids as potential signatures for methane-oxidizing bacteria. - *FEMS Microbiology Ecology*, 327-335, Elsevier, Amsterdam.
- Nikolaou, K., Masclat, P. & Mouvier, G. (1984): Sources and chemical reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - a critical review. - *Sci. Total Environment*, 32, 103-132.
- Novak, J.M. (1989): Characterization of humic and fulvic acids extracted from surface horizons of contiguous Alfisols and Mollisols of southwestern Ohio and their influence on mineral weathering. - Ph.D. Thesis, The Ohio State University, U.S..
- Ohta, S., Suzuki, A. & Kumada, K. (1986): Experimental studies on the behaviour of fine organic particles and water-soluble organic matter in mineral soil horizons. - *Soil Sci. Plant Nutr.*, 32, 15-26.
- Ohta, K. & Handa, N. (1983): Trends and factors governing polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Tokyo bay sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1651-1654.
- Okouchi, S. & Saegusa, H. (1989): Prediction of soil sorption coefficients of hydrophobic organic pollutants by the adsorbability index. - *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 922-924.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M. (1979): The Hopanoids - palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. - *Pure & Appl. Chem.*, 51, 709-729.
- Ourisson, G., Albrecht, P. & Rohmer, M. (1982): Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procaryotic membranes. - *Trends in biochemical sciences*, 7, 236-239.
- Palmer, S.E. (1984): Effect of water washing on C₁₅-hydrocarbons fraction of crude oils from Northwest Palawan, Philippines. - *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 68, 137-149.
- Parker, P.L. (1969): Fatty acids and alcohols. - In: *Organic Geochemistry. Methods and Results*, Eglinton, G. & Murphy, M. (Hrsg.), 357-373, Springer Verlag, Berlin.

- Patnak, P. & Füchtbauer, H. (1975): Temperature influencing the authigenic growth of silicates. - IX Intern. Congr. Sediment., Abstract 7, 163-168.
- Peakman, T.M., ten Haven, H.L. & Rullkötter, J. (1991): Characterization of 24-nor-triterpenoids occurring in sediments and crude oils by comparison with synthesized standards. - Tetrahedron Letters, 47, 3779-3786.
- Perry, G.J., Volkman, J.K., Johns, R.B. & Bavor, H.J. (1979): Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. - Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1715-1725.
- Perry, J.L. (1979): Microbial cooxidations involving hydrocarbons. - Microbiol. Reviews, 43, 59-72.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. (1991): Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. - Org. Geochem., 17, 47-61.
- Peters, K.E. & Moldowan, J.M. (1993): The biomarker guide - Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. - Prentice Hall, New Jersey.
- Piccolo, A., Campanella, L. & Petronio, B.M. (1990): Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of soil humic substances extracted by different mechanisms. - Soil Sci. Soc. Am. J., 54, 750-756.
- Pinholt, Y., Struwe, S. & Kjoller, A. (1979): Microbial changes during oil decomposition in soil. - Holarctic ecology, 2, 195-200.
- Pirnik, M.P. (1977): Microbial oxidation of methyl branched alkanes. - CRC Critical Reviews in Microbiology, 5, 413-422, Cleveland.
- Plummer, N.L., Wigley, T.M.L. & Parkhurst, D.L. (1978): The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 °C to 60 °C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. - Amer. J. Sci., 278, 179-216.
- Post, E., Hempfling, R., Klamberg, H. & Schulten, H.-R. (1988): Zur Charakterisierung von Boden-Huminstoffen. - Fresenius Zeitschrift f. Analytische Chemie, 331, 273-281.
- Prahl, F.G. (1985): Chemical evidence of differential particle dispersal in the southern Washington coastal environment. - Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 2533-2539.
- Prahl, F.G. & Carpenter, R. (1983): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediments. - Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1013-1023.
- Price, L.C. (1973): The solubility of hydrocarbon and petroleum in water as applied to the primary migration of petroleum. - Ph.D. thesis, Univ. California, Riverside.
- Price, L.C. (1976): Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. - Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 60, 213-244.
- Püttmann, W. (1988): Analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in solid sample material using a desorption device coupled to a GC/MS system. - Chromatographia, 26, 171-177.

- Püttmann, W. & Eckardt, C.B. (1989): Influence of an intrusion on the extent of isomerism in acyclic isoprenoids in the Permian Kupferschiefer of the Lower Rhine Basin, N.W. Germany. - *Org. Geochem.*, 14, 651-658.
- Püttmann, W., Merz, C. & Speczik, S. (1989): The secondary oxidation of organic material and its influence on Kupferschiefer mineralization of southwest Poland. - *Appl. Geochem.*, 4, 151-161.
- Püttmann, W., Steffens, K. & Kalkreuth, W. (1987): Chemical characteristics of natural weathering in coal. - In: 1987 International Conference on Coal Science, Mouljin, J.A. (Hrsg.), 411-414, Elsevier, Amsterdam.
- Radke, M., Willsch, H. & Welte, D.H. (1980): Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. - *Anal. Chem.*, 52, 406-411.
- Radke, M., Welte, D.H. & Willsch, H. (1982): Geochemical study on a well in the Western Canadian Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1-10.
- Radke, M. (1987): Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. - In: *Advances in Petroleum Geochemistry Vol.2*, Brooks, J. & Welte, D.H. (Hrsg.), 141-207, Academic Press, London.
- Radke, M., Garrigues, P. & Willsch, H. (1990): Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia. - *Org. Geochem.*, 15, 17-34.
- Radke, M., Sittardt, H.G. & Welte, D.H. (1978): Removal of soluble organic matter from rock samples with a flow-through extraction cell. - *Anal. Chem.*, 50, 663-665.
- Radke, M., Welte, D.H. & Willsch, H. (1991): Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. - *Chem. Geol.*, 93, 325-341.
- Radke, M., Willsch, H. & Welte, D.H. (1984): Class separation of aromatic compounds in rock extracts and fossil fuels by liquid chromatography. - *Anal. Chem.*, 56, 2538-2546.
- Radke, M. & Willsch, H.W. (1985): Compound class determination in rock extracts and fossil fuels by semi-preparative liquid chromatography. - 9th Int. Sym. on Col. Liq. Chromat. 7/1-5/1985 Edinburgh, Symp. Abstracts Pol. 30, 40.
- Ramljak, Z., Solc, A., Arpino, P., Schmitter, J.-M. & Guiochon, G. (1977): Separation of acids from asphalts. - *Anal. Chem.*, 49, 1222-1225.
- Rao, P.S.C., Lee, L.S. & Pinal, R. (1990): Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals - *Environ. Sci. Technol.*, 24, 647-654.
- Rashid, M.A. (1985): *Geochemistry of marine humic compounds*. - Springer Verlag, New York.
- Ratledge, C. (1978): Degradation of aliphatic hydrocarbons. - In: *Developments in Biodegradation of Hydrocarbons Vol. 1*, Watkinson, R.J. (Hrsg.), 11-57, Applied Science Publishers, London.
- Raymond, R.L., Hudson, J.O. & Jamison, V.W. (1976): Oil degradation in soil. - *Applied and Environmental Microbiology*, 31, 522-535.

- Rehm, H.-J. (1988): Mikrobiologie und Biochemie der Kohlenwasserstoffe. - In: *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt, Kontakt und Studium* Bd. 164, Bartz, W.J. & Wippler, E. (Hrsg.), expert Verlag.
- Rehm, H.J. & Reiff, I. (1981): Mechanisms and occurrence of microbial oxidation of long-chain alkanes. - *Adv. Biochem. Eng.*, 19, 175-215.
- Renoux, J.-M. & Rohmer, M. (1985): Prokaryotic triterpenoids. - *Eur. J. Biochem.*, 151, 405-410.
- Revoll, A.T., Gough, M.A. & Rowland, S.J. (1990): Fingerprints of unresolved complex mixtures of hydrocarbons. - In: *4th Workshop on the Chemistry and Analysis of Environmental Hydrocarbons*, Strasbourg.
- Revoll, A.T., Carr, M.R. & Rowland, S.J. (1992): Use of oxidative degradation followed by capillary gas chromatography-mass spectrometry and multidimensional scaling analysis to fingerprint unresolved complex mixtures of hydrocarbons. - *J. of Chromatography*, 589, 281-286.
- Rehm, H.-J. (1988): Mikrobiologie und Biochemie der Kohlenwasserstoffe. - In: *Angewandte Mikrobiologie der Kohlenwasserstoffe in Industrie und Umwelt, Kontakt und Studium* Bd. 164, Bartz, W.J. & Wippler, E. (Hrsg.), expert Verlag.
- Rhead, M., Eglinton, G., Draffan, G.H. & England, P.J. (1971): Conversion of oleic to saturated fatty acids in Severn estuary sediments. - *Nature*, 232, 327-330.
- Richardson, S.M. & McSween, H.Y.(Jr.) (1989): *Geochemistry - Pathways and Processes*. - Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M. & Eglinton, G. (1991): The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. - I. source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. - *Org. Geochem.*, 17, 901-912.
- Ries-Kautt, M. & Albrecht, P. (1989): Hopane-derived triterpenoids in soils. - *Chem. Geology*, 76, 143-151.
- Ries-Kautt, M., Kintzinger, J.P. & Albrecht, P. (1988): ω -Feruloyloxyacids, a novel class of polar lipids in peat soil. - *Naturwissenschaften*, 75, 305-307.
- Rohmer, M. (1987): The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. - In: *Surface Structures of Microorganisms and their Interaction with the Mammalian Host* (E. Schriener et al., eds.) *Proceedings of the Eighteenth Workshop Conference*, Hoechst, VCH, 227-242.
- Rohmer, M., Dastillung, M. & Ourisson, G. (1980): Hopanoids from C₃₀ to C₃₅ in recent muds - chemical markers for bacterial activity. - *Naturwissenschaften*, 67, 456-458.
- Rowland, S.J., Alexander, R., Kagi, I., Jones, M. & Douglas, A.G. (1986): Microbial degradation of aromatic components in crude oils: A comparison of laboratory and field observations. - *Org. Geochem.*, 9, 153-161.
- Rullkötter, J. & Marzi, R. (1987): Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. - *Org. Geochem.*, 13, 639-645.

- Rullkötter, J. & Michaelis, W. (1990): The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.), 829-852, Pergamon Press, Oxford.
- Rullkötter, J. & Wendisch, D. (1982): Microbial alteration of 17 α (H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1545-1553.
- Rullkötter, J., Leythaeuser, D., Horsfield, B., Littke, R., Mann, U., Müller, P.J., Radke, M., Schaefer, R.G., Schenk, H.J., Schwochau, K., Witte, E.G. & Welte, D.H. (1988): Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: a natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian shale, northern Germany). - In: *Advances in Organic Geochemistry 1987*, Mattavelli, L. & Novelli, L. (Hrsg.), 847-856, Pergamon Press, Oxford.
- Rupert, J.P., Granquist, W.T. & Pinnavaia, T.J. (1987): Catalytic properties of clay minerals. - In: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Newmann, L. (Hrsg.), Mineral. Soc. Monograph No. 6, 53-65, London.
- Ryhage, R. & Stenhagen, E. (1964): Mass spectrometric studies. XI. On the nature of the ions of m/e $84+n \times 14$ ($n=0,1,2,\dots$) present in mass spectra of esters of dibasic acids. - *Arkiv för Kemi*, 23, 167-175.
- Sabljić, A. (1987): On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: application of molecular topology model. - *Environ. Sci. Technol.*, 21, 258-266.
- Saiz-Jimenez, C. & de Leeuw, J.W. (1986): Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas-chromatography-mass spectrometry. - *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 9, 99-119.
- Saxby, J.D., Lambert, D.E. & Riley, K.W. (1987): Simulated weathering of oil shales from Rundle, Julia Creek and Green River. - *Fuel*, 66, 365-368.
- Schaefer, R.G. (1991): Zur Geochemie niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe im Posidonienschiefer der Hilsmulde. - *Erdöl & Kohle - Erdgas - Petrochemie/ Hydrocarbon Technology*, 45, 73-78.
- Schaefer, R.G., Schenk, H.J., Hardelauf, H. & Harms, R. (1990): Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. - In: *Advances in Organic Geochemistry 1989*, Durand, B. & Behar, F. (Hrsg.), 115-120, Pergamon Press, Oxford.
- Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Brümmer, G., Hartge, K.-H. & Schwertmann, U. (1989): *Lehrbuch der Bodenkunde*. - 12. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart.
- Schell, W.R. (1986): Deposited atmospheric chemicals. - *Environ. Sci. Technol.*, 20, 847-853.
- Scheunert, I. (1991): Langzeitverhalten von Chemikalien im Boden. - *Z. Umweltchem. Ökotox.*, 3, 28-32.
- Schink, B. (1989): Anaerober Abbau von Kohlenwasserstoffen. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie*, 42, 116-117.

- Schlenk, H. & Gellerman, J.L. (1960): The esterification of fatty acids with diazomethane on a small scale. - *Anal. Chem.*, 32, 1412-1414.
- Schlichting, E. (1986): Einführung in die Bodenkunde. - 2. Aufl., Verlag Paul Parey, Hamburg.
- Schmitter, J.M., Ignatiadis, J., Arpino, P. & Guichon, G. (1983): Selective isolation of nitrogen bases from petroleum. - *Anal. Chem.*, 55, 1685-1688.
- Schnitzer, M. (1991): Soil organic matter - the next 75 years. - *Soil Science*, 151, 41-58.
- Schnitzer, M. & Khan, S.U. (1978): Soil organic matter. - Elsevier, Amsterdam.
- Schnitzer, M. & Neyroud, J.A. (1975): Alkanes and fatty acids in humic substances. - *Fuel*, 54, 17-19.
- Schnitzer, M. & Schuppli, P. (1989): Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fraction. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53, 1418-1424.
- Schnitzer, M., Hindle, C.A. & Meglic, M. (1986): Supercritical gas extraction of alkanes and alkanolic acids from soils and humic materials. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 913-919.
- Schönhals, E. & Huckriede, R. (Hrg.) (1975): Eiszeitalter und Gegenwart. Jahrbuch der deutschen Quartärvereinigung. - Verlag Hohenlohe'sche Buchhandlung, Öhringen/Württemberg.
- Schramedei, R. (1991): Quantitative und qualitative Analyse von fossilen Kohlenwasserstoffen und ihren Umwandlungsprodukten in Böden aus Posidonienschiefer (Ith-Hils-Mulde). - Dissertation Universität Köln/Forschungszentrum Jülich.
- Schröder, E. (1991): Massenspektrometrie - Begriffe und Definitionen. - Heidelberger Taschenbücher Band 260, Springer Verlag.
- Schulten, H.-R. & Schnitzer, M. (1990): Aliphatics in soil organic matter in fine-clay fractions. - *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 98-105.
- Schulten, H.R. (1987): Pyrolysis and soft ionization mass spectrometry of aquatic/terrestrial humic substances and soils. - *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 12, 149-186.
- Schüßler, H. (1986): Mineralöl biochemisch zersetzt. - *Umwelt*, 4/86.
- Schüßler, H. & Webb, L.E. (1988): Erfahrungen mit der biologischen Aufbereitung von mineralölbelastetem Erdreich und Grundwasser. - *Korrespondenz Abwasser*, 3, 236-241.
- Scow, K.M. (1989): Effect of the soil matrix on the kinetics of biodegradation. - Ph.D. thesis Cornell University, U.S..
- Searle, C.E. (1976): Chemical carcinogens. - American Chemical Society Monograph 173.
- Secouet, B. (1986): Mécanismes d'incorporation des lipides végétaux dans les sols: influence d'amendements azotés et phosphorés. - 3rd Cycle Thesis, Université Poitiers.
- Seifert, K.W. & Moldowan, J.M. (1979): The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 111-126.

- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. & Demaison, G.J. (1984): Source correlation of biodegraded oils. - *Org. geochem.*, 6, 633-643.
- Sexstone, A., Gustin, P. & Atlas, R.M. (1978): Long term interactions of microorganisms and Prudhoe Bay crude oil in tundra soils at Barrow, Alaska. - *Arctic*, 31, 348-354.
- Shackleton, N.J., Hall, M.A., Line, J. & Shuxi, C. (1983): Carbon isotope data in core V19-30 confirm reduced carbon dioxide concentration in the ice age atmosphere. - *Nature*, 306, 319-322.
- Shaw, D.G. (Hrsg.)(1990): Hydrocarbons with water and seawater, Part II: Hydrocarbons C_8 to C_{36} . - Pergamon Press, Oxford.
- Shaw, D.G. & Johns, M. (1985): Organic geochemical studies of a recent Inner Great Barrier Reef sediment - I. Assessment of input sources. - *Org. Geochem.*, 8, 147-156.
- Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J. & Albaiges, J. (1987): Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the mediterranean aerosol. - *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 29, 73-94.
- Singer, P.C. & Stumm, W. (1970): Oxygenation of ferrous iron. - Fed. Water Quality Admin. Rept. No. 14010-06/69.
- Shimoyama, A. & Johns, W.D. (1972): Formation of alkanes from fatty acids in the presence of $CaCO_3$. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 87-91.
- Simoneit, B.R.T. (1984): Hydrothermal effects on organic matter - high vs low temperature components. - *Org. Geochem.*, 6, 857-864.
- Simoneit, B.R.T. & Mazurek, M.A. (1982): Organic matter of the troposphere - II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. - *Atmospheric Environment*, 16, 2139-2159.
- Skerratt, J.H., Nichols, P.D., Bowmank, J.P. & Lindsay, I.S. (1992): Occurrence and significance of long-chain (ω -1)-hydroxy fatty acids in methane-utilizing bacteria. - *Org. Geochem.*, 18, 189-194.
- Smith, J.N. & Levy, E.M. (1990): Geochronology for polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in sediments of the Saguenay Fjord. - *Environ. Sci. Technol.*, 24, 874-879.
- Snyder, L.R. (1978): Solvent selection for separation processes. - In: *Techniques of Chemistry*, XII. Separation and purification, Weissberger, A. (Hrsg.), 23-57, John Wiley & Sons, New York.
- Sobecki, T.M. (1989): Pedogenesis of black shale-influenced soils of the Knobs region of eastern Kentucky. - Ph.D. thesis University of Kentucky, U.S..
- Sorkhoh, N.A., Ghannoum, M.A., Ibrahim, A.S., Stretton, R.J. & Radwan, S.S. (1990): Crude oil and hydrocarbon degrading strains of *Rhodococcus rhodochrous* isolated from soil and marine environments in Kuwait. - *Environmental Pollution*, 65, 1-17.
- Spiteller, M. & Ashauer, A. (1982): Ein neues Verfahren zur Extraktion von organischen Stoffen aus Boden mit überkritischen Gasen. - 2. Mitteilung. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 145, 567-575.

- Spiteller, M. (1985): Extraction of soil organic matter by supercritical fluids. - *Org. Geochem.*, 8, 111-113.
- Sporstol, S., Gjos, N., Lichtenthaler, R.G., Gustavsen, K.O., Urdal, K., Orelid, F. & Skel, J. (1983): Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. - *Environ. Sci. Technol.*, 17, 282-286.
- Steffens, K. & Schwefer, H.-J. (1991): Vorgehensweise und Rahmenbedingungen bei der Altlastensanierung in der Bundesrepublik Deutschland. - Projektträger-schaft Bundesministerium für Forschung und Technologie, Umweltbundesamt, Fachgebiet III.2.2.
- Stegmann, R. & Franzius, V. (Hrsg.) (1990): Reinigung kontaminierter Böden - Grundlagen, Verfahrenstechnik, Genehmigung und Praxis. - *Hamburger Berichte 3*, Abfallwirtschaft Technische Universität Hamburg-Harburg, Economica Verlag.
- Stevenson, F.J. (1982): Humus chemistry - genesis, composition, reactions. - John Wiley & Sons, New York.
- Sutton, C. & Calder, J.A. (1974): Solubility of higher-molecular-weight n-paraffins in distilled water and seawater. - *Environ. Sci. Technol.*, 8, 654-657.
- Suzuki, N. & Taguchi, K. (1984): Diagenesis of extractable and bound fatty acids in possible source rocks in Japan. - *Org. Geochem.*, 6, 125-133.
- Symons, B.D., Sims, R.C. & Grenney, W.J. (1988): Fate and transport of organics in soil: model predictions and experimental results. - *J. Water Pollut. Control Fed.*, 60, 1684-1693.
- Tan, Y.L. & Heit, M. (1981): Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondake lakes. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2267-2279.
- Tao, Y. & McMurry, P.H. (1989): Vapor pressure and surface free energies of C₁₄-C₁₈ monocarboxylic acids and C₅ and C₆ dicarboxylic acids. - *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1519-1523.
- Tate, R.L. (1987): Soil organic matter - Biological and ecological effects. - John Wiley & Sons, New York.
- Taylor, B.F. (1983): Aerobic and anaerobic catabolism of vanillic acid and some other methoxy-aromatic compounds by *Pseudomonas* sp. strain PN-1. - *Appl. Environ. Microbiol.*, 46, 1286-1292.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J. & Welte, D.H. (1989): Steroid biological marker hydrocarbons as indicators of organic matter diagenesis in deep sea sediments: geochemical reactions and influence of different heat flow regimes. - *Geologische Rundschau*, 78, 841-850.
- Teichmüller, M. & Ottenjann, K. (1977): Liptinite und lipide Stoffe in einem Erdölmuttergestein. - *Erdöl und Kohle*, 30, 387-398.
- Theng, B.K.G. (1974): The chemistry of clay-organic reactions. - John Wiley & Sons, New York.
- Tissot, B.P. & Welte, D.H. (1984): Petroleum formation and occurrence. - 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin.

- van Dorsselaer, A., Ensminger, A., Spyckerelle, C., Dastillung, M., Sieskind, O., Arpino, P., Albrecht, P., Ourisson, G., Brooks, P.W., Gaskell, S.J., Kimble, B.J., Philp, R.P., Maxwell, J.R. & Eglinton, G. (1974): Degraded and extended hopan derivatives (C_{27} - C_{37}) as ubiquitous geochemical markers. - *Tetrahedron Letters*, 14, 1349-1352.
- Vogt, N.B., Brakstad, F., Thrane, K., Nordenson, S., Krane, J., Aamot, E., Kolset, K. Esbensen, K. & Steinnes, E. (1987): Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: statistical analysis and classification by the SIMCA method. - *Environ. Sci. Technol.*, 21, 35-44.
- Volkman, J.K. (1986): A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. - *Org. Geochem.*, 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J. & Bavor, H.J. (1980): Microbial lipids of an intertidal sediment. - I. Fatty acids and hydrocarbons. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1133-1143.
- Wade, L.G. Jr. (1991): *Organic Chemistry*. - 2. Aufl., Prentice Hall, New Jersey.
- Wait, A.D. & Abell, P.I. (1982): Qualitative fatty acid and n-alkan stratigraphy of the Lake Turkana basin, Kenya. - *Org. Geochem.*, 4, 37-50.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C. & Giger, W. (1980): Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments - I. Compounds having anthropogenic origins. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 403-413.
- Walker, J.D., Colwell, R.R. & Petrakis, L. (1975): Microbial petroleum degradation: application of computerized mass spectrometry. - *Can. J. Microbiol.*, 21, 1760-1767.
- Walter, R. (1992): *Geologie von Mitteleuropa* - 5. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Walther, W., Teichgräber, B., Schäfer, W. & Dähne, M. (1986): Polyzyklische aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Bodenzone und im Grabensediment eines Ackerbaugesbietes. - *GWF, Gas- und Wasserfach: Wasser/Abwasser*, 127, 184-190.
- Warfvinge, P. & Sverdrup, H. (1989): Modeling limestone dissolution in soils. - *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53, 44-51.
- Wauchope, R.D. & Getzen, F.W. (1972): Temperature dependence of solubilities in water and heats of fusion of solid aromatic hydrocarbons. - *J. of Chemical and Engineering Data*, 17, 38-41.
- Weber, J.B. & Miller, C.T. (1989): Organic chemical movement over and through soil. - In: *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, Sawhney, B.L. & Brown, K. (Hrsg.), 305-334, SSSA Special Publication Number 22.
- Weete, J.D. (1980): *Lipid biochemistry of fungi and other organisms*. - Plenum Press, New York.
- Welton, J.E. (1984): *SEM petrology atlas*. - The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa/Oklahoma.
- Westlake, D.W.S., Jobson, A.M. & Cook, F.D. (1978): In situ degradation of oil in a soil of the boreal region of the Northwest Territories. - *Can. J. Microbiol.*, 24, 254-260.

- Wieland, T. & Sucrow, W. (1982): Die Praxis des organischen Chemikers. - 43. Aufl. Verlag Walter de Gruyter.
- Wik, M. & Renberg, I. (1986): Distribution in forest soils of carbonaceous particles from fossil fuel combustion. - *Sci. Total. Environ.*, 38, 51-53.
- Wils, E.R.J., Hulst, A.G. & den Hartog, J.C. (1982): The occurrence of plant wax constituents in airborne particulate matter in an urbanized area. - *Chemosphere*, 11, 1087-1096.
- Windsor Jr., J.G. & Hites, R.A. (1979): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 27-33.
- Woldstedt, P. (1958): Das Eiszeitalter. Grundlinien einer Geologie des Quartärs. - Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Woldstedt, P. & Duphorn, K. (1974): Norddeutschland und angrenzende Gebiete im Eiszeitalter. - K.F. Koehler Verlag, Stuttgart.
- Wright, B.W., Wright, C.W. & Fruchter, J.S. (1989): Supercritical fluid extraction of coal-tar contaminated soil samples. - *Energy Fuels*, 3, 474-480.
- Wright, V.P. (1992a): Pedogenic diagenesis. - Skriptum zu: Quantitative diagenesis: Recent developments and applications to reservoir geology. NATO Advanced Study Institute for postdoctoral scientists and advanced students, University of Reading 06.-19.09.1992.
- Wright, V.P. (1992b): Paleosol recognition: a guide to early diagenesis in terrestrial settings. - In: *Developments in Sedimentology* 47, Diagenesis III Wolf, K.H. & Chilingarian, G.V. (Hrsg.), 34-85, Elsevier, Amsterdam.
- Würdemann, S., Harder, H. & Höpner, Th. (1990): Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions - Part I. grain size, surface area and soil type. - *Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, 6, 217-224.
- Yalkowsky, S.H. & Valvani, S.C. (1980): Solubility and partitioning, I. solubility of nonelectrolytes in water. - *J. of Pharmaceutical Sciences*, 69, 912-922.
- Yalkowsky, S.H., Valvani, S.C. & Mackay, D. (1983): Estimation of the aqueous solubilities of some aromatic compounds. - *Residue Reviews*, 85, 43-55.
- Youngblood, W.W. & Blumer, M. (1975): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1303-1314.
- Ziechmann, W. & Müller-Wegener, U. (1990): Bodenchemie. - Verlag Bibliographisches Institut, Mannheim.
- Zinkernagel, M. (1978): Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. - *Contr. Sedimentology*, 8, 1-69.

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

...the ... of ...
...the ... of ...
...the ... of ...

ANHANG A

C_{org}-Gehalte
Carbonatgehalte
Gesamtschwefelgehalte
Rock-Eval-Pyrolyse-Ergebnisse

E - Nummer	Teufe [cm]	Carbonat [Gew.-%]	C _{org} [Gew.-%]	Schwefel [Gew.-%]	S1 [mg KW/g]	S2 [mg KW/g]	S3 [mg CO ₂ /g]	HI [mg KW/g C _{org}]	OI [mg CO ₂ /g C _{org}]	T _{max} [°C]	PI [S1/(S1+S2)]
32172	Aufwuchs	3.92	5.36	-	-	-	-	-	-	-	-
32173	0-7.5	5.08	4.50	0.081	0.89	6.18	10.99	133	237	436	0.13
32174	7.5-15.0	4.00	4.17	0.079	0.85	5.44	9.52	134	235	431	0.14
32175	15.0-22.5	4.92	3.96	0.084	0.57	4.69	9.65	108	227	436	0.11
32176	22.5-30.0	2.83	3.03	0.072	0.37	3.15	7.42	103	244	435	0.11
32177	30.0-37.5	1.92	1.91	0.037	0.15	1.46	4.42	80	243	438	0.09
32178	37.5-45.0	1.42	1.63	0.043	0.19	2.01	5.47	81	222	439	0.08
32179	45.0-52.5	6.33	3.79	0.058	0.43	3.60	7.51	107	223	437	0.11
32180	52.5-67.5	7.25	3.09	0.059	0.50	3.86	7.46	114	221	436	0.12
32181	67.5-75.0	6.91	2.76	0.063	0.28	2.99	6.16	96	197	436	0.09
32182	75.0-82.5	7.08	2.73	0.047	0.21	2.07	5.10	89	219	437	0.09
32183	82.5-90.0	21.02	2.12	0.065	0.05	1.16	4.09	54	192	437	0.04
32184	90.0-97.5	16.01	1.90	0.058	0.02	0.90	3.50	47	184	438	0.02
32185	97.5-105.0	16.58	1.92	0.047	0.04	1.06	3.29	56	169	438	0.04
32186	105.0-112.5	22.77	2.63	0.068	0.24	2.64	5.17	100	196	436	0.09
32187	112.5-120.0	25.77	2.68	0.062	0.14	2.38	4.66	89	181	437	0.06
32188	120.0-127.5	20.35	2.75	0.103	0.04	1.64	5.09	60	185	442	0.02
32189	127.5-135.0	22.68	1.88	0.053	0.02	0.79	2.53	42	135	438	0.02
32190	135.0-142.5	30.61	2.28	0.073	0.09	2.08	3.33	91	146	437	0.04
32191	142.5-150.0	35.19	2.72	0.130	0.04	1.89	2.74	69	101	442	0.02
32192	150-155	58.06	2.80	0.087	0.07	2.71	2.19	99	80	440	0.02
32193	155-160	39.95	2.77	0.067	0.04	2.19	2.49	79	90	440	0.02
32194	160-165	24.77	3.10	0.069	0.03	1.79	3.23	58	104	440	0.02
32196	170-175	26.19	3.52	0.087	0.04	2.29	3.68	65	105	440	0.02
32198	180-185	41.70	3.35	0.196	0.08	2.69	2.93	86	67	440	0.03
32200	190-195	11.50	2.41	0.280	0.05	1.25	4.18	44	149	441	0.04
32202	200-205	47.62	6.49	1.230	1.33	16.87	2.04	260	31	445	0.07
32204	210-215	46.12	6.27	0.743	0.90	14.47	2.20	231	35	443	0.06
32206	220-225	55.91	6.19	1.120	1.00	12.77	2.02	224	36	445	0.07

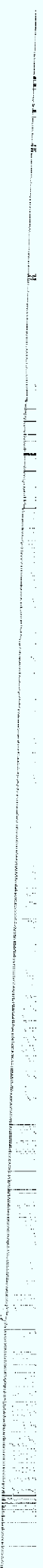
E - Nummer	Teufe [cm]	Carbonat [Gew. %]	C _{org} [Gew. %]	Schwefel [Gew. %]	S1 [mg KW/g]	S2 [mg KW/g]	S3 [mg CO ₂ /g]	HI [mg KW/g C _{org}]	OI [mg CO ₂ /g C _{org}]	T _{max} [°C]	PI [S1/(S1+S2)]
32208	230-235	43.62	6.97	0.786	0.80	14.60	2.43	229	38	444	0.05
32210	240-245	26.83	3.88	0.124	0.05	2.71	3.37	75	93	442	0.02
32212	250-255	23.35	4.46	0.149	0.07	4.05	3.82	91	86	442	0.02
32214	260-265	26.77	5.14	0.103	0.13	6.21	3.42	121	67	442	0.02
32216	270-275	40.53	4.27	0.121	0.12	5.00	3.07	117	72	442	0.02
32218	280-285	90.91	1.20	0.819	0.39	3.15	0.29	263	24	442	0.11
32220	290-295	82.90	1.76	0.385	0.20	3.21	0.74	182	42	440	0.06
32222	300-305	42.03	3.03	0.109	0.07	3.50	1.95	116	64	439	0.02
32224	310-315	28.11	6.90	1.650	1.05	16.10	1.51	256	24	444	0.06
32226	320-325	27.50	7.30	0.421	0.99	19.88	1.48	273	20	442	0.05
32228	330-335	36.86	6.18	0.636	1.15	16.54	0.94	268	15	440	0.06
32230	340-345	28.61	6.29	0.736	1.10	18.06	0.92	287	15	441	0.06
32231	345-350	30.41	5.30	-	0.86	14.63	0.81	276	15	439	0.06
32232	350-355	30.44	6.95	2.340	1.77	22.10	0.60	318	9	441	0.07
32234	360-365	21.60	6.84	0.709	0.80	14.04	2.10	205	31	442	0.05
32236	370-375	47.54	5.50	2.480	1.57	17.59	0.42	320	8	444	0.08
32238	380-385	23.60	5.44	4.550	0.55	10.00	1.42	184	26	441	0.05
32240	390-395	26.94	5.02	0.597	0.29	8.33	1.76	166	35	443	0.03
32242	400-405	62.55	3.50	1.540	1.03	10.78	0.25	308	7	440	0.09
32244	410-415	35.53	6.24	2.360	1.71	20.28	0.48	325	8	443	0.08
32246	420-425	34.36	8.48	4.070	2.42	26.46	0.63	312	7	440	0.08
32248	430-450	31.36	8.24	3.730	2.06	26.16	0.54	317	7	441	0.07
32249	450-455	31.61	6.51	3.400	1.78	21.52	0.31	331	5	446	0.08
32251	460-465	36.28	6.25	2.730	1.52	19.28	0.33	308	5	444	0.07
32252	465-470	31.50	6.52	-	1.68	21.69	0.51	333	8	446	0.07
32253	470-475	31.11	7.17	3.500	1.99	24.26	0.16	338	2	444	0.08
32255	480-485	29.02	6.33	3.050	1.14	19.68	0.35	311	6	444	0.05
32257	490-495	32.03	6.36	3.460	1.45	21.08	0.35	331	6	446	0.06

E - Nummer	Teufe [cm]	Carbonat [Gew. %]	C _{org} [Gew. %]	Schwefel [Gew. %]	S1 [mg KW/g]	S2 [mg KW/g]	S3 [mg CO ₂ /g]	HI [mg KW/g C _{org}]	OI [mg CO ₂ /g C _{org}]	T _{max} [°C]	PI [S1/(S1+S2)]
32259	500-505	27.08	6.85	0.258	0.19	6.92	3.23	127	59	442	0.03
32261	510-515	34.44	5.58	0.384	0.29	9.58	2.26	172	41	442	0.03
32263	520-525	50.96	5.09	0.672	0.74	12.75	1.10	250	22	442	0.05
32265	530-535	48.50	5.08	0.484	0.28	9.23	1.97	182	39	440	0.03
32267	540-545	51.71	4.50	2.030	1.16	14.00	0.34	311	8	444	0.08
32269	550-555	27.27	5.55	1.150	0.74	13.39	1.48	241	27	443	0.05
32271	560-565	34.03	5.89	3.440	2.07	21.30	0.13	362	2	446	0.09
32273	570-575	26.10	6.23	2.960	1.57	18.48	0.88	297	14	443	0.08
32275	580-585	24.02	6.16	2.970	1.52	18.22	0.79	296	13	441	0.08
32277	590-600	28.77	5.98	3.530	1.85	20.65	0.33	345	6	444	0.08
32279	605-610	34.44	5.25	2.530	1.22	15.60	0.73	297	14	443	0.07
32281	615-620	25.19	5.38	0.868	0.37	10.11	2.20	188	41	441	0.03
32283	625-630	26.10	5.39	0.885	0.51	11.37	1.72	211	32	441	0.04
32285	635-640	24.10	5.91	1.700	0.68	13.39	1.74	227	29	442	0.05
32287	645-650	30.52	6.64	3.560	2.10	23.20	0.40	349	6	445	0.08
32289	655-660	22.85	6.89	0.444	0.69	15.88	2.08	230	30	440	0.04
32291	665-670	26.60	7.11	2.760	1.65	22.44	0.70	316	10	443	0.07
32293	675-680	38.86	6.04	2.770	1.80	20.68	0.52	342	9	443	0.08
32295	685-690	29.27	6.69	1.500	0.82	15.73	1.94	235	29	442	0.05
32297	695-700	43.37	5.60	3.050	1.83	19.52	0.38	349	7	443	0.09
32299	705-710	37.45	6.11	2.420	1.28	18.91	0.77	309	13	442	0.06
32301	715-720	33.78	6.15	3.790	1.84	20.76	0.42	338	7	444	0.08
32303	725-730	32.28	6.43	3.460	1.89	22.40	0.42	348	7	445	0.08
32305	735-740	37.45	6.81	2.280	1.54	21.52	0.89	316	13	443	0.07
32307	745-750	36.95	7.17	3.550	2.43	25.22	0.49	352	7	445	0.09
32309	755-760	39.78	7.03	3.580	2.13	24.71	0.51	351	7	442	0.08
32311	765-770	45.79	9.91	4.630	3.20	30.82	1.09	331	12	439	0.09

E - Nummer	Teufe [cm]	Carbonat [Gew. %]	C _{org} [Gew. %]	Schwefel [Gew. %]	S1 [mg KW/g]	S2 [mg KW/g]	S3 [mg CO ₂ /g]	HI [mg KW/g C _{org}]	OI [mg CO ₂ /g C _{org}]	T _{max} [°C]	PI [S1/(S1+S2)]
32313	775-780	37.36	7.42	3.840	2.17	25.69	0.48	346	6	445	0.08
32315	785-790	38.53	8.18	4.130	2.27	26.35	1.08	322	13	440	0.08
32317	795-800	34.00	7.32	4.000	2.37	26.63	0.42	358	6	445	0.08
32319	805-810	33.94	7.33	3.590	1.81	25.15	0.57	343	8	444	0.07
32321	815-820	40.03	7.00	3.230	1.87	24.63	0.54	352	8	444	0.07
32323	825-830	31.53	7.32	1.980	1.33	23.91	0.99	327	14	442	0.05
32325	835-840	34.61	6.85	3.550	1.69	24.29	0.45	355	7	445	0.06
32327	845-850	33.03	6.54	1.420	0.82	19.35	1.06	296	16	442	0.04
32329	855-860	65.05	6.40	1.670	2.12	24.21	0.49	378	8	445	0.08
32331	865-870	57.05	6.66	2.540	2.24	25.49	0.43	383	6	447	0.08
32333	875-880	51.54	7.32	2.780	2.76	28.12	0.44	384	6	447	0.09
32335	885-890	43.37	7.40	3.150	2.35	26.95	0.55	364	7	446	0.08
32337	895-900	54.79	7.83	2.510	3.13	29.53	0.50	377	6	445	0.10
32339	905-910	48.04	8.14	3.270	2.37	27.21	0.78	334	10	442	0.08
32341	915-920	47.45	7.41	3.190	2.64	27.37	0.45	369	6	446	0.09
32343	925-930	53.96	7.33	2.830	2.74	28.13	0.38	384	5	446	0.09
32345	935-940	56.96	6.97	2.490	2.50	27.28	0.47	391	7	444	0.08
32347	945-950	66.55	5.02	2.510	1.67	18.09	0.35	360	7	445	0.08
32349	955-960	61.22	7.16	2.450	2.95	29.58	0.43	413	6	446	0.09
32351	965-970	59.71	6.74	2.110	2.42	24.87	0.43	369	6	446	0.09
32353	975-980	59.38	6.18	2.190	2.17	24.40	0.45	395	7	447	0.08
32355	985-990	49.71	6.74	3.350	2.37	26.06	0.43	387	6	446	0.08
32357	995-1000	55.04	6.60	2.760	2.27	25.84	0.49	392	7	447	0.08
32359	1005-1010	58.80	5.85	2.090	1.52	20.68	0.60	354	10	444	0.07
32361	1015-1020	66.97	5.17	2.240	1.72	19.39	0.47	375	9	444	0.08
32363	1025-1030	61.05	5.68	2.720	1.95	21.66	0.49	381	9	445	0.08
32365	1035-1040	48.37	6.00	3.350	1.75	21.52	0.50	359	8	445	0.07

ANHANG B

Stoffgruppenzusammensetzung

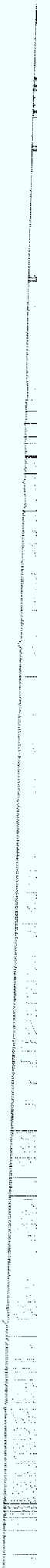


Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.

Handwritten text in the upper middle section of the page.

Main body of handwritten text at the bottom of the page, appearing as a list or series of notes.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible due to the quality of the scan and the nature of the bleed-through.

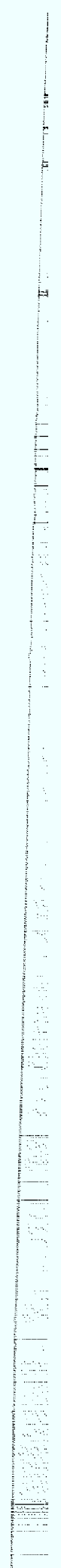


ANHANG C

Konzentrationen der
freien und gebundenen n-Alkane

Handwritten text, possibly a signature or a set of initials, located in the upper middle section of the page.

Extensive handwritten text at the bottom of the page, appearing to be a list or a series of notes.



Freie n-Alkane
 alle Angaben in µg/g Corg
 n.n. = nicht nachweisbar
 n.a. = nicht analysiert

	32172	32173	32174	32175	32176	32177	32178	32179	32180	32181	32182	32185	32192	32200	32206	32210
n-C15	2.93	3.41	4.28	3.05	3.17	3.78	6.02	4.52	4.20	5.04	4.97	7.3	63.34	15.91	255.45	54.77
n-C16	3.53	4.84	5.49	4.56	4.88	5.39	7.50	6.53	5.59	6.91	6.77	13.8	89.39	22.99	227.50	72.13
n-C17	4.62	5.65	6.46	6.02	7.09	6.87	7.69	7.63	7.50	8.60	8.53	16.8	72.12	32.40	203.74	80.54
Pristan	2.59	2.42	2.56	2.53	2.69	2.34	2.98	4.01	2.69	3.46	3.54	7.5	35.97	11.26	92.14	25.81
n-C18	4.63	5.51	6.92	7.15	8.13	7.49	7.76	7.93	10.96	8.22	8.76	17.8	61.50	34.23	157.60	67.80
Phytan	2.89	2.11	2.37	2.58	2.91	2.45	3.41	3.71	3.53	3.00	3.07	6.6	33.25	13.67	77.76	22.98
n-C19	4.94	5.73	7.01	7.05	9.59	7.98	7.62	8.18	7.88	8.72	8.93	18.6	55.26	34.79	136.89	60.70
n-C20	4.91	5.20	6.22	6.68	8.59	7.56	7.27	7.47	7.40	7.65	8.57	16.7	49.37	32.21	108.92	50.29
n-C21	4.85	5.00	5.62	6.11	7.75	7.36	7.07	6.89	6.79	7.41	8.19	14.3	40.41	28.25	86.07	41.21
n-C22	3.47	3.80	4.29	4.74	6.02	6.07	5.90	5.33	5.34	5.84	6.40	12.2	31.17	22.25	65.27	30.29
n-C23	4.14	4.34	4.73	4.92	6.06	6.48	6.40	5.63	5.78	6.33	6.74	11.2	26.16	18.65	51.01	24.52
n-C24	2.89	3.19	3.49	3.89	4.75	5.04	5.07	4.32	4.60	5.20	5.22	10.4	24.29	18.01	43.94	21.89
n-C25	7.69	7.47	7.66	7.92	7.59	8.74	8.18	8.52	8.43	9.10	9.08	11.9	23.06	17.91	36.29	18.34
n-C26	3.35	3.38	3.64	3.70	4.22	4.79	5.39	4.22	5.02	5.34	5.47	9.6	20.94	18.25	30.36	17.12
n-C27	22.64	22.18	19.98	19.15	16.19	18.16	15.30	21.77	19.99	19.68	20.72	12.9	20.88	17.85	25.61	15.04
n-C28	10.73	12.17	9.03	9.03	7.37	8.07	8.22	11.70	9.63	9.22	9.38	7.2	16.05	16.89	19.95	11.88
n-C29	51.51	55.79	49.04	51.57	42.58	43.56	33.99	50.91	45.12	43.94	46.78	16.8	15.79	18.91	19.99	13.42
n-C30	5.16	5.30	4.48	5.56	5.11	6.42	8.54	6.25	7.95	7.87	8.38	9.3	15.57	19.48	17.13	11.32
n-C31	63.32	70.45	66.55	73.72	59.01	62.52	46.47	64.87	63.03	64.65	74.90	21.8	15.19	20.67	15.89	9.88
n-C32	3.63	3.97	3.95	4.05	3.86	5.42	8.82	4.95	5.80	6.49	7.29	8.0	14.63	19.74	13.45	8.78
n-C33	29.59	33.37	30.19	33.13	22.33	26.77	21.94	29.16	26.34	26.49	29.25	10.0	13.54	18.23	12.72	7.09
n-C34	3.41	2.26	2.32	2.56	2.18	3.70	6.95	3.97	4.47	4.90	4.42	5.8	9.28	15.80	7.18	6.05
n-C35	6.41	6.75	6.12	6.86	4.87	6.71	7.80	6.72	6.82	7.21	8.25	6.0	8.43	14.92	7.68	5.48
n-C36	0.96	1.06	1.11	1.01	1.15	1.92	3.77	1.53	1.85	2.27	3.13	3.3	6.37	10.30	4.63	3.23
n-C37	1.27	1.39	1.39	1.28	1.33	2.05	3.68	1.70	2.20	2.47	2.57	n.a.	6.27	9.45	5.27	2.92
n-C38	1.11	0.99	1.07	0.90	0.97	1.68	3.19	1.25	1.50	1.92	2.05	n.a.	4.66	7.18	4.83	3.08
n-C39	0.72	0.94	1.01	0.86	0.95	1.40	2.61	1.14	1.42	1.77	1.76	n.a.	4.02	5.96	3.50	2.66
n-C40	0.86	1.12	0.90	1.17	0.91	1.67	3.88	1.12	1.33	1.48	1.56	n.a.	3.66	5.66	n.n.	1.76
n-C41	0.65	0.73	0.71	0.59	0.80	1.13	2.01	1.06	1.24	1.66	1.43	n.a.	2.59	4.05	n.n.	n.n.
n-C42	0.84	1.00	0.81	0.94	1.04	1.47	2.78	1.32	1.22	1.89	n.n.	n.a.	2.46	4.10	n.n.	n.n.
n-C43	0.61	0.59	0.58	0.56	0.70	0.90	1.79	0.77	0.99	1.31	n.n.	n.a.	0.53	n.n.	n.n.	n.n.
n-C44	0.66	0.65	0.52	0.54	0.64	0.92	1.39	1.22	0.78	0.93	n.n.	n.a.	0.26	n.n.	n.n.	n.n.
n-C45	0.45	0.55	0.41	0.37	0.56	0.85	1.53	0.58	0.63	0.85	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
n-C46	0.53	0.40	0.37	0.26	0.43	0.51	n.n.	0.58	0.61	0.68	n.n.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

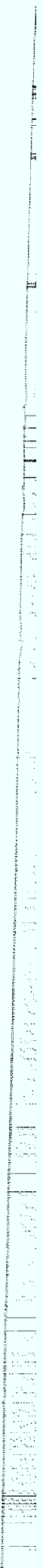
THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5408 SOUTH DIVISION STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60637

RECEIVED
JAN 15 1964
FROM
DR. J. H. GOLDSTEIN
SUBJECT
POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

1. Introduction
2. Experimental
3. Results
4. Discussion
5. Conclusions
6. References
7. Appendix
8. Tables
9. Figures
10. Acknowledgments
11. Summary
12. Bibliography
13. Index
14. Glossary
15. Appendix A
16. Appendix B
17. Appendix C
18. Appendix D
19. Appendix E
20. Appendix F
21. Appendix G
22. Appendix H
23. Appendix I
24. Appendix J
25. Appendix K
26. Appendix L
27. Appendix M
28. Appendix N
29. Appendix O
30. Appendix P
31. Appendix Q
32. Appendix R
33. Appendix S
34. Appendix T
35. Appendix U
36. Appendix V
37. Appendix W
38. Appendix X
39. Appendix Y
40. Appendix Z

ANHANG D

Konzentrationen der
freien aromatischen Kohlenwasserstoffe



1. Introduction
 2. Methodology
 3. Results
 4. Discussion
 5. Conclusion

The first part of the document discusses the background and objectives of the study. It highlights the importance of understanding the current state of the field and the specific goals of the research. The methodology section details the approach used to collect and analyze data, ensuring transparency and reproducibility. The results section presents the findings of the study, supported by statistical analysis and visual representations. The discussion section interprets these findings in the context of existing knowledge and identifies potential implications for future research. Finally, the conclusion summarizes the key takeaways and offers recommendations for further exploration.

This study contributes to the understanding of the topic by providing a comprehensive analysis of the data. The findings suggest that there are significant differences between the groups being compared, which may have practical implications. Further research is needed to explore these findings in greater depth and to address the limitations of the current study. The authors express their gratitude to the funding agencies and the participants who made this research possible.

Freie Aromaten

alle Angaben in µg/g Corg

3. - 9. Dimethyldibenzothiophen

1. Trimethyldibenzothiophen

= nicht identifizierte Isomere

n.n. = nicht nachweisbar

n.a. = nicht analysiert

	32185	32192	32200	32206	32210	32218NV	32218V	32226	32231	32252	32259	32317
1-Methylnaphthalin	1.17	11.97	7.11	167.58	7.16	57.16	6.86	3.59	n.a.	73.94	11.47	266.45
2-Methylnaphthalin	0.88	6.70	4.73	94.64	4.45	56.05	4.88	2.29	n.a.	89.67	15.29	190.65
Phenanthren	16.80	29.83	5.79	114.85	11.36	97.43	4.70	4.85	8.84	131.96	45.08	118.22
Anthracen	3.08	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1-Methylphenanthren	3.06	22.23	4.46	105.14	7.32	105.12	4.46	12.25	23.31	106.46	68.01	104.34
2-Methylphenanthren	3.31	14.53	2.89	68.37	4.62	67.79	2.81	7.66	13.78	65.07	41.46	67.88
3-Methylphenanthren	2.93	11.14	2.26	54.06	3.58	51.80	2.27	5.42	16.35	57.59	34.40	52.44
9-Methylphenanthren	3.34	28.17	5.80	127.12	9.49	126.99	5.84	19.35	31.82	123.11	83.08	127.25
Chrysen/Triphenylen	16.39	41.87	10.80	62.59	32.99	57.72	29.99	39.76	36.79	47.62	57.02	59.05
4H-Cyclopenta[def]phenanthren	2.49	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoranthren	30.07	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyren	19.44	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benz[aj]anthracen	11.99	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzofluoranthene	25.81	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzof[el]pyren	12.15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzof[a]pyren	10.06	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Perylen	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	7.30	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzof[ghi]perylen	6.45	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibenzothiophen	n.a.	5.93	1.14	35.07	2.40	3.94	0.47	0.74	n.a.	45.96	3.36	49.32
4-Methyldibenzothiophen	n.a.	19.56	4.22	104.74	7.19	31.92	2.25	7.61	n.a.	113.48	14.60	113.98
2+3-Methyldibenzothiophen	n.a.	6.48	1.15	36.10	1.94	11.56	0.76	1.05	n.a.	37.36	4.49	39.75
1-Methyldibenzothiophen	n.a.	5.89	0.98	28.85	1.68	8.63	0.57	1.87	n.a.	30.50	4.26	31.24
Ethyldibenzothiophen	n.a.	3.38	0.60	15.44	0.98	4.41	0.31	2.59	n.a.	17.70	3.11	16.86
4,6-Dimethyldibenzothiophen	n.a.	13.24	5.50	40.08	3.84	16.96	1.36	11.13	n.a.	45.79	8.08	46.39
3. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	4.55	0.86	19.53	1.23	7.28	0.54	3.27	n.a.	22.36	3.58	21.03
4. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	9.19	1.85	40.10	2.53	17.66	1.36	6.86	n.a.	38.93	7.00	42.88
5. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	0.41	0.19	1.06	0.10	0.49	0.10	0.17	n.a.	2.10	0.23	1.00
6. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	1.74	0.37	7.63	0.52	3.01	0.35	1.14	n.a.	9.17	1.36	7.51
7. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	12.06	2.06	49.07	3.14	20.62	1.33	11.05	n.a.	57.49	9.64	52.18
8. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	5.13	0.81	16.76	1.13	7.64	0.52	3.22	n.a.	23.18	3.72	19.83
9. Dimethyldibenzothiophen	n.a.	3.40	0.72	12.13	0.85	4.94	0.44	4.18	n.a.	15.43	2.63	12.20
1. Trimethyldibenzothiophen	n.a.	5.59	0.99	15.70	1.18	7.90	0.80	5.68	n.a.	19.13	3.56	18.49

ANHANG E

Konzentrationen der
freien und gebundenen Carbonsäuren

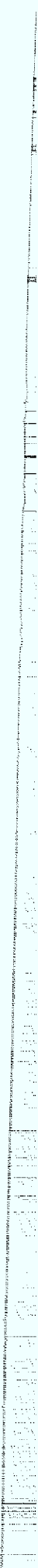
1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses.



Freie Carbonsäuren
 alle Angaben in µg/g Corg
 n.n. = nicht nachweisbar
 n.a. = nicht analysiert

n-C9:0	32182	32185	32192	32200	32206	32210	32226	32231	32252	32259	32317
n-C10:0	n.n.	1.03	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.05	n.n.	n.n.	n.n.
n-C11:0	n.n.	0.37	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.03	n.n.	n.n.	n.n.
n-C12:0	n.n.	0.15	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.02	n.n.	n.n.	n.n.
n-C13:0	n.n.	0.73	0.37	0.52	n.n.	0.98	0.21	0.13	n.n.	0.10	n.n.
n-C14:0	n.n.	0.15	0.24	0.26	n.n.	0.50	0.17	0.04	0.10	0.09	n.n.
n-C15:0	n.n.	1.10	0.92	1.36	0.09	2.83	0.47	0.36	0.26	0.19	0.20
n-C16:0	n.n.	0.66	0.63	0.64	0.05	1.35	0.53	0.23	n.n.	0.18	0.18
n-C17:0	1.00	6.31	4.18	7.51	0.46	15.15	2.49	1.36	0.91	0.93	0.84
n-C18:0	n.n.	0.51	1.17	0.77	0.05	2.71	1.08	0.14	n.n.	0.34	0.11
n-C19:0	1.00	3.15	3.62	5.49	0.51	13.47	2.06	0.51	2.76	0.79	0.65
n-C20:0	n.n.	0.22	1.62	1.23	0.07	6.79	1.50	0.05	n.n.	0.37	0.14
n-C21:0	n.n.	0.81	2.53	2.29	0.15	11.28	1.79	0.07	n.n.	0.44	0.14
n-C22:0	n.n.	0.59	2.99	2.69	0.12	12.89	2.07	0.27	n.n.	0.49	0.29
n-C23:0	n.n.	2.27	3.49	4.48	0.06	14.48	1.89	n.n.	n.n.	0.36	0.12
n-C24:0	n.n.	1.91	2.90	4.61	0.09	11.38	1.44	0.07	n.n.	0.36	0.28
n-C25:0	0.20	5.57	2.65	5.40	0.09	10.03	1.25	0.39	n.n.	0.28	0.10
n-C26:0	n.n.	1.98	2.00	4.68	0.06	7.77	0.91	0.17	n.n.	0.21	0.03
n-C27:0	n.n.	5.35	1.99	5.89	0.06	7.45	0.86	0.06	n.n.	0.19	0.03
n-C28:0	n.n.	2.20	1.63	4.89	0.05	5.71	0.71	0.05	n.n.	0.14	0.08
n-C29:0	n.n.	5.43	2.16	11.44	0.07	10.48	0.73	0.02	n.n.	0.14	0.08
n-C30:0	n.n.	1.61	1.35	4.99	0.05	4.03	0.58	n.n.	n.n.	0.12	0.08
n-C31:0	n.n.	4.69	1.09	5.62	0.04	3.79	0.48	0.10	n.n.	0.11	0.08
n-C32:0	n.n.	1.25	0.82	4.30	n.n.	2.41	0.36	0.03	n.n.	0.06	n.n.
n-C33:0	n.n.	3.01	1.05	4.66	n.n.	2.70	0.38	0.22	n.n.	0.07	n.n.
n-C34:0	n.n.	0.66	0.78	3.73	n.n.	1.91	0.30	n.n.	n.n.	0.04	n.n.
n-C35:0	n.n.	1.54	0.57	3.30	n.n.	1.59	0.22	0.22	n.n.	0.04	n.n.
n-C36:0	n.n.	0.37	0.26	2.90	n.n.	1.12	0.19	0.04	n.n.	n.n.	n.n.
n-C18:1	n.n.	0.66	0.36	2.54	n.n.	1.22	n.n.	0.02	n.n.	n.n.	n.n.
Phenanthrenkarbonsäure	n.a.	n.a.	3.61	4.28	0.13	9.94	0.71	n.a.	n.a.	0.30	0.22
	n.a.	n.a.	n.n.	n.n.	n.n.	1.32	0.56	n.a.	n.a.	0.62	0.25

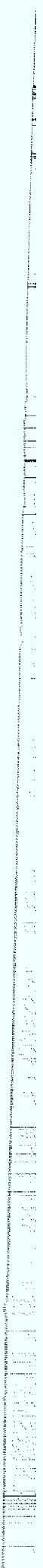
Gebundene Carbonsäuren
 alle Angaben in µg/g Corg
 n.n. = nicht nachweisbar
 n.a. = nicht analysiert

n-C9:0	32182	32185	32192	32200	32206	32210	32226	32231	32252	32259	32317
	n.n.	8.72	4.65	2.52	2.98	3.70	0.61	1.33	0.45	1.41	0.71
n-C10:0	8.40	11.69	8.66	5.00	3.85	6.25	2.12	2.72	0.54	1.76	1.35
n-C11:0	2.40	7.57	10.25	4.95	4.55	6.53	3.59	2.42	0.69	2.86	2.08
n-C12:0	20.20	28.59	19.42	12.64	6.61	10.19	5.94	3.84	1.29	2.49	2.90
n-C13:0	n.n.	8.19	13.34	5.37	4.56	7.81	5.44	3.03	3.91	2.19	2.66
n-C14:0	34.40	42.91	26.19	12.97	11.14	13.99	8.42	5.82	3.34	4.24	8.64
n-C15:0	10.80	16.73	21.70	8.38	8.10	11.86	8.20	4.66	2.45	3.26	4.29
n-C16:0	153.20	130.98	55.12	38.19	15.47	30.62	19.25	13.04	10.98	8.72	9.31
n-C17:0	9.20	13.26	24.45	7.23	8.21	14.77	9.26	3.84	1.86	2.77	3.65
n-C18:0	55.60	50.44	43.45	21.31	12.79	23.80	12.34	5.94	5.29	5.34	6.54
n-C19:0	11.00	7.80	24.51	7.14	9.24	17.59	8.54	2.88	1.00	1.97	3.25
n-C20:0	22.90	20.76	31.58	10.51	11.99	22.09	9.25	2.91	1.36	3.14	4.19
n-C21:0	3.00	12.71	28.29	8.93	8.69	18.66	7.51	2.32	0.79	1.80	2.55
n-C22:0	37.30	36.04	26.27	11.18	8.31	17.61	6.40	2.47	0.93	1.61	2.37
n-C23:0	13.00	18.40	22.56	8.89	6.56	13.73	4.79	2.01	0.56	1.34	1.71
n-C24:0	50.40	50.59	19.29	9.91	5.37	11.60	4.01	2.15	0.92	1.25	1.55
n-C25:0	9.10	17.52	14.06	6.76	3.61	7.92	2.73	1.93	0.41	0.83	0.93
n-C26:0	30.00	41.52	12.45	6.95	3.55	6.99	2.36	1.37	0.50	0.84	0.96
n-C27:0	6.60	13.00	9.92	4.79	2.64	5.22	1.78	1.20	0.24	0.56	0.70
n-C28:0	26.90	35.95	11.61	7.63	3.44	6.21	1.71	0.80	0.29	0.55	0.66
n-C29:0	4.30	10.61	9.09	3.86	3.37	5.14	1.21	0.69	0.17	0.70	0.63
n-C30:0	22.30	24.95	6.37	3.94	1.76	3.00	1.05	0.80	0.16	0.40	0.45
n-C31:0	3.90	6.67	5.08	2.69	0.97	1.98	0.78	0.58	0.11	0.25	0.27
n-C32:0	8.60	15.39	4.68	3.14	1.07	2.04	0.81	0.59	0.09	0.28	0.26
n-C33:0	1.00	4.00	3.69	2.16	0.92	1.65	0.51	0.31	0.06	n.n.	0.21
n-C34:0	3.80	6.48	3.01	1.92	1.27	1.24	0.35	0.57	0.04	n.n.	0.16
n-C35:0	2.90	1.92	2.40	1.64	0.46	1.02	0.38	0.17	0.04	n.n.	0.09
n-C36:0	1.70	2.57	2.07	1.17	0.51	0.88	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0.09
n-C18:1	n.a.	n.a.	17.23	11.79	2.96	5.05	1.90	n.a.	n.a.	1.17	1.61
Phenanthrenkarbonsäure	n.a.	n.a.	3.74	1.69	11.18	2.30	1.71	n.a.	n.a.	1.83	6.18

ANHANG F

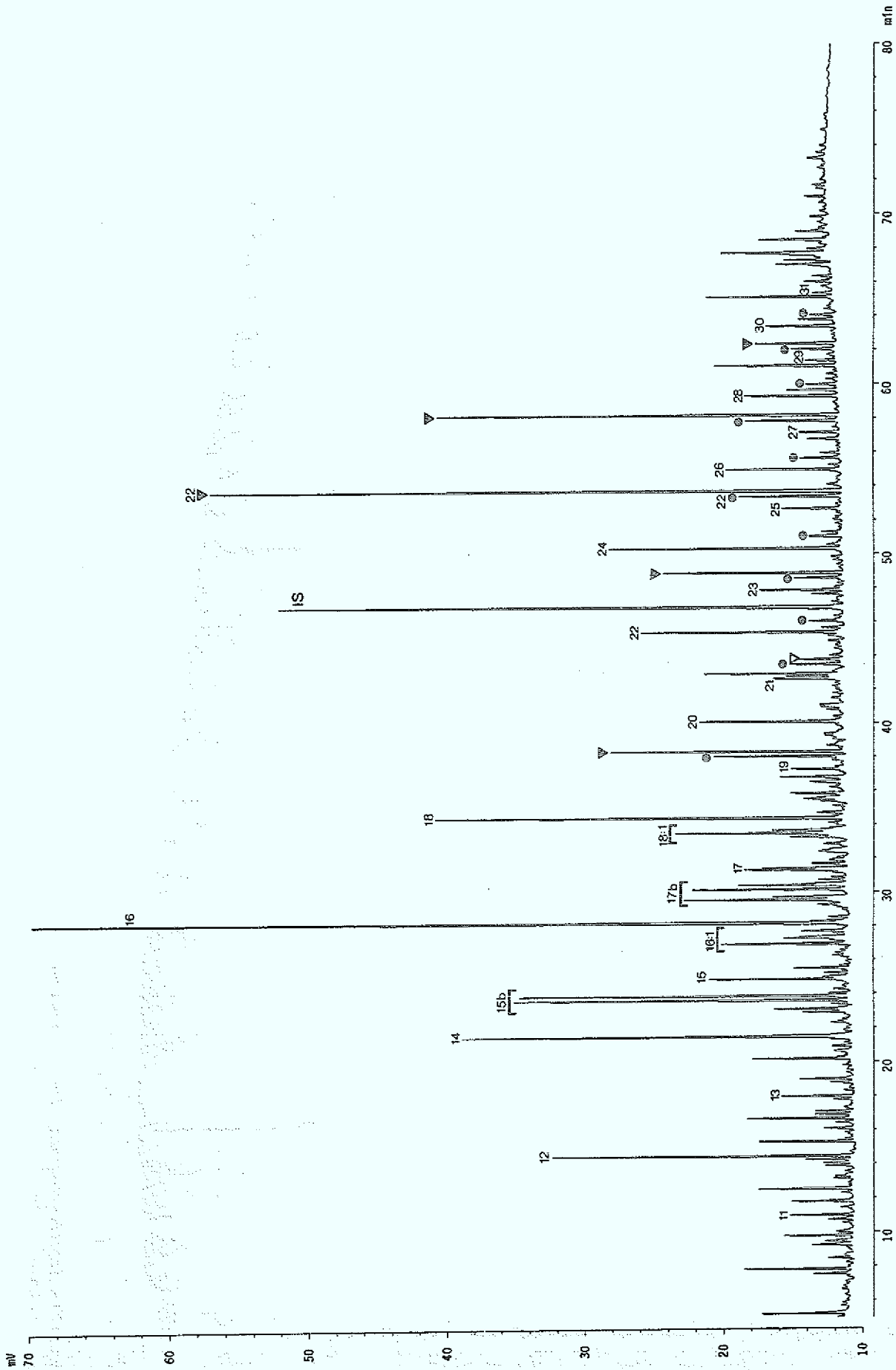
Carbonsäuren:

partielle Gaschromatogramme
und
ausgewählte Massenspektren

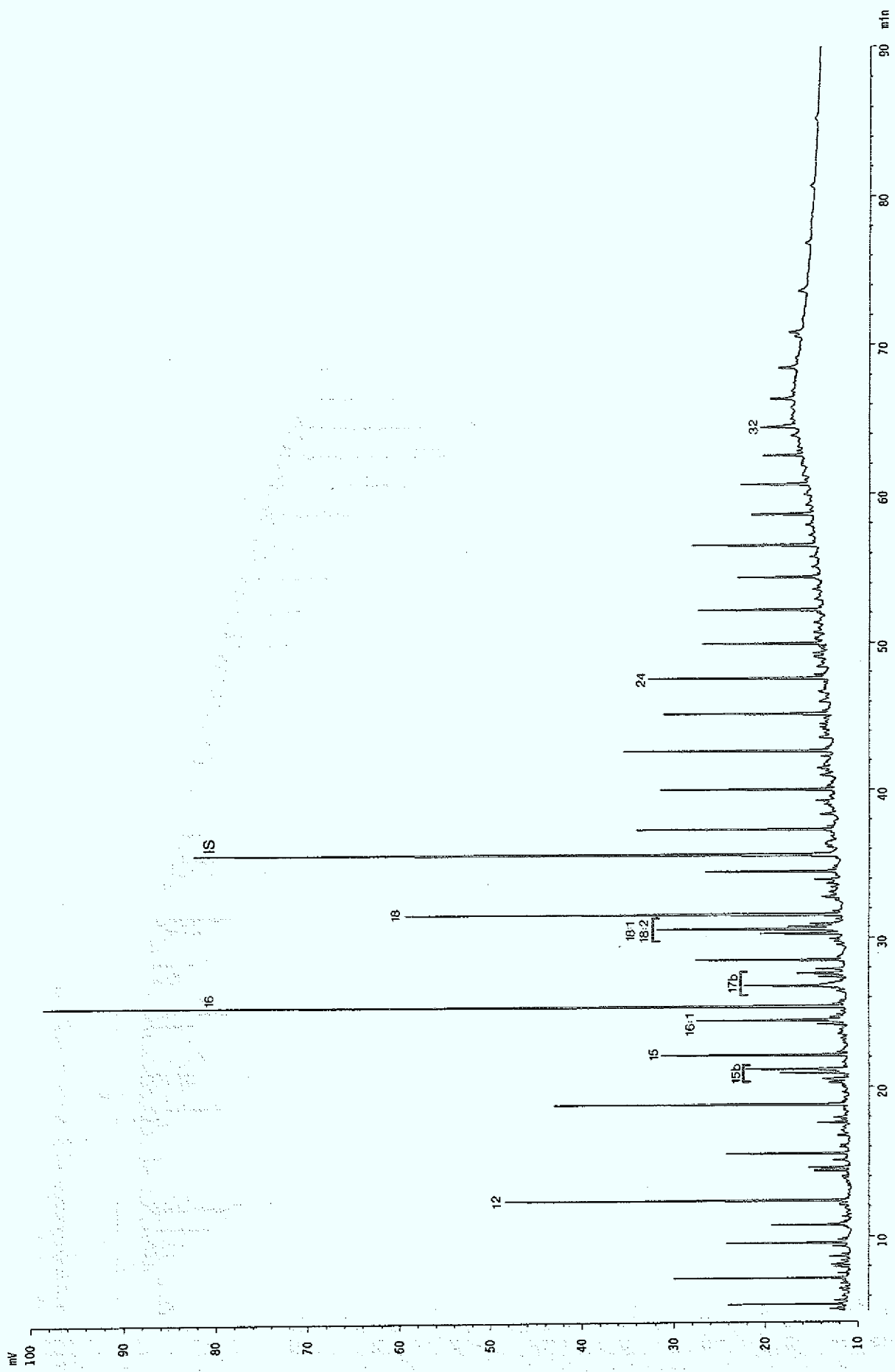


Faint, illegible text or markings in the center of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.



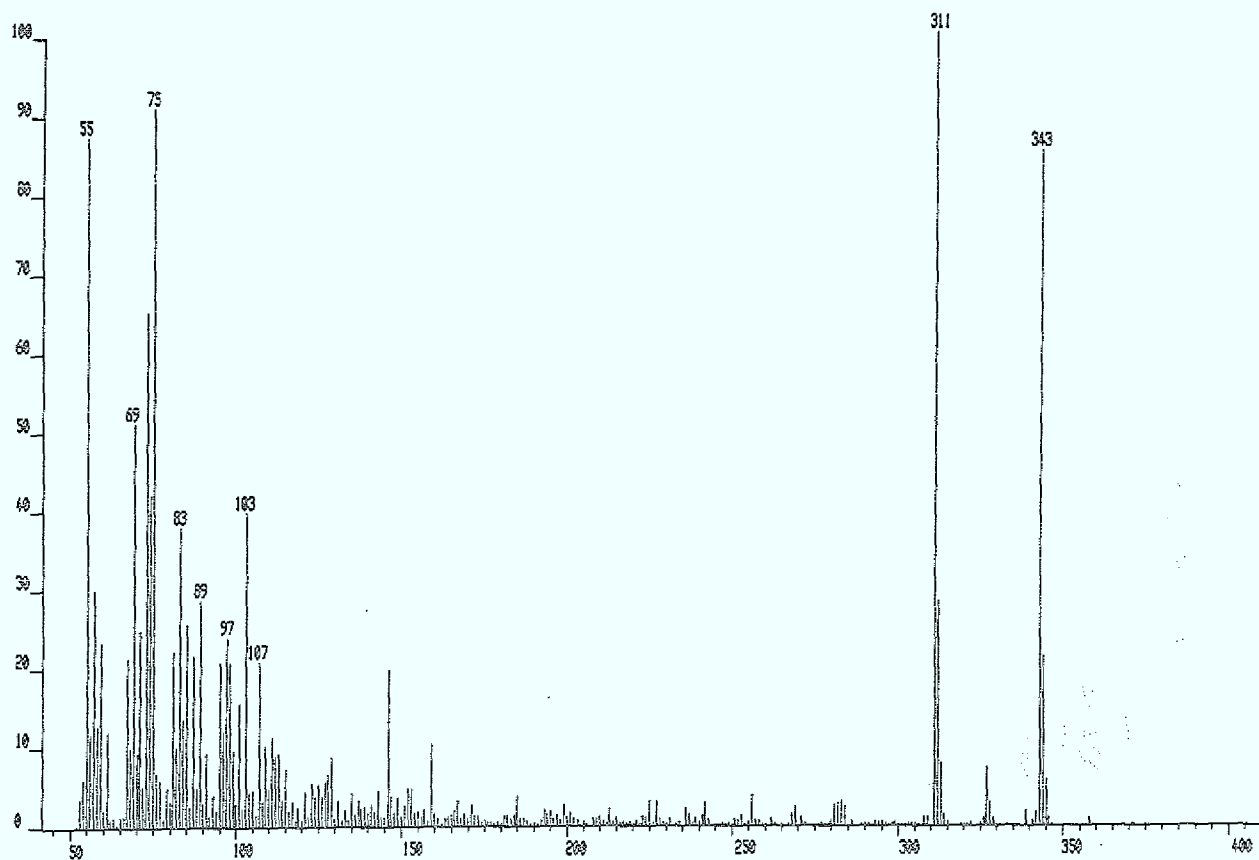
Partielles Gaschromatogramm, gebundene Carbonsäuren, Bodenprobe unterer B-Horizont 32185 (97.5-105 cm), Zahlen = Kohlenstoffanzahl der n-Carbonsäuren
 18.1 = einfach ungesättigt, b = einfach verzweigt (meist iso und/oder anteiso), ▽ = verzweigte α , ω -Dicarbonsäuren (?), s. Ambles et al., 1991)
 + ω -Hydroxycarbonsäuren, ⊙ = α , ω -Dicarbonsäuren, ▽ = ω -Hydroxycarbonsäuren, IS = interner Standard



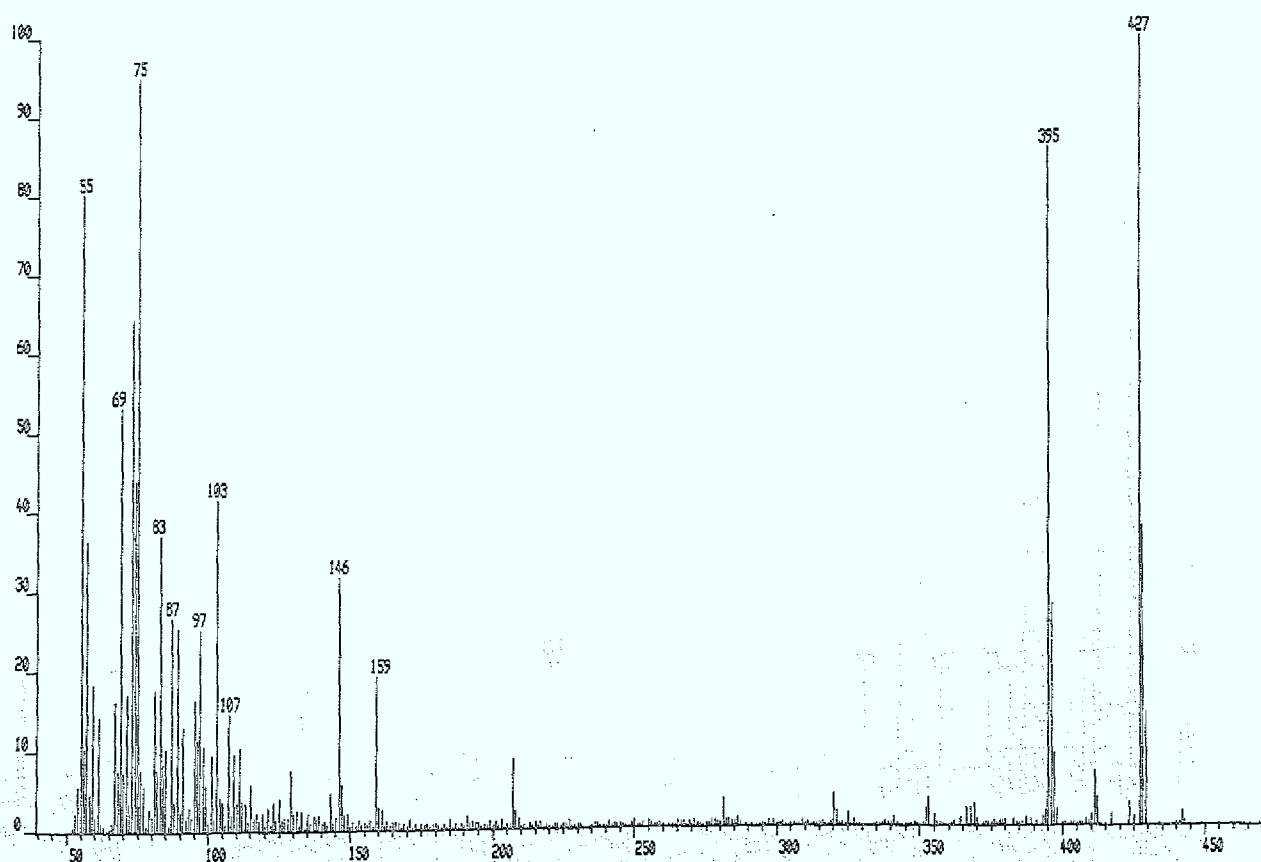
Partielles Gaschromatogramm, gebundene Carbonsäuren, Probe 32200 (190-195 cm), Zahlen = Kohlenstoffanzahl der n-Carbonsäuren, 18:1 = einfach ungesättigt, b = einfach verzweigt (meist iso und/oder anteiso), IS = interner Standard

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

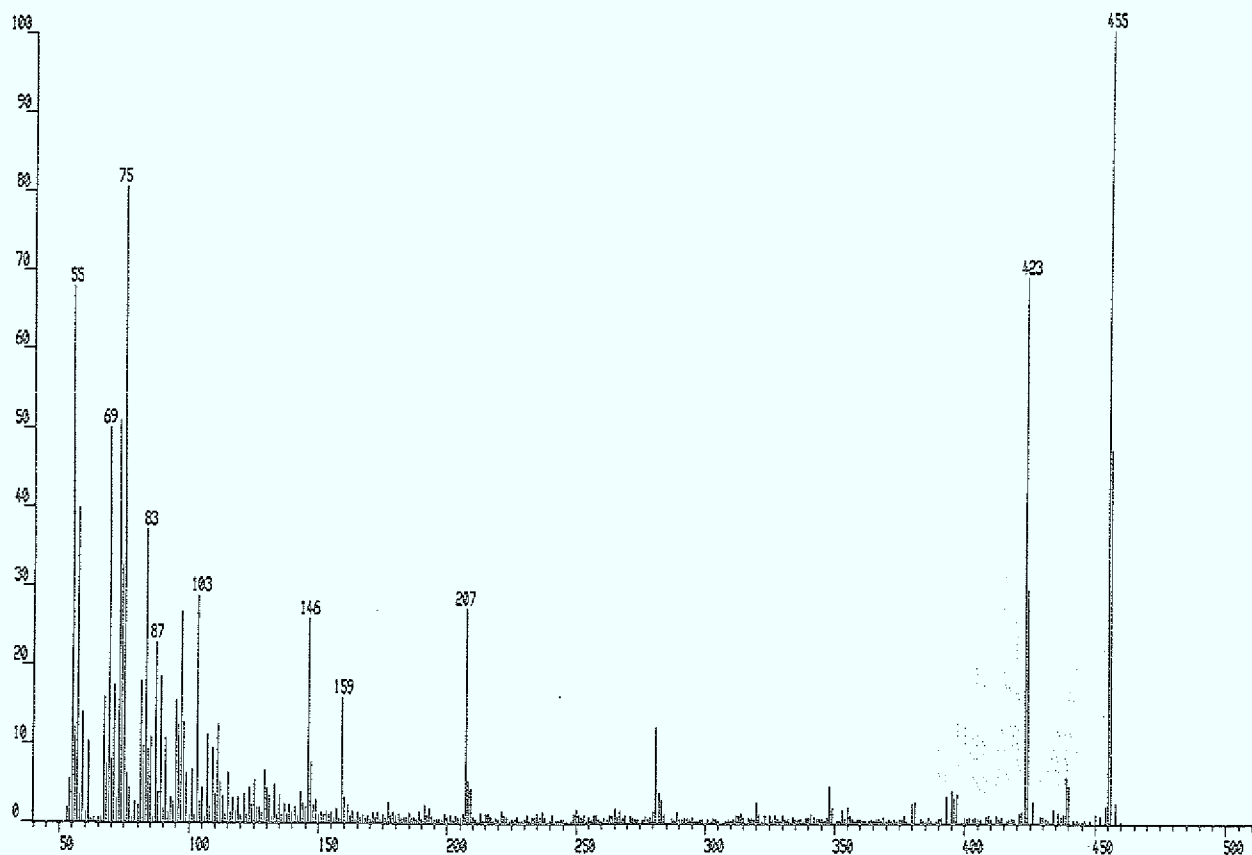
1) ω -Hydroxyhexadecansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 358)
(Probe 32182, 75,0-82,5 cm, gebundene Fraktion)



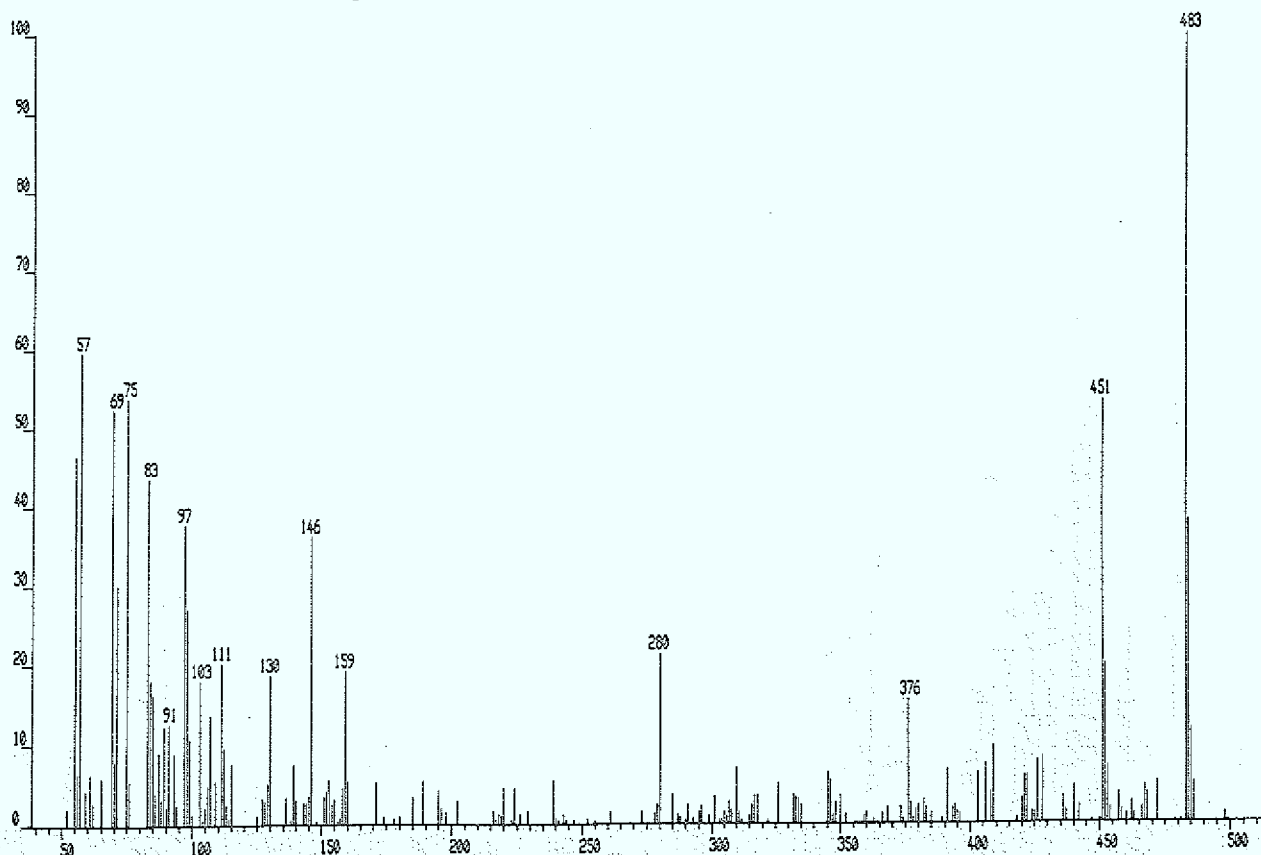
2) ω -Hydroxydocosansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 442)
(Probe 32182, 75,0-82,5 cm, gebundene Fraktion)

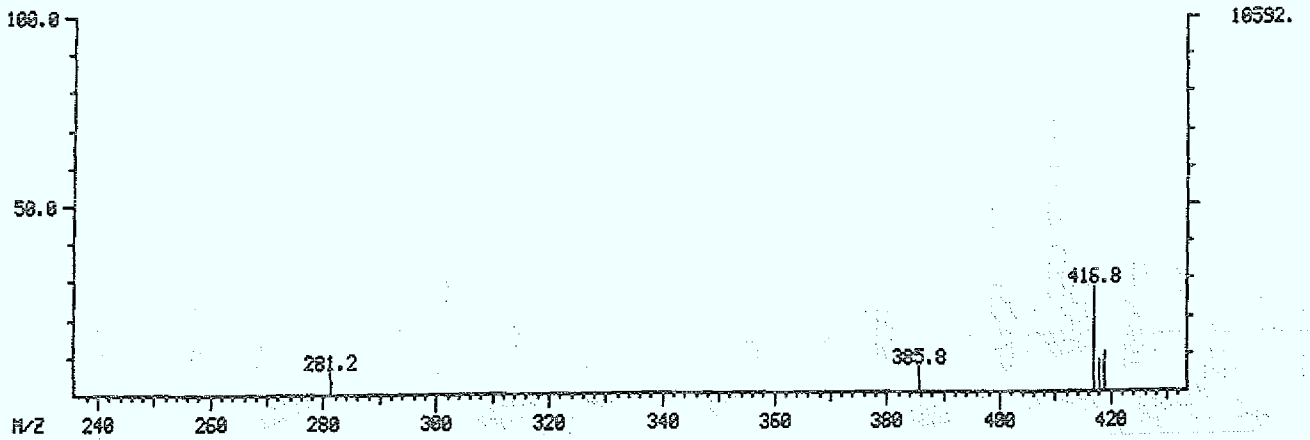
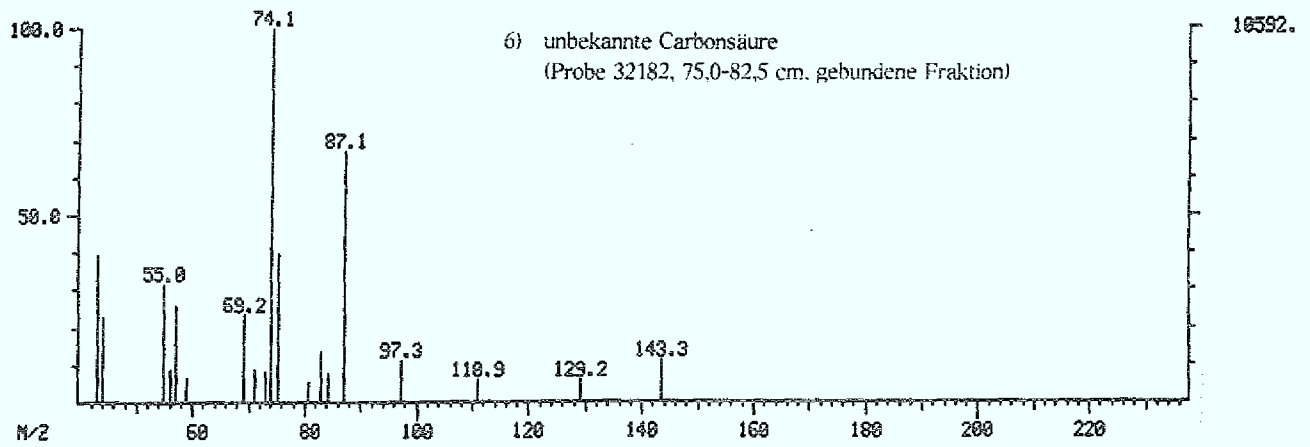
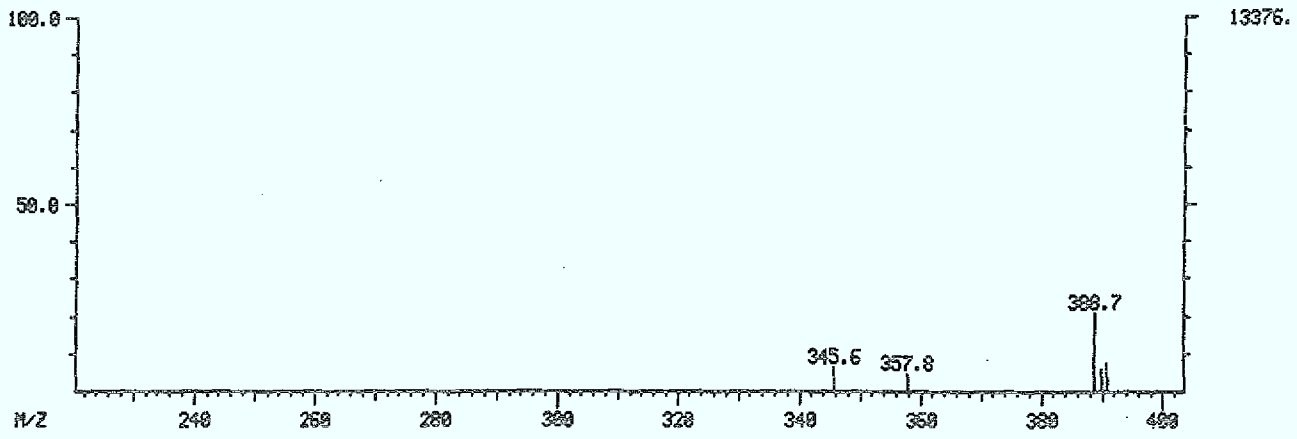
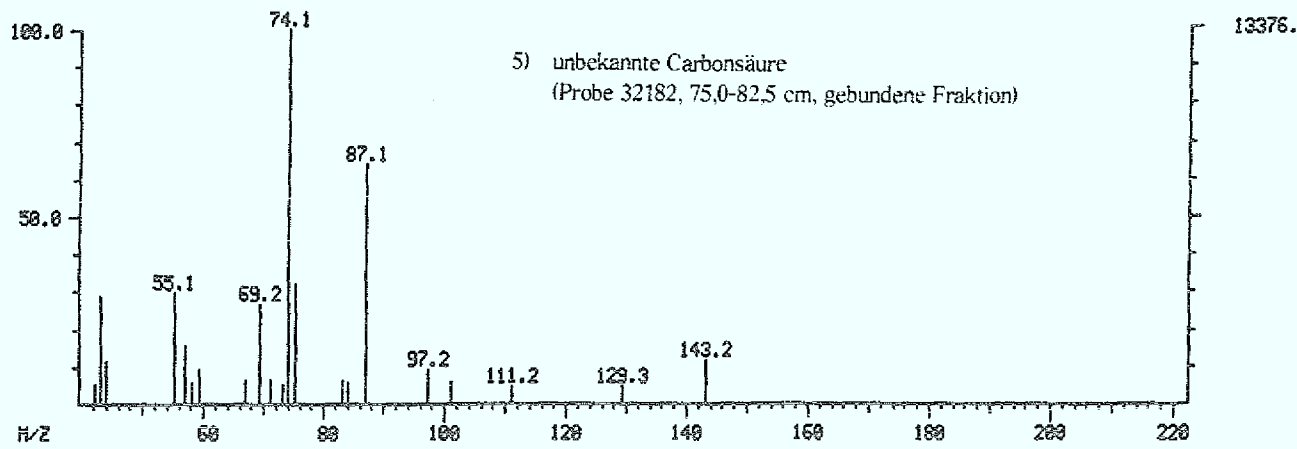


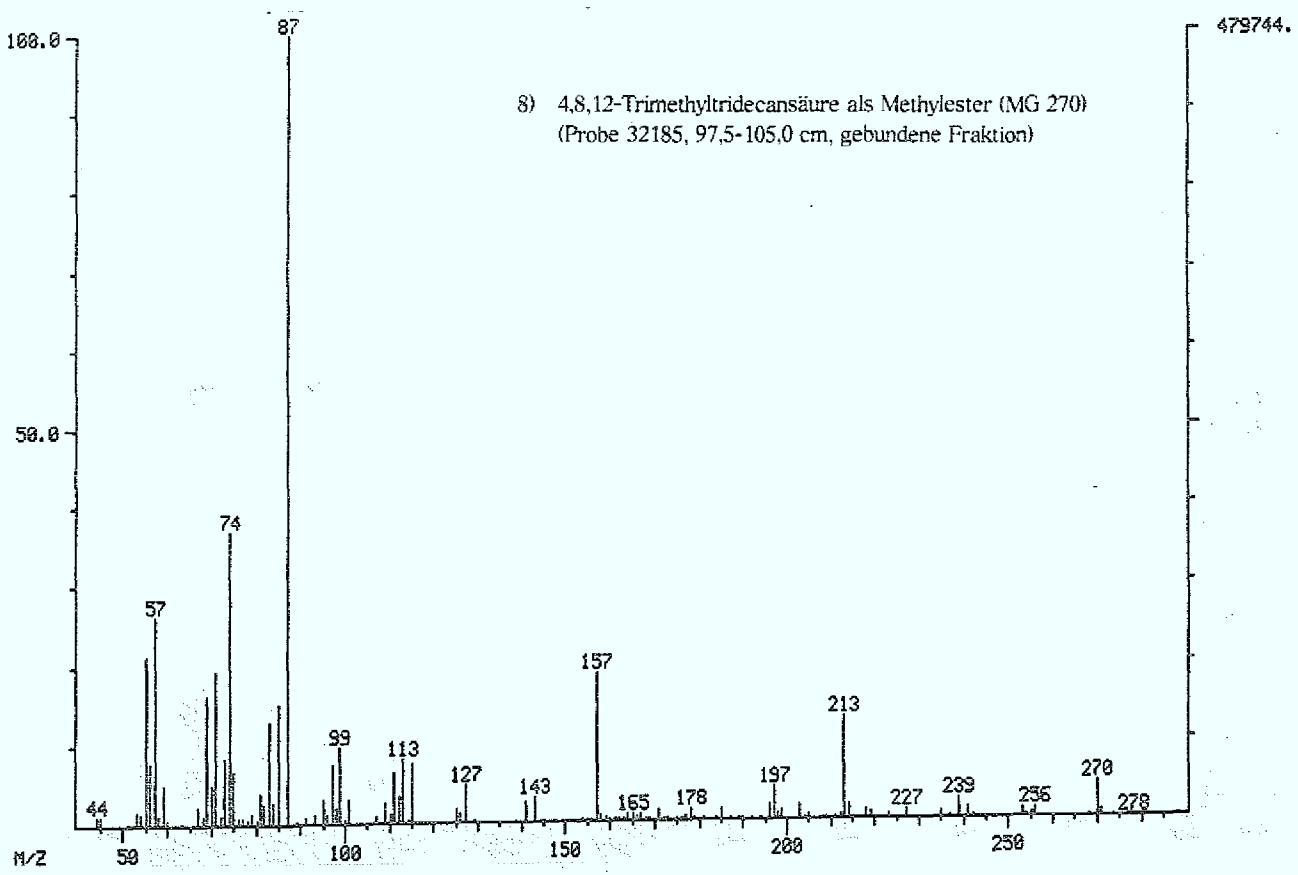
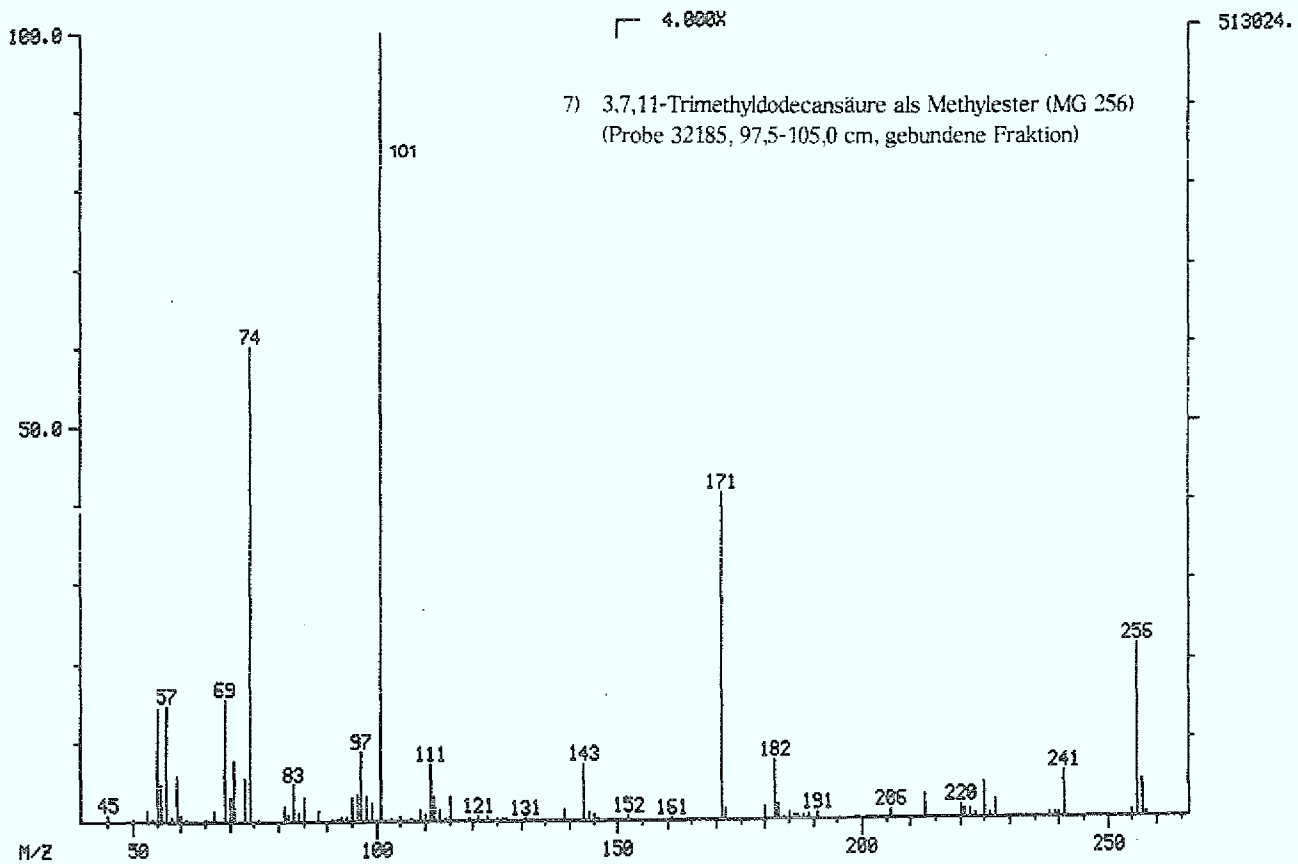
3) ω -Hydroxytetracosansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 470)
(Probe 32182, 75,0-82,5 cm, gebundene Fraktion)

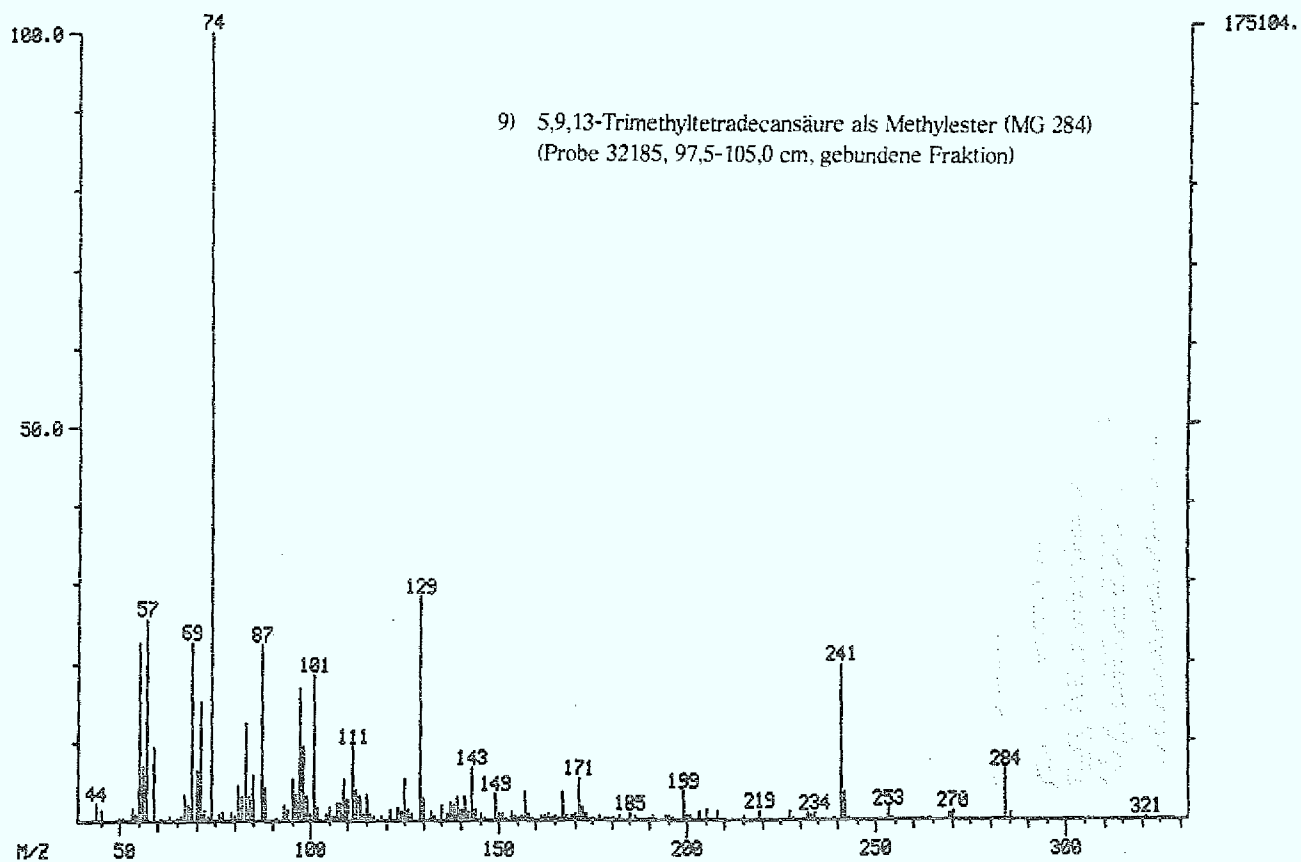


4) ω -Hydroxyhexacosansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 498)
(Probe 32182, 75,0-82,5 cm, gebundene Fraktion)

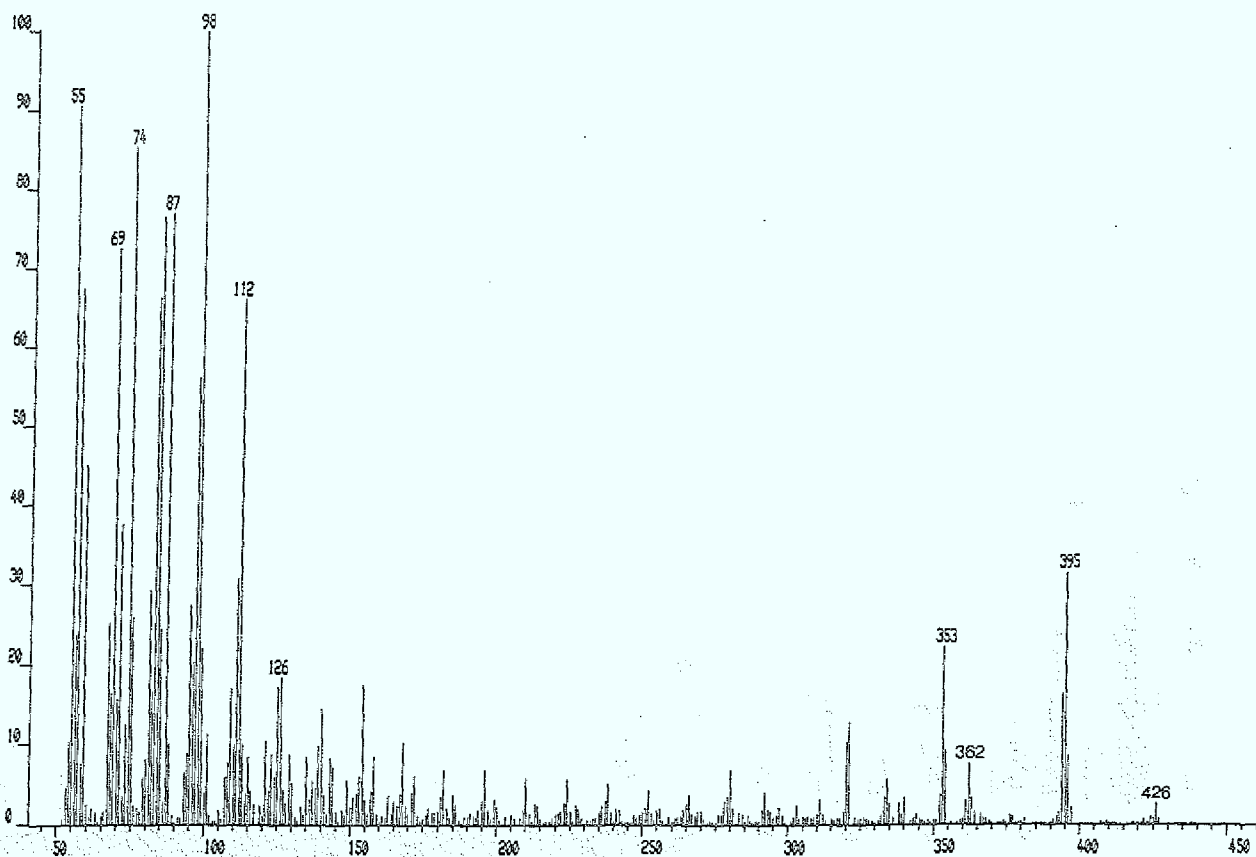




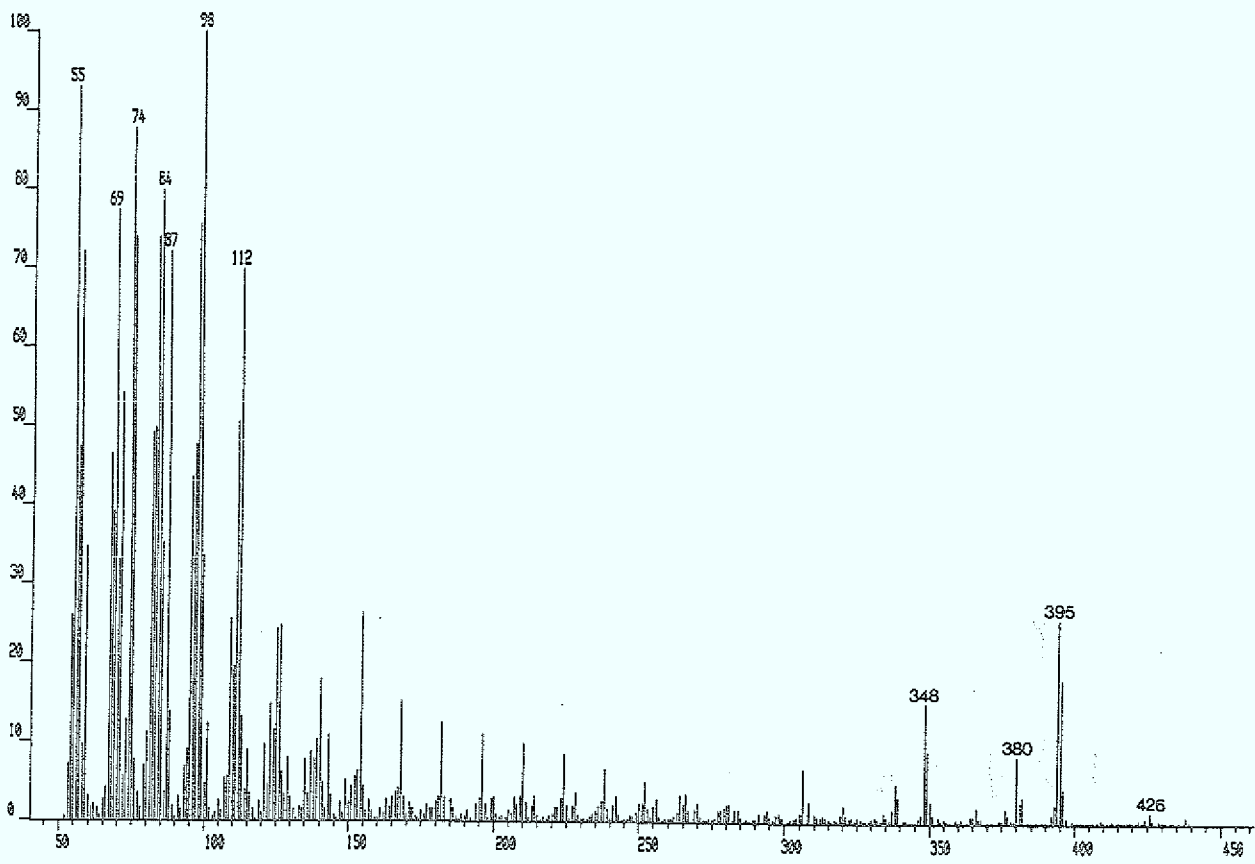




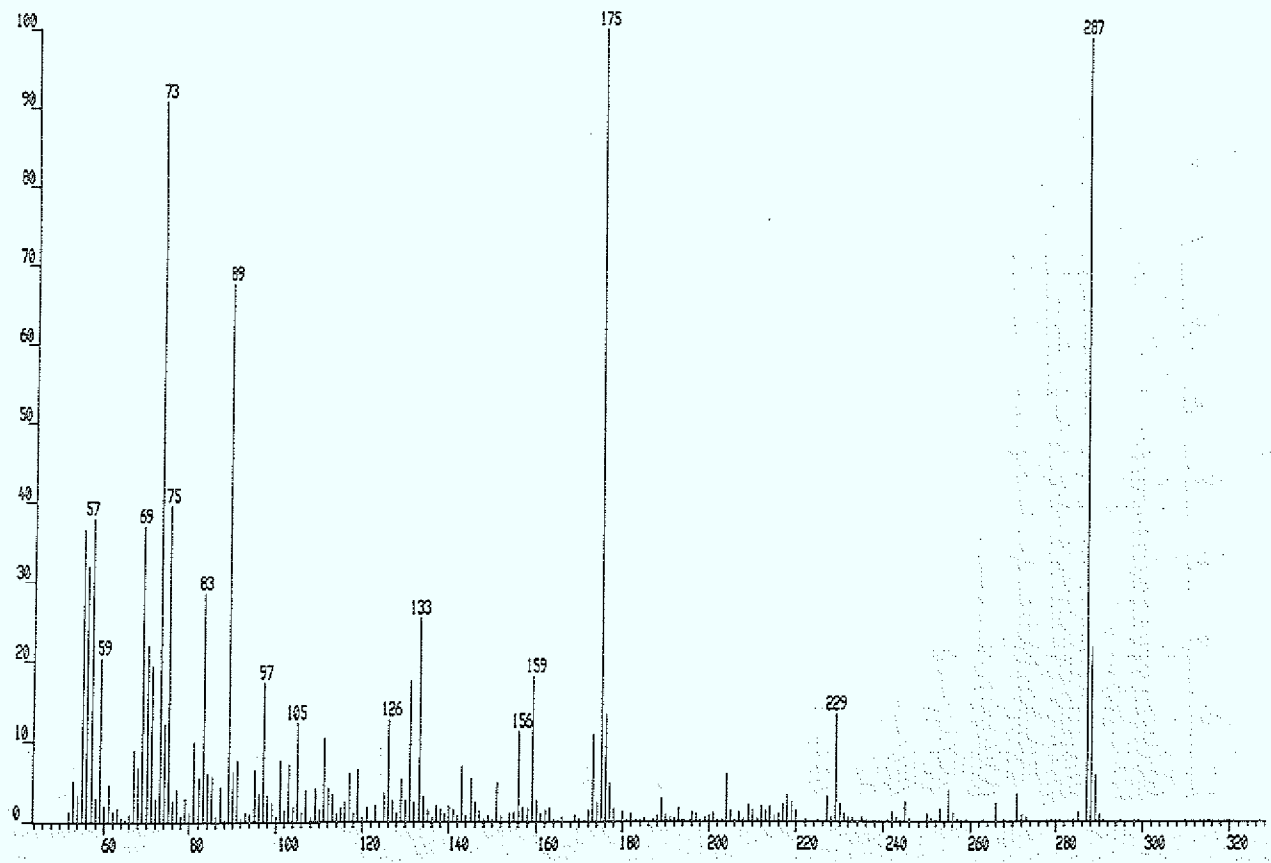
10) α,ω -Tetracosandicarbonsäure als Dimethylester (MG 426)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



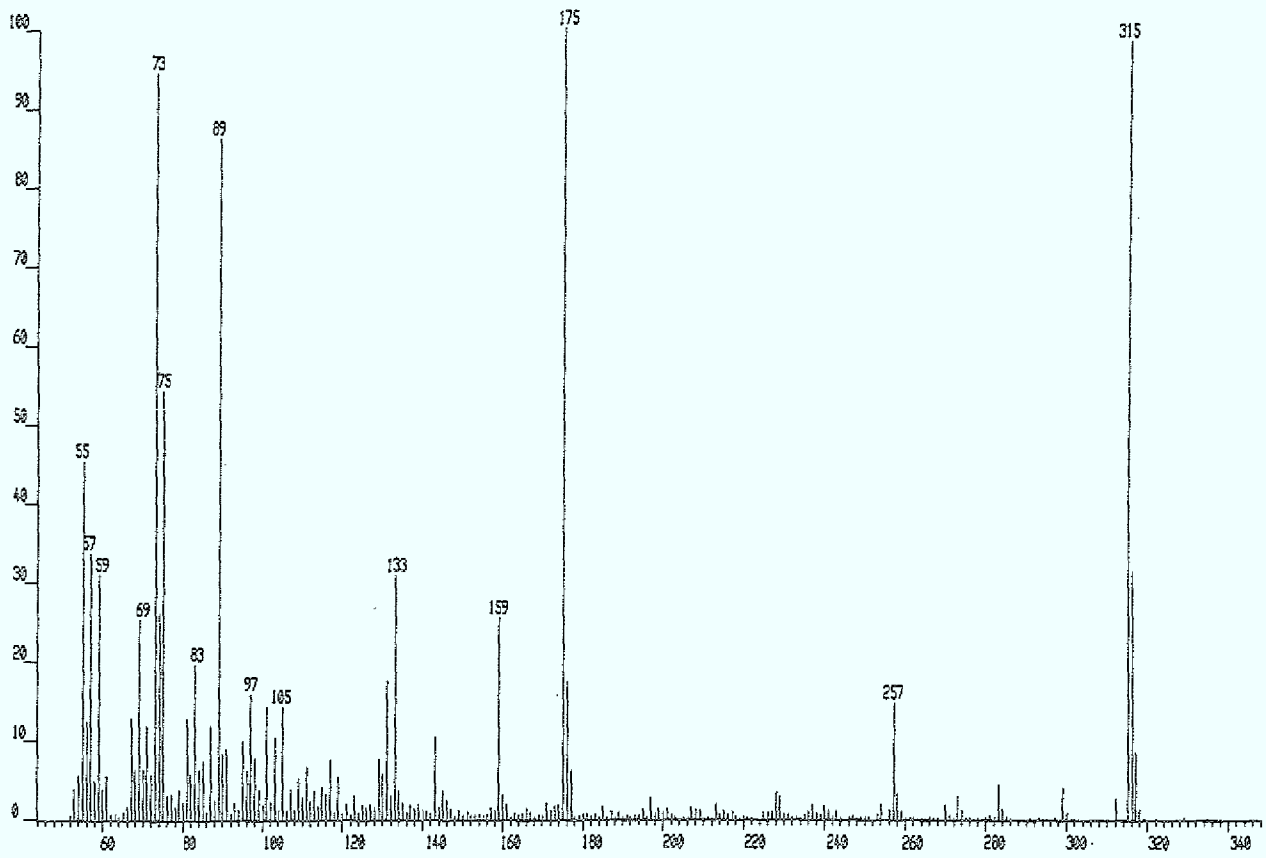
11) α,ω -Tetracosandicarbonsäure als Dimethylester (MG 426)
?verzweigt? (Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



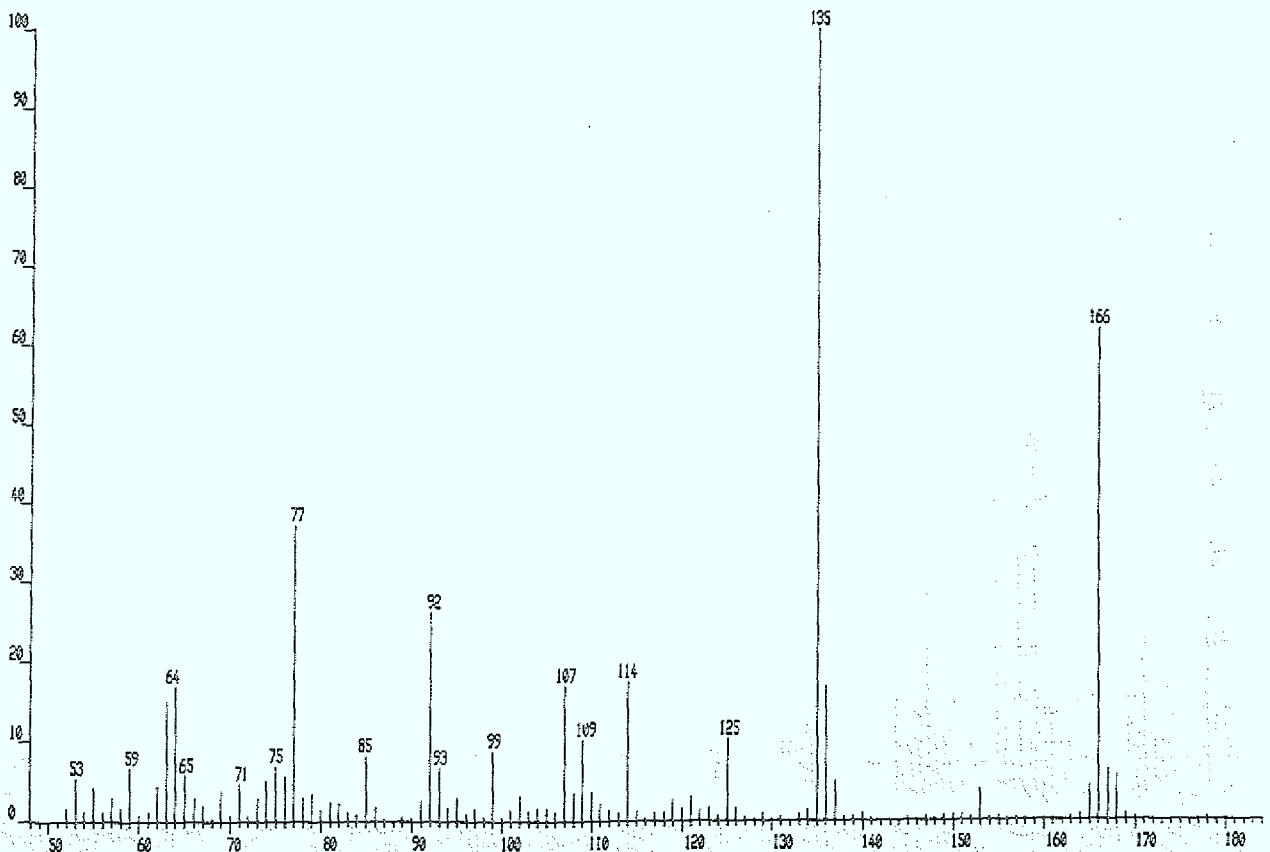
12) β -Hydroxydodekansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 302)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



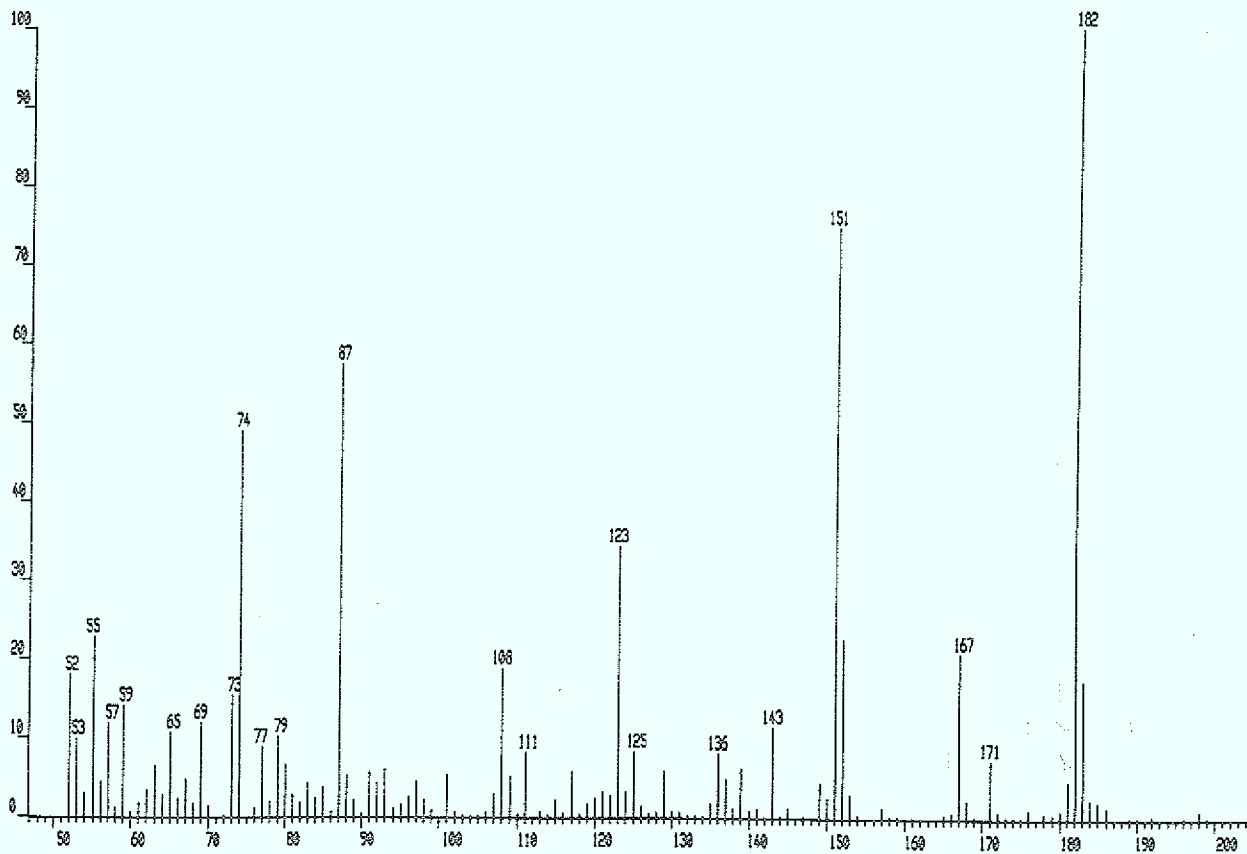
13) β -Hydroxytetradekansäure als Methylester/Trimethylsilylether (MG 330)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



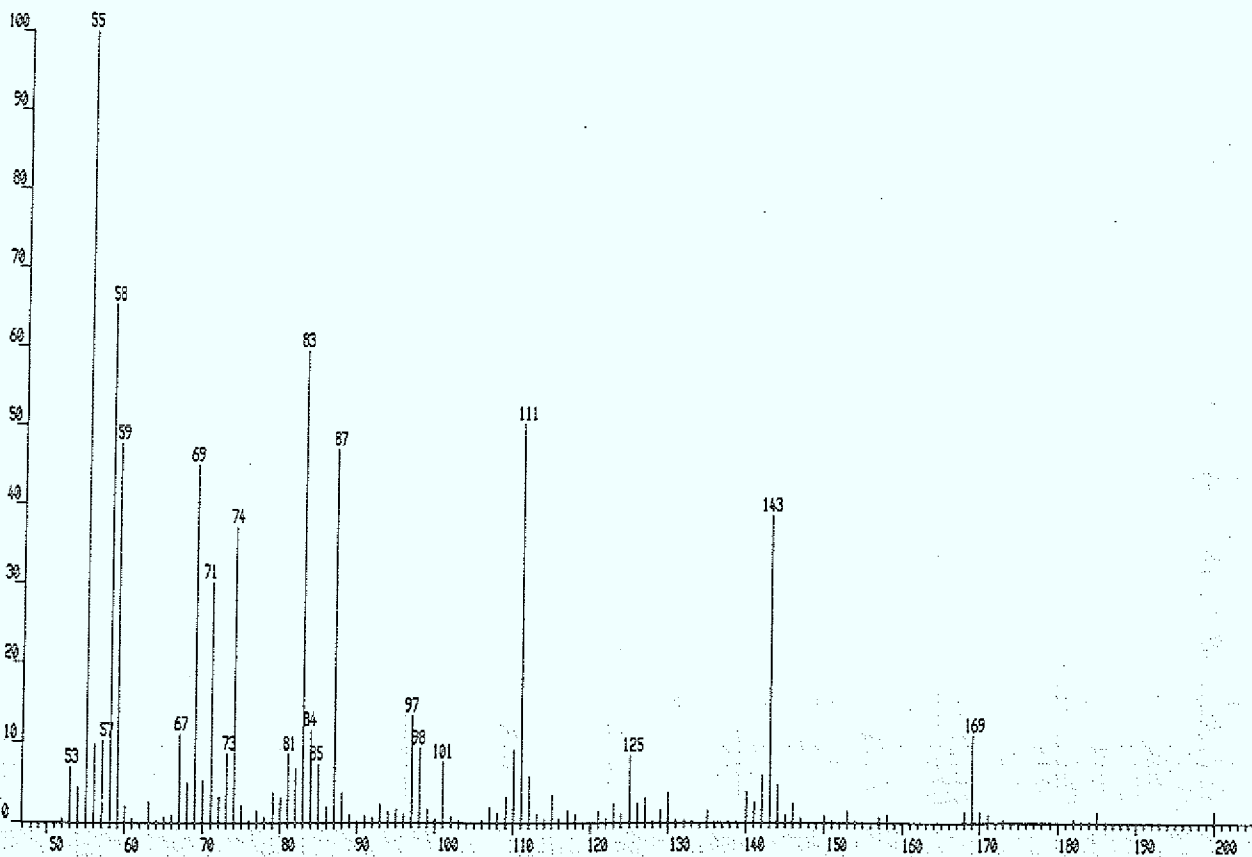
14) Methoxybenzoesäure als Methylester (MG 166)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)

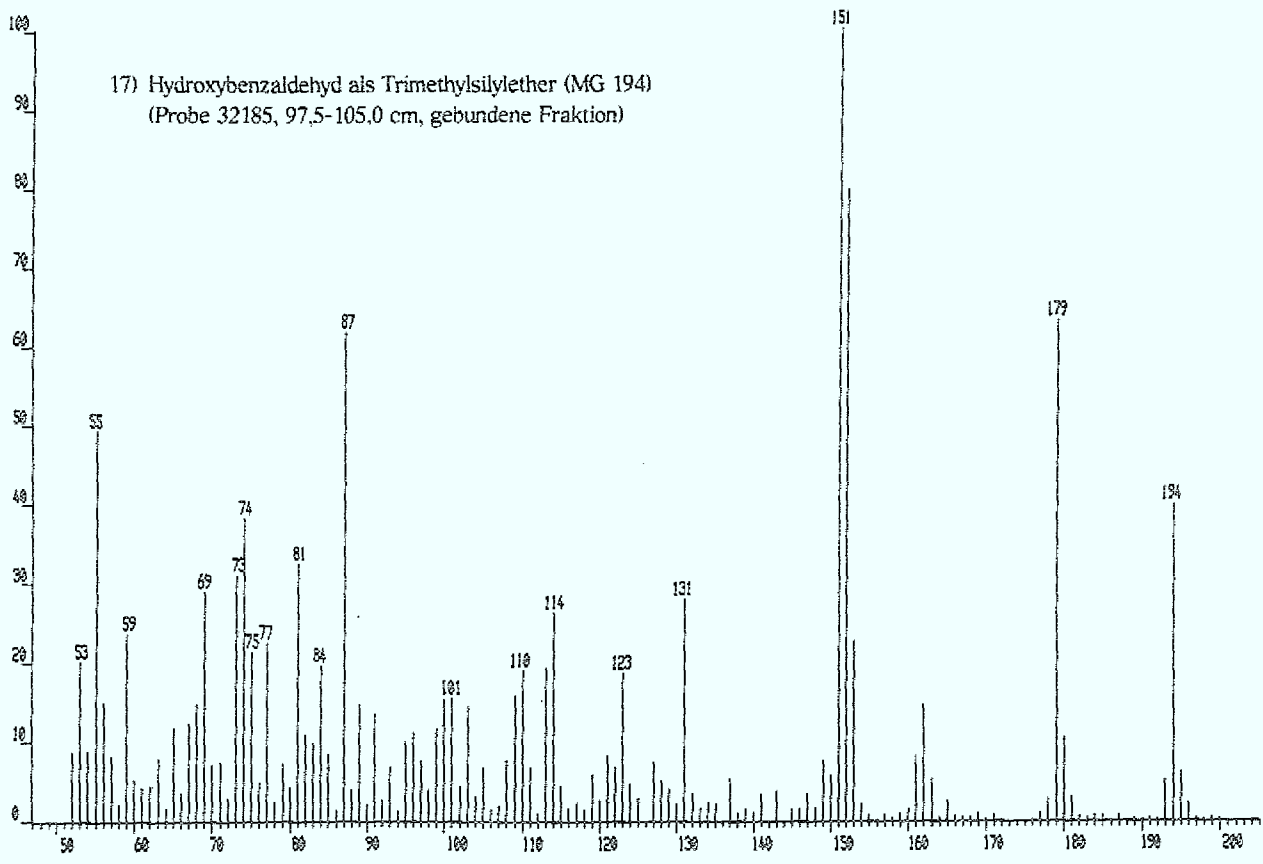


15) Hydroxymethoxybenzoesäure als Methylester (MG 152)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)

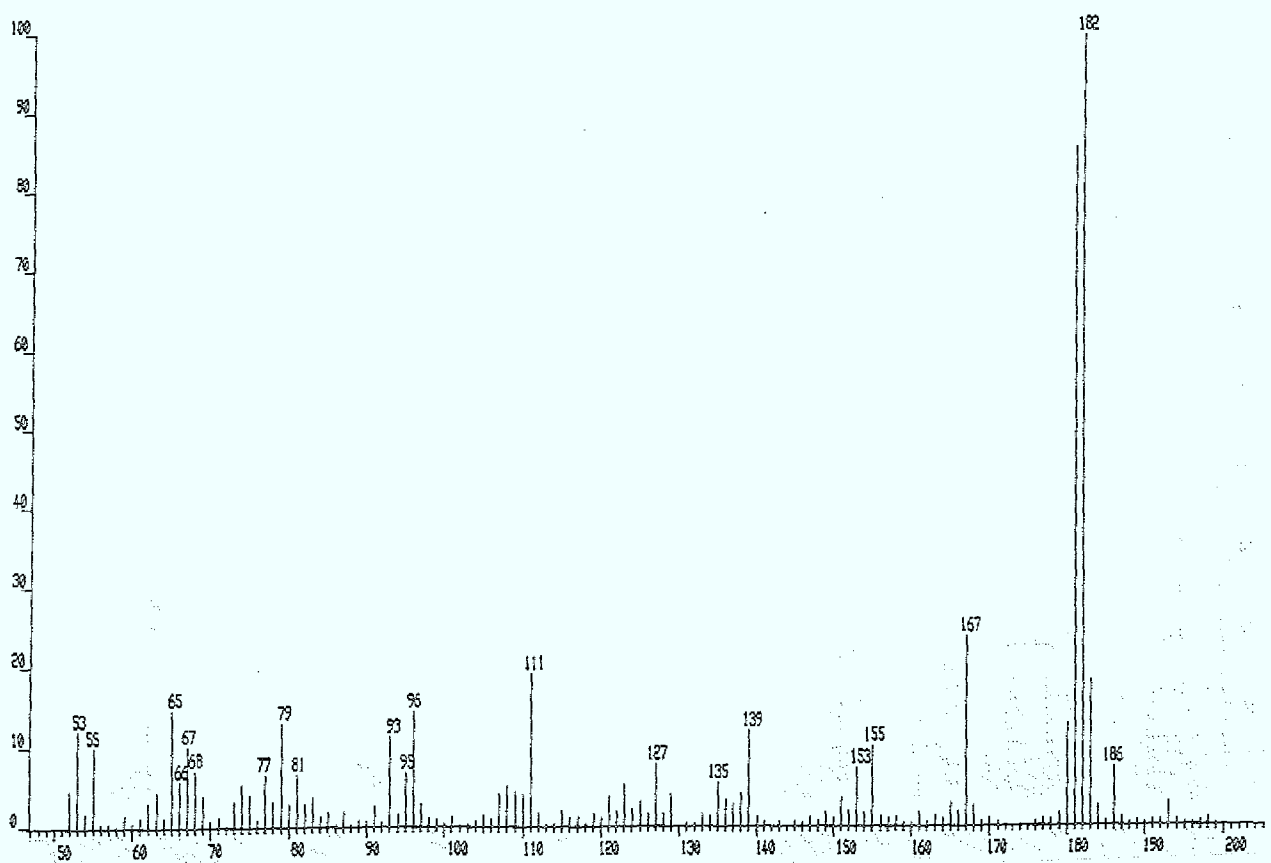


16) 9-Oxodecansäure als Methylester (MG 200)
(Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)

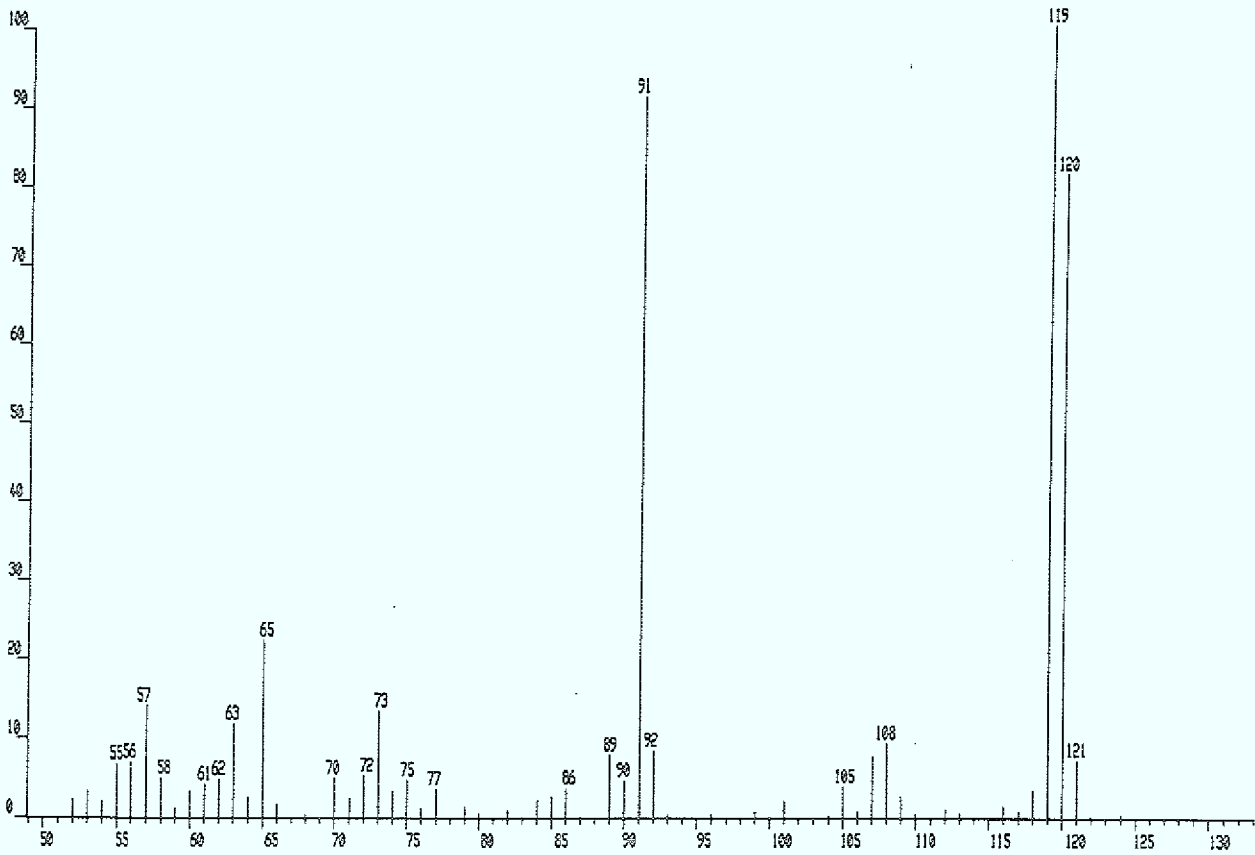




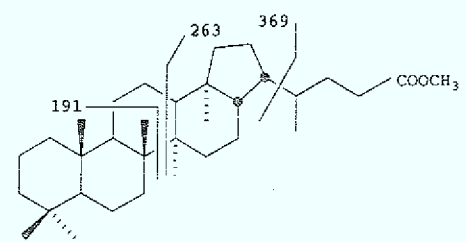
18) Hydroxydimethoxybenzaldehyd (MG 182)
 (Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



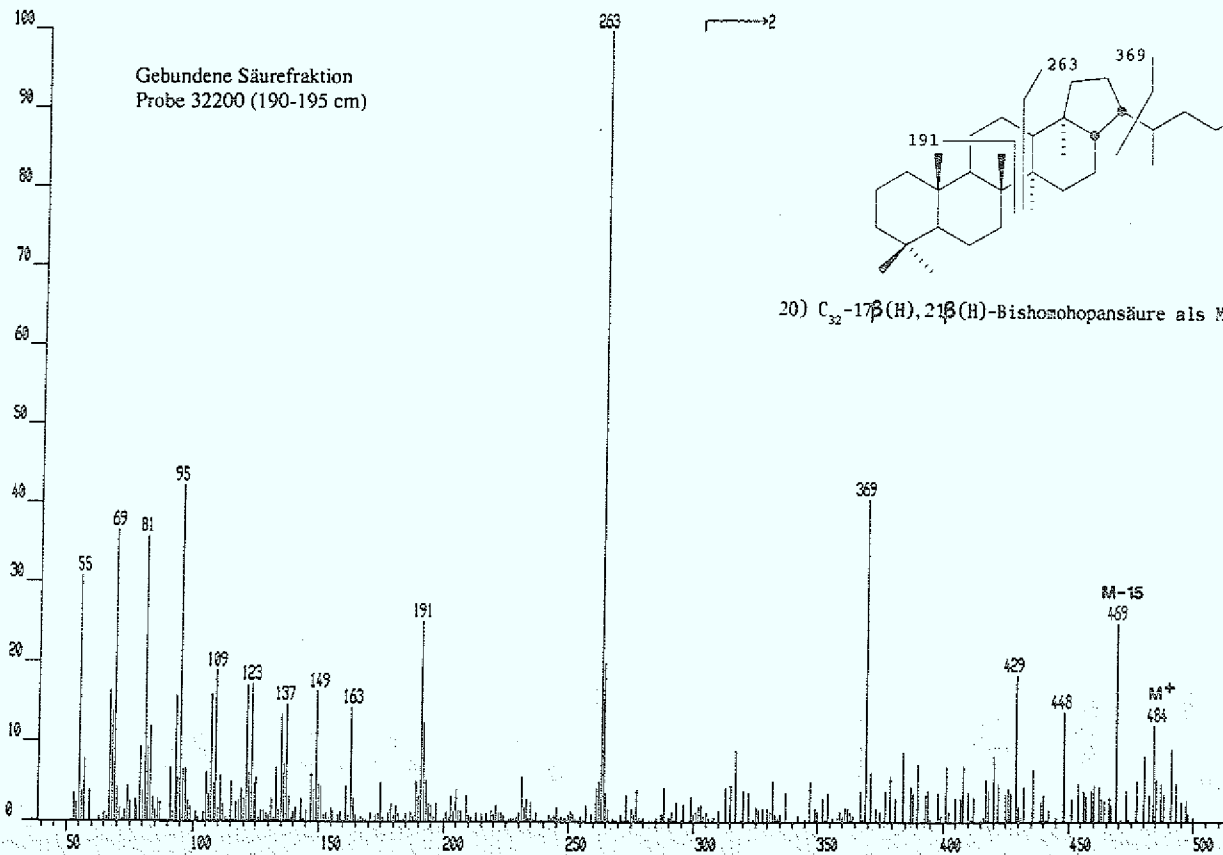
19) Methylbenzaldehyd (MG 120)
 (Probe 32185, 97,5-105,0 cm, gebundene Fraktion)



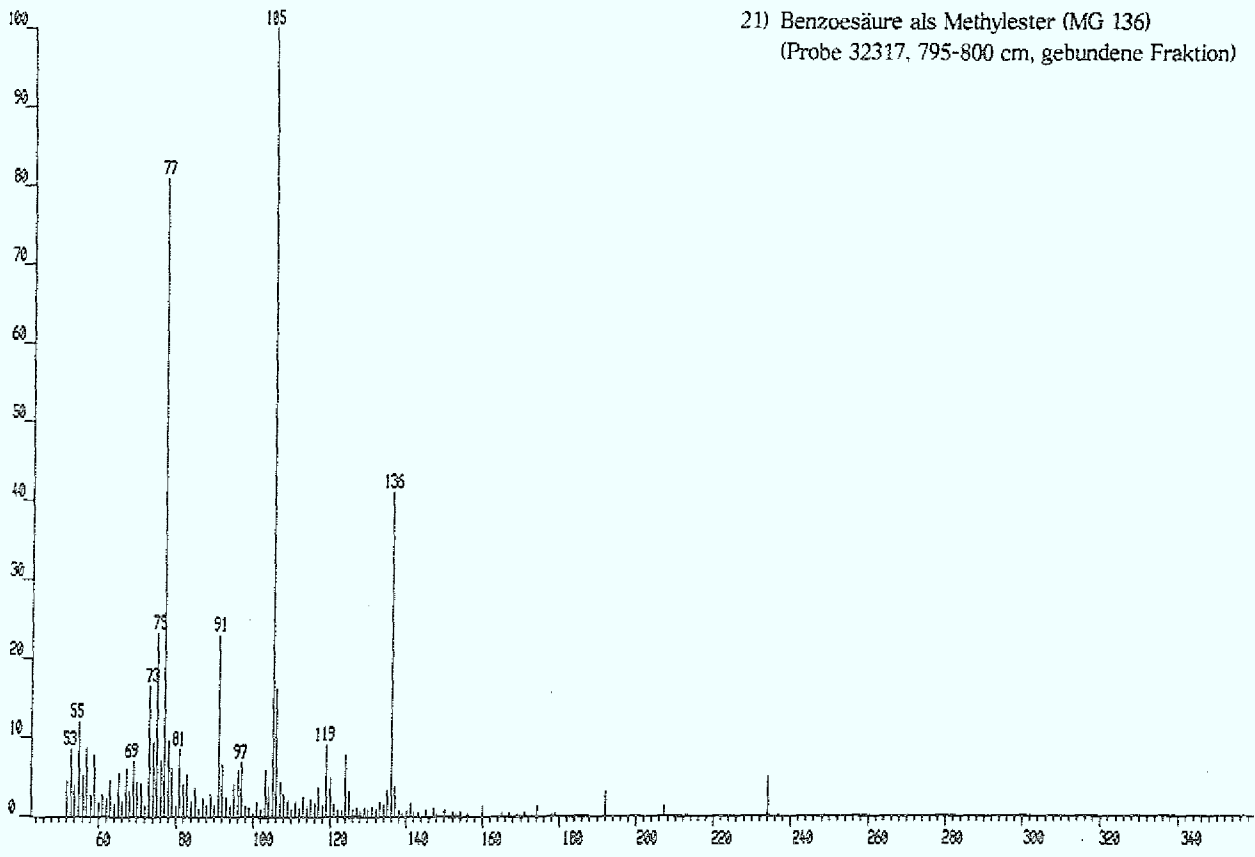
Gebundene Säurefraktion
 Probe 32200 (190-195 cm)



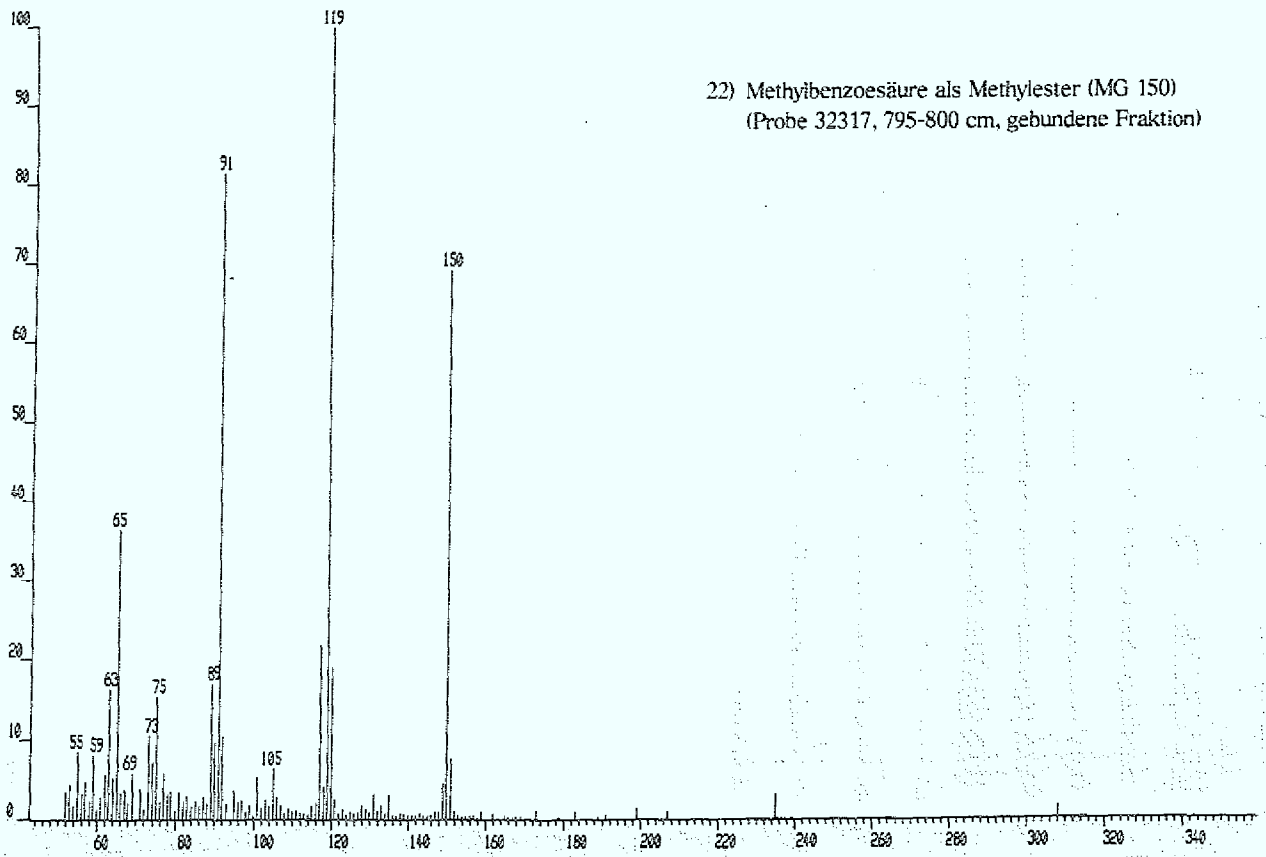
20) C₃₂-17β(H), 21β(H)-Bishomohopansäure als Methylester

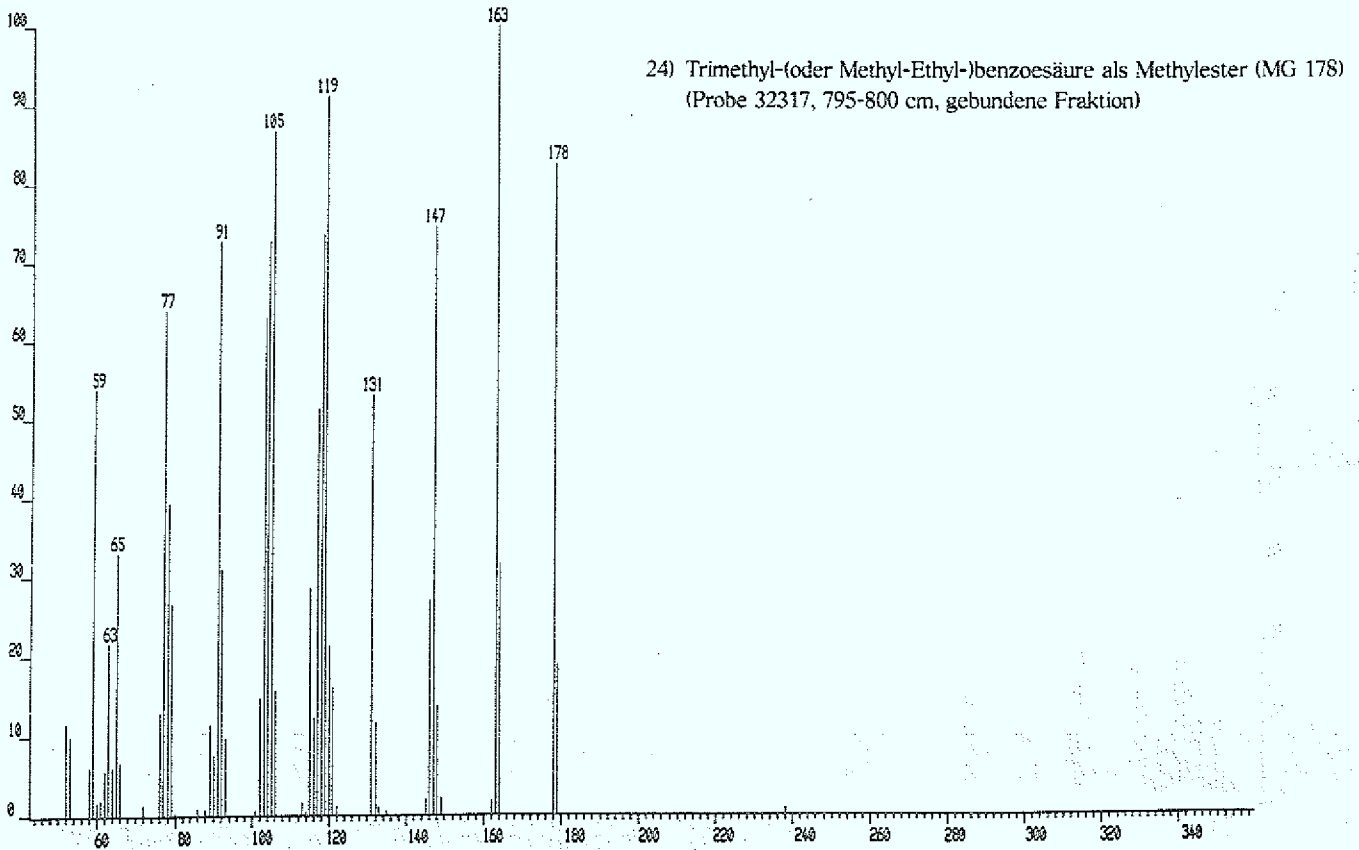
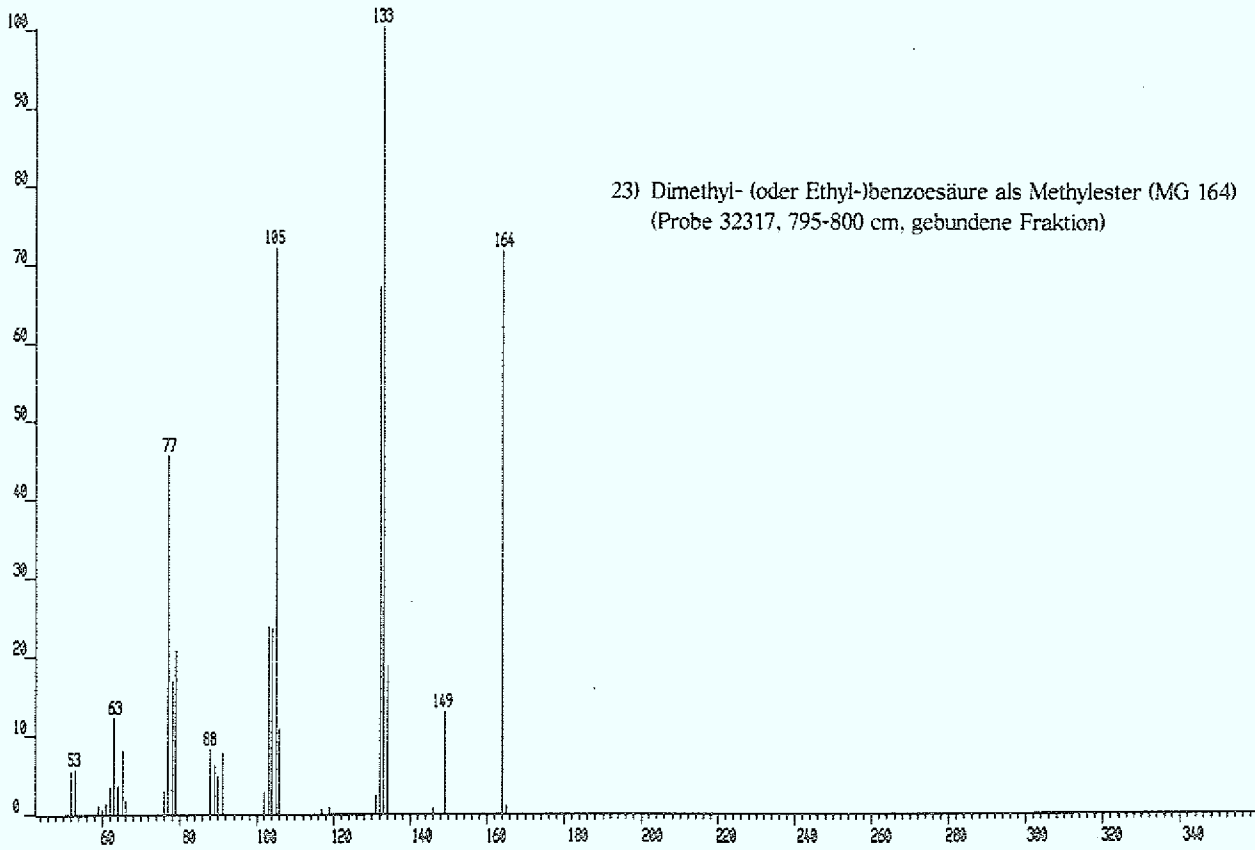


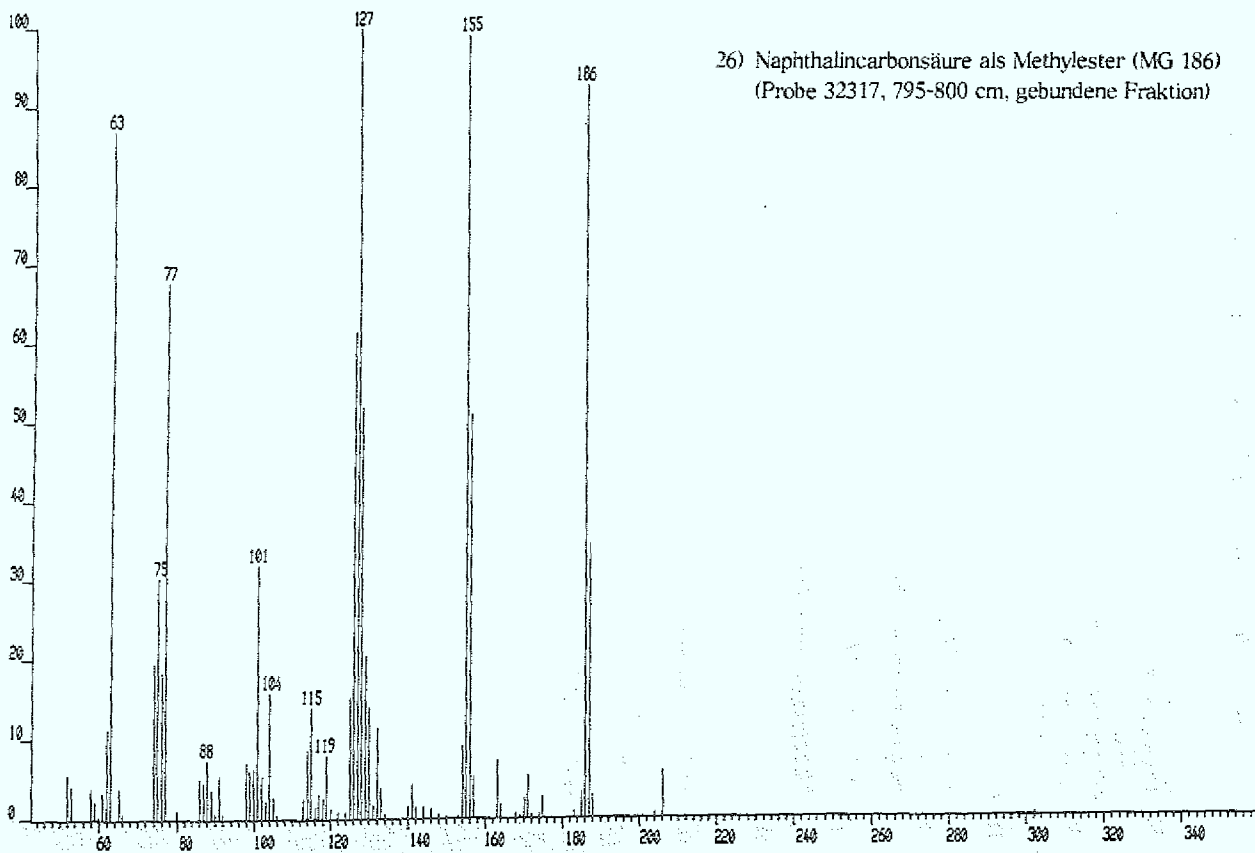
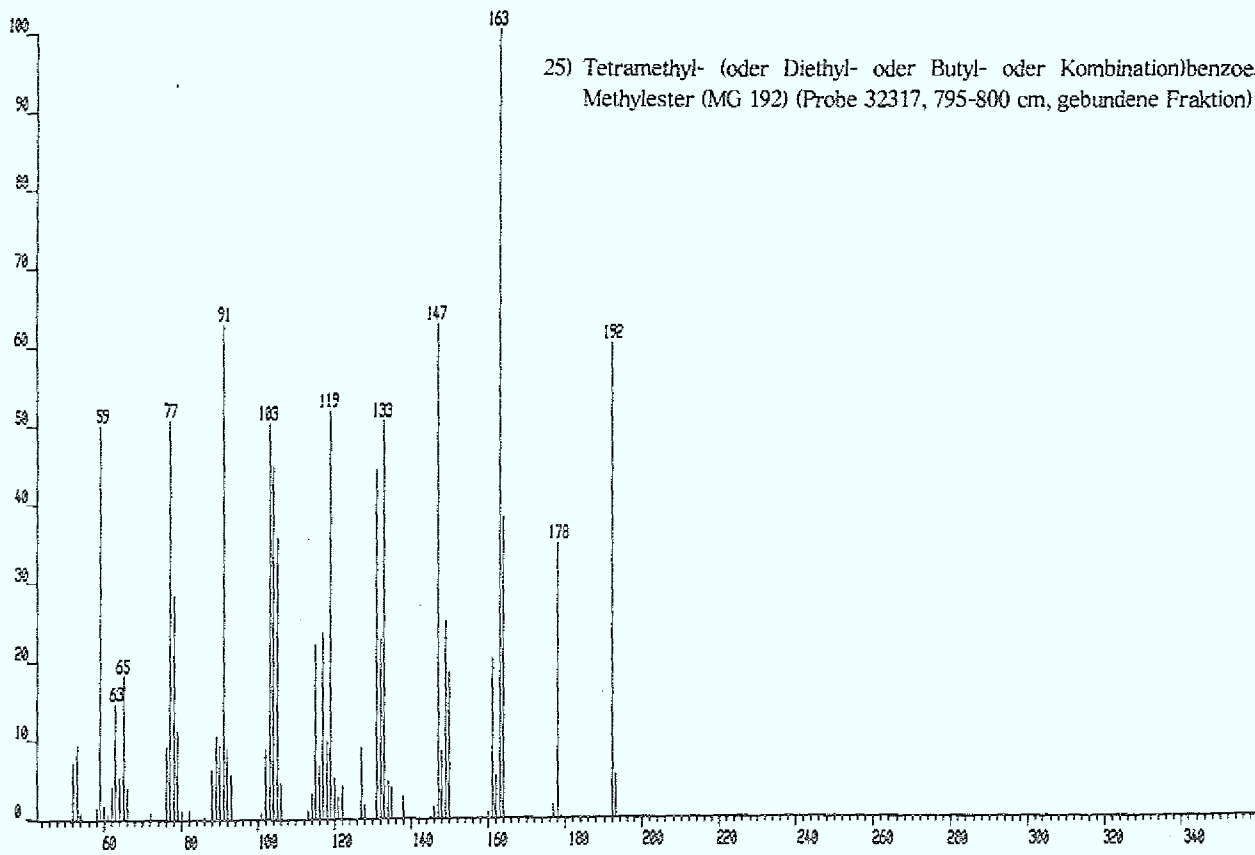
21) Benzoesäure als Methylester (MG 136)
(Probe 32317, 795-800 cm, gebundene Fraktion)

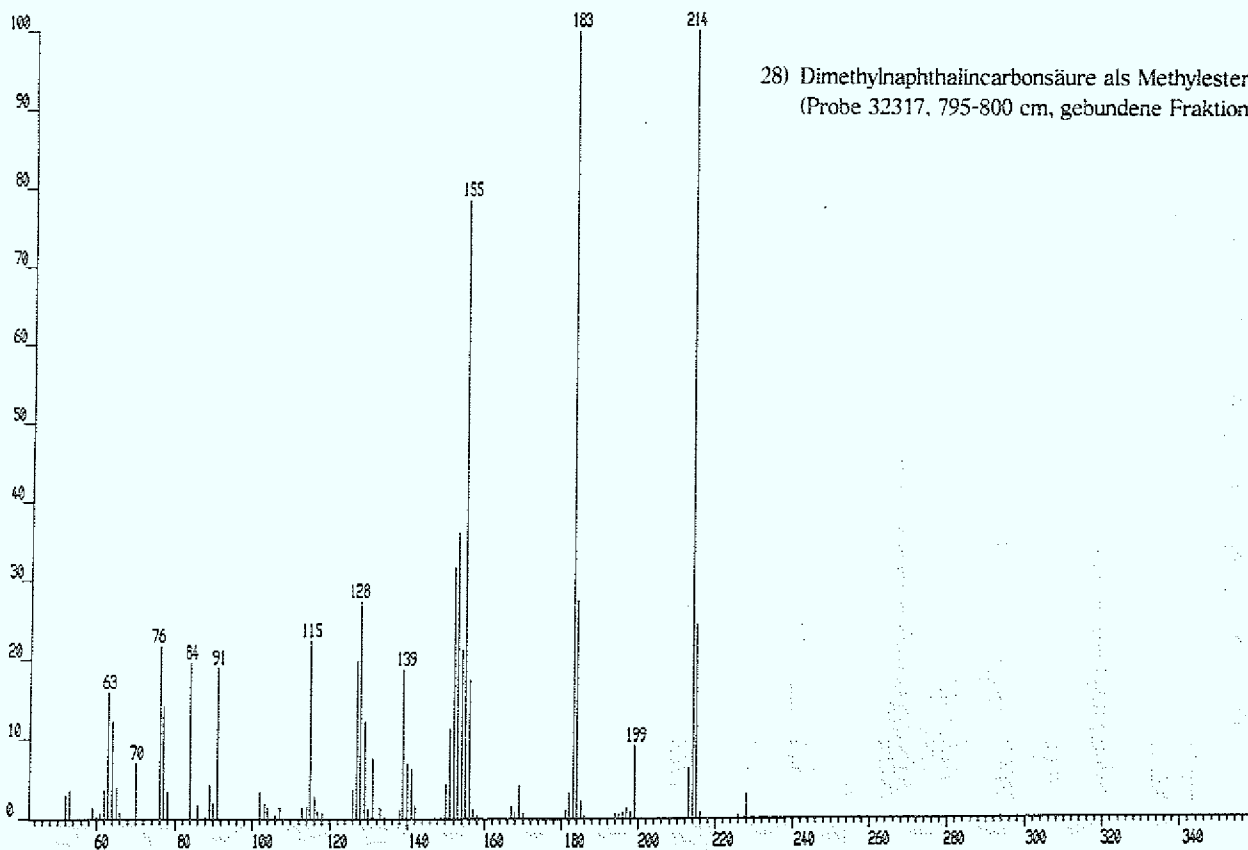
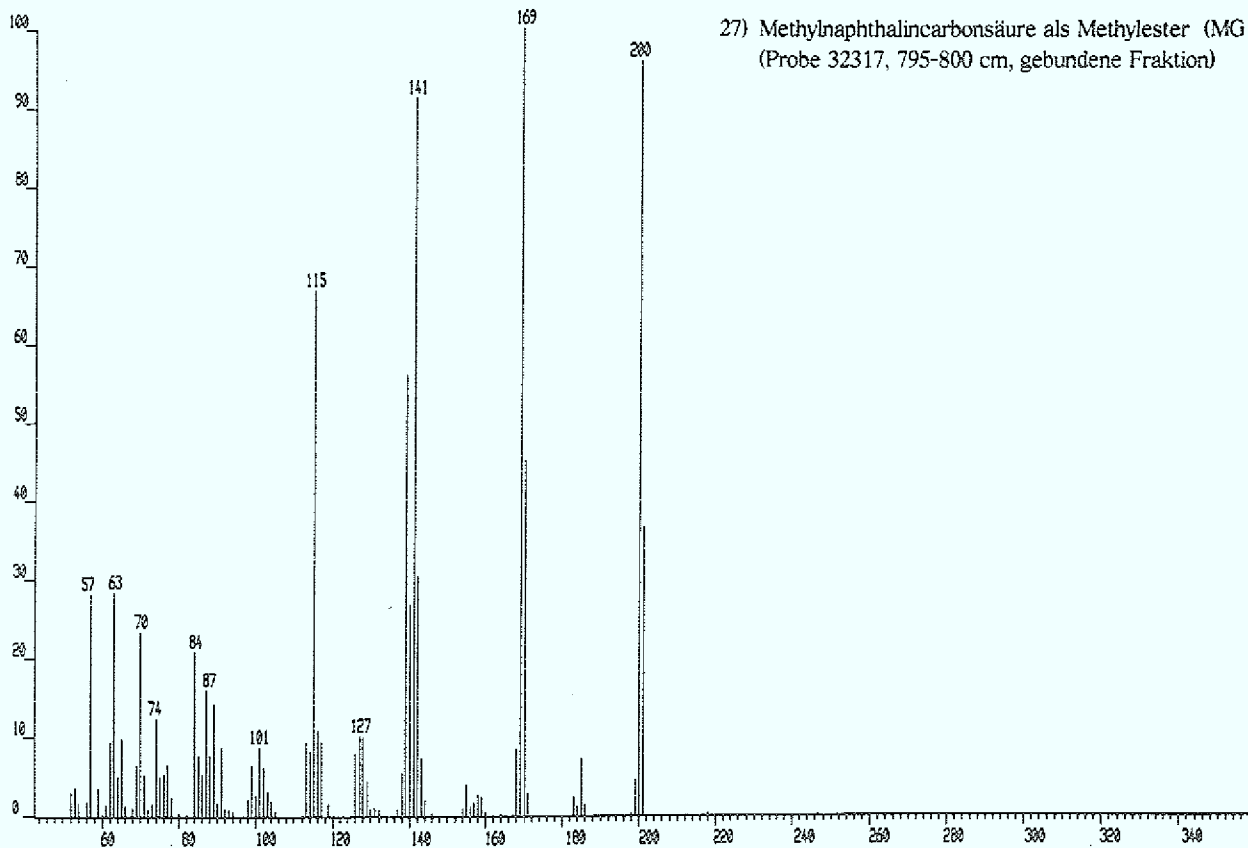


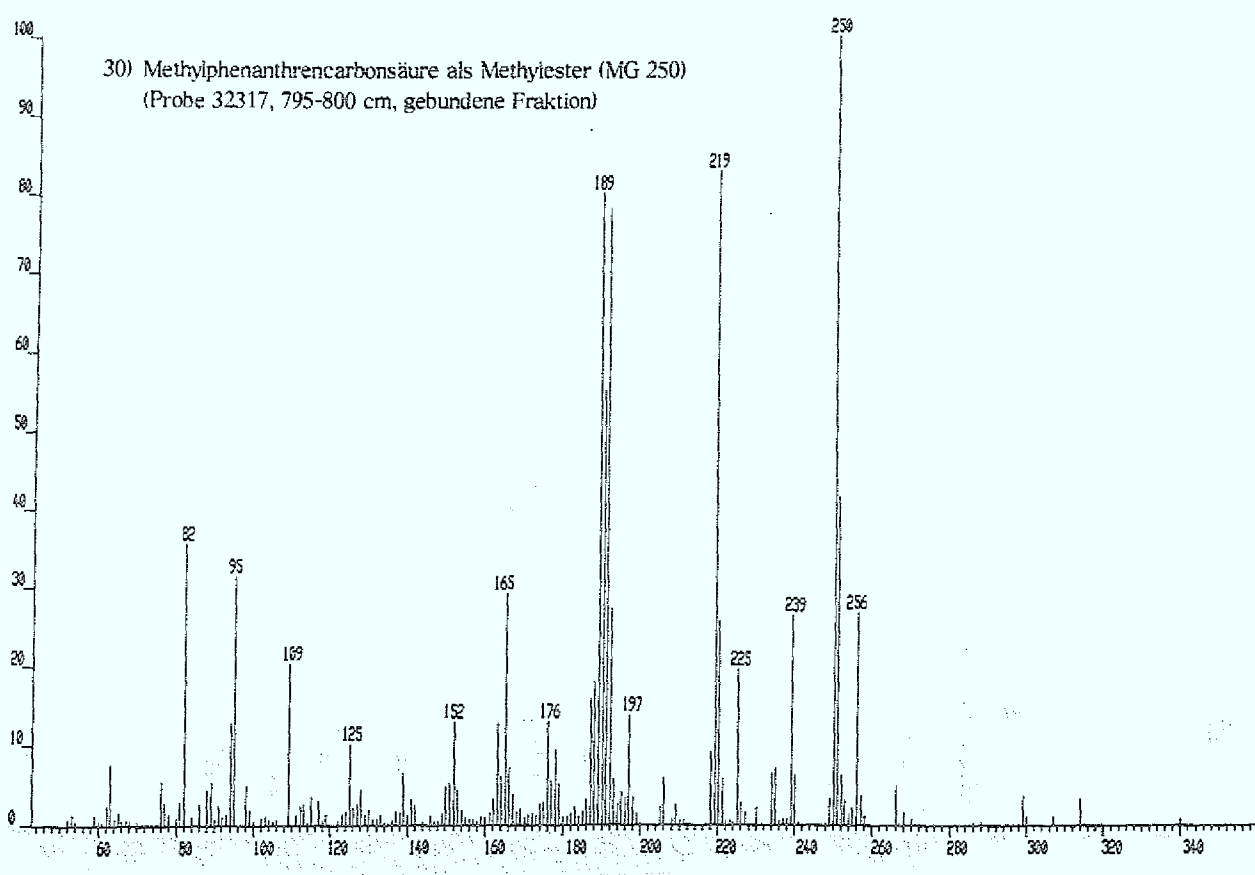
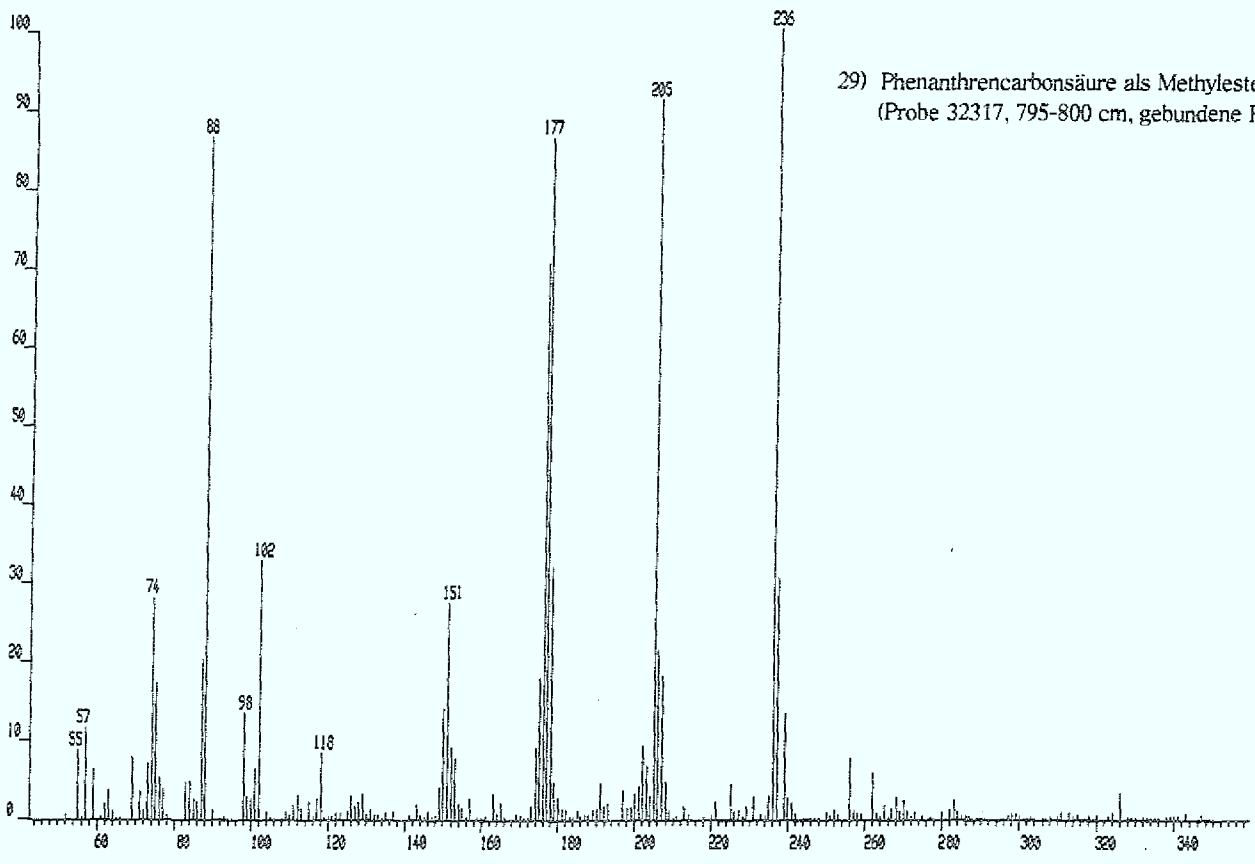
22) Methybenzoesäure als Methylester (MG 150)
(Probe 32317, 795-800 cm, gebundene Fraktion)

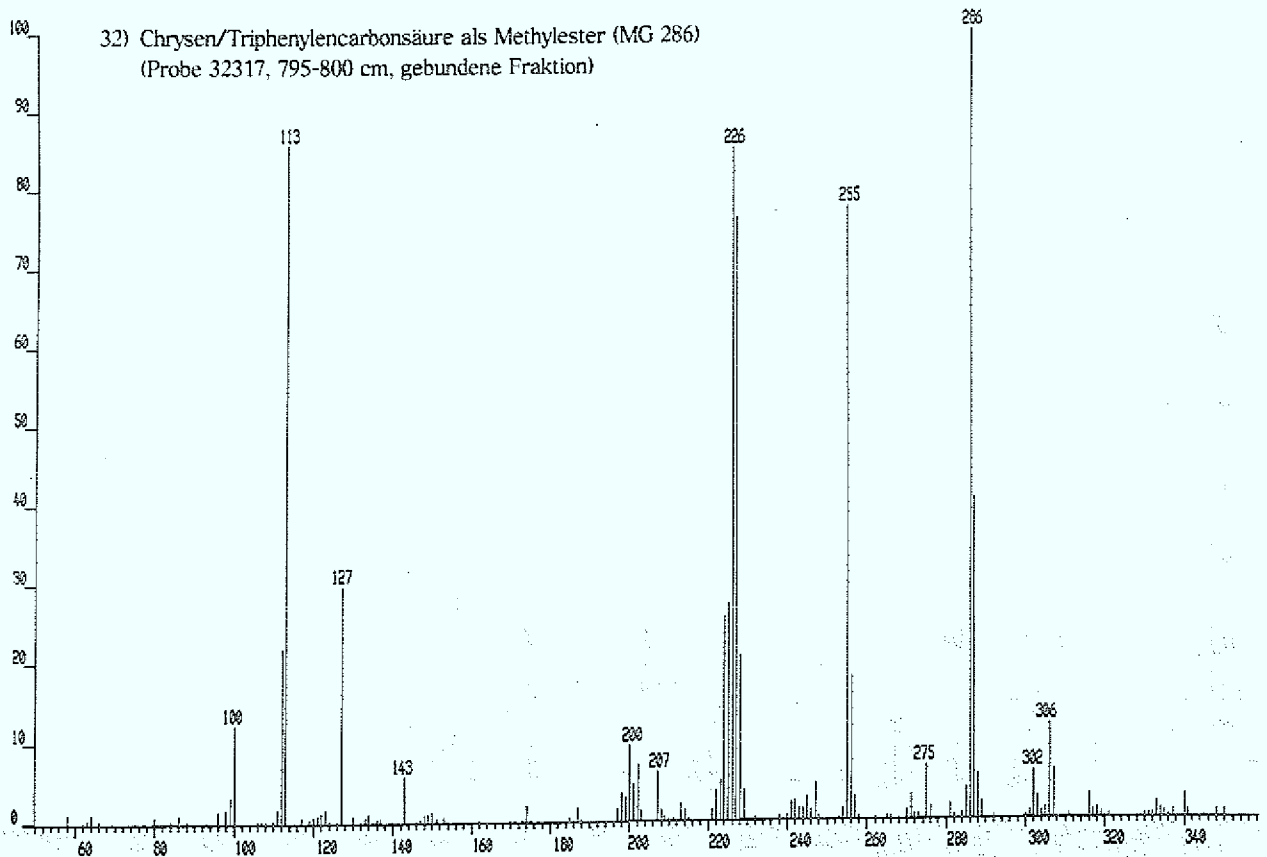
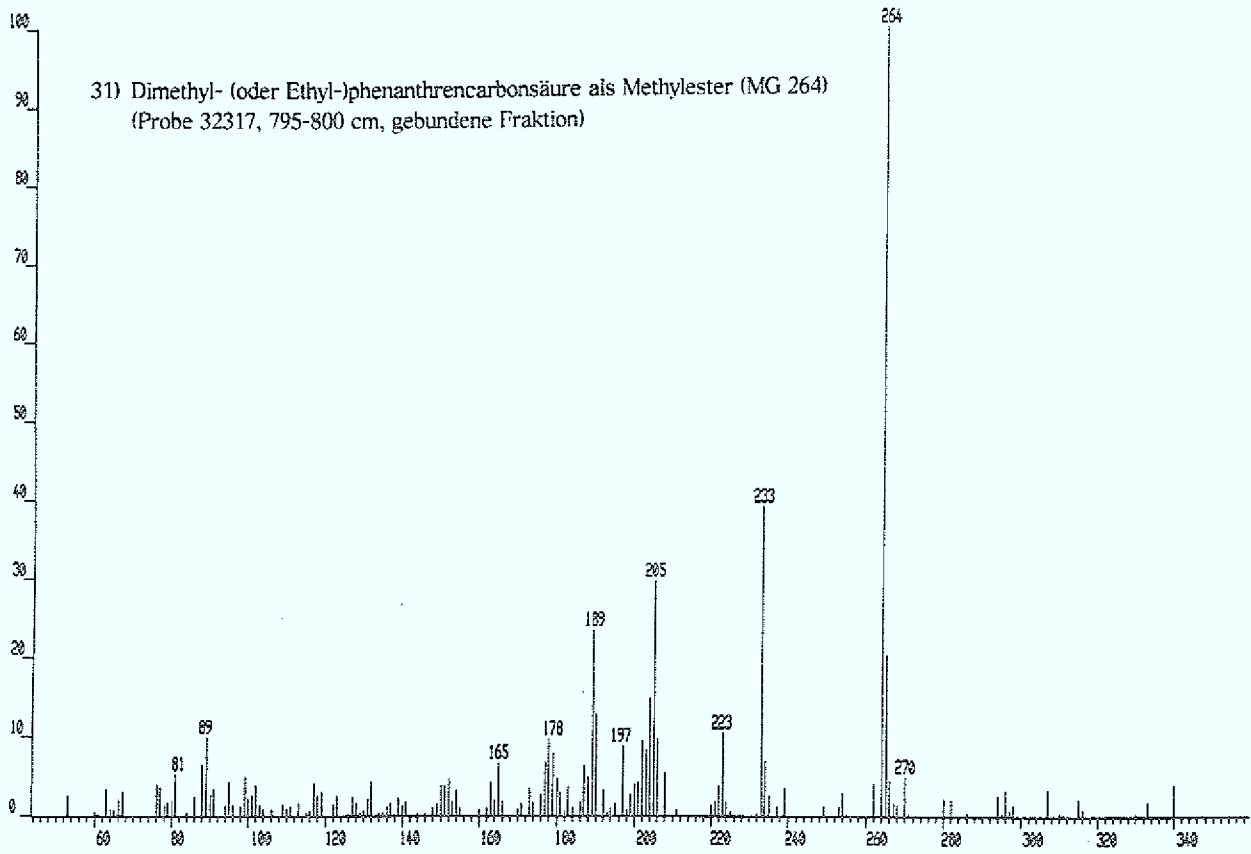












ANHANG G

Alkohole:

ausgewählte Massenspektren

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses.

6. The sixth part of the document is a list of names and addresses.

7. The seventh part of the document is a list of names and addresses.

8. The eighth part of the document is a list of names and addresses.

9. The ninth part of the document is a list of names and addresses.

10. The tenth part of the document is a list of names and addresses.

11. The eleventh part of the document is a list of names and addresses.

12. The twelfth part of the document is a list of names and addresses.

13. The thirteenth part of the document is a list of names and addresses.

14. The fourteenth part of the document is a list of names and addresses.

15. The fifteenth part of the document is a list of names and addresses.

16. The sixteenth part of the document is a list of names and addresses.

17. The seventeenth part of the document is a list of names and addresses.

18. The eighteenth part of the document is a list of names and addresses.

19. The nineteenth part of the document is a list of names and addresses.

20. The twentieth part of the document is a list of names and addresses.

21. The twenty-first part of the document is a list of names and addresses.

22. The twenty-second part of the document is a list of names and addresses.

23. The twenty-third part of the document is a list of names and addresses.

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

5. The fifth part of the document is a list of names and addresses.

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

3. The third part of the document is a list of names and addresses.

4. The fourth part of the document is a list of names and addresses.

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

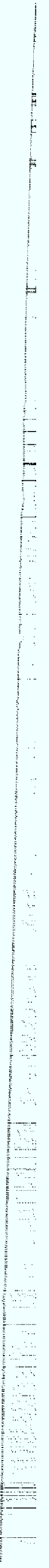
2. The second part of the document is a list of names and addresses.

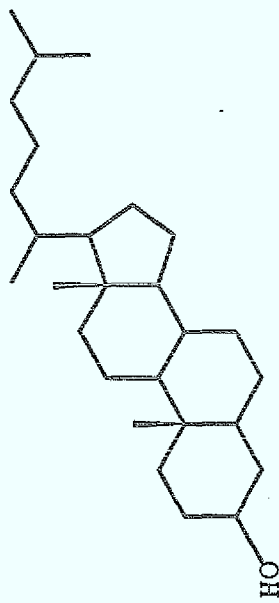
1. The first part of the document is a list of names and addresses.

2. The second part of the document is a list of names and addresses.

1. The first part of the document is a list of names and addresses.

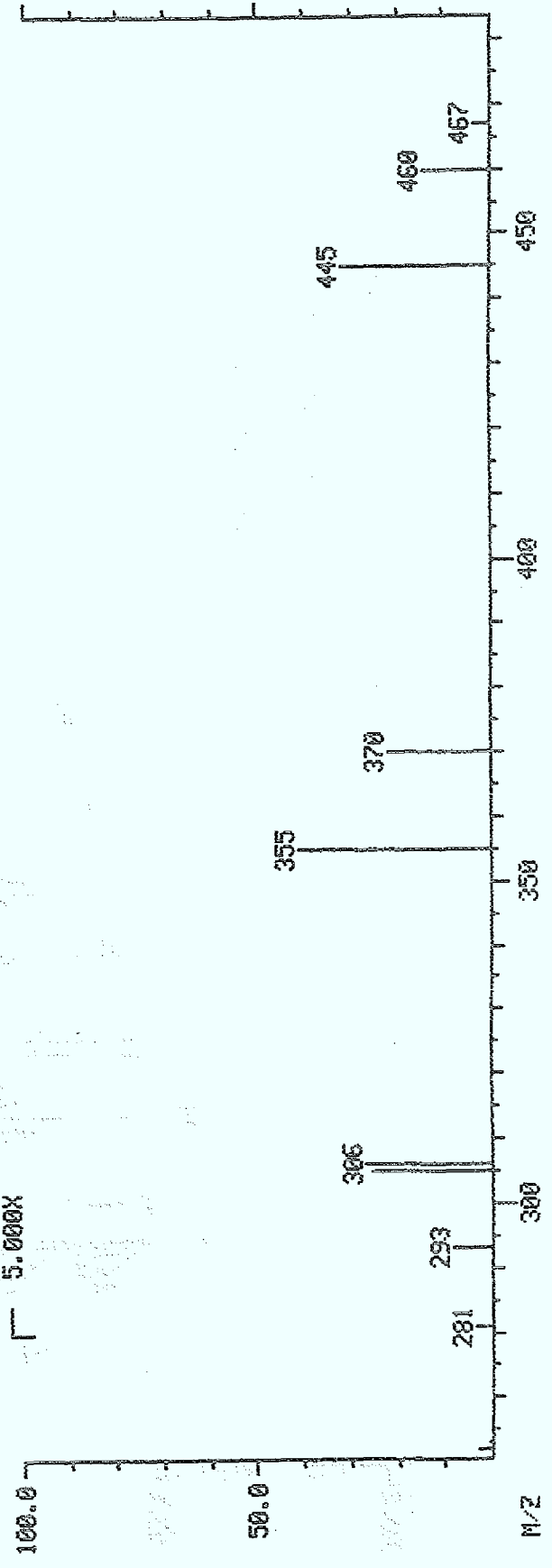
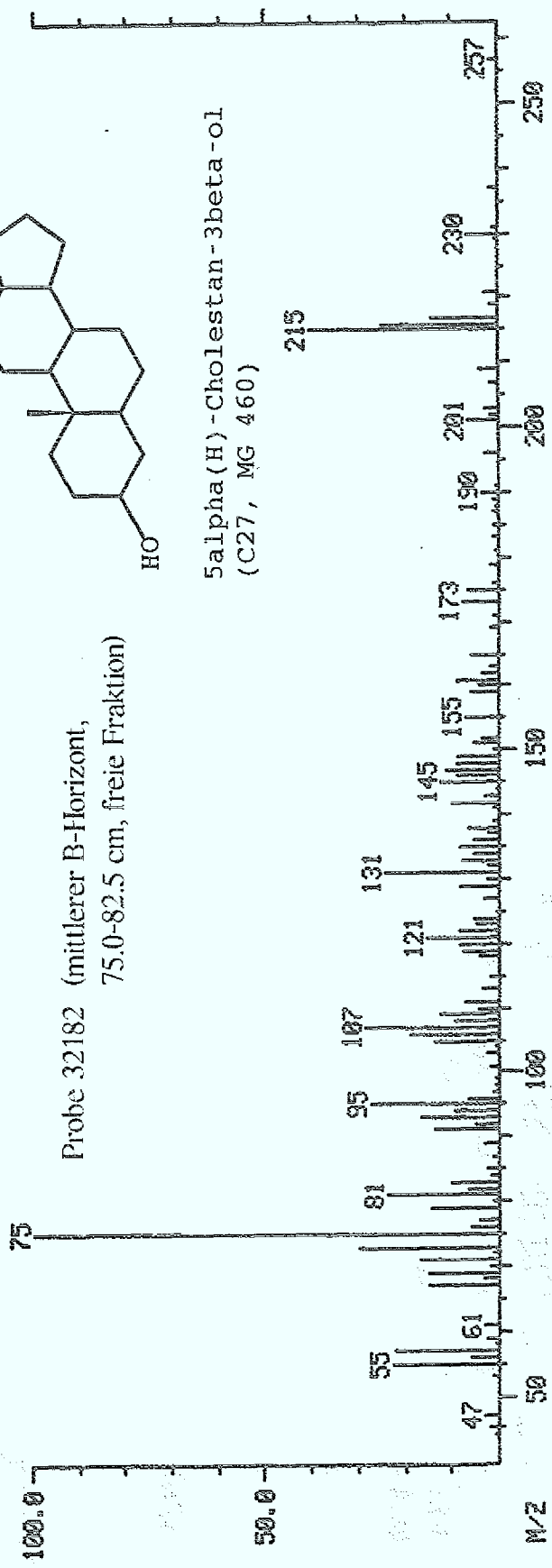
2. The second part of the document is a list of names and addresses.

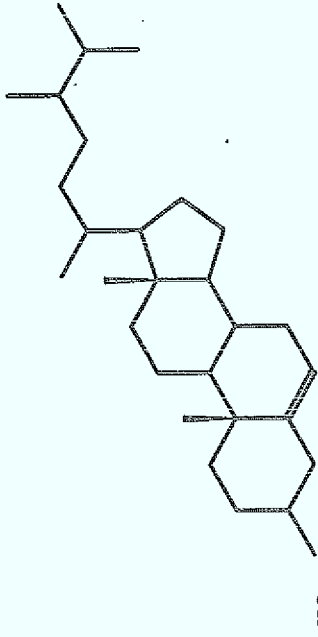




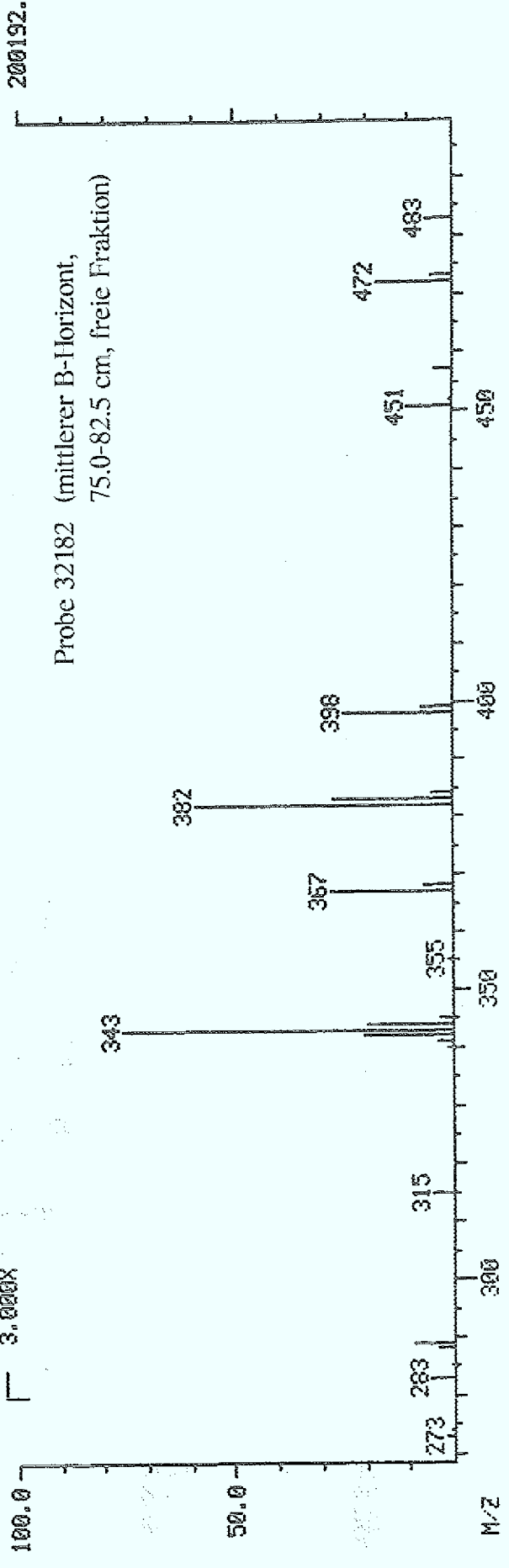
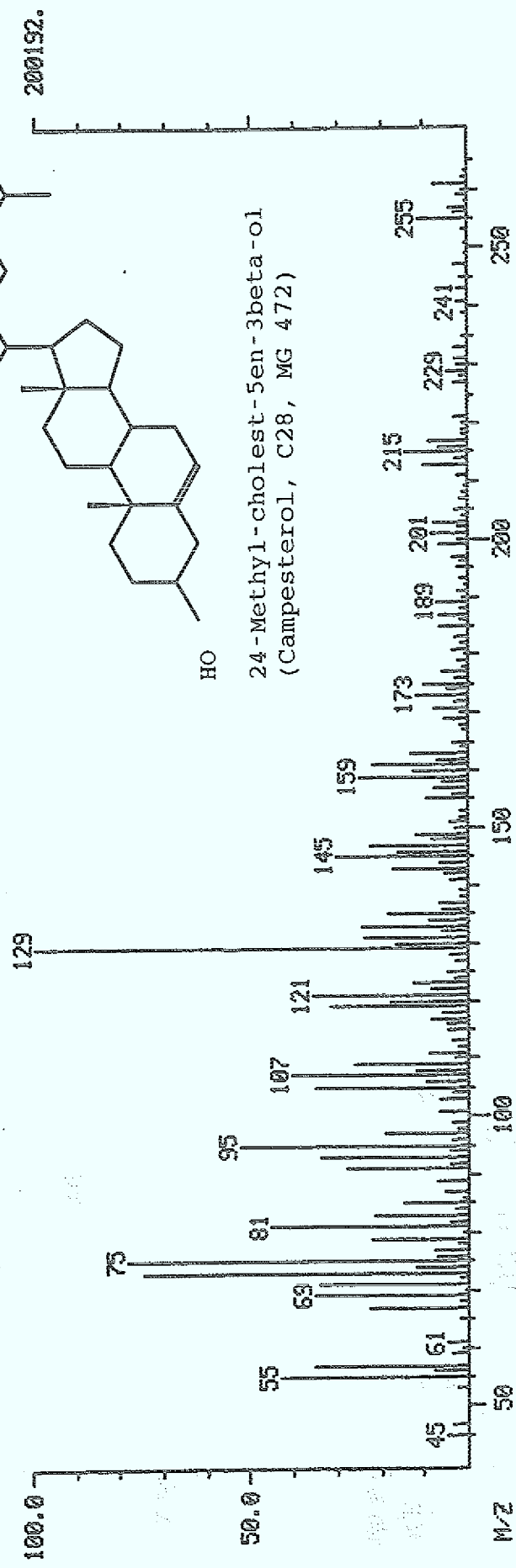
Probe 32182 (mittlerer B-Horizont,
75.0-82.5 cm, freie Fraktion)

5alpha(H)-Cholestan-3beta-ol
(C27, MG 460)

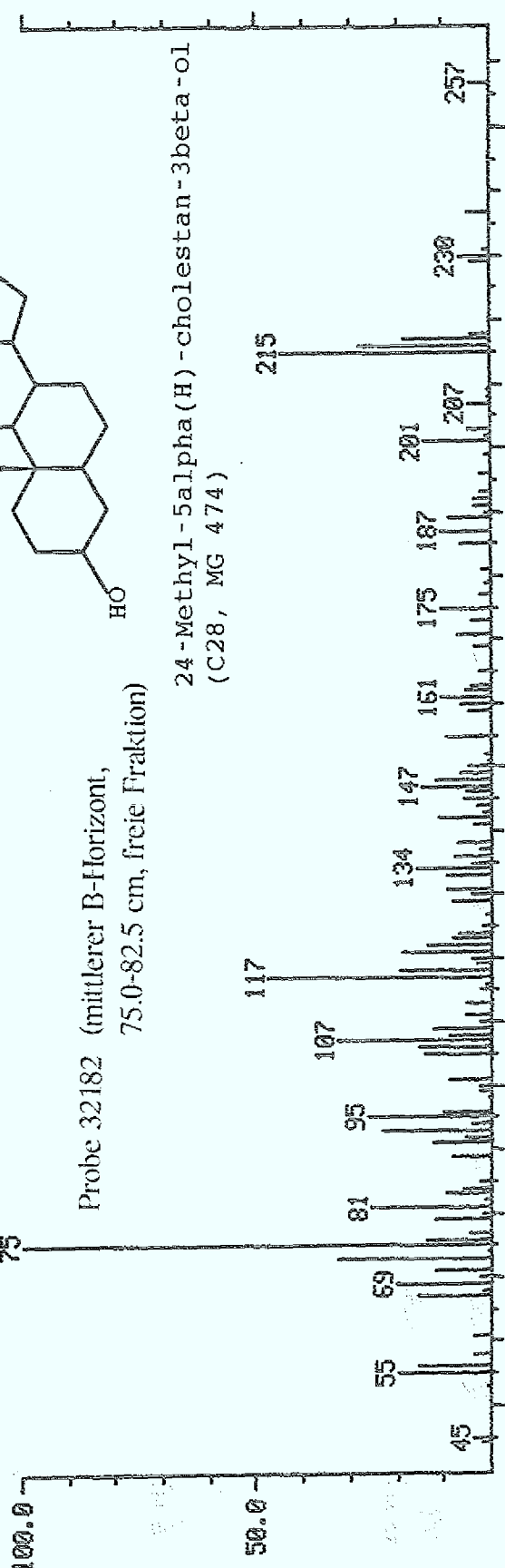
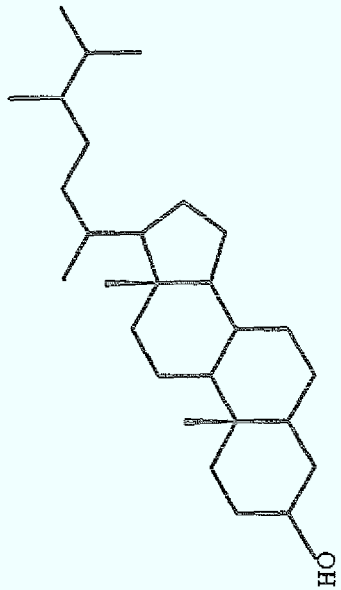




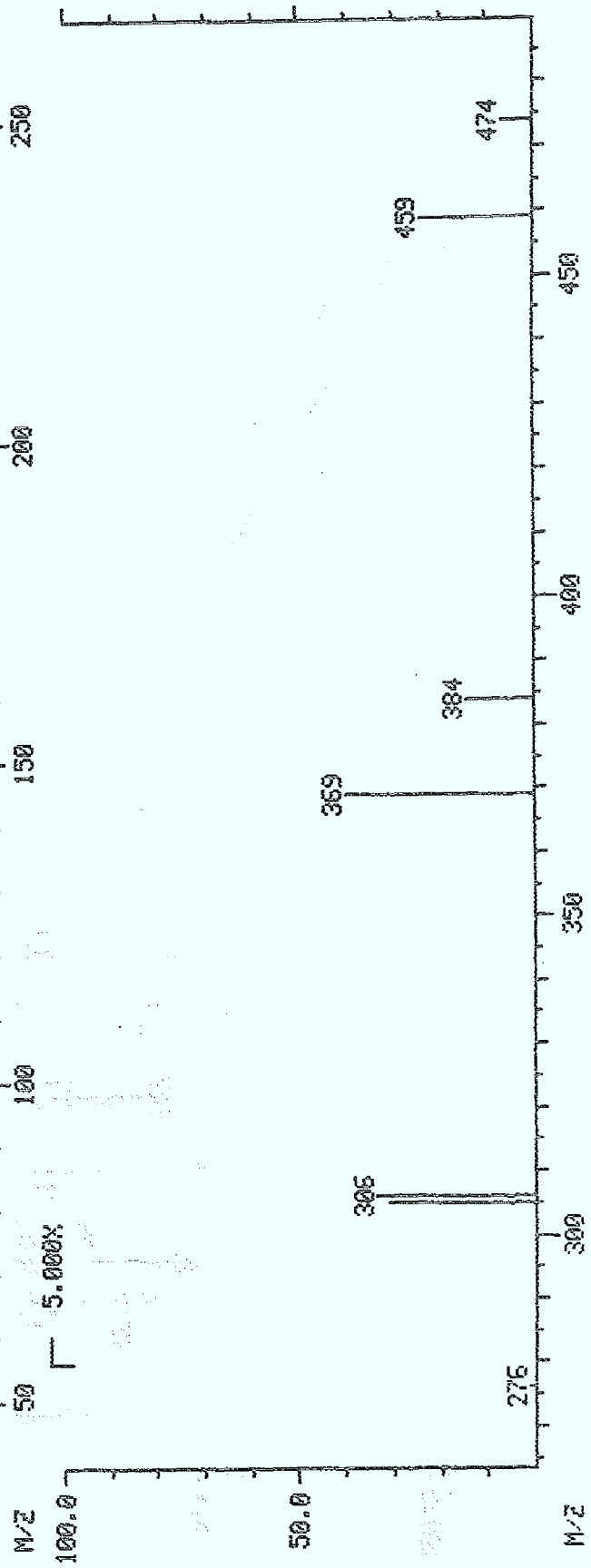
24-Methyl-cholest-5en-3beta-ol
(Campesterol, C28, MG 472)



Probe 32182 (mittlerer B-Horizont,
75.0-82.5 cm, freie Fraktion)



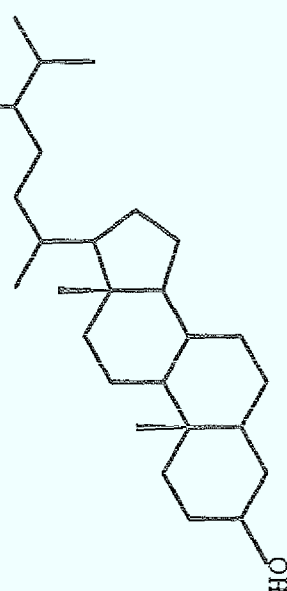
24-Methyl-5alpha(H)-cholestan-3beta-ol
(C28, MG 474)



45400.

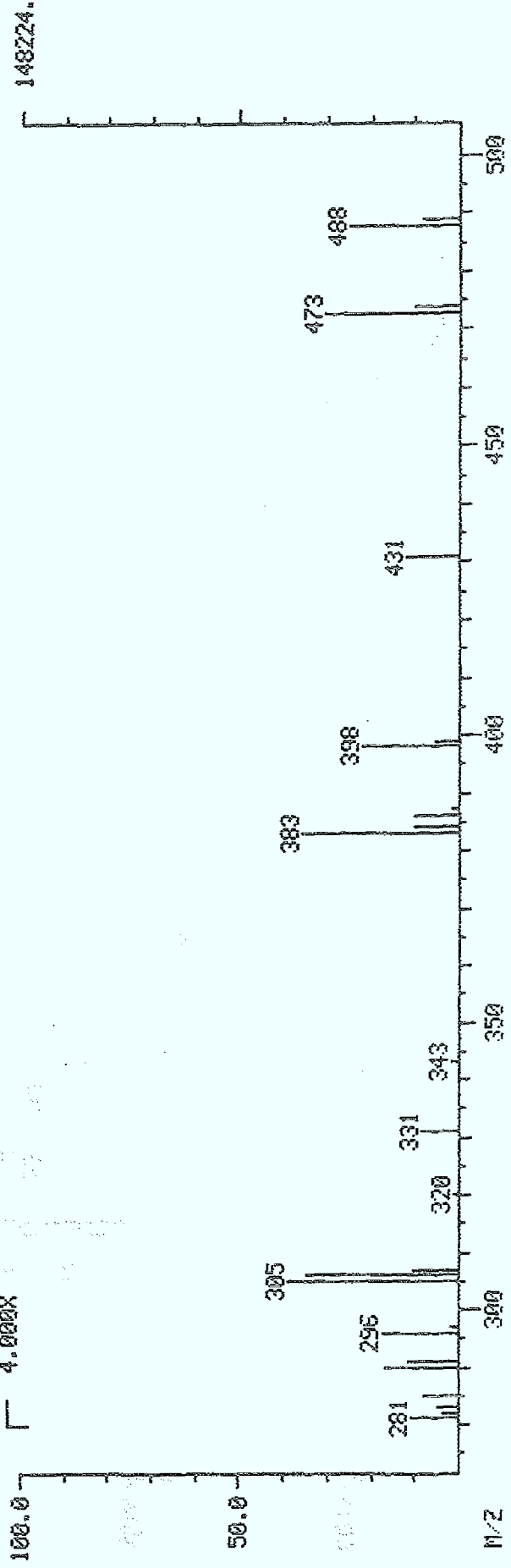
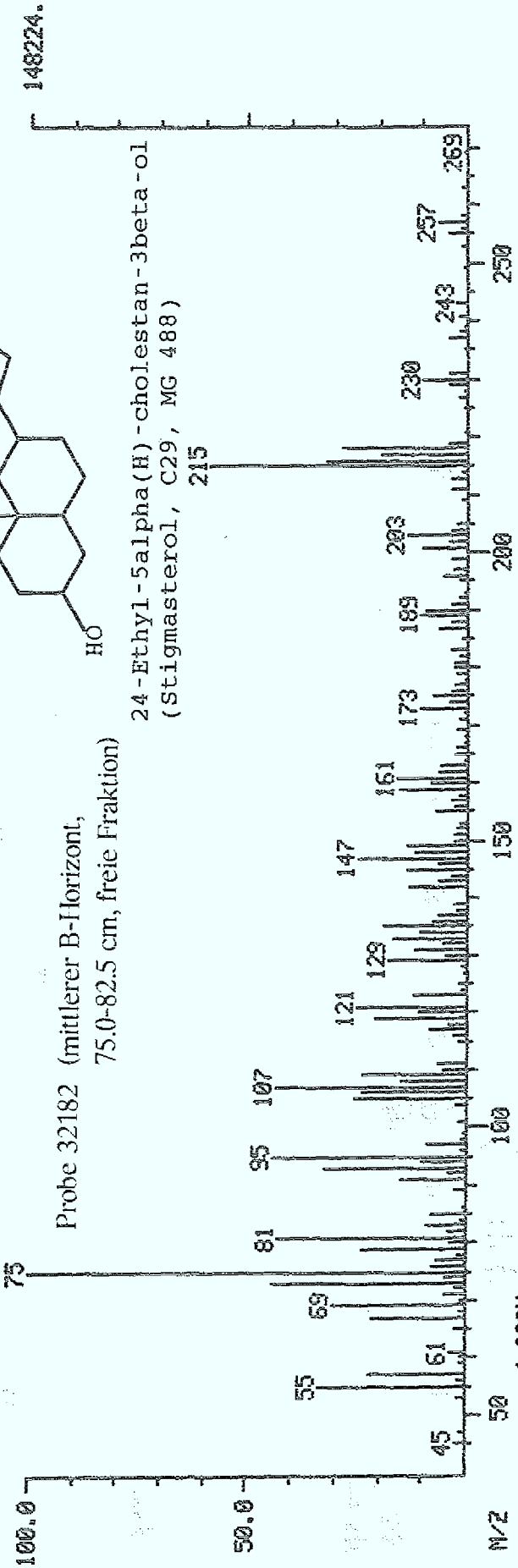
45400.

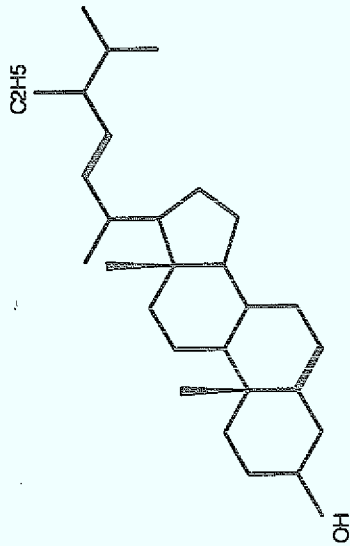
C2H5



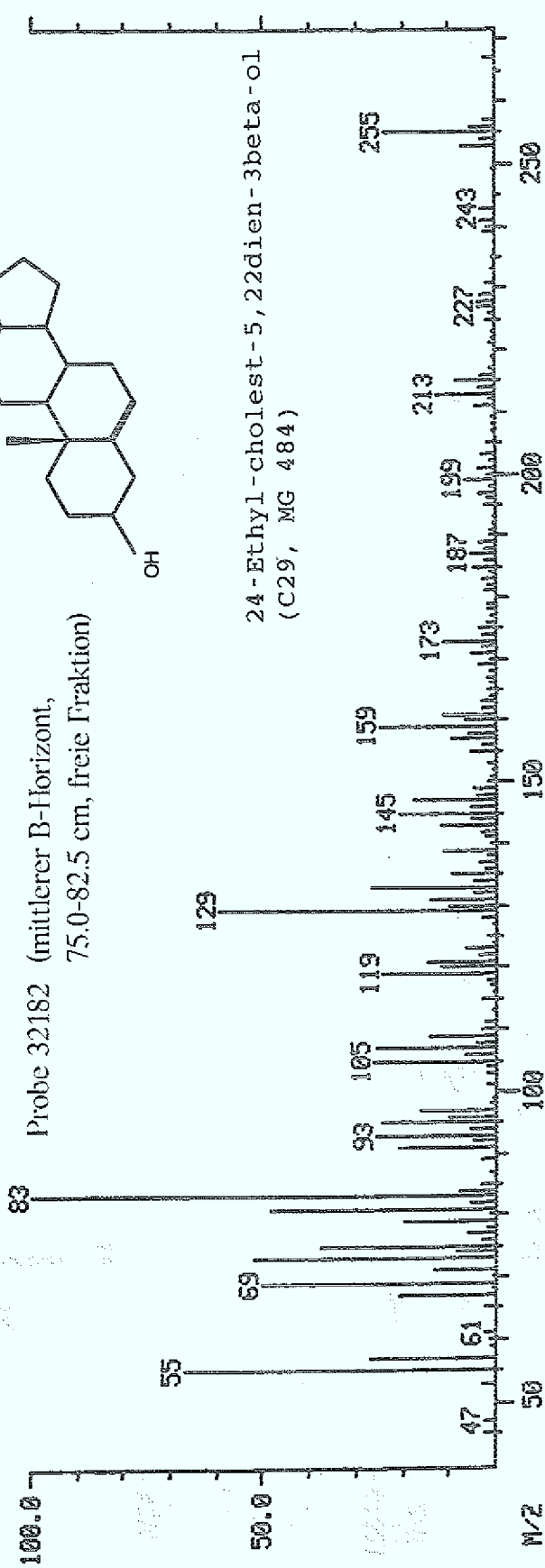
Probe 32182 (mittlerer B-Horizont,
75.0-82.5 cm, freie Fraktion)

24-Ethyl-5alpha(H)-cholestan-3beta-ol
(Stigmasterol, C29, MG 488)

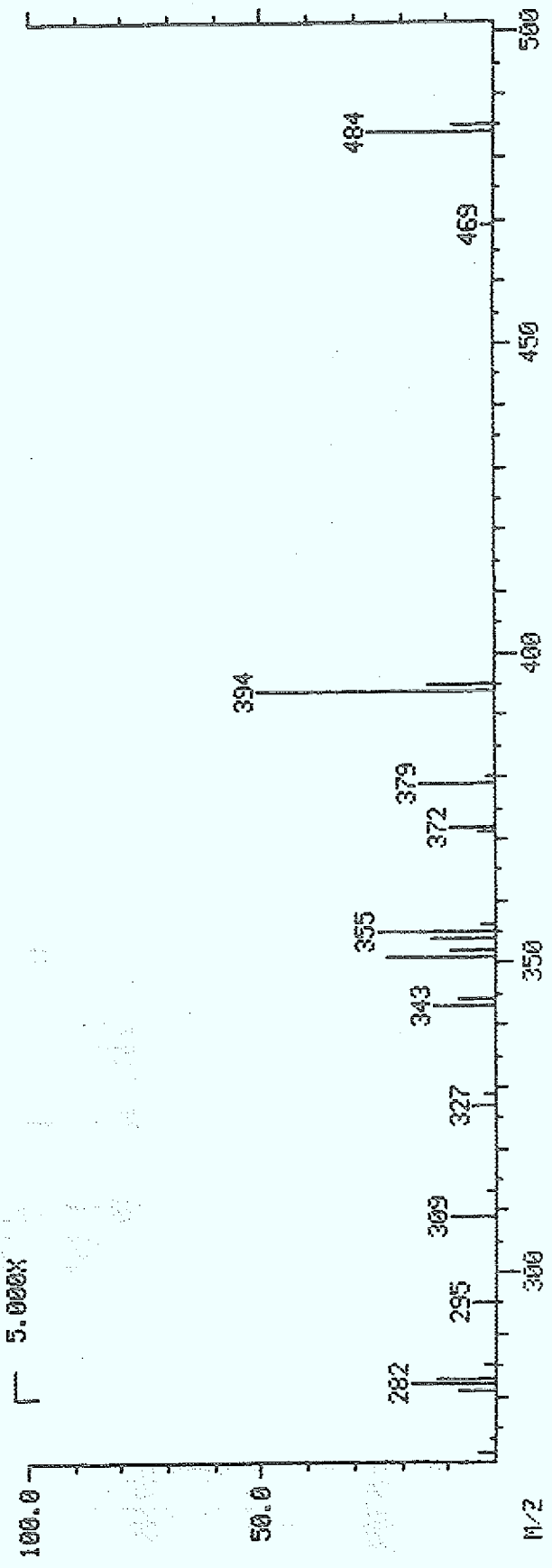




Probe 32182 (mittlerer B-Horizont,
75.0-82.5 cm, freie Fraktion)



24-Ethyl-cholest-5,22dien-3beta-ol
(C29, MG 484)



139776.

m/z

400

450

500

5.000X

m/z

100

150

200

250

100.0

50.0

50.0

100.0

ANHANG H

Verhältnswerte ausgewählter
Biomarkerverbindungen

Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup.

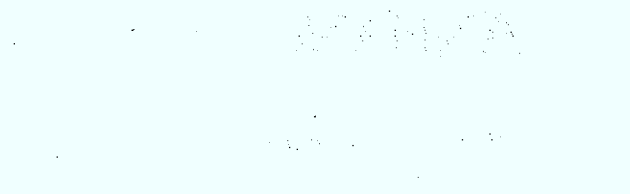


Figure 2. Schematic diagram of the experimental setup.

The experimental setup is designed to study the effects of visual feedback on motor learning. The subject is seated at a table, and the camera is positioned above the table to capture the subject's hand position. The computer provides visual feedback to the subject. The setup is used to study the effects of visual feedback on motor learning.

Biomarkerverhältniszerte (Messung von metastabilen Ionen)

Parameter:

Sterane

1 = C29-Sterane $2(\alpha\beta\beta \text{ R+S}) / 2(\alpha\beta\beta \text{ R+S}) + \alpha\alpha\alpha \text{ R+S}$

2 = C29-Sterane $\alpha\alpha\alpha \text{ S} / \alpha\alpha\alpha \text{ S} + \alpha\alpha\alpha \text{ R}$

Hopane

3 = C27-Hopane $\text{Ts} / \text{Ts} + \text{Tm}$ Ts = 18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan

Tm = 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan

4 = C30-Hopane $A / A + B$ A = 17 α (H), 21 β (H)-Hopan

B = 17 β (H), 21 α (H)-Moretan

5 = C32-17 α (H)-Hopane $22\text{S} / 22\text{S} + 22\text{R}$

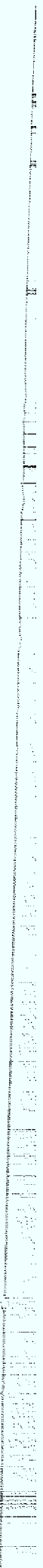
* = Mittelwert von 8 Proben aus der Forschungsbohrung Harderode (MID-Messungen)

n.a. = nicht analysiert

	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Parameter 4	Parameter 5
32172 #1	0.75	0.54	0.55	0.93	0.60
32172 #2	0.74	0.58	0.52	0.95	0.58
32172 #3	0.74	0.54	0.50	0.93	0.60
32173	0.72	0.60	0.56	0.91	0.64
32174	0.70	0.61	0.77	0.92	0.62
32175	0.71	0.55	0.58	0.93	0.63
32176	0.71	0.55	0.76	0.94	0.59
32177 #1	0.71	0.53	0.69	0.94	0.62
32177 #2	0.74	0.53	0.64	0.93	0.59
32177 #3	0.69	0.51	0.73	0.93	0.63
32178	0.70	0.50	0.69	0.93	0.64
32179	0.74	0.52	0.55	0.93	0.65
32180	0.67	0.54	0.57	0.93	0.68
32181 #1	0.71	0.55	0.61	0.94	0.62
32181 #2	0.73	0.50	0.62	0.94	0.67
32181 #3	0.72	0.51	0.63	0.94	0.63
32182 #1	0.69	0.59	n.a.	n.a.	n.a.
32182 #2	0.70	0.60	n.a.	n.a.	n.a.
32185 #1	0.72	0.51	n.a.	n.a.	n.a.
32185 #2	0.70	0.53	n.a.	n.a.	n.a.
32218 NV	0.73	0.61	0.81	0.95	0.58
32231 #1	0.74	0.57	n.a.	n.a.	n.a.
32231 #2	0.75	0.53	n.a.	n.a.	n.a.
32252 #1	0.74	0.53	n.a.	n.a.	n.a.
32252 #2	0.75	0.55	n.a.	n.a.	n.a.
Postdomenschiefer*	0.746	0.473	0.845	0.925	0.601
#1	0.76	0.46	0.86	0.92	0.61
#2	0.77	0.43	0.84	0.93	0.59
#3	0.73	0.46	0.88	0.91	0.58
#4	0.72	0.44	0.82	0.93	0.58
#5	0.74	0.51	0.83	0.91	0.63
#6	0.76	0.51	0.83	0.92	0.60
#7	0.73	0.46	0.87	0.93	0.62
#8	0.76	0.49	0.83	0.95	0.60

ANHANG I

PAK-Konzentrationen in $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockensubstanz



Handwritten text, possibly a title or header, located in the upper middle section of the page.

A vertical line of text or a small column of text on the right side of the page.

Handwritten text located in the lower right quadrant of the page.

A large block of handwritten text at the bottom of the page, appearing to be a list or a detailed note.

alle Angaben in µg/kg Trockensubstanz; n.a. = nicht analysiert; n.n. = nicht nachweisbar

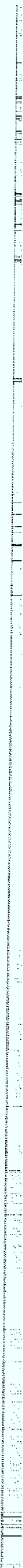
	32172	32173	32174	32175	32176	32177	32178	32179	32180	32181	32182	32185	32192	32317
Phenanthren	346.0	376.6	376.7	387.1	181.3	143.1	264.2	559.5	559.9	593.6	448.6	322.6	812.6	8471.7
Anthracen	43.2	47.1	54.8	50.4	18.0	11.8	16.4	61.3	82.1	86.1	69.0	59.1	n.n.	n.n.
4H-Cyclopenta[def]phenanthren	59.7	61.4	69.1	61.7	21.7	17.7	34.3	89.9	113.1	124.2	86.4	47.8	n.n.	n.n.
Fluoranthren	830.8	821.2	880.2	808.4	277.8	244.4	425.8	1201.8	1468.6	1592.6	1237.2	577.3	n.n.	n.n.
Pyren	562.5	549.4	590.1	541.5	191.7	166.9	277.4	811.1	984.6	1070.7	814.5	373.3	n.n.	n.n.
Benz[a]anthracen	348.1	331.3	350.7	321.1	108.2	94.7	147.2	477.1	606.7	647.5	490.4	230.2	n.n.	n.n.
Chrysen/Triphenylen	579.8	577.4	602.6	562.4	241.4	191.2	240.0	775.4	941.1	951.0	716.6	353.1	1140.5	4231.5
Benzofluoranthene	937.3	851.0	889.4	854.0	328.3	285.1	367.5	1136.5	1454.5	1543.5	1150.3	495.6	n.n.	n.n.
Benzofluoranthene	455.3	421.3	430.1	424.6	178.4	143.8	167.9	546.4	681.8	694.1	519.2	233.3	n.n.	n.n.
Benzofluoranthene	325.1	293.2	306.2	306.7	96.1	45.8	135.1	371.6	535.8	618.7	402.7	193.5	n.n.	n.n.
Perylen	92.1	74.5	75.4	76.7	28.4	16.2	32.7	93.9	137.2	167.4	107.1	n.a.	n.n.	n.n.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	326.6	277.7	259.3	299.7	99.8	80.4	114.3	308.4	407.4	448.9	399.3	140.2	n.n.	n.n.
Benzofluoranthene	343.1	280.1	279.9	316.8	117.4	91.1	96.6	311.9	405.3	473.5	369.9	123.8	n.n.	n.n.
Summe aller Verbindungen	5249.6	4982.2	5166.5	5011.1	1888.5	1534.2	2319.4	6744.8	8358.1	9009.8	6811.2	3149.8	1953.1	12703.2
Summe Hollandliste	4080.0	3855.6	4001.8	3906.6	1468.3	1187.6	1807.1	5293.5	6461.4	6953.4	5284.0	2495.4	1953.1	12703.2

[Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]



[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]

100



JUL-2923

Juni 1994

ISSN 0944-2952