

**Die Landpflanzenevolution im Phanerozoikum
aus petrographischer und geochemischer Sicht**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Birgit Gieren

aus Aachen

Göttingen 2006

D 7

Referentin/Referent: Prof. Dr. Reitner

Korreferentin/Korreferent: Prof. Dr. Gravenhorst

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2006

Zusammenfassung

Der Ursprung und die frühe Diversifizierung der Landpflanzen stellen den Beginn einer Zeit unvergleichlicher Entwicklungen innerhalb des Pflanzenreichs dar. Aus einem einfachen Pflanzenkörper, der nur aus wenigen Zellen bestand, entwickelten sich Gefäßpflanzen mit einer Fülle von Anpassungen an alle nur erdenklichen Umwelteinflüsse. So entwickelten sich bis zum Ende des Devons ein ausgefeilter zwei-phasiger Lebenszyklus und eine außerordentliche Bandbreite an komplexen Organen und Gewebesystemen. Spezialisierte Fortpflanzungsorgane, Stämme mit einem komplizierten Wasserleitsystem, Stützgewebe, Epidermisstrukturen für den Gasaustausch mit der Atmosphäre, verschiedenartige Blätter und Wurzeln gehörten zu den wichtigsten Neuentwicklungen. Diese und andere Innovationen führten zum Aufbau erster pflanzendominierter, terrestrischer Ökosysteme, die einen großen Einfluss auf die globale Entwicklung hatten. Das Ziel dieser Arbeit war es zu überprüfen, ob sich diese Entwicklungen an fossilem, makromolekularem organischen Material nachvollziehen lassen. Hierzu wurden Kohlen und pflanzliche Makrofossilien aus den Zeitaltern des Devon, Karbon, Perm, der Oberen Trias und dem Eozän untersucht.

Das Hauptproblem bei der Untersuchung des makromolekularen Anteils von Kohlen ist die schlechte analytische Zugänglichkeit dieses Materials. Aus diesem Grunde wurde eine Kombination aus mikroskopischen und organisch-geochemischen Methoden angewendet. Die Mikroskopie ermöglicht eine detaillierte Beschreibung der Zusammensetzung und Qualität des untersuchten organischen Materials. Der Bereich der geochemischen Analytik umfasst Pauschalparameterbestimmungen zur generellen Charakterisierung und degradative Techniken (Pyrolyse, Hydrolyse, BBr_3 -Degradation, RuO_4 -Oxidation, TMAH Thermochemolyse) zur detaillierten strukturellen Beschreibung des makromolekularen, organischen Materials.

Die Ergebnisse zeigen, dass die große Vielfalt der Landpflanzen zwar nur durch die unendlichen Kombinationsmöglichkeiten der Makromoleküle ermöglicht werden konnte, dass aber eine Nachzeichnung der Evolution der Landpflanzen auf dieser Ebene nur begrenzt möglich ist. Es ist sehr wohl möglich, Lignin und andere für die Landpflanzenevolution elementaren makromolekularen Bestandteile zu identifizieren und im Hinblick auf ihre strukturellen Eigenschaften zu untersuchen. Evolutionäre Trends lassen sich jedoch auf diese Weise nicht nachzeichnen. Bei der allgemein bekannten unterschiedlichen Zusammensetzung des Gymnospermen- und Angiospermenlignins handelt es sich wohl eher um eine neutrale Weiterentwicklung, die für die Evolution bzw. Selektion keinerlei Bedeutung hatte. Bedeutend für die Entstehung und Diversifizierung der Angiospermen war nicht eine molekulare Neuerung, sondern eine morphologische Weiterentwicklung der Fortpflanzungsorgane, die genetisch gesteuert wird, aber nach wie vor die gleichen makromolekularen Bausteine benutzt, wie die Gymnospermen sie aufweisen. Die beobachteten Unterschiede im makromolekularen Material der untersuchten Proben beruhen auf verschiedenen Reifestadien, unterschiedlichem Ausgangsmaterial (marin oder terrigen), verschiedenen Anteilen von Mineralen, die unterschiedliche Adsorptionseigenschaften haben, oder unterschiedlichen Abbauprozessen,

denen das Material in geologischer Zeit ausgesetzt war. Eine detailliertere Nachzeichnung evolutionärer Prozesse ist nur auf morphologischer Ebene oder durch Untersuchungen des Erbgutes möglich, da alle weiteren evolutionären Entwicklungen nach der Bildung der ersten Landpflanzen, die einen Selektionsvorteil mit sich brachten, auf morphologischen Änderungen beruhten, die durch codierte Bauanleitungen auf den Genen ermöglicht wurden, jedoch nur die Grundbausteine des makromolekularen Material benutzten, die schon seit dem Erdaltertum existierten.

Abstract

The origin and early diversification of land plants marks an interval of unparalleled innovation in the history of plant life. From a simple plant body consisting only of a few cells, land plants evolved an elaborate two-phase life cycle and an extraordinary array of complex organs and tissue systems. Specialized sexual organs, stems with an intricate fluid transport mechanism, structural tissues, epidermal structures for respiratory gas exchange, leaves and roots of various kinds, diverse spore-bearing organs and seeds had all evolved by the end of the Devonian period. These and other innovations led to the initial assembly of plant-dominated terrestrial ecosystems, and had a great effect on the global environment. The aim of this study was to examine if it is possible to recreate these developments by the investigation of fossil, macromolecular organic matter. Therefore we investigated coals and plant macrofossils from the Devonian, Carboniferous, Permian, Upper Triassic and Eocene.

The main problem in obtaining detailed structural information about coal is the analytical inaccessibility of this material. For this reason we used a combination of microscopic and organic-geochemical methods. The petrographic analysis leads to a detailed description of the composition and quality of the investigated organic matter. A set of TOC-, Rock-Eval- and FTIR data allowed a general characterization of investigated samples. Various degradative techniques (pyrolysis, hydrolysis, BBr_3 -degradation, RuO_4 -oxidation, TMAH thermochemolysis) were meant to obtain a detailed structural description of the macromolecular organic matter.

The results show that the great variety of land plants relies on the infinite possibilities of combination which is realized in macromolecules, but tracing the evolution on this level is restricted. It is possible to identify lignin and other macromolecules which are fundamental for the evolution of land plants. Nevertheless it is impossible to trace evolutionary trends. It is well known that gymnospermous and angiospermous lignin show different compositions. This is a neutral development which is not important for evolutionary processes or any kind of selection. Important for the origin and diversification of the angiosperms was not a molecular innovation, but a morphological development of the sexual organs. This development was induced genetically, based on mutations, but still used the same macromolecular building blocks as the gymnosperms. The observed differences of the macromolecular organic matter in this study are based on differences in rank, different plant input (marine or terrigenous), various proportions of

minerals with different sorption capacities oder dissimilar decomposition processes. A detailed reconstruction of evolutionary developments has to be based on morphological or genetic observations. This is due to the fact that all further developments after first land plants occurred are derived from morphological modifications which were encoded on the genes. To realize these morphological features only the building blocks were used which existed since Devonian times.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel		Seite
1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Zielsetzung	3
1.2.	Die Entwicklung der Flora im Lauf der Erdgeschichte	4
1.2.1.	Der Begriff der Evolution und seine Veränderung durch die Jahrhunderte	4
1.2.2.	Die Evolution der Pflanzenwelt	11
2.	NATÜRLICHE POLYMERE: HERKUNFT, EINTRAG UND ERHALTUNG IN SEDIMENTEN	35
2.1.	Bildung von Biopolymeren	35
2.1.1.	Typische Biopolymere	37
2.2.	Diagenese von Biopolymeren und Bildung von Geopolymeren	44
2.2.1.	Erhaltung von Geopolymeren in geologischen Zeiträumen	48
2.3.	Aufbau und Struktur makromolekularen organischen Materials in Sedimenten	49
2.4.	Biomarker	53
3.	PROBENMATERIAL	55
3.1.	Anforderungen an das Probenmaterial	55
3.2.	Überblick über das untersuchte Probenmaterial	58
3.3.	Untersuchte Proben	61
3.3.1.	Paläozoikum	62
3.3.1.1.	Devon	62
3.3.1.2.	Karbon	68
3.3.1.3.	Perm	83
3.3.2.	Mesozoikum	90
3.3.2.1.	Trias	90
3.3.3.	Känozoikum	93
3.3.3.1.	Tertiär	93
3.3.3.2.	Quartär	97
4.	METHODIK	99
4.1.	Überblick über die verschiedenen Analysengänge	100
4.2.	Probenaufbereitung und Vorbereitung für die einzelnen Analysenschritte	101
4.2.1.	Extraktion	102
4.2.1.1.	Flüssigchromatographische Trennung des Extraktes	103
4.3.	Pauschalparameterbestimmung	104
4.3.1.	Gesamtkohlenstoff-, organischer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt	104
4.3.2.	Rock-Eval-Pyrolyse	105
4.3.3.	Vitrinitreflexion	109

4.4.	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	110
4.5.	Organische Petrographie	111
4.5.1.	Kerogenkonzentrate	111
4.5.2.	Maceralgruppenanalyse	102
4.6.	Thermische Degradation	102
4.6.1.	Curie-Punkt-Pyrolyse (Py-GC/FID; Py-GC/MS)	113
4.6.2.	Curie-Punkt-Pyrolyse mit in situ-Derivatisierung (SPM-GC/FID; SPM-GC/MS)	115
4.7.	Chemische Degradation	116
4.7.1.	Hydrolyse	117
4.7.2.	Bortribromiddegradation	119
4.7.3.	Rutheniumtetroxidoxidation	120
4.8.	Thermochemolyse	122
4.8.1.	Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)	122
5.	ERGEBNISSE DER ANALYTIK	124
5.1.	Pauschalparameter	124
5.1.1.	Gesamtkohlenstoff-, organischer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt	124
5.1.2.	Rock-Eval-Pyrolyse	127
5.1.3.	Vitrinitreflexion	129
5.2.	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	133
5.3.	Organische Petrographie	150
5.4.	Thermische Degradation	168
5.4.1.	Curie-Punkt-Pyrolyse (Py-GC/FID; Py-GC/MS)	169
5.4.2.	Curie-Punkt-Pyrolyse mit in situ-Derivatisierung (SPM-GC/FID; SPM-GC/MS)	183
5.5.	Chemische Degradation	186
5.5.1.	Hydrolyse	186
5.5.2.	Bortribromiddegradation	190
5.5.3.	Rutheniumtetroxidoxidation	193
5.6.	Thermochemolyse	194
5.6.1.	Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)	195
5.7.	Exkurs: Problematik der Bound Residues am Beispiel der Einbindung anthropogener Schadstoffe in Sedimente	200
6.	DISKUSSION	205
6.1.	Die evolutionäre Veränderung der Flora im Spätpaläozoikum	205
6.1.1.	Aliphatische Biomakromoleküle	205
6.1.2.	Ligninstrukturen und ligninähnliche Strukturen	207

7.	SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK	209
8.	LITERATURVERZEICHNIS	213
Anhang 1:	Analytische Ergebnisse	
	Tab. 1: Pauschalparameter	
	Tab. 2: Maceralgruppenverteilung	
	Tab. 3: Sporenzusammensetzung der Probe UD 1	
	Tab. 4: Sporenzusammensetzung der Proben Ez 1-3	
	Tab. 5: Übersicht zu den Messungen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	
	Tab. 6: Integration zu den Messungen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	
	Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen	
Anhang 2:	Histogramme zur Vitrinitreflexion	
Anhang 3:	Phototafeln	

Verzeichnis der Abbildungen

	Titel der Abbildung	Seite
Abb. 1	Die Stufenleiter der Schöpfung	5
Abb. 2	Unterschiedliche Wirkungsweisen der Selektion	9
Abb. 3	Stammbaum der Pflanzen	13
Abb. 4	Rekonstruktion der Devonflora	22
Abb. 5	Rekonstruktion eines karbonischen Steinkohlewaldes	26
Abb. 6	Die wichtigsten heterozyklischen Grundstrukturen der Biomoleküle	36
Abb. 7	Strukturmodell der Cellulose	39
Abb. 8	Strukturmodelle von Suberin und Cutin	41
Abb. 9	Strukturmodell des Lignin	43
Abb. 10	Übersicht der Beziehungen zwischen verschiedenen kohlenstoffhaltigen Substanzen	45
Abb. 11	Funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen in verschiedenen Kohlen	46
Abb. 12	Strukturmodell einer Kohle	47
Abb. 13	Verteilung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in verschiedenen Kohlen bei unterschiedlichen Reifegraden	51
Abb. 14	Molekulares Strukturmodell einer niedrig und einer hochinkohlten Kohle	56
Abb. 15	Zunahme der Artenvielfalt und der Arten mit großer Biomasse	61
Abb. 16	Probenahmelokalitäten mit Angabe des jeweiligen Erdzeitalters	62
Abb. 17	Einordnung der devonischen Proben in die Paläogeographie ihres Zeitalters	63
Abb. 18	Rekonstruktion der im rheinischen Unterdevon vorherrschenden Pflanzen-Abfolge vom Meer zum Land	66
Abb. 19	Der Old Red-Kontinent im Oberen Devon	67
Abb. 20	Einordnung der oberkarbonischen Proben in die Paläogeographie ihres Zeitalters	69
Abb. 21	Stratigraphie der Hensingham Gruppe in der Bohrung Distington und Korrelation mit der Bohrung Row Hall Farm	72
Abb. 22	Generalisiertes Profil des Oberkarbons in Nordengland	73
Abb. 23	Rekonstruktion der Coal Measures Kohlesümpfe	74
Abb. 24	Das paläogeographische Schema des Visé Mitteleuropas	77
Abb. 25	Das Schema der Fazies-Verzahnung im Ruhrkarbon	78
Abb. 26	Schematisches Schichtprofil des flözführenden Oberkarbons im Ruhrgebiet	79
Abb. 27	Einordnung der Proben des Perms in die Paläogeographie ihres Zeitalters	83
Abb. 28	Einordnung der Proben des Trias in die Paläogeographie ihres Zeitalters	91
Abb. 29	Lage des Junggar Beckens	91
Abb. 30	Einordnung der Proben des Tertiär und des Quartär in die Paläogeographie ihrer Zeitalter	93
Abb. 31	Lageplan des Geiseltals	95
Abb. 32	Paläogeographische Lages des Geiseltals	96
Abb. 33	Lageplan Teltowkanal	98
Abb. 34	Fließschema der durchgeführten Analysengänge am nicht-extrahierten Sediment	100
Abb. 35	Fließschema der durchgeführten Analysengänge am extrahierten Sediment	101
Abb. 36	Prinzip der Rock-Eval-Pyrolyse mit wesentlichen ermittelbaren Parametern	107
Abb. 37	Funktionelle Gruppen und deren oxidative Konversion durch Rutheniumtetroxid	121

Abb. 38	Korrelation zwischen Schwefelgehalt und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff	126
Abb. 39	Korrelation zwischen Schwefel- und Pyritgehalt	126
Abb. 40	HI vs. OI-Diagramm	128
Abb. 41	Korrelation zwischen S ₂ und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC)	129
Abb. 42	Korrelation zwischen den T _{max} -Werten der Rock-Eval-Pyrolyse und den Vitritreflexionswerten	132
Abb. 43	Korrelation zwischen dem Anteil an Carbonylbindungen und den Vitritreflexionswerten	134
Abb. 44	Korrelation zwischen dem Verhältnis C-H _{aromatisch} / C-H _{aliphatisch} und den Vitritreflexionswerten	135
Abb. 45	Korrelation zwischen dem Anteil an aromatischen C-H Einfachbindungen und den Vitritreflexionswerten	135
Abb. 46	Typisches IR-Spektrum einer Cannel-Boghead-Kohle (hier: Probe OD 1)	136
Abb. 47	IR-Spektrum von Probe UK 1	137
Abb. 48	IR-Spektrum von Probe UK 2	138
Abb. 49	IR-Spektrum von Probe UK 3	139
Abb. 50	IR-Spektrum von Probe UK 4	139
Abb. 51	IR-Spektrum von Probe UK 6	140
Abb. 52	IR-Spektrum von Probe UK 7	141
Abb. 53	IR-Spektrum von Probe OK 15	142
Abb. 54	IR-Spektrum von Probe OK 5	143
Abb. 55	IR-Spektrum von Probe OK 4	144
Abb. 56	IR-Spektrum von Probe OK 2	145
Abb. 57	IR-Spektrum von Probe OK 7	146
Abb. 58	IR-Spektrum von Probe OK 27	147
Abb. 59	IR-Spektrum von Probe OK 33	148
Abb. 60	IR-Spektrum von Probe UP 1	149
Abb. 61	IR-Spektrum von Probe Rz 2	150
Abb. 61	Ternäres Diagramm der Maceralgruppenverteilungen	151
Abb. 63	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UD1	171
Abb. 64	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OD 1	172
Abb. 65	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UK 8	173
Abb. 66	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OK 17	176
Abb. 67	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UP 2	177
Abb. 68	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OT 1	178
Abb. 69	Py-GC/MS – Aufnahme der Probe Ez 1	178
Abb. 70	Verteilung der adsorbierten Komponenten bei der Hydrolyse	187
Abb. 71	Verteilung der verschiedenen Säuren in der Hydrolyse	189
Abb. 72	Verteilung der n-Alkane und der Alkyl-Cyclohexane bei der BBr ₃ -Degradation	192
Abb. 73	Verteilung der Brom-Alkane in Probe UK 5	193
Abb. 74	Verteilung der n-Alkane und Benzole bei der RuO ₄ -Oxidation	193
Abb. 75	Verteilung der Mono-n-Carbonsäuren und α,ω-di-n-Carbonsäuren in Probe UK 9	194
Abb. 76	Typische Verteilung der Mono-n-Carbonsäuren bei der TMAH Thermochemolyse	197

Abb. 77	Verteilung der Mono-n- und α,ω -di-n-Carbonsäuren in Probe UK 8	198
Abb. 78	Verbleib einer mineralisierbaren Chemikalie im Boden	201
Abb. 79	Identifizierte DDT Metaboliten bei der thermischen und chemischen Degradation	203
Abb. 80	Verteilung von DDT-Metaboliten im extrahierbaren Anteil	204

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Übersicht zu den untersuchten Proben	58
Tab. 2	Organische Petrographie, organische Fazies und Palynofazies der Probe UD 1	154
Tab. 3	Organische Petrographie, organische Fazies und Palynofazies der Probe OD 1	155
Tab. 4	Huminreflexion, Maceralgruppenzusammensetzung und Mineralgehalt der Probe UP 2	162
Tab. 5	Petrographische Charakteristika rezenter Flusssedimente	168

1. EINLEITUNG

Alle belebten und unbelebten Bestandteile der Erde und die Prozesse, denen sie unterliegen, stehen in einer unauflösbaren Wechselbeziehung zueinander. Die Natur und ihre Entwicklung können nur verstanden werden, wenn man sie als Einheit begreift. Der Wasserkreislauf der Atmosphäre gehört ebenso dazu wie die permanente Wanderung der Kontinente und die Position unseres Planeten im All. Die Umweltbedingungen in der Erdgeschichte zu rekonstruieren gehört zu den interessantesten wissenschaftlichen Problemen, lässt sich doch unter anderem daraus ersehen, in welchen Zeiträumen und in welchem Ausmaß sich das Klima auf natürliche Weise verändert hat und weiter verändern kann.

Um Leben außerhalb der Ozeane überhaupt erst möglich zu machen, müssen die Kontinente ständig mit dem Lebenselixier Wasser aus den Meeren versorgt werden. Voraussetzung dafür ist der optimale Abstand der Erde zur Sonne. Nur in der schmalen Zone dieser kosmischen Ökosphäre gibt es Temperaturen, die das Medium des Lebens - das Wasser - ständig von seinem flüssigen in einen gasförmigen Zustand überwechseln lassen und umgekehrt (KERTZ, 1992). Nur so ist es möglich, dass Wasser aus den Ozeanen in die Atmosphäre aufsteigt, abkühlt, kondensiert und als regenspendende Wolken auf die trockenen Festländer transportiert wird. Es liegt in der Natur des Wassers, dass dieser Kreislauf, als dessen Pumpe die Sonne wirkt, sehr stör anfällig ist. Eine gleichmäßige Bewässerung der Landmassen war deshalb aus vielerlei Gründen von vornherein ausgeschlossen. Trotzdem war es im Laufe der Erdgeschichte möglich, die Kontinente zu besiedeln. Dennoch sind die Kontinente, als Inseln in ozeanischer Umwelt, für alle Zeiten nur vorübergehend besiedelt – eine Kolonie des Lebens.

Der Beginn dieser Kolonisation lag in einer Zeit vor über 400 Mio. J., als das Gesicht der Erde noch völlig anders aussah. Ein großer Schub dieser Entwicklung fand im Jungpaläozoikum statt, einer Zeit dramatischer paläogeographischer, paläontologischer und paläoklimatischer Veränderungen (KENRICK & CRANE, 1997). Die Lebewesen, die im Laufe geologischer Zeiträume die Erde besiedelt haben, bezeugen ihr Dasein und ihre Aktivitäten teilweise durch ihre Überlieferung im Gestein. Diese Belege lassen erkennen, dass sich das Leben im Laufe der Erdgeschichte dramatisch verändert hat und dass seine Umgestaltung aufs Engste an die Veränderungen der natürlichen Bedingungen der Erde gebunden war – seien es Klimaschwankungen oder beispielsweise Lageänderungen der Kontinente (KENRICK & CRANE, 1997). Die Lebewelt hat aber nicht nur Abdrücke, sondern auch geochemische Signale in den Sedimenten hinterlassen, die als Proxies für die Evolution der Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre dienen können. Denn die Überreste lebender Organismen in Sedimenten unterscheiden sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Biochemie, entsprechend hinsichtlich ihrer Geochemie (TISSOT & WELTE, 1984; ENGEL & MACKO, 1993). Sedimentäres organisches Material enthält demnach hochspezifische Informationen über die Lebewelt eines bestimmten Raumes zu einer bestimmten Zeit.

Im Verlauf der Evolution sind durch Verknüpfung verschiedenartiger Biomoleküle Makromoleküle entstanden, die dank einer exakt definierten und komplexen, oft dreidimensionalen Struktur distinkte Lebensfunktionen übernehmen konnten (RICHTER, 1996): Polysaccharide als Reservestoffe und Gerüstsubstanzen, Proteine als Enzyme oder Biokatalysatoren, kontraktile Elemente, Stütz- und Gerüstsubstanzen sowie Transportelemente und Nucleinsäuren als genetisches Material und als Werkzeuge der Informationsübertragung und –realisierung (Kapitel 2.1.1.). Die Evolution, in diesem Fall die mit ihr einhergehenden Änderungen der Pflanzenphysiologie, ist mit Änderungen in der molekularen Zusammensetzung verbunden, die auf makromolekularer Ebene zu beobachten sind (Kapitel 1.2.2.). Heute gibt es ca. 400.000 bekannte Pflanzenarten, von denen jede neben den vielen allgemein verbreiteten Produkten des Primär- und Sekundärstoffwechsels auch eine große Anzahl artspezifischer Substanzen besitzt (RICHTER, 1996). Zudem muss jedes äußerlich erkennbare Merkmal eines Organismus auch eine spezifische stoffliche Basis haben (RICHTER, 1996). Hierfür ist ein hohes Maß an Spezifität, d.h. an molekularen Kombinationsmöglichkeiten erforderlich, dem nur Makromoleküle und Verknüpfungen verschiedenartiger Makromoleküle gerecht werden können. Also ist eine Charakterisierung von Bio- bzw. den aus ihnen entstehenden Geopolymeren und deren Weiterentwicklung innerhalb bestimmter Grenzen zur Nachzeichnung der Evolution geeignet.

Die organische Materie in Sedimentgesteinen lässt sich in Bitumen und Kerogen einteilen. Ersteres ist in organischen Lösungsmitteln löslich und letzteres nicht (DURAND, 1980; TISSOT & WELTE, 1984). Weiterhin ist Kerogen als festes Polymerisationsprodukt organischen Materials mit hohen Molekulargewichten definiert. Geochemisch gesehen repräsentieren Bitumen und Kerogen Konzentrationen von Kohlenstoffverbindungen, die letztlich durch organische Aktivitäten hervorgebracht worden sind. Kerogen stellt jedoch die mit Abstand häufigste Form organischer Materie in Sedimenten auf der Erde dar. In den Sedimenten der Erdkruste kommt es vorwiegend in feinverteilter Form vor. Lediglich in kohlenstoffreichen Sedimenten (z.B. Ölschiefern) sowie in Kohlen tritt Kerogen in ökonomisch relevanten Konzentrationen auf. Kerogen ist aber nicht nur die häufigste Erhaltungsform organischen Materials in der geologischen Überlieferung, sondern bietet aufgrund seiner komplexen Struktur vielfältige Erhaltungsmöglichkeiten für Biomarker und somit vielfältige Untersuchungsansätze (TISSOT & WELTE, 1984; ENGEL & MACKO, 1993).

Aus diesen einleitenden Gedanken ergibt sich eine zweifache Begründung, warum es sinnvoll ist, makromolekulares Material in Sedimenten zu untersuchen: Zum einen ist die enorme Pflanzenvielfalt allein durch die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der Biomakromoleküle möglich, die sich in veränderter Form in den Geopolymeren des Kerogens wiederfinden. Deren Veränderungen können somit einen Einblick in die Evolution bieten. Zum anderen stellt Kerogen und die in ihm überlieferten Signale den größten Teil der in Sedimenten gebundenen organischen Materie auf der Erde dar und bietet aufgrund seiner komplexen Struktur vielfältige Erhaltungsmöglichkeiten für Biomarker d.h. für Moleküle, die eindeutig auf einen biogenen Vorläufer zurückgeführt werden können.

So können Informationen über biologische Precursor nicht nur aus den Geopolymeren gewonnen werden, sondern auch aus niedermolekularen Bestandteilen, die über verschiedene Mechanismen mit der makromolekularen Matrix verbunden sind (Kapitel 2.3.).

1.1. Zielsetzung

Aus den einleitenden Gedanken ergibt sich, dass es aus den zuvor genannten Gründen interessant ist, die Veränderungen organischen makromolekularen Materials in geologischen Zeiträumen zu untersuchen. Die Erforschung der Herkunft und Entstehung biogener bzw. geogener Substanzen umfasst allerdings folgende Probleme: Natur und Zusammensetzung des erzeugenden Organismus; Art der Akkumulation des erzeugten Materials und Reaktionen, welche zur Umwandlung in die geogenen Endprodukte führen.

Ziel dieser Arbeit ist es, makromolekulares pflanzliches Material im Laufe der Erdgeschichte unter Berücksichtigung von Reife, Fazies, Bildungsbedingungen und dem biologischen Ausgangsmaterial zu charakterisieren. Weiterhin soll überprüft werden, ob eventuelle Veränderungen im Kerogen im Kontext der Evolution der Lebewelt interpretiert werden können (s. auch EDWARDS *et al.*, 1997). Eine umfassende Charakterisierung des untersuchten Probenmaterials wurde durch eine kombinierte Anwendung von paläontologischen Bestimmungen bzw. makroskopischen Beschreibungen, petrographischen und geochemischen Analysen erreicht. Zudem wurden paläobotanische und paläoklimatische Gesetzmäßigkeiten in die Auswertung mit einbezogen. Bisher mangelt es an kombinierten kohlenpetrographischen und organisch-geochemischen Untersuchungen dieser Art. Kombinationen von paläontologischen, elektronenmikroskopischen und pyrolytischen Untersuchungen finden sich z.B. bei COLLINSON *et al.*, 1994 und VAN BERGEN *et al.*, 1993, 1994. Hier werden jedoch keine kohlenpetrographischen und weitergehende geochemische Methoden, wie z.B. chemische Degradationen, angewendet. Die Kohlenpetrographie ist allerdings entscheidend für die Charakterisierung organischen Materials auf molekularer Ebene, da nur so die ortsauflösende qualitative Zusammensetzung und Heterogenität des organischen Materials zu erfassen ist. Die darauf folgende geochemische Analytik muss folgende Voraussetzungen erfüllen: das Kerogen wird in niedermolekulare Teilstrukturen abgebaut, anschließend werden die erhaltenen Abbauprodukte aufgetrennt und identifiziert. Die dafür am häufigsten verwendete Methode ist die GC/MS-Kopplung. In der Auswertung werden die niedermolekularen Kerogenteilstrukturen mit der Struktur des ursprünglichen, makromolekularen Kerogens korreliert. Hierbei erweist sich eine Strukturselektivität des angewandten Abbaureagens als vorteilhaft, um die Art der Vernetzungen im Kerogen zu ermitteln. Durch das Aufbrechen des Kerogenverbandes können ebenfalls ehemals niedermolekulare Bestandteile, die im Polymerverband konserviert wurden, im Bitumen jedoch Veränderungen unterworfen sind, untersucht werden. In einem letzten Schritt soll versucht werden, die postulierten Strukturen mit bekannten rezenten pflanzlichen Makromolekülen unter Berücksichtigung diagenetischer Veränderungen zu korrelieren.

1.2. Die Entwicklung der Flora im Lauf der Erdgeschichte

Die Beschreibung der Entwicklung des Pflanzenreiches ist eng verbunden mit der Entwicklung des wissenschaftlichen Verständnisses. So veränderte sich z.B. die Interpretation von Fossilfunden mariner Muscheln in den Alpen entscheidend mit dem Verständnis der Prozesse, die unseren Planeten formen (vgl. THENIUS & VÁVRA, 1996). Aus diesem Grund wird zunächst die veränderte Sichtweise natürlicher Prozesse und das wissenschaftliche Selbstverständnis sowie das Verständnis der Entstehung der Arten durch die Jahrhunderte kurz zusammengefasst. Im Anschluss daran wird ein Überblick über die Entwicklung des Pflanzenreiches auf makro- und mikroskopischer Ebene, die aktuelle Einteilung und besondere physiologische Eigenschaften aus aktueller Sicht gegeben.

1.2.1. Der Begriff der Evolution und seine Veränderung durch die Jahrhunderte

Die oben erwähnten Fossilfunde mariner Organismen in den Alpen wurden auf verschiedene Weisen interpretiert. So äußerte Aristoteles die Vorstellung einer *Vis plastica*, gemäß der Organismen (durch Urzeugung) elternlos im Schlamm entstehen konnten (in MÜLLER, 1983; vgl. auch HAGN, 1995). Diese Fossilien stellten für die damalige Welt gescheiterte Anläufe einer solchen Urzeugung dar. Eine andere Theorie brachte diese Fossilien mit der biblischen Sintflut in Zusammenhang.

Solche Deutungen beherrschten die Literatur bis Ende des 18. Jahrhunderts. Bei allen handelte es sich um Versuche, diese rätselhaften Gebilde im Rahmen des jeweiligen Weltbildes zu „verstehen“. Eine Geschichte der Evolutionstheorie wird daher an den sich wandelnden Inhalten des Begriffs Evolution ansetzen müssen. In seiner weitesten (biologischen) Definition meint Evolution zunächst nicht mehr, aber auch nicht weniger als einen Prozess, in dem neue Lebensformen entstehen können und der nicht auf einen göttlichen Urheber zurückgeht (BELLONE, 1999). In diesem Sinne beginnt die Geschichte evolutionärer Vorstellungen – wie oben erwähnt – bei den Griechen, und sie reicht bis zur synthetischen Evolutionstheorie der heutigen Biologie. Dass man jedoch lange Zeit noch nicht an Evolution dachte, zeigt die Tatsache, dass das übliche Bild, durch das die natürliche Welt dargestellt wurde, das der *scala naturae* (Leiter der Natur) oder der „Kette der Lebewesen“ war (Abb. 1). Dabei handelt es sich um ein sehr altes Bild der Natur, bei dem jede Leitersprosse oder jedes Kettenglied, wenn auch in kontinuierlicher (und ausschließlich räumlicher) Abfolge, eine eigene Ebene oder ein eigenes Segment bildet, das vom vorangegangenen unabhängig ist und sich sozusagen einem eigenen Schöpfungsakt verdankt (BELLONE, 1999).



Abb. 1: Die Stufenleiter der Schöpfung
aus der ersten Druckausgabe (1512) der Schrift „De nova logica“ (1304) nach Raimundus Lullus

In späterer Zeit wurde aus dem Bedürfnis heraus, die Fülle der gesammelten Fossilien, deren organische Natur allmählich nicht mehr angezweifelt wurde, überschaubar zu machen, die wissenschaftliche Bearbeitung begonnen. Symbolhaft lassen sich zwei im selben Jahr geborene, aber grundverschiedene Persönlichkeiten an diesen Anfang der Paläontologie stellen: Der Engländer William Smith (1769 – 1839) und der Franzose Georges Cuvier (1769 – 1832).

Der Landvermesser Smith erkannte, dass bestimmte Fossilien für bestimmte Schichten kennzeichnend sind. Er leitete daraus Datierungsmöglichkeiten ab, stellte das Grundgerüst der Schichtenfolge auf, wurde damit zum Begründer der Stratigraphie und zeichnete die ersten geologischen Karten (ZIEGLER, 1972; WAGENBRETH, 1999). Im Zuge dieser Entwicklung, an der auch andere Wissenschaftler, die hier aus Platzgründen nicht aufgeführt werden sollen, maßgeblich beteiligt waren, wurde auch die Bedeutung der Leitfossilien erkannt (vgl. MÜLLER, 1983; HÖLDER, 1989; HAGN, 1995; WAGENBRETH, 1999). Diese Grundlagen wurden nach und nach durch Berücksichtigung fazieller Gegebenheiten, Einbeziehung der Mikrofossilien und letztendlich durch radiometrische Altersbestimmungen verfeinert. Daraus ergab sich die als stratigraphische Tabelle sehr detaillierte Gliederung der Erdgeschichte, an der fortlaufend weitergearbeitet wird.

Im Gegensatz zu Smith war für Cuvier die Biologie zentrales Anliegen (MÜLLER, 1983; HAGN, 1995). Er erkannte, dass es voneinander verschiedene ausgestorbene Faunen gibt und dass die jeweils jüngere höher entwickelt ist als die darunter liegende ältere. Cuvier war ein unnachgiebiger Verteidiger der Katastrophentheorie: Er betrachtete die Fossilien nicht als Belege für die Verwandlungen, denen die Arten unterworfen sind, sondern einfach als Überbleibsel von

Arten, die einst lebten und schließlich durch unvorhersehbare Katastrophen ausgerottet wurden. Als Erklärung vermutete er weithin wirkende Katastrophen und erneute Zuwanderung aus verschont gebliebenen Gebieten. Bereits damals unter anderen von Jean Baptiste de Lamarck (1744 – 1829) vertretene Entwicklungsgedanken (vgl. HAGN, 1995) lehnte er mit seiner ganzen Autorität ab. Die Vorstellung von einer Konstanz der Arten konnte jedoch nach der weiteren Analyse von Fossilfunden nicht aufrechterhalten werden, zu offensichtlich war die stufenartige Weiterentwicklung von Organisationsformen. Die Auffassung, dass Arten veränderlich sind, setzte sich daher allgemein durch, unklar blieben aber die Mechanismen des Wandels. Eben darum entspann sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine oft hitzige Diskussion, an deren Ende unser heutiges Weltbild steht. Dieser vielschichtige Streit, an dem eine große Anzahl von Wissenschaftlern beteiligt war, lässt sich im Wesentlichen auf vier Evolutionstheorien reduzieren, die einander zeitlich überlappten, wobei jedoch letztendlich immer eine von der nächsten abgelöst wurde:

1. Lamarckismus

Lamarck erklärte den Formenwandel durch eine aktive Anpassung der Organismen an die Umwelt. Außerdem ging er davon aus, dass sich Organe durch Gebrauch bzw. Nichtgebrauch veränderten. Weiterhin war er der Meinung, dass erworbene Eigenschaften vererbt werden (WAGENBRETH, 1999). Dieser Glaube war im 18. Jahrhundert Allgemeingut. Erst ein verbessertes Verständnis der Zusammenhänge zwischen Genotyp und Phänotyp zeigte, dass die in einem Individualleben erworbenen Eigenschaften nicht auf die Nachkommen vererbt werden. Das Vorkommen einfacher Lebensformen, wie Schwämme, erklärte er durch wiederholte Urzeugungen.

2. Selektionstheorie

50 Jahre später - im Jahre 1859 - veröffentlichte Charles Darwin (1809 – 1882) sein Buch „On the Origin of Species by Means of Natural Selection, or the Preservation of Favoured Races in the Struggle for Life“ (Die Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl oder Die Erhaltung der bevorzugten Rassen im Kampf ums Dasein). Hier postuliert er die richtungslose Variation und die Bevorzugung besser angepaßter Individuen im „Kampf ums Dasein“ infolge natürlicher Auslese als Triebfeder der Evolution.

Die wichtigsten Beobachtungen und Erkenntnisse Darwins werden im Folgenden kurz umrissen (zusammengefaßt nach DARWIN, 1859):

Beobachtungen:

1. Die Individuen einer Art gleichen einander nicht vollkommen. Sie zeigen eine große Variationsbreite.
2. Jeder Organismus erzeugt mehr Nachkommen als überleben und sich fortpflanzen können.

Schlussfolgerungen:

1. Unter den Lebewesen gibt es einen Wettbewerb um das Überleben (struggle for life).
2. Im natürlichen Wettbewerb überleben diejenigen Individuen, die am besten an die bestehenden Umweltbedingungen angepasst sind (survival of the fittest).
3. Über viele Generationen kommt es durch Selektion zur Veränderung der Arten. Diese evolutiven Veränderungen finden allmählich statt.

Darwin wusste nicht, wie Variationen entstehen und wie Merkmale weitergegeben werden. Er konnte nur vermuten, dass die Veränderungen in kleinen Schritten erfolgen. Er erkannte jedoch die drei wesentlichen Evolutionsfaktoren: Variation, Selektion und Isolation. Die Selektionstheorie war wegweisend für die weitere Erörterung der Evolutionsprobleme, und seit ihrer ersten Formulierung wird sie ergänzt und verbessert.

Aus dem Darwinismus entwickelte sich später der Neo-Darwinismus, der die Vererbung erworbener Eigenschaften ausschloss und Selektion als einzigen Wirkungsfaktor der Evolution ansah. Unter Aufnahme der Gedanken der modernen Genetik entwickelte sich aus dem Neo-Darwinismus die

3. Synthetische Theorie

In den ersten vierzig Jahren des 20. Jahrhunderts wurden zusätzlich zu den Erkenntnissen der Genetik auch Forschungsergebnisse der Populationsbiologie in die Evolutionstheorie mit einbezogen. Daraus entwickelte sich die Synthetische Theorie, die davon ausgeht, dass Populationen aus variierenden Individuen bestehen und auch die Variationsbreite an die jeweiligen Umweltbedingungen angepasst ist (SITTE *et al.*, 1999). Mutationen und genetische Rekombination bilden das Rohmaterial, an dem die Selektion als richtender Evolutionsfaktor ansetzen kann. Nach der Synthetischen Theorie verschwinden negativ wirkende Mutationen in einer Population durch Selektion, vorteilhafte Varianten dagegen setzten sich schnell in der Population durch. Eine zentrale These ist weiterhin, dass die Faktoren, die die Entstehung von Arten zulassen (Mikroevolution oder intraspezifische Evolution), auch ausreichend sind, die Entstehung von Gattungen, Familien oder Ordnungen zu erklären (Makroevolution oder transspezifische Evolution).

Heute sehen viele Evolutionsbiologen die Synthetische Theorie als nicht mehr ausreichend an und entwickelten aus diesem Grund die *Systemtheorie*, die systemimmanente Faktoren, wie Rückkopplung und Selbstorganisation, ergänzt.

4. Systemtheorie

Die Wirksamkeit der Selektion und die Anpassungsfähigkeit der Organismen werden nicht angezweifelt. Doch als unzulänglich wird angesehen, dass die Selektion durch die Außenwelt zum alleinigen Faktor der Evolution erklärt wird und die gegenseitige Beeinflussung von Strukturen und Funktionen in einem Organismus keine Berücksichtigung findet (vgl. RICHTER, 1996). Diese Überlegungen führen zu einem Ansatz, der die Selektionstheorie Darwins und die Synthetische Theorie als Basis nutzt, aber Wesentliches ergänzt. Die Systemtheorie der Evolution betrachtet den Ablauf der Evolution als das Resultat von äußeren und inneren

Mechanismen. Struktur und Funktion von Organismen beeinflussen sich gegenseitig. Innere Faktoren wirken selektiv, bevor externe Faktoren ansetzen können. Als innere Selektion wird dabei die Gesamtheit der Selbstregulierungsvorgänge angesehen, die einen Organismus kennzeichnen. Die Systemtheorie der Evolution steht nicht im Widerspruch zur Selektionstheorie, denn die Umwelt wirkt ebenfalls selektiv auf den Organismus. Dieser stellt jedoch ein aktives System dar, das selbst regulative Leistungen vollbringt und bestimmte Außeneinwirkungen kompensieren kann. Diese Theorie beruht auch auf dem Konzept der vernetzten Kausalität, nach dem nicht nur die Gene Merkmale bedingen, sondern diese auch auf die Gene zurückwirken.

Evolutionfaktoren

Wie oben beschrieben, kannte schon Darwin den Begriff der Evolutionfaktoren, verstand ihn jedoch noch sehr allgemein (vgl. DARWIN, 1859). Doch mit den Erkenntnissen der Populationsgenetik lässt er sich wesentlich genauer definieren. Evolutionfaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie die Genhäufigkeiten in einer Population verändern (RICHTER, 1996; SITTE *et al.*, 1999 u.a.). Aus der Populationsökologie ist bekannt, dass sich die Individuen einer Population meist geringfügig im Phänotyp unterscheiden. Die unterschiedliche Erscheinung des Phänotyps beruht auf einer genetischen Variation und auf modifizierend wirkenden Umweltfaktoren, die auf die Ausprägung der Merkmale einwirken. Für die Evolution der Arten spielen nur die genetisch fixierten Merkmale eine Rolle. Das Hardy-Weinberg-Gesetz beschreibt, wie in einer idealen Population unter konstanten Bedingungen die Häufigkeiten der Genotypen und der Allele im Gleichgewicht bleiben. In natürlichen Populationen stellt sich dieses Gleichgewicht durch eine Reihe von Faktoren nicht ein, in der Population findet Evolution statt (RICHTER, 1996).

Wichtige Evolutionfaktoren sind Mutation und Rekombination, die beide zu einer Variabilität führen. Auch Gendrift und Genfluss beeinflussen als stochastische Evolutionfaktoren die Häufigkeit seltener Gene. Die Variabilität der Populationen liefert das Ausgangsmaterial für die Selektion. Dabei können zusätzlich systemimmanente Faktoren, wie Selbstorganisation und Rückkopplung, wirksam werden. Separation und Isolation leiten die eigentliche Artbildung ein. Weitere Beschreibungen der verschiedenen Evolutionfaktoren finden sich bei SITTE *et al.* (1999), ZIEGLER (1972), etc.

Variation: Mutationen und die Rekombination der DNS im Verlauf der Meiose und bei der Verschmelzung der Keimzellen sind die wichtigsten Faktoren, die zur Variabilität der Organismen beitragen, indem sie die Genotypen verändern. Das Erscheinungsbild (Phänotypus) jedes Individuums realisiert sich im dauernden Wechselspiel zwischen seiner im Erbgut (Genotypus) festgelegten Reaktionsnorm und seinem Innen- und Außenmilieu.

Selektion: Ausgangsmaterial der Selektion ist die genetische Variabilität jeder Population. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Evolutionfaktoren führt die Selektion zur Auswahl aus dem vorhandenen Material. Als Folge von schwankenden Umweltbedingungen verändern sie die

Populationen entsprechend. Die Selektion kann sich auf die Häufigkeit eines bestimmten Phänotyps auf drei Arten auswirken (Abb. 2).

Eine stabilisierende Selektion findet statt, wenn eine Population über viele Generationen hinweg unter konstanten Umweltbedingungen lebt. Individuen, die nahe am Mittelwert der Population liegen, zeigen eine höhere „Fitness“. Abweichende Phänotypen werden ausgemerzt. Stabilisierende Selektion führt zu einer geringeren phänotypischen Variabilität. Durch diese Art der Selektion lassen sich die seit 300 – 400 Mio. J. nahezu unverändert vorkommenden Arten *Limulus* (Schwertschwanz), *Lingula* (Brachiopode) und *Triops* (Krebs) erklären.

Wirken sich ändernde Umweltbedingungen so auf eine Population, dass die Phänotypen, die in einer bestimmten Richtung vom Mittel abweichen, eine höhere „Fitness“ haben, spricht man von einer gerichteten Selektion. Die gerichtete Selektion ist der Hauptmechanismus der Evolution, denn bei andauernd gleichbleibenden Faktoren führt sie zu einer veränderten Häufigkeitsverteilung der Phänotypen. Sie kommt zum Tragen, wenn Individuen einer Population in einen neuen Lebensraum gelangen oder wenn über einen langen Zeitraum eine Klimaveränderung stattfindet.

Eine disruptive Selektion tritt auf, wenn Lebensräume über viele Generationen hinweg heterogen sind. Durch sie werden entgegengesetzt extreme Phänotypen einer Population bevorteilt. Sie kann dazu führen, dass aus einer Ursprungspopulation zwei getrennte Populationen entstehen.

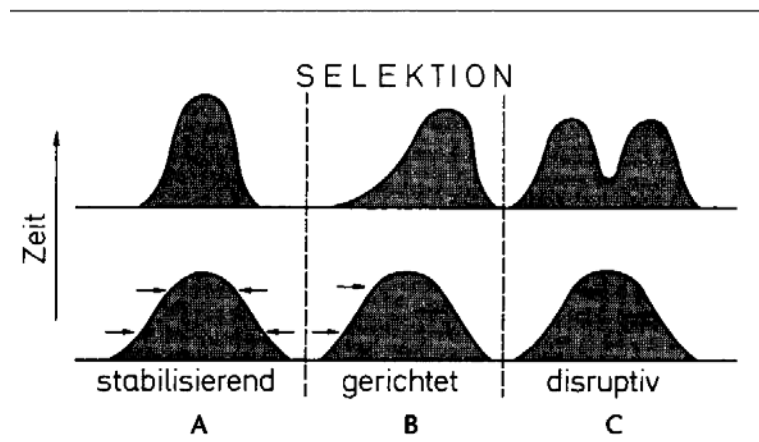


Abb. 2: Unterschiedliche Wirkungsweisen der Selektion
Stabilisierende, gerichtete und disruptive Selektion (nach MATHER, 1973)

Isolation: Die meisten nahe verwandten Arten sind durch Isolationsmechanismen voneinander getrennt worden. Es lassen sich präzygotische und postzygotische Mechanismen unterscheiden. Unter den präzygotischen Mechanismen spielt die geographische Isolation die größte Rolle. Diese kann durch klimatische Veränderungen erfolgt sein. Weitere geographische Isolationsfaktoren, die zu einer Separation führen, sind Verdriftung, Verschleppung oder Auswanderung. Bei einer ökologischen Isolation kommen verwandte Arten im gleichen Lebensraum vor, zeigen aber unterschiedliche Anpassungen an bestimmte Umweltbedingungen

und leben in verschiedenen Biotopen. Auch durch zeitlich verschiedene Fortpflanzungszeiten kann eine Isolation verwandter Arten eintreten. Bei vielen Pflanzen und Tieren existieren morphologisch-anatomische Isolationsmechanismen, durch die Kopulation oder Pollenübertragung auf Grund unterschiedlicher Ausgestaltung der Genitalien oder Blüten nicht möglich ist. Die höheren Pflanzen unterscheiden sich entweder so sehr in ihrer Blütenmorphologie, dass unterschiedliche Bestäuber angelockt werden, oder die Blüten sind so unterschiedlich gebaut, dass bei aufeinander folgenden Besuchen zweier Arten durch ein Insekt keine Übertragung von Pollen erfolgen kann. (zusammengefaßt nach ZIEGLER, 1972; RICHTER, 1996; SITTE *et al.*, 1999 u.a.)

Die Evolution - so wie sie im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wird - ist ein historischer Prozess im Laufe der Erdgeschichte, dessen Resultat die fossilen und rezenten Organismen sind. Diese liefern die entscheidende Beobachtungsgrundlage der Evolution. Unmittelbare Anschauung und experimentelle Prüfung des Evolutionsprozesses sind insbesondere wegen des Zeitfaktors ausgeschlossen, so dass die Methode der Phylogenetik (untersucht Veränderungen in der Lebewelt und deren Ursachen und Auswirkungen anhand von Fossilien) als historischer Wissenschaftszweig nicht testbar ist und sich rationale Kritik und Diskussion auf vorliegende Fakten stützen müssen. Die Nichttestbarkeit ist jedoch kein Ansatzpunkt, die Evolution abzulehnen, wie z.B. durch kreationistische Spekulationen, den Fundamentalismus oder andere wissenschaftlich grundsätzlich fragwürdige und unsachliche Kritiken an der Evolution.

Eine Forderung nach absoluter Lückenlosigkeit der fossilen Belege ist angesichts der erdgeschichtlichen Realitäten, der Möglichkeiten der Fossilisation und natürlich auftretender Faunenschnitte überspitzt. Diese Lückenhaftigkeit der fossilen Überlieferung führte schon früh zur Spaltung der Anhänger der Evolutionstheorie in Punktualisten und Gradualisten (LEHMANN & HILLMER, 1991). Der Punktualismus weist auf die Sprunghaftigkeit der fossilen Funde hin und geht von einer stoßweise erfolgten Evolution aus. Lange, erdgeschichtliche Perioden in denen keine Fossilien evolutive Änderungen bestimmter Arten dokumentieren sind darauf zurückzuführen, dass in der Evolution lange Perioden, in denen eine Art unverändert bleibt, abwechseln mit solchen, in denen abrupte Änderungen erfolgen. Im Gradualismus dagegen werden Sprünge im Fossilbefund auf fehlendes fossiles Material zurückgeführt. Dafür spricht, dass - wie im Fall der Pferdereihe - Fossilien durchaus eine graduelle Evolution nachweisen können (vgl. ZIEGLER, 1972). Der Vorgang der Evolution ist zwar formal nicht testbar, doch wie kein anderer langfristig ablaufender Prozess ist er mit lebenden Resultaten belegt: Entwicklungsreihen über Jahrmillionen, die in Form fossiler Dokumente Beweismaterial liefern. Diese können mit den Methoden der vergleichenden Anatomie analysiert werden, und ihr vielschichtiger Wandel in der Zeit steht außer Zweifel. Doch nach wie vor gibt es Gruppierungen, sogenannte Kreationisten, die die Evolutionstheorie ablehnen. So wird z.B. in einigen Staaten der USA in Schulen einzig die Schöpfungsgeschichte des Alten Testaments gelehrt (EVE & HARROLD, 1991).

1.2.2. Die Evolution der Pflanzenwelt

Auf dem Internationalen Botanikerkongress 1999 in St. Louis wurde ein neuer Stammbaum der Pflanzen vorgestellt, der durch Kombination molekulargenetischer, biochemischer und morphologischer Daten ermittelt wurde (FINDEKLEE, 1999). Danach gibt es die klassische Aufspaltung der kernhaltigen Organismen (*Eukaryota*) in Tiere und Pflanzen nicht mehr. Diese Zweiteilung führte schon bei manchem Einzeller zu Schwierigkeiten, so z.B. bei den Pilzen, denen eine entscheidende Komponente der Pflanzen fehlt: die zur Photosynthese dienenden Chloroplasten. Deshalb gab es schon seit einiger Zeit Ansätze, den Pilzen ein eigenes Reich zuzugestehen. Die Neuklassifizierung des Pflanzenreichs geht aber noch viel weiter. Ihr zufolge teilt sich das ehemalige Pflanzenreich in vier Abstammungslinien, die sich alle aus verschiedenen einzelligen Organismen entwickelt haben und daher nicht näher miteinander verwandt sind: die Pilze, die Stramenopilen und die Roten sowie die Grünen Pflanzen. Eine detaillierte kladistische Klassifikation der Grünen Pflanzen findet sich bei CRANE & KENRICK (1997). Die Pilze stehen neuesten Erkenntnissen zufolge sogar den Tieren näher als den Pflanzen. Weitere Informationen zu Verwandtschaftsbeziehungen bei Landpflanzen finden sich bei VAN LOON (1999), DOYLE (1998) und KENRICK & CRANE (1997).

Im Reich der Stramenopilen überwiegen die aquatischen Organismen (SITTE *et al.*, 1999). Zu ihnen zählen die Gelbbraunen Algen (*Chrysophyta*), die auch die Braunalgen (*Phaeophyceae*) und die Kieselalgen (*Bacillariophyceae*) umfassen. Neu hinzu kamen die Algenpilze (*Oomyceten*), die bisher den Pilzen zugerechnet wurden. Alle Stramenopilen tragen zur Fortbewegung Flimmergeißeln, die mit seitlich abstehenden Fortsätzen, den sogenannten Mastigonemen, besetzt sind. In manchen Gruppen – wie bei den Kieselalgen – sind diese Strukturen jedoch wieder reduziert worden. Die Roten Pflanzen bestehen allein aus den Rotalgen (*Rhodophyta*), die das Meer nie verlassen haben – abgesehen von einigen Arten, die zum Beispiel in sehr sauberen Quellbächen vorkommen. Die Grünen Pflanzen stellen mit das größte Reich dar (SITTE *et al.*, 1999). Sie umfassen einige wasserbewohnende Lebewesen wie die Grünalgen und sämtliche Landpflanzen – von den Moosen über die Farne bis hin zu den Blütenpflanzen. Nach der vorgeschlagenen Ordnung besteht dieses Reich aus zwei großen Ästen. Zum ersten gehören nahezu sämtliche Grünalgen – darunter auch mehrzellige –, während einige Grünalgen und alle Landpflanzen in den zweiten Ast eingeordnet werden. Der gemeinsame Vorfahre der beiden Abstammungslinien müsste nach Ansicht neuester Forschungsergebnisse ein Einzeller gewesen sein, so dass viele pflanzliche Organismen mindestens zweimal unabhängig voneinander entstanden sind, da sie in beiden Abstammungslinien auftreten. Einmal führte die Evolution zu den Landpflanzen, zum anderen zu den mehrzelligen marinen Grünalgen mit blatt- oder schlauchartigen Strukturen, zu denen etwa der Meersalat (*Ulva*) zählt (LEHMANN & HILLMER, 1991).

Nach wie vor sind jedoch die genauen Verwandtschaftsbeziehungen der frühesten Landpflanzen untereinander und zu ihren Abkömmlingen, den vier Abstammungslinien der Landpflanzen – Lebermoose, Hornmoose, Laubmoose und Gefäßpflanzen nicht vollständig geklärt.

Verschiedene Studien beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der Rekonstruktion der Entstehung und Aufspaltung dieser Abstammungslinien (PRYER *et al.*, 2001; SCHNEIDER *et al.*, 2004).

Grundsätzlich sind sowohl Moose als auch Gefäßpflanzen an das Landleben angepasste Gewächse mit unterschiedlich differenzierten Anhangsorganen, die zur Befestigung im Boden, der Wasser- und Nährsalzaufnahme und der Photosynthese dienen. Alle erwähnten Pflanzengruppen stehen in enger Verwandtschaftsbeziehung zueinander, so dass der Organisationstyp der Moose und der Gefäßpflanzen als Gruppe gemeinsamer Abstammung aufgefasst werden kann. Die Glieder dieser Gruppe haben sich in unterschiedlichen Richtungen und zu verschiedener Entwicklungshöhe fortentwickelt. Die ältesten Reste von Sporen, die mit einiger Sicherheit den Landpflanzen zugeordnet werden können, stammen aus einer Zeit vor 475 Mio. Jahren. Viele Indizien sprechen dafür, dass diese frühen Sporen von lebermoosartigen Pflanzen gebildet wurden. Man nimmt daher an, dass die oben erwähnten Gruppen der Moospflanzen die ältesten Entwicklungslinien der Landpflanzen darstellen. Diese Vermutung wird auch durch molekulare Untersuchungen gestützt (HEINRICHS *et al.*, 2005). Fossilien von Moospflanzen mit entsprechend hohem Alter sind allerdings kaum bekannt.

Die Lebermoose unterteilen sich in thallose (Marchantiopsida) und foliose (Jungermaniopsida) Formen, die durch Übergänge miteinander verbunden sind. Erstere zeigen eine geringe anatomische Differenzierung. Der Vegetationskörper vieler Lebermoose ist ein lappig strukturierter Thallus, der der Unterlage flächig anliegt und sich nur selten von ihr abhebt. Er ist differenziert und gegenüber der Umgebung durch spezialisierte Zellen abgeschirmt, die außen von einer dünnen Kutikula bedeckt sind. In regelmäßigen Abständen sind Atemöffnungen vorhanden, die sich im Gegensatz zu den Spaltöffnungen nicht schließen. Mit dem Substrat sind die Thalli durch Rhizoide verbunden. Die Sporen sind mit Elateren versehen, das sind hygroskopisch verformbare Fortsätze, die der Sporenausbreitung durch eine Schleuderbewegung dienen.

Die Klasse der Hornmoose umfasst in der Hauptsache fossile Arten, die als Relikte der frühen Stammesgeschichte aufzufassen sind. Hornmoose unterscheiden sich durch eine Vielzahl von Merkmalen von den Lebermoosen und den Laubmoosen. Im Gametophyten der beiden letzteren finden sich keine Spaltöffnungen, jedoch bei einzelnen Formen Atemhöhlen. Echte Spaltöffnungen treten erstmals bei den Hornmoosen am thallosen Gametophyten und am Sporophyten, bei Laubmoosen ausschließlich am Sporophyten auf. Lebermoose (Hepaticae) im allgemeinen feuchtigkeitsbedürftiger als die Laubmoose. Im Gegensatz zu den Lebermoosen ist der Thallus der Anthoceroopsida (Hornmoose) mit Spaltöffnungen versehen.

Der aufrecht wachsende Vegetationskörper des Gametophyten der Laubmoose (Musci) ist oft deutlich untergliedert, er besteht aus unterschiedlich differenzierten Geweben, z.T. ist er reichlich verzweigt. Man kann deutlich zwischen dem oberirdischen Stamm mit den daran schraubig angeordneten Blättern einerseits und den unterirdischen Rhizoiden andererseits unterscheiden. Die morphologischen Einheiten sind jedoch nicht mit Stamm und Blättern der übrigen Pflanzen homologisierbar. Dem Stamm fehlt nämlich das in Phloem und Xylem differenzierte Leitgewebe, den Blättern das Mesophyll. Leitfunktionen für Wasser, Ionen und Assimilate werden dennoch bereits erfüllt. Sie werden von charakteristisch gebauten,

langgestreckten Zellen wahrgenommen, die - oft zu Bündeln vereint - im Zentrum des Stammes liegen. Ihre Zellwände und die Wände vieler anderer Zellen sind verstärkt. Sie enthalten jedoch nie Lignin oder ligninähnliche Substanzen. Spaltöffnungen kommen an den Sporophyten einiger Arten vor.

Abbildung 3 zeigt die systematische Klassifizierung des Pflanzenreiches, wie sie im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wird. Der Ast der Landpflanzenentwicklung, der für diese Arbeit und ihre Fragestellung relevant ist, wird in diesem Kapitel von seinen frühesten Anfängen bis in die heutige Zeit nachgezeichnet. Besonderes Gewicht liegt dabei auf den typischen und am häufigsten fossil überlieferten Pflanzen des untersuchten Zeitraums (*Pteridophyta* und *Spermatophyta*). Wie aus dem Stammbaum ersichtlich, bilden Algen und Moose (*Thallophyta*) eigenständige von der Landpflanzenevolution unabhängige Entwicklungslinien und werden deshalb in die vorliegende Betrachtung nicht mit einbezogen.

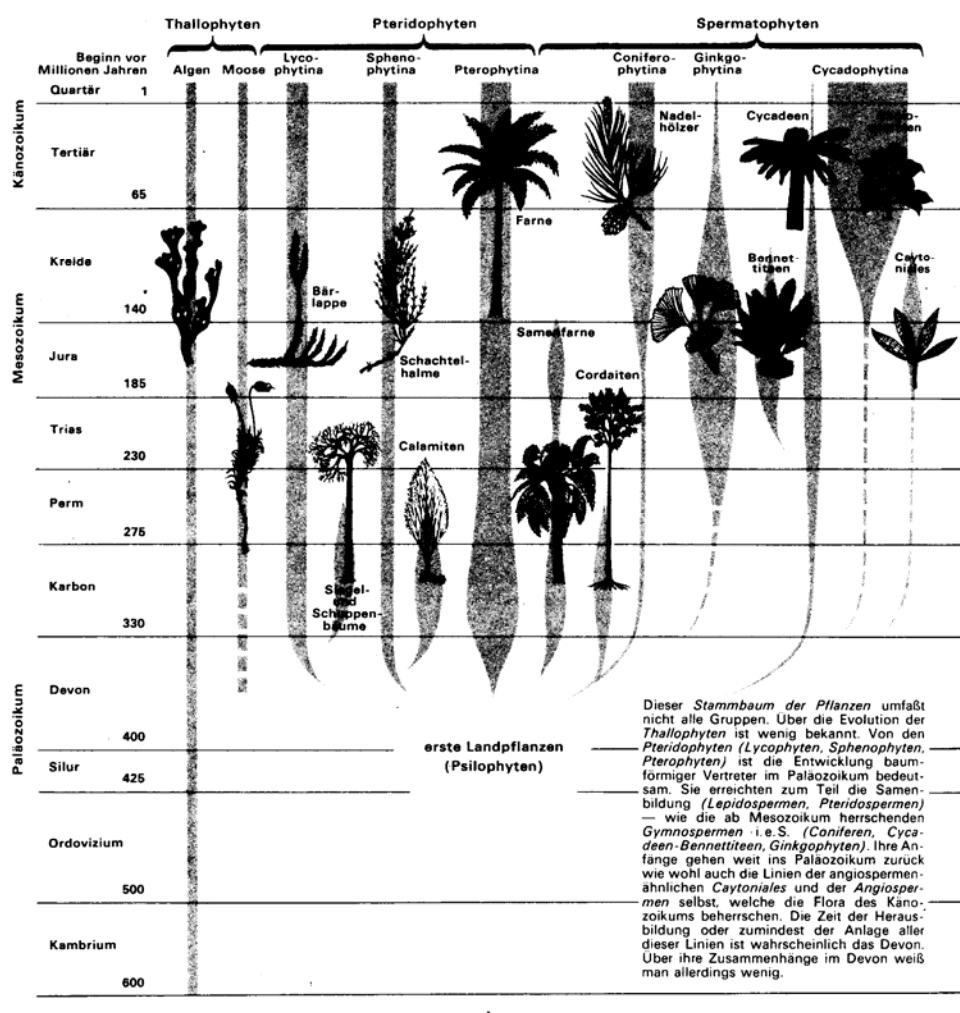


Abb. 3: Stammbaum der Pflanzen (VOGELLEHNER, 1981)

Die Floren- und Vegetationsgeschichte wird im Folgenden auf die wichtigen Phasen beschränkt und nach den Hauptabschnitten der Evolution des Pflanzenreiches geordnet. Natürlich hat die Landpflanzenevolution auch einen bedeutenden Einfluss auf die Evolution der Tierwelt, auf Stoff- und Energieflüsse zwischen terrestrischen und aquatischen Ökosystemen und auf die Zusammensetzung der Atmosphäre.

Die Entwicklung der irdischen Atmosphäre stellt in unserem Planetensystem durch den Sauerstoffgehalt eine Besonderheit dar. Nur dank der Verfügbarkeit von freiem Sauerstoff war die Entwicklung und Ausbreitung von mehrzelligen Organismen möglich. Die Uratmosphäre bildete sich als Entgasungsprodukt des Erdmantels und bestand im wesentlichen aus Wasserdampf, Kohlendioxid und Stickstoff. Im Verlauf der späteren Entwicklung verminderte sich besonders der Partialdruck des CO_2 , während der des O_2 im jüngeren Präkambrium merklich anstieg. Da die Erde bei der ersten Ausgasung von Wasserdampf aus dem Erdmantel bereits genügend abgekühlt war, ist dieser nie dauerhafter Bestandteil der Atmosphäre geworden, sondern er kondensierte immer wieder zu Wasser. So führte die Ausbreitung der Landflora im mittleren Paläozoikum zu einer Zunahme der Verwitterungsvorgänge, zu erhöhter Bodenbildung und zu einer grundlegenden Veränderung der globalen Stoffkreisläufe. Durch die Entstehung einer Kohlenstoffsенke aufgrund der flächendeckenden Verbreitung der Landvegetation und dem daraus resultierenden Abfall an atmosphärischem CO_2 , kam es zu einer globalen Klimaabkühlung sowie zu einer kontinentalen Vereisung am Ende des Devons. Diese durch die Ausbreitung der Landpflanzen verursachten Veränderungen in den globalen Kreisläufen spiegeln sich im fossilen Rekord in Form des Frasn-Famenne-Faunenschnittes wieder. Gleichzeitig führte dieser Einschnitt aber auch wieder zu einer Weiterentwicklung der Flora und damit zu einer besseren Anpassung verbunden mit einer noch weiteren Ausbreitung der Flora. So entwickelten sich komplexe Organe, wie z.B. Blätter, die eine wesentlich effektivere Photosynthese ermöglichten. Die Zusammensetzung der Atmosphäre hat die Entwicklung des Lebens beeinflusst und ist selbst wieder von dieser Entwicklung beeinflusst worden. Die Veränderung der CO_2 - und O_2 -Kurve im Laufe der Erdgeschichte wurde maßgeblich durch die Entstehung der Landpflanzen bedingt. Der Verlauf dieser Kurven wird durch vielschichtige Einflüsse bedingt, die im folgenden näher erläutert werden:

Der globale Kohlenstoffkreislauf besteht aus komplexen Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre, Ozeanen, Lithosphäre und Biosphäre. Die Ozeane speichern ein Vielfaches des in der Atmosphäre vorhandenen CO_2 und geben bei abfallendem CO_2 -Partialdruck in der Atmosphäre entsprechende Mengen dieses Gases frei. Seit der Verbreitung der Landpflanzen wird CO_2 zusätzlich durch den Prozess der Photosynthese gebunden und den Ozeanen und der Atmosphäre entzogen. Zu Zeiten im Verlauf der Erdgeschichte in denen die Bedingungen für beschleunigte Pflanzenentwicklung günstig waren und damit auch günstig für die Bildung von Erdöl und Kohle, wurde zudem Kohlenstoff über den Biokreislauf in Sedimenten gespeichert. So wurden im Zeitalter des Karbons dem System Atmosphäre-Ozean große Mengen CO_2 entzogen. Solche Veränderungen haben einen starken Einfluss auf das Erdklima und somit auch wieder auf die Entwicklung der Lebewelt. Dies wird durch die Eigenschaft des Kohlendioxids, die infrarote Wellenstrahlung der Sonne zu absorbieren, verursacht. Während die Gase in der Atmosphäre nur zu einer geringfügigen Abschwächung der einfallenden Energie im kurzwelligen Bereich führen,

können sie signifikante Mengen der reflektierten, längerwelligen Energie absorbieren. Der Grund ist die Übereinstimmung der Wellenlängen des Infrarots mit den Resonanzenergien, die mit den Schwingungen der chemischen Bindungen verbunden sind. So führt also eine Zunahme des CO₂-Gehaltes in der Atmosphäre zu einer Zunahme der zurückgehaltenen Strahlung und zu einer Erhöhung der Oberflächentemperatur. Dadurch entsteht der sogenannte Treibhauseffekt. Bei steigenden Temperaturen steigt auch die Rückstrahlung von der Erdoberfläche (Albedo), so dass – bei einer Stabilisierung des atmosphärischen CO₂-Gehaltes allerdings bei konstanten höheren Werten - wieder ein Gleichgewicht zwischen den einfallenden und emittierten Energieströmen entstehen würde. Daraus resultiert dann entsprechend eine höhere Oberflächentemperatur. Dies wird im allgemeinen als anthropogen bedingte Klimaerwärmung bezeichnet. So ist seit Mitte des 19. Jh bis Mitte des 20. Jh der CO₂-Gehalt der Atmosphäre von 285 auf 315 ppm, also um ca. 10% gestiegen. In den letzten Jahren hat dieser Trend sich sogar noch verstärkt. Die Verstärkung beruht auf der Trägheit des Systems Atmosphäre-Ozean-Biosphäre gegenüber dem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe verursachten CO₂-Anstiegs. Erschwerend kommt hier noch die Abholzung großer Waldgebiete in den Tropen hinzu. Um die Auswirkungen des anthropogenen CO₂-Anstiegs zu minimieren und somit den Effekt einer globalen Erwärmung zu vermeiden, müssen entweder die Flussraten in die verschiedenen Senken erhöht werden oder die Eintragsrate gesenkt werden. Da ersteres nicht ohne weiteres möglich ist, wird versucht die anthropogenen Emissionen durch gesetzliche Regelmechanismen einzudämmen. Zur Einschränkung der Emission von klimarelevanten Gasen resultierte aus dem Kyoto-Protokoll eine Reglementierung der Berechtigung Klimagase – in der Hauptsache CO₂ - zu emittieren. In Deutschland wird dies über das Treibhausgas-Emissionshandelsgesetz und das Zuteilungsgesetz geregelt. Die Einhaltung dieser Regelmechanismen wird über finanzielle Instrumente kontrolliert.

Ein weiterer Bestandteil der Atmosphäre der einerseits sehr bedeutsam für die Entwicklung der Lebewelt ist, andererseits aber auch von ihr beeinflusst wird, ist der Sauerstoff. Als Quelle für den heutigen, hohen Gehalt an Sauerstoff in der Atmosphäre kommt die anorganische Aufspaltung von Wasserdampf in Kohlendioxid, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid durch das Sonnenlicht (Photolyse) und die organische Photosynthese durch Cyanobakterien und grüne Pflanzen in Frage. Vieles spricht dafür, dass nahezu der gesamte O₂-Gehalt der Atmosphäre biochemisch durch Umsetzung von CO₂ mit Hilfe von Sonnenenergie in Kohlenhydrate entstanden ist. Schon im Präkambrium war die Sauerstoffproduktion der Flora offensichtlich sehr hoch, wurde aber zunächst noch durch anorganische Oxidationsprozesse verbraucht. Durch den Aufbau der Ozonschicht mit steigendem Sauerstoffgehalt trat eine allmähliche Abschirmung der UV-Strahlung von der Erdoberfläche ein, so dass das Leben auch an die Wasseroberfläche und schließlich auf das Festland vordringen konnte. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 1% der heutigen erscheinen erstmals sauerstoffatmende Lebewesen. Ab dem Oberkarbon war der O₂-Gehalt ähnlich dem heutigen und hat – wie an der gleichmäßigen Entwicklungsgeschichte der Säugetiere zu sehen ist - bis heute auch kaum geschwankt.

Proterophytikum

Die Entstehung unseres Sonnensystems liegt ca. fünf Milliarden Jahre zurück (KERTZ, 1992). Die Materie ordnete sich in einer Urwolke in mehreren flachen Ringen um das Zentralgestirn. Aus ihnen entstanden später durch das Zusammenwirken verschiedener Kräfte die Planeten, deren weitere Entwicklung maßgeblich durch ihre Entfernung zur Sonne bestimmt wurde. Nur die Erde liegt in der schmalen Zone, in der die flüssige Existenz des Lebensmediums Wasser gewährleistet ist. Auf Merkur und Venus ist es zu heiß, auf dem Mars und den anderen äußeren Planeten zu kalt.

Die chemische Evolution hat wahrscheinlich schon sehr bald nach Abkühlung der Erdoberfläche begonnen. Es ist noch offen, ob die organischen Grundbausteine, die für die Entwicklung des Lebens auf der Erde notwendig waren, ursprünglich primär aus photochemischen Reaktionen stammten oder ob sie von kohlenstoffhaltigen Kometen und Asteroiden mitgebracht wurden, die die Erde zwischen 4,5 und 3,8 Mrd. J. vor heute bombardierten (CHYBA *et al.*, 1990; BERNSTEIN *et al.*, 1999). Wie auch immer sich diese Bestandteile entwickelten, ist es wahrscheinlich, dass die frühen Entwicklungsstufen des Lebens auf aquatische Umweltbereiche beschränkt waren, da Wasser von allen Lebensformen benötigt wird. Die frühesten Organismen waren anaerobe, prokaryote Heterotrophen, die einfache, abiogene organische Verbindungen an der Erdoberfläche metabolisierten (KILLOPS & KILLOPS, 1997; BOTSCH, 1975). Die ersten photosynthetisierenden Organismen (STEWART, 1990) waren prokaryote Anaerobier, die Schwefelwasserstoff als Wasserstoffquelle zur Synthese von Kohlenhydraten verwendeten, wobei Schwefel statt Sauerstoff als Nebenprodukt gebildet wurde. Ähnliche anaerobe, photosynthetisierende Prokaryoten, wie beispielsweise die purpurnen und grünen Schwefelbakterien, existieren noch heute. Die ersten Organismen, die in der Lage waren, eine Photosynthese durchzuführen, waren die Cyanobakterien (früher Blaugrünalgen), von denen angenommen wird, dass sie sich aus den anaeroben photosynthetischen Bakterien entwickelt haben. Hinweise auf eine sauerstoffbildende Photosynthese durch Cyanobakterien lassen sich vor 3,5 Mrd. J. in Form von Stromatolithen (MCCLENDON, 1999; ROTHSCHILD & MANCINELLI, 1990; BARGHOORN & SCHOPF, 1966), den fossilen Resten mikrobieller Matten, die überwiegend von großen Kolonien dieser Organismen im Flachwasserbereich gebildet wurden, finden. Manche Organismen können auch heute noch bei Sauerstoffmangel anaerob leben und bei Vorhandensein von Sauerstoff aerob. Der Umschlag, der sogenannte Pasteur-Effekt, erfolgt bei einem Sauerstoffgehalt von 1 % des heutigen. Mit der Erreichung des Pasteur-Punktes erfolgte wahrscheinlich allgemein der Übergang zur Sauerstoffatmung (LEHMANN & HILLMER, 1991). Mit der damit gewonnenen viel größeren Energie wurden entscheidende Entwicklungsfortschritte möglich, wie z.B. die Entstehung eukaryoter Zellen (MARTIN & MÜLLER, 1998), die Bildung von Skelettsubstanzen und komplizierteren Gewebeverbänden.

An der Basis der Entwicklung stand also eine Zelle ohne Zellkern, deren frühe Nachfahren sich in zwei getrennte prokaryotische (kernlose) Gruppen aufgespalten haben: die Bakterien und die Archaeen. Dieser einst Archaeobakterien genannten Gruppe entsprangen später die Eukaryoten, also Organismen aus komplexen, kernhaltigen Zellen. Sie vereinnahmten dann bestimmte

Bakterien (Endosymbiontenhypothese) (vgl. STANLEY, 1994). Daraus entstanden Mitochondrien und Chloroplasten, zellinterne Organellen für die Energieproduktion und die Photosynthese. Durch den freien Sauerstoff in der Atmosphäre wurde die Freisetzung von Energie aus den Kohlenhydraten durch die aerobe Respiration ermöglicht, also durch die Oxidation von Kohlenhydraten zu Kohlendioxid, dem entgegengesetzten Prozess zur Photosynthese. Die aerobe Respiration ist – wie schon erwähnt - ein sehr viel effizienterer Prozess als die Fermentierung und setzt ca. 18 mal soviel Energie frei. Die Gärung liefert pro Molekül Glucose nur zwei bis vier Moleküle ATP, die Sauerstoff-Atmung dagegen bis zu 38 (KILLOPS & KILLOPS, 1997). So scheint also die massenhafte Bildung von organischem Material mit der Bildung einer sauerstoffreichen Atmosphäre und der Möglichkeit der Photosynthese vor ungefähr 2 Mrd. J. eingesetzt zu haben. Mit der sauerstoffhaltigen Atmosphäre bildete sich auch eine Ozonschicht, die die empfindlichen photosynthetisierenden Organismen in den oberflächennahen Gewässern und später auf dem Land vor den schädlichen Effekten der UV-Strahlung schützte (LEHMANN & HILLMER, 1991). Dadurch wurden die Evolution und Ausbreitung einer anderen wichtigen Gruppe der oxygenen photosynthetisierenden Organismen, der einzelligen Algen, ermöglicht. Das Zeitalter der Algen hatte begonnen.

Solche Überlegungen zum Beginn des Lebens sind stets von einer Reihe von Problemen begleitet. Der Anfang des Lebens dürfte weit vor dem Zeitpunkt der ersten Fossilüberlieferung liegen und der Paläontologie damit verborgen bleiben. Dies ist umso mehr anzunehmen, als nach der heutigen Kenntnis der Lebensgrundprozesse auch die Lebensentstehung, die Biogenese, in der Dimension von Makromolekülen (CHYBA *et al.*, 1990; BERNSTEIN *et al.*, 1999) gelegen haben muss, die als fossile Belege weitgehend ausgeschlossen werden können. Auch über die ersten Jahrmillionen der pflanzlichen Evolution ist wenig bekannt. Der wesentliche Grund hierfür ist, dass fast alle Gesteine, die älter als 1 Mrd. J. sind, im Verlauf von Gebirgsbildungen, vulkanischen Erscheinungen usw. in ihrer Lage, Struktur und Zusammensetzung so stark verändert wurden, dass sie heute nahezu keine identifizierbaren Fossilreste mehr enthalten.

Paläophytikum (Zeitalter der Farnpflanzen - Pteridophyta)

Das Zeitalter der Algen wurde im Ordoviz oder Silur vom Zeitalter der Farne abgelöst (SITTE *et al.*, 1999). Der Beginn dieses Zeitalters liegt allerdings wegen mangelnder Fossilüberlieferung im Dunkeln. Über die altpaläozoische Pflanzenevolution bis zum Ende des Silurs ist deshalb nur sehr wenig bekannt (z.B. EDWARDS *et al.*, 1995; GENSEL & ANDREWS, 1987; GARRATT *et al.*, 1984). Es sind zahlreiche Sporen gefunden worden, die auf eine fortgeschrittene Ausbildung der Fortpflanzung hinweisen (EDWARDS & FEEHAN, 1980; GRAY, 1993). Aus dem mittleren Kambrium von Sibirien liegen 8 bis 10 cm lange „Dornen“ vor (*Aldanophyton*), die eine vielzellige, gewissermaßen „höhere“ Pflanze vermuten lassen (GOTHAN & WEILAND, 1973). Die Landpflanzennatur dieses Restes ist allerdings nicht sicher. Weitere Reste aus dem Kambrium, Ordoviz und Silur sind ebenfalls sehr unsicher. Aus diesen Funden kann aber geschlossen werden, dass im Zeitabschnitt des Kambriums bis Silur die Herausbildung höher differenzierter Organismen stattgefunden hat. Weiterhin hat ein Teil der damaligen Lebensgemeinschaften den Sprung vom Wasser- zum Landleben vollzogen (GRAY & SHEAR, 1992).

Man kann sich schwer vorstellen, wie die Landschaft im Präkambrium und frühen Paläozoikum ausgesehen hat, als es noch keine deutlich sichtbaren Landpflanzen gab. Bestimmte terrestrische Milieus dürften von Algen und anderen einfach gebauten Pflanzen und pflanzenähnlichen Organismen bevölkert gewesen sein, aber es gab noch keine Wälder und Wiesen, und es muss große Flächen mit nacktem Gestein oder mit Böden gegeben haben, die wenig oder keinen Humus (abgebautes organisches Material) enthielten (STEWART, 1990). Als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre ca. zehn Prozent des heutigen Wertes erreicht hatte, genügte das bereits, um einen großen Teil der gefährlichen ultravioletten Strahlen von der Erdoberfläche fernzuhalten (KERTZ, 1992). Unter dem Schutz dieses Filters begannen vor etwa 400 Mio. J. die ersten Pflanzen damit, den Ozean zu verlassen und auf das feste Land vorzudringen (GRAHAM, 1985). Es kann jedoch nicht genau festgelegt werden, welche im limnisch-brackischen Bereich lebenden Algengruppen als direkte Ahnen der Landpflanzen in Betracht zu ziehen sind (STEWART, 1990). Außerdem wird die Eroberung des terrestrischen Lebensraums kein einmaliges, sondern ein mehrmaliges Experiment in der Erdgeschichte gewesen sein. Nach den neuesten Erkenntnissen haben sich die ersten Landpflanzen vor mindestens 450 Mio. J. aus einzelligen Süßwasseralgen entwickelt, die entlang von Bächen und Flüssen sowie in feuchten Felsspalten und Erde lebten (z. B. SITTE *et al.*, 1999).

In ihrem Bau erinnerten sie wahrscheinlich an Armleuchteralgen oder andere fädig verzweigte Algen, wie sie auch heute noch in Seen oder an luftfeuchten Standorten vorkommen. Alle Moose, Farne und höheren Landpflanzen leiten sich von diesen Algen ab. Die Vorfahren der ersten Landpflanzen stammten demnach also wohl nicht aus dem Meer, wie bisher vermutet, sondern aus dem Süßwasser (SITTE *et al.*, 1999). Es liegt nahe, dass die ersten Algen einen Habitus aufwiesen, wie ihn die heutigen Tange besitzen. Der schon bei Vertretern der devonischen Tange nachweisbare zentrale Gewebestrang dient bei flutend lebenden Spezies der mechanischen Festigung, könnte aber, wie bei dem Genus *Prototaxites* (Devon) (BURGESS & EDWARDS, 1988) durch Differenzierung angedeutet, die Leitung von Wasser und Assimilaten übernehmen. *Macrocystis*-Spezies der Gegenwart weisen dazu analog bereits siebröhrenartige Zellen auf. Bei den ersten Lebensgemeinschaften handelte es sich durchweg um lockere, niedrige (< 0,5 m) und wohl meist auch amphibische, krautige Bestände feuchter Standorte am Ufer von Gewässern oder in anmoorigen Senken (STANLEY, 1994). In den ältesten Schichten waren kleinwüchsige *Rhynia*- und *Zosterophyllum*-artige Psilophyten allein vertreten, dann traten aber auch schon größerwüchsige Formen und Vorläufer der höher organisierten Pteridophyten-Gruppen in Erscheinung.

Die ersten Landpflanzen des Devons heißen aufgrund des Fehlens der heute für Landpflanzen so charakteristischen Blätter Psilophyten. Fast alle dieser Unter- und Mitteldevonpflanzen weisen im Mosaik ihrer Merkmale den Charakter von phylogenetischen Übergangsformen auf. Es gibt ca. 40 Gattungen, die sehr weit verbreitet waren und offensichtliche Spezialisten, die nur in Form weniger Funde an einem Fundort aufgefunden wurden, wie z.B. die Gattung *Rhynia*, auf deren Besonderheiten im folgenden ausführlich eingegangen wird.

Die Formenmannigfaltigkeit der Urlandpflanzen der Psilophytenzeit verdeutlicht die damaligen Lebensformtypen. Diese voneinander abzuleiten war ein Anliegen der Abstammungslehre. Es ist

aber zweifelhaft, ob die Annahme, am Anfang dieser Urlandspflanzenentwicklung hätte eine gestaltlich und im Zellaufbau sehr einfache Anfangsform gestanden, naturhistorisch zutreffend war. Nach der Telomtheorie von W. Zimmermann hätte eine Form wie *Rhynia Major* am Anfang dieser Entwicklung gestanden, und alle anderen Formen wären als davon abgeleitet zu denken. *Rhynia Major* entsprach besonders gut dem Begriff der Psilophyta. Es ist eine Pflanze, die nur aus runden Trieben mit gelegentlicher dichotomer Aufgabelung und je einem endständigen Sporangium, d.h. einem fertilen Triebende bestand.

Die mitteldevonischen Gesteinsschichten von Rhynie (Aberdeenshire) enthalten Blöcke von Hornstein, die in großer Menge Pflanzenreste und kleine Crustaceen aufweisen. In diesen Hornsteinen wurden vier unterschiedliche Psilophytenformen bestimmt: *Rhynia Gwynne-Vaughani*, *Rhynia Major*, *Horneophyton Lignieri* und *Asteroxylon Mackiei*. Zudem wurden 15 Pilzarten und 5 Algenarten identifiziert. Die gute Erhaltung im Hornstein ermöglichte eine Untersuchung sämtlicher Spezies bis in alle histologischen Details. Die hervorragende Erhaltung ermöglichte es sogar einige Gruppen parasitärer Pilze in Vergesellschaftung mit einer Alge zu identifizieren (TAYLOR *et al.*, 1992). Auch lieferte diese Fundstätte Informationen über das Paläoökosystem, so zeigt das Vorkommen von Pilzen, dass die damaligen Zersetzungsmechanismen den heutigen ähnelten. Bereits bei diesen frühen Landpflanzen ist also in den wurzelartigen Bereichen eine Symbiose mit Mycorrhiza-Pilzen erkennbar. Durch das Absterben von aquatischen Organismen sammelte sich ein Sediment auf den Gewässerböden in dem sich Pilze und Bakterien ansiedelten. Durch Verlandung gelangten diese nährstoffreichen Schichten an die Oberfläche und wurden somit zum Lebensraum der ersten „terrestrischen Pilze“. Offenbar waren die Pflanzen bei der Besiedlung des Landes von Anfang an auf eine enge Lebensgemeinschaft mit Pilzen angewiesen. Die räumliche Nähe zweier Organismen fördert die Entstehung von Mechanismen gegenseitiger Beeinflussung. Gefäßpflanzen bestehen in der Regel aus einem oberirdischen Sproß und einer unterirdischen Wurzel. Diese wiederum steht im Erdreich – zum Teil wenigstens in Nährstoffkonkurrenz mit Pilzmycelien (dem aus Hyphen bestehenden Geflecht). Dennoch gibt es für beide je eine ökologische Nische, denn Pflanzenwurzeln absorbieren primär Wasser und darin gelöste mineralische Salze, Pilzmycelien vornehmlich Wasser mit darin gelösten organischen Verbindungen sowie Mineralien. Ein Zusammenschluss und damit eine Kooperation zwischen Pflanzenwurzeln und Pilzmycelien (Mykorrhiza) kann daher zur optimalen Nutzung von Nährstoffressourcen führen.

Die verschiedenen Arten des Rhynie-Chert wurden erstmals von KIDSTON & LANG (1917, 1920, 1921) beschrieben. *Rhynia* gehört zur Gattung der Rhyniaceae, die im Unterdevon Schottlands mit zwei Arten gefunden wurde. Die Sprosse dieser Pflanzen besaßen eine Kutikula und Spaltöffnungen von noch relativ einfachem Bau und waren offenbar Assimilationsorgane. *Rhynia* war also eine Landpflanze und bildete binsenähnliche Bestände. Das Leitbündel bestand aus Hydroiden (bei *Rhynia Major* und *Horneophyton*) oder bereits aus Tracheiden mit sehr einfachen Wandverdickungen. Es bildete eine Protostele teilweise bereits mit Metaxylem. Typische Siebzellen mit Siebfeldern im äußeren Gewebe des Bündels, dem Phloem, fehlten aber noch. Auch sekundäres Dickenwachstum war noch nicht vorhanden. Die relativ großen zylindrischen bis keulenförmigen Sporangien stand end- oder seitenständig an den Sprossachsen,

hatten eine aus mehreren Zelllagen bestehende Wand und öffneten sich mit einem Längsriß. Sie waren dicht mit Tetraden von Isosporen angefüllt. Bei dem habituell der Gattung *Rhynia* ähnlichen Horneophyton erinnert der Bau der in Gruppen zu 2-4 dicht beisammenstehenden, länglichen Sporangien an den eines *Sphagnum*-Sporogons: Das Sporenlager wölbt sich glockenförmig über eine aus langgestreckten Zellen gebildete Columella. Die Sporangien öffneten sich mit einem apikalen Porus. Wegen des Fehlens von Tracheiden ist es jedoch strittig, ob *Rhynia Major* und Horneophyton zu den Gefäßpflanzen gehören.

Die beiden Arten der Gattung *Rhynia* sind die einfachsten im Rhynie-Chert gefundenen Psilophyten. Diese Arten besitzen eine völlig blattlose, nackte, gabelteilige Luftsprosse mit endständigen Sporangien und kriechenden, rhizoidbesetzten Rhizomen. *Rhynia Gwynne-Vaughani* ist die kleinere der beiden Arten. Die Luftsprosse dieser Art weisen eine innere Struktur auf, wie wir sie uns für Gefäßpflanzen ursprünglicher gar nicht vorstellen können. Die Protostele wird von der Rinde und von der Epidermis ungeschlossen. Das Xylem besteht aus Ring-, in einigen Fällen auch aus Schraubentracheiden. Das Phloem setzt sich aus langprismatischen, dünnwandigen Zellen zusammen. Das Rindengewebe teilt sich in einen inneren Bereich aus längsgestreckten Zellen und einen äußeren aus mehr oder weniger isodiametrischen Zellen. Spaltöffnungen sind in noch geringer Anzahl über die Oberfläche der Sprosse verteilt. Der Vegetationspunkt besteht aus kleinen, sehr dunklen, also wohl plasmareichen Zellen. Die Oberfläche der Sprosse weist kleine, warzenartige Vorwölbungen auf, die aus dünnwandigen, senkrecht zur Oberfläche gestreckten Zellen bestehen. An der Basis der Sprosse gehen aus diesen Vorwölbungen die Rhizoide hervor, während im oberen Teil kleine, an der Ansatzstelle eingeschnürte Seitensprosse entstehen. Das Auffällige an diesen Seitensprossen ist, dass deren Leitbündel keine Verbindung mit der Stele des Hauptsprosses zeigen. Hierbei könnte es sich um vegetative Vermehrungsorgane handeln. Das erklärt die Einschnürung an der Ansatzstelle und die Unterbrechung des Leitbündels. Die Sporangien weisen eine dickwandige Epidermis auf, auf die einige dünnwandige Zellschichten folgen, an die sich das Tapetum anschließt. Der gesamte Innenraum des Sporangiums ist mit kugeltetraedrischen Sporen gefüllt. Die Art *Rhynia Major* ist durchgängig größer als die zuvor beschriebene, allerdings fehlen die warzenartigen Vorwölbungen des Sprosses. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass bei der Stele im Xylem ein inneres Protoxylem aus engen und ein äußeres Metaxylem aus weiteren Tracheiden unterschieden werden kann.

Trotz der guten fossilen Überlieferung im Rhynie-Chert wurde von *Rhynia* kein Gametophyt gefunden. Es wäre möglich, dass der bisher als Rhizom bezeichnete untere Teil der Pflanze der Gametophyt (*Prothallium*) ist.

Horneophyton Lignieri ist *Rhynia* ähnlich weist aber doch einige auffällige Unterschiede auf. Diese Art besitzt vollkommen nackte, dichotome Sprosse, die im Unterschied zu *Rhynia* aus einer rhizoidtragenden Rhizomknolle emporwachsen. Diese Knollen hängen meist zu mehreren hintereinander und tragen je einen Luftspross. Der innere Bau der Achse ist demjenigen von *Rhynia* sehr ähnlich, nur ist die Rindenschicht einheitlich, während sich im Xylem wie bei *Rhynia Major* Proto- und Metaxylem unterscheiden lassen. Der größte Unterschied ist im Aufbau der Sporangien zu finden: Das Innere des Sporangiums wird hier von

sterilen, langgestreckten Zellen - der Columella – gebildet, die ähnlich wie im Sphagnum-Sporogon vom sporogenen Gewebe glockenförmig umgeben wird.

Die morphologisch und histologisch differenzierteste Gattung ist *Asteroxylon Mackiei*. Aus einem gabelig verzweigten Rhizom erheben sich bis fast zu einem halben Meter Höhe, die mit kleinen, nadelförmigen Blättchen dicht besetzten Sprosse. Dies gibt der Pflanze ein bärlappähnliches Äußeres. Die Hauptsprosse sind mehr oder weniger monopodial verzweigt, während die Seitensprosse noch die ursprüngliche Dichotomie aufweisen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Arten tragen hier die Rhizome bereits wurzelähnliche Sprosse. Auch die Histologie der Sprossachsen ist wesentlich komplexer als bei *Rhynia*. Die Spaltöffnungen sind hier sowohl auf der Achse als auch auf den Blättern vorhanden. Sie sind etwas eingesenkt und besitzen einen ausgeprägten Vorhof und stark verdickte Bauchwände. Die Innenrinde lässt sich hier in drei Schichten unterscheiden, deren mittlere aus radial gerichteten Gewebepplatten besteht, die zwischen sich große Interzellularräume freilassen. Die Rinde umschließt eine typische Actinostele aus Ring- und seltener Schraubentracheiden, wobei das Protoxylem an den Enden der Sternarme liegt. Von der Stele zweigen Blattspurstränge ab, die aber am Beginn der Blätter aufhören, so dass diese selbst leitbündelfrei sind. Die histologischen Besonderheiten der Rhizome sind primitiver, etwa wie bei *Rhynia*. Die Sporangien befinden sich am Ende nackter Seitenzweige, deren innerer Aufbau etwas einfacher ist als der der Hauptachsen (Übergänge zwischen Proto- und Actinostele). Sie sind im Inneren ganz von Sporen erfüllt und besitzen eine scheitelständige Öffnungstelle. Diese fertilen Zweige sind zwar nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Pflanze selbst gefunden worden, wohl aber zusammen in einem Kieselblock der sonst keine Reste anderer Pflanzen enthielt.

Die beschriebenen Pflanzenfossilien befinden sich in einer Horsteinbank mit einer Mächtigkeit von ca. 2,4m. Die große Menge an Pflanzenresten sowie das Fehlen von Mineralbeimengungen lässt den Schluss zu, dass diese Schicht in einem Moor gebildet wurde. Die sandigen Zwischenschichten lassen auf Überflutungen schließen. Der untere Bereich des Rhynie-Chert besteht aus einer Anhäufung von *Rhynia Gwynne-Vaughani* in einer torfigen Matrix, in der stellenweise Sporangien von *Rhynia Major* auftreten, die vermutlich in der Nähe wuchs. Darauf folgt eine lateral in der Zusammensetzung stark schwankende Schicht aus *Horneophyton*, *Asteroxylon* und *Rhynia Major*. Stellenweise finden sich auch *Horneophyton* und *Asteroxylon* alleine. Die darüber folgenden Schichten bestehen aus *Rhynia Major*, die dann wieder von *Horneophyton* abgelöst wird. Die Lebensbedingungen wechselten also von einem Milieu in dem zunächst Torf gebildet wurde, hin zu mehr aquatischen Bedingungen, die an dem Vorkommen kleinerer Crustaceen sowie Blaualgen zu erkennen sind. Auch *Horneophyton* tritt erstmals auf. Trockenere Stellen wurden von *Asteroxylon* besiedelt, dessen Rhizome stellenweise den *Horneophyton*-Torf durchdringen. In dieser Zeit kam es zu einigen Überschemmungsphasen in denen die Sandsteinbänke gebildet wurden. Im Anschluss setzte sich *Rhynia Major* durch, die sich heutzutage als Torflage wiederfindet. Der Abschluss der Formation wird aus einem Torf aus *Horneophyton* gebildet, die *Rhynia* ablöste als das Milieu sich zum aquatischen veränderte.

In den Lagen in denen die Pflanzen weitgehend zerfallen sind treten zahlreiche Pilze auf. In den sandigen Schichten, in denen der Sauerstoff eher Zugang hat, sind auch die Pflanzenreste am stärksten zerfallen. Pilzhyphen wie Ruhesporen finden sich nur mit Pflanzenresten und wenn

letztere in größeren Mengen frei in der Matrix liegen, sind sie erst durch den Zerfall der Pflanzen frei geworden. Zudem kommt in den Rindenschichten des Rhizoms von *Asteroxylon* regelmäßig ein Pilz vor, so dass der Verdacht auf Mykorrhiza nahe liegt. Bei diesem wie bei allen anderen Pilzen handelt es sich um Phycomyceten (wahrscheinlich Oomyceten).

Der Unterschied zu den rezenten Mooren besteht darin, dass sich der Erhaltungszustand der Pflanzen nicht nach unten hin verschlechtert und die amorphe Torfmasse zunimmt. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass ein ständiger Zufluss von kieselsäurehaltigem Wasser die gute Konservierung ermöglichte. Der Kieselsäuregehalt des zufließenden Wasser könnte aus den Fumarolen oder den heißen Quellen eines nahegelegenen Vulkangebietes stammen.

Die anatomischen Merkmale zeigen – wie es im Folgenden beschrieben wird –, dass diese Pflanzen zwar schon grundsätzlich an das Landleben angepasst waren, aber doch noch einen schlecht regulierbaren und wenig leistungsfähigen Wasserhaushalt gehabt haben (REMY & REMY, 1977). Echte Wurzeln fehlten noch. Das benötigte Wasser und mineralische Nährstoffe wurden durch Zellschläuche, sogenannte Rhizoide, aufgenommen, die sich dort entwickelten, wo die Sprosse dem feuchten Boden auflagen. Auch Blätter waren noch nicht vorhanden, jedoch gab es zum Teil bereits kleine, stachelartige Organe, die man Emergenzen nennt. Die frühen Landfloraen waren einander weltweit erstaunlich ähnlich (STEWART, 1990). Außer den vielfältigen und dominierenden Psilophyten (größere Vertreter: *Psilophyton*, *Trimerophyton*) finden sich im Mitteldevon schon Vorläufer der Bärlappgewächse (*Asteroxylon*, *Drepanophycus*), Schachtelhalme (*Protohyenia*), Farne (*Pseudosporochnus*, *Cladoxylon*), „Progymnospermen“ (*Aneurophyton*, schon mit Ansätzen zu sekundärem Dickenwachstum) und Urandpflanzen unsicherer Stellung (Abb. 4).



Abb. 4: Rekonstruktion der Devonflora (STANLEY, 1994)

Die Umstellung des pflanzlichen Organismus vom Wasser- zum Landleben erforderte eine ganze Reihe morphologischer und funktioneller Veränderungen. Diese Veränderungen betreffen insbesondere den gesamten Wasserhaushalt der Pflanzen, d.h. die Wasseraufnahme, den Wassertransport und die Wasserabgabe. Im Wasser lebende Pflanzen, also z.B. einzellige Algen, befinden sich gewissermaßen in „ihrem“ Milieu. Das Wasser wird durch die gesamte Oberfläche

der Zelle mittels Diffusion aufgenommen und abgegeben. Eine Landpflanze dagegen lebt unter völlig anderen Verhältnissen. Die Wasseraufnahme erfolgt aus dem Boden, und das Wasser muss an die entlegensten Stellen (Zweige, Blätter) transportiert werden. Die Luft, welche die oberirdischen Teile der Pflanze umgibt, weist meist eine geringere Wasserdampfsättigung auf als die Pflanze selbst. Hierdurch wird von der Pflanze ständig Wasser abgegeben (Verdunstung). Diese Verdunstung ist auch notwendig, um den für den ständigen Wassernachschub aus dem Boden erforderlichen Saugdruck innerhalb des Wasserleitsystems zu erzeugen (SITTE *et al.*, 1999; REMY & REMY, 1977).

Die erforderliche Umgestaltung des Organismus für ein Leben auf dem Land ist also beträchtlich. Im Folgenden werden einige morphologisch-anatomische bzw. physiologische Neuerungen beschrieben, die sich im Devon gut verfolgen lassen (z.B. ERBEN, 1990; REMY & REMY, 1977):

1.) Leitungssystem

Es wird von Zellen mit speziellen Wandperforationen gebildet. Die Zellen des Wasserleitsystems sind tot und weisen verdickte Zellwände auf. Die Zellen des Assimilatleitsystems leben und haben parenchymatisch dünne Zellwände (s. auch Punkt 2).

2.) Stützsystem

Das Stützsystem kann durch drei Arten gegeben sein:

- Meistens ist das Stützsystem mit dem Wasserleitsystem (Xylem) aus Tracheiden (toten Zellen) identisch. Die Zellwände der Tracheiden sind durch die Auflagerung von Cellulose und Lignin sehr verstärkt. Bei Pflanzen mit stark verholzten Sprossteilen wird durch die sekundäre Erweiterung und Spezialisierung des wasserleitenden Anteils der Stele eine tragende Achse gebildet, die auch den großen und baumförmigen Wuchs erlaubt (Holzbaum-Typ).
- Stützende Effekte können auch durch spezialisierte Gewebe der Rinde gegeben sein. Die Zellen dieser Gewebe weisen starke Wandauflagerungen auf. Es kann sich um Gewebe toter Zellen (Sklerenchym) handeln, bei denen die Wandauflagerungen aus Cellulose bestehen, oder um Gewebe aus lebenden Zellen (Kollenchym), bei denen die Wandauflagerungen aus Wechsellagerungen von Cellulose und Protopektinen bestehen. Diese Gewebe sind meist in den äußeren Rindenpartien als isolierte vertikale oder vermaschte Gewebestränge ausgebildet.
- Einfache, niedrige Pflanzenkörper, wie z.B. die ersten Landpflanzen, können auch allein durch den Turgor (Zelldruck) des lebenden Gewebes aufrecht gehalten werden.

3.) Wasseraufnahmesystem

Solange die Pflanzen auf der Organisationsstufe der Algen zumindest zeitweise von Wasser umspült wurden, waren weder ein spezielles Leitungssystem noch ein spezielles Wasseraufnahmesystem erforderlich. Schon bei frühen Algen sind zur Verankerung mit dem Substrat Rhizoide (Zellausstülpungen) vorhanden. Die Rhizoide werden bei den Landpflanzen in

ein Wasseraufnahmesystem umfunktioniert. Sie bleiben aber auf den Gametophyten beschränkt. Der Sporophyt entwickelt bei den Landpflanzen zur Wasser- und Nährstoffaufnahme die Wurzeln. Wurzeln sind mehrzellschichtig und ermöglichen es, dass der Sporophyt sich vom Gametophyten löst und schließlich die dominierende Generation wird. Sie dringen tiefer als die Rhizoide in den Boden ein und machen den Sporophyten von einem ständig durchnässten Boden unabhängig.

Wie schon gesagt, wird für eine Landpflanze ein System benötigt, das zur Leitung des durch die Wurzelorgane aufgenommenen Wassers (einschließlich der Mineralsalze) durch den Sproß in Zweige und Blätter dient. Entgegengesetzt strömen die Assimilate von den Blättern in Speichergewebe des Sprosses oder der Wurzeln. Zum anderen benötigt die Landpflanze ein System, das den Organismus „aufrecht“ hält und vor allem knickfest macht. Einer im Wasser lebenden Pflanze wird diese Aufgabe zum Teil durch den Auftrieb des Wassers abgenommen. In der Regel sind diese beiden Funktionssysteme, nämlich Leitsystem für Wasser und Assimilate einerseits und Festigungssystem andererseits, anatomisch weitgehend zusammengefasst: im Leitbündel- oder Stelärsystem.

Die ersten Landpflanzen – wie *Rhynia* – besaßen nur ein sehr einfaches Stelärsystem, das aus wenigen, im Zentrum der Achsen liegenden Zellelementen für die Wasser- (Tracheiden des Xylems) und Assimilatleitung (Phloemzellen) besteht. Die Wände der Xylem-Tracheiden sind durch eingelagertes Lignin – als Festigungselement – verstärkt. Die weitere Evolution – ausgehend von der einfachen Urstele (Protostele) – zielt nun vor allem dahin, die Festigungs- und Leitelemente, d.h. die Stelenteile, aus dem Zentrum in die Peripherie zu verlegen. Ein zentraler Strang, wie er noch bei *Rhynia* vorliegt, ist offenbar eine Reminiszenz an das Wasserleben, da er eher als Beitrag zur Erhöhung der Zugfestigkeit – wie sie zum Überleben in der Brandungszone der Meere notwendig ist – denn zur Knickfestigkeit einer Landpflanze zu verstehen ist. Die Evolution der Stelärsysteme nimmt bereits im Devon verschiedene Wege (z.B. Aktinostele, Polystele, Eustele), die bei verschiedenen systematischen Gruppen verwirklicht sind.

Außer der Verlegung der Leitbündelkomplexe in die Peripherie der Achsen ist für diese Entwicklung die Anlage zahlreicher zusätzlicher Tracheidalelemente charakteristisch, die eine höhere Funktionsfähigkeit der Wasserleitung wie der Festigung ermöglichen. Dies ist eine unerlässliche Voraussetzung für die Differenzierung größerer Pflanzen, etwa der Bäume. Mit anderen Worten: Bereits in das Devon fällt die „Erfindung“ des sekundären Dickenwachstums (z.B. bei den farnähnlichen Archaeopteriden), das ein hervorragendes Merkmal aller späteren Holzpflanzen darstellt.

4.) Verdunstungsschutz

Der Verdunstungsschutz wird durch die der Epidermis aufgelagerte Kutikula gegeben. Die Kutikula überzieht als durchgehende, wasserabweisende und den Gasaustausch hemmende Schicht aus Kutin die Epidermis bis auf die Spaltöffnungen vollständig.

5.) Regulierbares Gasaustauschsystem

Die mit dem Interzellularsystem der Sprosse in direkter Verbindung stehenden und sich je nach Wassergehalt der Umwelt öffnenden oder schließenden Spaltöffnungen (Stomata) sorgen für eine regulierbare Verdunstung und halten so einen ständigen Wasserstrom von den Wurzeln zu den assimilierenden Geweben aufrecht. Sie versorgen gleichzeitig die assimilierenden Gewebe mit dem benötigten Kohlendioxid.

Zahlreiche devonische Pflanzen besitzen keine Spaltöffnungen, da es sich bei ihnen vermutlich um Wasserpflanzen handelte. Andere Vertreter der devonischen Flora, wie die mitteldevonische *Rhynia*, weisen sehr einfache Spaltöffnungen auf, wie wir sie heute von den Moosen kennen. Weisen solche Strukturen auf Pflanzen nasser bis feuchter Standorte hin, so finden wir bei anderen Devonpflanzen (*Asteroxylon*) außerordentlich komplizierte Spaltöffnungen, wie sie heute die Pflanzen trockener Standorte aufweisen. Schon aus diesem Umstand kann man schließen, dass bereits im Devon eine ganze Reihe von standörtlich modifizierten Pflanzenvergesellschaftungen existiert haben.

Zu Punkt 3 und 4 gehört ferner die Entwicklung des Blattes als wichtigstes Organ für den Gas- und Wasseraustausch mit der Atmosphäre. Die Entwicklung des Blattes in seinen zwei häufigsten Typen (Nadelblatt und Wedelblatt) kann ebenfalls an den bekannten Vertretern der Devonflora verfolgt werden.

6.) Kutinisierung der Sporen

Die Kutinisierung der Sporen ist ein zum Verdunstungsschutz paralleler Vorgang, der aber keineswegs mit der Kutinisierung der Sprosse gleichzeitig verlaufen sein muss, sondern z.B. schon bei den Algen eingesetzt haben kann.

7.) Bildung echter Gewebe

Einige *Chlorophyta* und *Phaeophyceae* bilden – zumindest in der Gegenwart – echte parenchymatische Gewebe aus. Vordevonische Algen könnten ähnlich organisiert gewesen sein.

(zusammengefasst nach SITTE *et al.* (1999), RICHTER (1996), STEWART (1990), MAPES & GASTALDO, 1986; REMY & REMY (1977))

Pflanzen, die alle diese Eigenschaften aufweisen, können – auch wenn sie flutend im Süß- oder Brackwasser oder kriechend bis aufrecht auf nur zeitweilig durchnässtem Substrat lebten – als terrestrische Pflanzen bezeichnet werden. Aus den oberen Punkten geht hervor, dass es nicht leicht festzustellen ist, ob eine Pflanze an der Wende Silur-Devon eine Landpflanze oder eine modifizierte Alge gewesen ist. Sobald aber in dem zentralen Strang echte Tracheiden als Leitungselemente nachgewiesen werden können, die Pflanze von einer Epidermis mit Spaltöffnungen und einer Kutikule umkleidet ist und Sporangien mit kutinisierten Sporen trägt, kann sie ohne Zweifel zu den Sporophyten der Landpflanzen gerechnet werden (STEWART, 1990; REMY & REMY, 1977).

Das Devon ist nicht nur als das Zeitalter des Schrittes der Kormophyten vom Wasser aufs Land zu verstehen, sondern auch als der Abschnitt der ersten „Differenzierungswelle“ verschiedenster anatomischer, physiologischer und ökologischer Möglichkeiten innerhalb der pflanzlichen Evolution (SITTE *et al.*, 1999; STEWART, 1990). Auf diesen Differenzierungen baut die gesamte weitere Kormophyten-Evolution auf.

Einen ersten Höhepunkt der pflanzlichen Evolution stellt die Flora des Oberkarbons (SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994, STEWART, 1990; JOSTEN, 1991 a und b; etc.) dar (Abb. 5). Über diese an Formen und Individuen außerordentlich reiche Vegetation wissen wir recht gut Bescheid, und zwar vor allem durch Funde im Zusammenhang mit dem Steinkohlenbergbau. Das Kerngebiet dieser großen Steinkohlewälder umfasste Europa und das östliche Nordamerika, etwas abgesetzte Bildungsräume waren Sibirien und Ostasien. Dieser Bereich war durch ein gleichmäßig feucht-warmes (sub-)tropisches Klima ausgezeichnet (keine Jahresringe oder ruhende Knospen, dem Regenwald entsprechende Blattanatomie, etc.). Die Zusammensetzung der unteren Atmosphäre hatte etwa die heutigen CO₂- und O₂-Werte erreicht (LEHMANN & HILLMER, 1991). Unter diesen günstigen Bedingungen wuchsen auf nassen bis mäßig feuchten Torfböden mächtige Moorbwälder, in denen Schachtelhalm- und Bärlappbäume sowie Cordaiten dominierten. Die Steinkohlewälder waren nach der Feuchtigkeit zониert. Die Schachtelhalmbestände (*Archaeocalamites* und *Calamites*) bildeten offenbar eine Verlandungszone. Dann folgten Bärlappbäume (*Lepidodendron*, *Sigillaria*, etc.) mit einer reichen Begleitflora von weniger hohen Baumfarnen (*Marattiales*), strauch- oder lianenförmigen Pteridospermen und einem Unterwuchs von krautigen Sphenophyllen, Laub- und Lebermoosen u.a.. Die wasserferneren Standorte waren offenbar von Cordaiten besetzt; sie waren mit ihrem mächtigen Sekundärholz hinsichtlich des Wasserhaushaltes den „Rindenbäumen“ der *Lepidodendrales* überlegen (z.B. SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994; MAPES & GASTALDO, 1986; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968).



Abb. 5: Rekonstruktion eines karbonischen Steinkohlewaldes (PETERSEN, 1934)

Gleichzeitig mit den Karbonwäldern der heutigen Nordhemisphäre hatte sich in Südafrika, Indien, Australien, der Antarktis und im südlichen Südamerika die völlig andersartige artenärmere sogenannte Gondwanaflorea (z.B. SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994; REMY & REMY, 1977) entwickelt. Als Leitformen gelten Pteridospermenbäume (z. B. *Glossopteris*) und verschiedene Pteridophyten und Koniferen (Holz mit Jahresringen). Das Klima war kühl-gemäßigt, vielfach haben sich auch Vereisungsspuren gefunden.

Im Folgenden werden die wesentlichen Neuerungen der Pflanzen dieser Entwicklungsstufe beschrieben (zusammengefasst nach SITTE *et al.*, 1999; STEWART, 1995; STANLEY, 1994; MAPES & GASTALDO, 1986; REMY & REMY, 1977; etc.):

Die wichtigsten und in der Flora des Oberkarbons auch optisch stark hervortretenden Pflanzen aus der Gruppe der *Lycophytina* sind die Schuppenbäume (Lepidodendren) und die Siegelbäume (Sigillarien). Phylogenetisch interessant ist, auf welche Weise bei den Lepidodendren und Sigillarien das Problem der Wasserleitung von den Wurzelorganen in die oberen Teile des Stamms und die Blätter gelöst ist. Auf das zentrale Mark des Stamms folgt nach außen ein System von Wasserleitbahnen (Tracheiden), die durch zusätzliches sekundäres Wachstum vermehrt wurden. Im Vergleich zu dem Wasserleitsystem (also dem Holz) der heutigen Nadel- und Laubbäume ist das Holz der Lepidodendren und Sigillarien allerdings recht spärlich entwickelt, und die gesamte Wasserleitung ist offenbar ziemlich schlecht. Das Dickenwachstum dieser Stämme und damit auch deren Stabilität wurden durch die Rinde erzeugt. Zum Teil wirken bei der Wasserleitung auch Systeme in der Rinde und in den Blattachsen (Ligularsystem) mit. Dies scheint nun auch die Lösung der paradoxen Situation zu sein, dass die Blätter der Lepidodendren und Sigillarien einen ausgesprochen xeromorphen Eindruck machen, also auf einen knappen Wasserhaushalt hinweisen. Während doch aus den allgemeinen sedimentologischen Verhältnissen und den für feuchte, moorige Standorte typischen flachen Wurzelsystemen die Standorte dieser Pflanzen sehr feucht (Sumpf oder Moor) gewesen sein müssen. Da die Blätter sehr schmal gewesen sind, ist zu vermuten, dass sie keinen wirksamen Schatten gespendet haben, und so ist es wahrscheinlich, dass die Lycophytenwälder des Karbons eher einen offenen Waldtyp mit niedrigen Pteridospermen als zweiter Vegetationsschicht repräsentiert haben.

Im Gegensatz dazu besitzen die wichtigsten oberkarbonischen Vertreter der *Sphenophytina* - die Calamiten - über ihre gesamte Größe ein sehr mächtiges und offenbar gut funktionierendes Wasserleitsystem in Form eines dicken Holzmantels. Dieser Holzmantel übernimmt auch zugleich die innere Festigung der zuweilen mehr als 20 m hohen Bäume, die meist an sehr feuchten Standorten in den Uferbereichen der Gewässer wuchsen. Die den Holzkörper umgebende Rinde ist dünn und macht nur einen geringen Anteil am Gesamtdurchmesser des Stamms aus. Bei dieser Gruppe geht also die Evolution des Wasserleit- und Festigungssystems einen anderen Weg als bei den Lepidodendren und Sigillarien. Bei diesen spielt das Holz nur eine geringe Rolle, während die Rinde sehr mächtig entwickelt ist und den Hauptteil der Festigung übernimmt.

Auch die dritte Gruppe der *Pteridophyta*, die Farne im eigentlichen Sinne, zeigt im Oberkarbon eine reiche Entfaltung. Es sind meist Baumfarne, wie wir sie auch heute aus den Tropen kennen. Ihr Festigungssystem beruht im Wesentlichen auf einer Sonderdifferenzierung: sklerenchymatische Bereiche in der Rinde und einem mächtigen Mantel von stammbürtigen Wurzeln (Adventivwurzeln). Das Wasserleitsystem (Stele) ist jedoch nur schwach entwickelt. Sie sind daher wie die heutigen Farne weitgehend auf Standorte mit sehr hoher Luftfeuchtigkeit beschränkt.

Die Samenfarne (Pteridospermen) und samentragenden Bärlappe (Lepidospermen), die infolge ihrer großen farnartigen Wedelblätter auf den ersten Blick wie echte Farne aussehen, besitzt dagegen einen meist mächtigen Holzmantel. Diese Pflanzen sind aus einem anderen Grunde phylogenetisch sehr interessant. Bei ihnen hat sich ein besonderes System der Fortpflanzung entwickelt, das in hervorragender Weise die weitere pflanzliche Phylogenie bestimmt: die Samenbildung.

Der wesentliche Schritt zur Samenbildung liegt darin, dass die Sporen nicht mehr ausgestreut werden, sondern im Sporangium und damit auf dem Sporophyten verbleiben. Hier keimt die Spore zum Gametophyten. Damit vollzieht sich die Entwicklung von der Spore zum umweltempfindlichen Gametophyten in unmittelbarem organischen Zusammenhang mit dem hochdifferenzierten „Mutter“-Sporophyten. Auch die Befruchtung der Eizelle erfolgt auf dem Sporophyten. Dies bedeutet aber, dass freies Wasser nicht mehr im Außenmedium, sondern nur noch innerhalb der Pflanze selbst benötigt wird. Der sich aus der befruchteten Eizelle entwickelnde junge Sporophyt bleibt zunächst noch in Verbindung mit dem alten Sporophyten und wird von ihm ernährt. Erst in einem mit Reservestoffen versehenen jungen Embryonalstadium wird er abgeworfen. Dieses Stadium ist damit als „Same“ eine wesentlich wirkungsvollere Verbreitungseinheit als die Spore der Pteridophyten.

Mit der Entwicklung der Samenfarne (Pteridospermen) und der samentragenden Bärlappe (Lepidospermen), die aber zum Teil noch nicht die oben geschilderte „volle Samenstufe“ erreicht haben, ist also eine sehr entscheidende entwicklungsgeschichtliche Voraussetzung für die zukünftige, den Gegebenheiten des Landlebens angepasste und damit erfolgreiche Evolution der Pflanzen geschaffen. Auf die Pteridophytenflora des Oberkarbons folgt in den späteren erdgeschichtlichen Perioden die Spermatophytenflora, d.h. die Flora der Samenpflanzen. Der seit Beginn des oberen Perm (Zechstein) zunehmenden Trockenheit der Klimate war das Ökosystem der Steinkohlenwälder nicht gewachsen. Die meisten Leitformen überlebten die Wende vom Paläophytikum zum Mesophytikum nicht.

Mesophytikum

Von der oberen Trias über den Jura bis zur unteren Kreide, also vor etwa 240 – 130 Mio. J., waren die Floren weltweit (von Grönland bis zur Antarktis) ziemlich einheitlich ausgebildet. Die vom Paläophytikum andauernde räumliche Nähe der Kontinentalschollen hatte offenbar günstige Möglichkeiten für die Ausbreitung geschaffen. Dazu kam die Ausdehnung epikontinentaler

Meere und das Vorherrschen gleichmäßig warm-feuchter Klimate. Tonangebend in diesen Floren waren vor allem Farne, Schachtelhalme und besonders verschiedene Gymnospermengruppen, z.B. Ginkgo-Gewächse, Koniferen, Cycadeen, Bennettiteen und aberrante Pteridospermen-Nachkommen. Der Artenreichtum an Gefäßpflanzen, aber auch die Differenzierung in standörtlich verschiedene Biozönosen hatten gegenüber dem Karbon stark zugenommen. Dies kann mit einer Expansion in trockenere Lebensräume in Zusammenhang gebracht werden kann.

Das Mesophytikum der nördlichen Kontinentalbereiche hatte im oberen Perm (Zechstein) mit einer bis in die mittlere Trias andauernden Trockenperiode eingesetzt und eine reiche Entfaltung xeromorpher Pflanzengruppen ermöglicht, wie z.B. der frühen Koniferen (*Voltziales*). Die darauf folgende ausgeglichene Florentwicklung erfasste auch den Südkontinent (Gondwana). Unter diesen späten Floren des Mesophytikums überwiegen bei den Farnen die *Eusporangiatae* und ursprünglichen *Leptosporangiatae*, die heute teilweise noch relikitär z. B. in den Tropen Ostasiens erhalten sind (*Marattiaceae*, *Osmundaceae*, *Matoniaceae*, *Dipteridaceae* und *Schizaeaceae*). Die Ginkgo-Gewächse waren überaus formenreich entwickelt.

Der auf das Oberkarbon folgende Zeitraum vom Perm bis zum Ende des Jura wird oft als Zeitalter der Gymnospermen bezeichnet. In der Tat sind es nun die Gymnospermen (Nacktsamer), die im Perm, in der Trias und im Jura die vorherrschende und erfolgreichste Rolle in der Vegetation spielen. Daneben sind freilich auch andere Gruppen an der Zusammensetzung der Flora beteiligt, so vor allem von den Pteridophyten die eigentlichen Farne. Sie treten aber gegenüber dem Karbon doch zurück. Die Samenbildung war ein sehr wesentlicher phylogenetischer Fortschritt, da sie die Landpflanzen aus ihrer Abhängigkeit von feuchten Lebensbedingungen befreite und somit die Eroberung neuer Lebensräume ermöglichte. Da die Befruchtung ein Vorgang ist, der bei Samenpflanzen im Fruchtknoten und damit im Inneren der Pflanzen erfolgt, ist ein Lebensraum mit bestimmter Feuchtigkeit hierzu nicht mehr erforderlich. Der aus der Befruchtung hervorgehende Samen ist durch seinen Aufbau äußeren Einflüssen gegenüber sehr widerstandsfähig, und unter geeigneten Bedingungen entwickelt sich hieraus wieder eine neue Pflanze. Auch die Pollen – die beim Entwicklungszyklus der Samenpflanzen notwendigen männlichen Keimzellen – sind Umwelteinflüssen gegenüber sehr dauerhafte Gebilde. Zur Befruchtung der weiblichen Eizellen und damit zur Ausbildung von Samen fliegen sie entweder durch die Luft oder werden von Tieren auf die Blüten übertragen. Die meisten großen Pflanzen entwickeln sich heute aus Samen. Die höher entwickelten Samenpflanzen mit Blüten treten erst in der Kreide auf. Bei ihnen erfolgt die Befruchtung durch Insekten, die die Pollen von Blüte zu Blüte tragen. Primitivere Samenpflanzen ohne Blüten müssen sich auf den Wind verlassen, um ihre Pollen von Blüte zu Blüte zu tragen. Solche Samenpflanzen entstanden bereits im Oberdevon und wurden bald zu einem wichtigen Bestandteil in den Landfloren des höheren Paläozoikums, indem sie für das Pflanzenreich eine ganz neue Welt erschlossen. Samenpflanzen entwickelten sich bald zu großen Bäumen mit kräftigen verholzten Stämmen, die das Aussehen der Erde veränderten. Die Samenbildung trat bereits – wie schon beschrieben – im Oberkarbon (teilweise sicher noch früher) bei einzelnen Pflanzengruppen (Lepidospermen,

Pteridospermen) auf. Diese Vertreter der Samenpflanzen verlieren jedoch im Perm bald an Bedeutung. Bereits im Oberkarbon treten neue Samenpflanzengruppen auf, die in der Folgezeit die Epoche der Gymnospermen bestimmen. Neben schlanken, 20 – 30 m hohen Bäumen mit langen bandförmigen Blättern (*Cordaiten*) finden wir im obersten Oberkarbon (Stefan) und dann vor allem im Perm die ersten Coniferen, die Nadelhölzer. Zu der Möglichkeit der Samenbildung tritt bei ihnen als entscheidendes Merkmal die Entwicklung eines mächtigen Holzkörpers als gut funktionierendes Wasserleit- und Festigungssystem.

Zu Beginn des Mesozoikums, in der Trias, sind unter den Coniferen allmählich verschiedene Entwicklungsrichtungen zu verzeichnen, die schon auf die heutigen Nadelhölzer hinweisen. Bei verschiedenen Trias-Koniferen und dann vor allem bei den Nadelhölzern des Jura treten im Bau des Stammes, der Blätter und auch der Zapfen Merkmale auf, die später für die verschiedenen Familien der Coniferen charakteristisch sind. Für die Phylogenie der Coniferen ist also die Zeit Trias/Jura ein entscheidender Abschnitt. Aus verschiedenen alttümlichen Coniferengruppen (*Walchia*, *Voltzia*, etc.) spalten sich Linien ab, die zum Teil bereits in der Kreide, besonders aber dann im Tertiär zu der heute noch vorhandenen Vielgestaltigkeit der Koniferen führen. Neben den eigentlichen Nadelhölzern tritt im Perm eine weitere Gymnospermengruppe auf, die heute nur noch in einer Art vorkommt: die Ginkkogewächse. Sie spielen auch in der späteren Zeit eine recht bedeutende Rolle. Neben den Coniferen und den Ginkkogewächsen sind die Cycadeen (*Cycadales* und *Bennettitales*) eine weitere wichtige Gruppe der Gymnospermen. Sie sind in der heutigen Flora nur noch mit wenigen Gattungen und Arten der *Cycadales* vertreten. Im Mesozoikum (Trias bis Kreide) spielten sie jedoch eine bedeutende Rolle, vor allem die *Bennettitales*. Sie unterscheiden sich von den Coniferen ganz wesentlich, unter anderem durch ihr meist gefiedertes Wedelblatt, während die Coniferen über einfache Nadelblätter oder zumindest ungegliederte bandförmige Blätter verfügen. Dieser Unterschied und auch Merkmale im Bau des Stamms und der Zapfen lassen vermuten, dass die Evolution der Gymnospermen im Wesentlichen in drei großen Entwicklungslinien vor sich gegangen ist: *Coniferophytina* und *Cycadophytina* (und wohl auch die *Gingkophyta*) sind wahrscheinlich seit dem Oberkarbon getrennte Äste des Stammbaums. Die zahlreichen gemeinsamen Merkmale weisen andererseits darauf hin, dass alle Gruppen gemeinsame Ahnen besitzen, die aber unter sehr frühen Pflanzen (d.h. im Devon) zu suchen sind. Dies bedeutet, dass sich bald nach der Eroberung des Landes eine recht schnelle Entfaltung verschiedenster Möglichkeiten der Organisation vollzog und dass am Ende des Devons ein großer Teil der wichtigsten Bau- und Funktionsstufen zumindest in den Ansätzen vorlag. Die weitere Differenzierung dieser Grundformen erfolgte dann von Fall zu Fall, wesentlich mitbestimmt durch die selektionierende Wirkung der klimatischen Verhältnisse. (s. auch BREMER, 2000; SITTE *et al.*, 1999; STEWART, 1995; STANLEY, 1994; REMY & REMY, 1977)

Älteres bis Jüngstes Neophytikum

Während bei den paläozoischen Pteridospermen die Befruchtung zwar innerhalb des Gametophyten (in einer „Pollenkammer“), aber doch mit frei beweglichen Spermatozoiden erfolgte - also an (flüssiges) Wasser gebunden war - erreichten die Coniferen bezüglich der Befruchtung vermutlich im oberen Perm oder etwas später eine völlige Unabhängigkeit vom

Wasser. Der auskeimende Pollen bildet einen Pollenschlauch, aber keine beweglichen Spermatozoiden mehr, die mit ihrer Fortbewegung an Wasser gebunden sind. Vielmehr werden die männlichen Spermazellen durch den Pollenschlauch unmittelbar auf die weibliche Eizelle übertragen. Diese Pollenschlauchbefruchtung ist außer bei den Coniferen nun auch bei den Angiospermen durchgehend verwirklicht und stellt neben den in einem „Fruchtknoten“ eingeschlossenen Samenanlagen eines der wichtigsten Kennzeichen der Angiospermen dar. Von der unteren zur oberen Kreide (Barreme bis Cenoman), vor etwa 110 Mio. J. und in einem Zeitraum von etwa 25 Mio. J., haben die Angiospermen – zuerst nur von ganz untergeordneter Bedeutung – die Vorherrschaft in den meisten terrestrischen Biozönosen übernommen und die vorher dominierenden Gymnospermen und Farnpflanzen stark zurückgedrängt.

Diese Entwicklung stand offenbar nicht im Zusammenhang mit größeren, heute noch erkennbaren Klima- oder Umweltveränderungen. Der weltweite Vergleich von Pollenfloren der Unterkreide lässt vermuten, dass die Ausbreitung der frühen Angiospermen vom damaligen Tropenbereich und den Randbereichen des mittleren Atlantik bzw. Mittelmeeres ausgegangen ist. Einigermaßen kontinuierliche Fossilreihen lassen die Zunahme der Diversität und Merkmalsprogressionen im Pollen- und Blattbereich erkennen. Daraus kann auch eine frühe Auffächerung der Angiospermen in verschiedene Wuchsformen (holzige bis krautig) und Standortbereiche (trocken bis feucht) erschlossen werden. Im Verlauf der Kreide (144 – 65 Mio. J.) haben sich die Hauptgruppen der Angiospermen herausgebildet. Da während dieser Zeit das im Jura einsetzende Auseinanderdriften der Kontinentalmassen bei weitem noch nicht so weit fortgeschritten war wie heute, konnten viele der älteren Angiospermengruppen weltweite Verbreitungsgebiete besetzen. Wichtig sind in diesem Zusammenhang besonders holarktische, pantropische, paläotropische und südhemisphärische Areale. Letztere standen seinerzeit über die erst seit dem späten Tertiär (vor etwa 20 Mio. J.) vergletscherte Antarktis miteinander in Verbindung.

An der Wende von der Kreide zum Tertiär (vor etwa 65 Mio. J.) muss es bereits eine erstaunliche Formenfülle an Gefäßpflanzen, besonders Angiospermen, gegeben haben. Die Bedecktsamer waren besonders in den wärmeren und nährstoffreicheren terrestrischen Lebensräumen zu den dominierenden Primärproduzenten geworden. Ihre Produktivität zeigt sich in den riesigen Kohleablagerungen der Kreide und des Tertiärs. Leitformen dieser tertiären Braunkohlenwälder sind die Koniferengattungen *Taxodium* und *Sequoia* sowie die Cornales-Gattung *Nyssa*.

Im Alttertiär (Paleozän, Eozän, Oligozän) herrschte auf der Erde weithin ein überdurchschnittlich warmes und ausgeglichenes (sub)tropisches Klima. Selbst in den heute temperaten Bereichen der nördlichen Hemisphäre (z.B. Nordamerika oder Europa) gediehen immergrüne tropisch-subtropische Regenwaldfloren mit *Lauraceae* (z.B. *Cinnamomum*), *Moraceae* (*Artocarpus*, *Ficus*), altertümlichen *Juglandaceae* (*Engelhardia*), Palmen (*Sabal*, *Elaeis*, *Nypa*) und tropischen Farnen (z.B. *Matonia* u.a.). Ausläufer dieser Tropenflora reichten sogar noch bis in die heute arktische Region von Alaska, Grönland, etc..

Die ab dem Jungtertiär auftretenden Florengemeinschaften und Vegetationszonen werden nicht mehr genauer beschrieben, da sie nicht mehr in dem Maße wie zuvor durch Artenneubildungen oder physiologische Neuerungen, sondern durch klimatisch bedingte Arealverschiebungen von Florenassoziationen geprägt wurden. Diese sind für die vorliegende Fragestellung nicht mehr relevant.

Heute gibt es etwa 200 000 Arten von Blütenpflanzen einschließlich der vielen Sorten von Gräsern, Unkräutern, Wildblumen und Laubbäumen. Demgegenüber stehen nur etwa 550 moderne Koniferenarten. Der Erfolg der Blütenpflanzen gehört zu den faszinierendsten Kapiteln in der Geschichte des Lebens. Diese Geschichte verlief in mehreren wichtigen Etappen, von denen sich einige während der Kreide ereigneten, während die anderen im Verlauf des Känozoikums stattfanden. Seit dem ersten Auftreten erfolgte eine fortschreitende Radiation der Blütenpflanzen. Ein bedeutender Entwicklungsschritt während des Paläogens waren die Gräser. Großer Erfolg trat erst mit dem adaptiven Durchbruch des kontinuierlichen Wachstums auf. In der heutigen Pflanzenwelt spielen die Angiospermen (Bedecktsamer) die weitaus bedeutendste Rolle. Alle Zonen der Erde sind durch diese Gruppe charakterisierbar, vom tropischen Regenwald bis zu den Savannen der tropischen und den Steppen und Laubwäldern der gemäßigten Zonen.

Die Entstehung und Entwicklung der Angiospermen ist eines der wichtigsten Probleme der Evolution, das aber zugleich zu den schwierigsten gehört. Die Ratlosigkeit in vielen, die Angiospermenevolution betreffenden Details ist wesentlich darin begründet, dass die fossile Überlieferung nur unbefriedigende Folgerungen erlaubt. Nach den allgemeinen Verhältnissen im Verlauf der pflanzlichen Evolution und nach dem Auftreten angiospermenähnlicher Merkmale muss man die erste Entwicklung dieser Gruppe etwa im Bereich Trias-Jura-Unterkreide ansetzen. Die fossilen Reste, die man den Angiospermen zurechnen kann, sind aber gerade aus diesem Zeitabschnitt sehr spärlich. Erst aus solchen geologischen Formationen liegt reichliches Material vor, wonach die Angiospermen schon verhältnismäßig reich entwickelt waren und mannigfache Differenzierungen aufweisen.

Die ersten Stadien der Evolution der Angiospermen sind somit von dieser Sicht her nur sehr unsicher bekannt. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, in gewissen jurassischen und frühkretazischen Gruppen Proangiospermen, d.h. unmittelbare Vorläufer der Angiospermen, zu sehen. Dies waren jedoch – wie z.B. die *Caytoniales* – meist Gruppen, die im einen oder anderen Merkmal ähnlich wie die Angiospermen strukturiert, in anderen Merkmalen dagegen abweichend gebaut waren.

Beiträge zur Lösung dieser Fragen müssen somit vorwiegend durch die Untersuchung der heute lebenden Formen – natürlich unter Einbeziehung der Fossilien – gewonnen werden. Der Vergleich der morphologischen, systematischen, ökologischen und geographischen Eigenschaften der heutigen Angiospermengruppen soll zum Verständnis einer natürlichen

Verwandschaft und damit zu einer Möglichkeit der Erklärung phylogenetischer Zusammenhänge führen.

(s. auch DILCHER, 2001; BREMER, 2000; SITTE *et al.*, 1999; STEWART, 1995; STANLEY, 1994; MAPES *et al.*, 1989; REMY & REMY, 1977

Die Entwicklung des Pflanzenreiches kann nach BATEMAN *et al.* (1998) anhand der evolutionären molekularen und physiologischen Anpassungen, die in geologischen Zeiträumen stattfanden, wie folgt zusammengefasst werden:

Biochemische Phase

Die Biochemische Phase umfasst die umfangreiche Geschichte des Lebens vor dem Beginn des Ordoviziums. In diesem Zeitraum haben sich grundlegende biochemische Synthesewege entwickelt, wie z.B. solche, die Atmung und Photosynthese in anatomisch einfach gebauten Cyanobakterien ermöglichten bzw. erleichterten. Diese Organismen waren aber noch sämtlich auf wässriges Milieu beschränkt. Zusätzlich ermöglichte die Meiose die Bildung höherentwickelten Lebens.

Anatomische Phase

Die anatomische Phase umfasst Ordovizium und Silur. In dieser Zeit kämpften die ersten Landpflanzen mit den physikalischen und physiologischen Herausforderungen, die eine terrestrische Existenz mit sich brachte. Hierbei war die lebensfeindliche Umgebung eine größere Herausforderung als der Wettbewerb miteinander. Die meisten der Gewebetypen, die moderne Landpflanzen auszeichnen, entwickelten sich zu dieser Zeit. Es entwickelte sich ebenfalls der Generationswechsel zwischen Sporophyten und Gametophyten, durch die der Lebenszyklus der Pteridophyten bestimmt wird.

Morphologische Phase

In der sogenannten morphologischen Phase experimentierten voll entwickelte Landpflanzen mit verschiedenartigen Anordnungen von Gewebetypen. Dies rief offensichtlich eine morphologische und architektonische Eskalation hervor. Das hat sowohl die Bandbreite und maximale Komplexität der morphologischen Formen als auch der maximalen Pflanzengrößen stark erhöht.

Verhaltensphase

Die Entwicklungen dieser Phase stiegen während des Karbons und des Perms exponentiell an. Aufbauend auf früheren evolutionären Phasen ging die Entwicklung weiter, und es entwickelten sich die ersten dynamischen Prozesse innerhalb der bestehenden Ökosysteme, die in der nachfolgenden Zeit die moderne Vegetation kontrollierten. Insbesondere die Interaktionen zwischen individuellen Pflanzen und ihrer abiotischen Umwelt wurden durch biotische Interaktionen unter Individuen ergänzt, die die Koevolution zwischen mycorrhizalen und pathogenen Pilzen und tierischen Pollenüberträgern erleichterte.

Zu der phänotypischen Evolution der Landpflanzen, wie sie hier beschrieben wurde, gehört die biochemische Evolution zentraler pflanzlicher Stoffwechselwege. Interessanterweise sind rezente Grünalgen in der Lage, Sporopollenin, Cutin und bestimmte phenolische Komponenten zu synthetisieren (RICHTER, 1998). Die Biosynthesewege für pflanzliche Makromoleküle, Lipide und Pigmente entstanden also vermutlich aus bereits vorhandenen Stoffwechselwegen des Primärmetabolismus der Vorläuferorganismen. Im weiteren Verlauf der Evolution wurden die Stoffwechselwege zunehmend komplexer. Als Resultat daraus entwickelte sich eine ungeheure strukturelle Vielfalt nieder- und makromolekularer Pflanzeninhaltsstoffe, die ihren Niederschlag in der Zusammensetzung des aus Landpflanzen stammenden fossilen organischen Materials in Humuskohlen und klastischen Gesteinen gefunden hat (Kapitel 2).

2. NATÜRLICHE POLYMERE: HERKUNFT, EINTRAG UND ERHALTUNG IN SEDIMENTEN

Polymere sind chemische Verbindungen, die durch Verknüpfung mehrerer Einzelmoleküle, den sogenannten Grundbausteinen oder Monomeren, entstehen (RICHTER, 1996). Diese Makromoleküle können prinzipiell in zwei Hauptgruppen unterteilt werden: die anorganischen (z.B. Silikate), die synthetischen und die Bio-Polymere. Letztere können nach ihrem Chemismus in Homopolymere oder in Heteropolymere mit mehreren Grundbausteinen eingeteilt werden. Eine weitere Möglichkeit der Differenzierung der Biopolymere ist die funktionelle Zuordnung zu Gerüst- und Speicherpolymeren sowie zu funktionalen Biopolymeren wie zum Beispiel Enzymen, Polynukleotiden und Pigmenten.

Obwohl sich schon aus relativ wenigen Elementen durch verschiedene Kombinationen von Atomen und funktionellen Gruppen eine relativ große Anzahl verschiedener Verbindungen synthetisieren lässt, ist die hohe Spezifität der vielen zum Teil nur ganz bestimmten Arten von Organismen eigenen Substanzen damit nicht zu gewährleisten. Zur Bildung der in Kapitel 1.2.2. beschriebenen Anpassungen der Pflanzenwelt an das Landleben werden also komplexe, hochpolymere Biomoleküle gebraucht, die über verschiedene Reaktionen aus Monomeren aufgebaut werden (RICHTER, 1996, 1998). Die dafür benötigten Bauanleitungen der biochemischen Synthesewege sind auf den Genen codiert und durch die in der Einleitung beschriebenen Evolutionsfaktoren (Variation, Selektion, Isolation) über Millionen von Generationen herausgebildet worden. Solch einen internen bestimmenden Faktor wie das genetische Programm besitzen nur Lebewesen. In den folgenden Kapiteln wird nun die Brücke geschlagen zwischen den in der Einleitung beschriebenen morphologischen Anpassungen an das Landleben und den dafür auf molekularer Ebene nötigen Entwicklungen und den benötigten Reaktionen bzw. Synthesewegen. Es werden zunächst typische Reaktionen vorgestellt, die bei der Bildung von Makromolekülen beteiligt sind, und im Anschluss daran die wichtigsten pflanzlichen Makromoleküle selbst. Diese sollen in Form von molekularen Relikten bzw. biologischen Markiermolekülen in Geopolymeren wiedergefunden werden. Die darauf folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Bildung von Geopolymeren und deren Erhaltung über geologische Zeiträume hinweg. Hierbei kann die Erhaltung der Geopolymere nicht nur von der Art der Fossilisation (Kapitel 2.2.1.), sondern zu einem großen Teil auch von der Struktur und den Eigenschaften makromolekularer Materials abhängen, die abschließend aufgezeigt werden. Zum Schluss erfolgt noch eine Zusammenfassung der typischen Biomarkereigenschaften.

2.1. Bildung von Biopolymeren

Makromoleküle sind Moleküle mit hoher Molekülmasse (Molekulargewicht > 10 000 Da), die über verschiedene Synthesewege aus kleineren Molekülen, den Monomeren, aufgebaut werden können (RICHTER, 1996). Makromolekulare Verbindungen werden auch Polymere genannt. Zu den Polymeren gehören viele Naturstoffe wie Stärke, Cellulose oder Proteine sowie die zahlreichen synthetisch hergestellten Kunststoffe. Je nach Art der Reaktion, die vom Monomeren

zum Polymeren führt, unterscheidet man zwischen Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition (z.B. RICHTER, 1996). Die Biopolymerbildung erfolgt meist durch Polykondensation, d.h. durch Zusammenlagerung der Monomeren unter Abspaltung von Wasser. Liegen reaktionsfähige Doppelbindungen vor, können Makromoleküle auch durch Polymerisation entstehen, d.h. durch Zusammenlagerung der Monomeren unter Aufspaltung der Doppelbindungen ohne gleichzeitige Wasserabspaltung. Die Polymerisation findet sich bei Biosynthesen nur sehr selten. Ein Beispiel ist der Holzstoff Lignin, der sich gegenüber den Polykondensaten durch außergewöhnliche Beständigkeit auszeichnet. Der Prozess der Polyaddition ist hauptsächlich in der Kunststoffherstellung (z.B. Epoxidharze oder Polyurethane) von Bedeutung.

Schon aus der Verknüpfung einer größeren Zahl von Kohlenstoffatomen resultiert eine Fülle linear unverzweigter und verzweigter sowie ringförmig geschlossener – zyklischer – Kohlenstoffketten. Der Ersatz eines oder mehrerer Kohlenstoffatome durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ergibt die wichtigen heterozyklischen Grundstrukturen (Abb. 6) - die oben erwähnten molekularen Bausteine -, die die Biopolymere aufbauen (RICHTER, 1996).

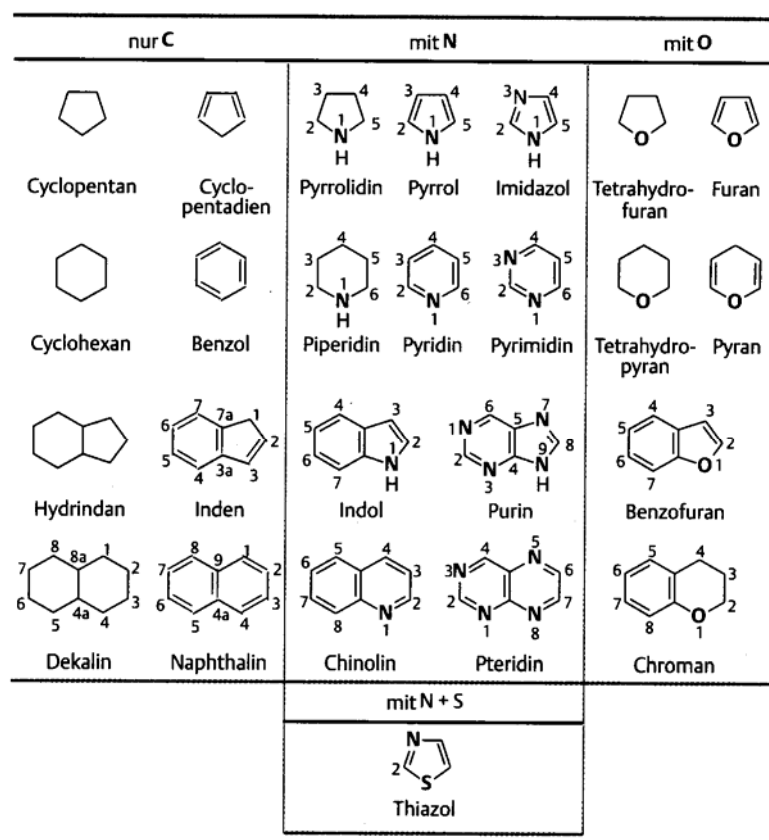


Abb. 6: Die wichtigsten heterozyklischen Grundstrukturen der Biomoleküle (RICHTER, 1996)

Eine weitere außergewöhnliche Eigenschaft des Kohlenstoffs ist die tetraedrische Konfiguration der bindenden Elektronenpaare seiner Atome. Sie verleiht den organischen Verbindungen unterschiedliche dreidimensionale Strukturen von durchweg hoher Stabilität (mit einigen Ausnahmen, wie z.B. Peptiden). Damit tragen nicht allein die Größe und die Verknüpfung mit anderen Elementen, sondern auch die Gestalt zur Vielfalt der Biomoleküle bei (RICHTER, 1996).

Zahlreiche Verbindungen des Kohlenstoffs in Pflanzen liegen, wie auch bei anderen Organismen, in stark reduzierter Form vor. Daher ist es sicher berechtigt, die Kohlenwasserstoffe mit ihren verschiedenartigen Strukturen (Abb. 6) als Grundkörper aller organischen Verbindungen aufzufassen. Sie verändern ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie ihre Reaktionsfähigkeit aufgrund chemischer Modifizierung durch funktionelle Gruppen. Hieraus resultieren verschiedene Klassen von Biomolekülen wie Zucker, Carbonsäuren, Aminosäuren und Nucleotide, von denen einige die molekularen Bausteine für die Synthese von komplexen, hochmolekularen Verbindungen (Biopolymere) bereitstellen (vgl. RICHTER, 1996). Von diesen stehen in Bezug auf ihre Bedeutung die Makromoleküle der Proteine, Nucleinsäuren und Polysaccharide an erster Stelle. Bis auf die Carbonsäuren können die verschiedenartigen Biomoleküle zu Makromolekülen verknüpft werden: Zucker bilden die Polysaccharide, Aminosäuren die Proteine (Poly- oder Makropeptide), Nucleotide die Nucleinsäuren.

Makromoleküle fungieren als Biokatalysatoren (Enzyme: Proteine) oder Informationsspeicher und -überträger (Nucleinsäuren: DNS und RNS) oder als Speicher für Energie und Kohlenstoff (viele Polysaccharide = Glykane) (z.B. RICHTER, 1996, 1998). Neben diesen Funktionen als Informationsträger bzw. Strukturelemente der Lebewesen werden Makromoleküle auch als Gerüstsubstanzen benötigt, da sie sich zu langgestreckten, fibrillären Elementen „verspinnen“ und netzartig verflechten lassen, ein Umstand, der besonders für den mechanisch stark beanspruchten Vegetationskörper der höheren Pflanze von Wichtigkeit ist. Schließlich wird durch die Zusammenlagerung zahlreicher Monomere zu einem Polymer auch die Anzahl der Moleküle verringert. Da das osmotische Potential einer Lösung nicht von der Gewichtsmenge des gelösten Stoffes, sondern von der Zahl der gelösten Teilchen abhängt, bietet die Bildung von Makromolekülen die Möglichkeit, größere Substanzmengen in eine osmotisch nahezu unwirksame Form zu überführen und zu speichern (RICHTER, 1998).

Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über die wichtigsten Biopolymere, insbesondere über die für die Flora relevanten.

2.1.1. Typische Biopolymere

Wie schon erwähnt, sind drei Typen von Biopolymeren allgemein verbreitet: Proteine, Nucleinsäuren und Polysaccharide. Jede dieser Gruppen beinhaltet für die lebenden Pflanzen wichtige Polymere. Genauer beschrieben werden allerdings nur diejenigen Biopolymere, von denen Erhaltungen in fossilem organischen Material bekannt sind. Zusätzlich werden noch die

gerüstbildenden Biopolymere der Gruppe der Lipide beschrieben, die überwiegend in den Abschlussgeweben und den Oberflächen von Pflanzen lokalisiert sind.

Zu den informationsspeichernden und -tragenden Makromolekülen gehören die meisten Nucleinsäuren und Proteine. Ihre Kettenmoleküle sind unverzweigt, bestehen aus einer unperiodischen Aneinanderreihung unterschiedlicher Bausteine und die Molekülen sind verschieden (Leserichtung). Aus Proteinen wird eine Vielzahl von Enzymen aufgebaut, die als Biokatalysatoren den Metabolismus steuern. Weiterhin gibt es sogenannte Strukturproteine, die Filamente oder Mikrotubuli aufbauen oder aber Rezeptorproteine, die dazu dienen Signalstoffe wie z.B. Pheromone zu erkennen. Zu dem gibt es Translokatorproteine, die bestimmte Moleküle oder Ionen erkennen und sie durch Membranen schleusen.

Die Nucleinsäuren, deren Spezifität in ihrer Nucleotidsequenz begründet ist, dienen der Zelle überwiegend als Informationsträger und –überträger in Form von Desoxyribonucleinsäure (DNS) und Ribonucleinsäure (RNS).

Der überwiegende Teil der Polysaccharide besitzt genau wie Proteine und Nucleinsäuren ein sehr geringes Fossilisationspotential oder ist fossil gar nicht erhaltungsfähig. Dies gilt besonders für die Speicherpolysaccharide, wie z.B. Stärke, die wasserlöslich sind und besonders leicht hydrolysiert und enzymatisch gespalten werden (ITTEKOT *et al.*, 1982; KLOK *et al.*, 1984; DE LEEUW & LARGEAU, 1993). In den meisten Zellwänden von Algen, höheren Pflanzen und Pilzen dominieren Glykane (Polysaccharide aus Zuckerresten) oder Makromoleküle, die aus ihnen nahestehenden Monomeren aufgebaut sind. Neben diesen extrazellulären Strukturpolysacchariden (Cellulose, Chitin, Kallose, Hemicellulosen, Pektinstoffe) werden innerhalb der Zellen häufig Speicherglykane wie Stärke und Glykogen abgelagert, die als Stoff- und Energiereserve dienen. Sie sind zugleich die wichtigsten Energieträger bei der menschlichen Ernährung (BLEI & ODIAN, 2000). Die aus Zuckermolekülen bestehenden Polysaccharide, die nicht diesen hohen Grad an Spezifität besitzen, finden als Gerüstsubstanzen und osmotisch weitgehend unwirksame Speicherstoffe Verwendung.

Cellulose (Abb. 7) bildet als Gerüstsubstanz den Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwände. Pro Jahr werden ca. 10^{15} t Cellulose von Pflanzen synthetisiert (SITTE *et al.*, 1999). Das Holz der Gymnospermen und Angiospermen besteht zu 40 – 50 % aus Cellulose neben je 25 – 30 % Hemicellulosen und inkrustierendem Lignin. Entsprechend ist auch der Anteil der Cellulose bei der Sedimentation von organischem Kohlenstoff. Natürliche Cellulose ist partiell kristallin und hat gewöhnlich einen Kristallisationsanteil von ca. 60 %. Ob die verschiedenen beobachteten Modifikationen der Kristallstruktur der Cellulose auch bei der Fossilisation vorkommen, ist bisher noch nicht untersucht worden. Denkbar ist aber, dass unterschiedliche chemische Einflüsse auf die Cellulose in den Sedimenten Änderungen in der Kristallstruktur verursachen, die zu einer selektiven Erhaltung in verschiedenen Faziesbereichen führen könnte. Eine weitere Ursache für die selektive Erhaltung der Cellulose können aber auch die primären chemischen Unterschiede in Abhängigkeit von der Herkunft sein. Genauere Untersuchungen liegen hierzu bisher nicht vor.

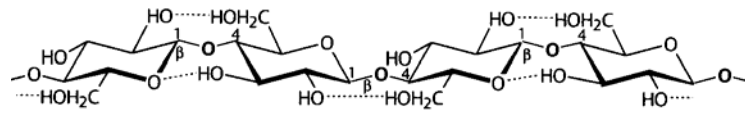


Abb. 7: Strukturmodell der Cellulose (RICHTER, 1996)

Lipide

Die Vielfalt von Lipiden, wie sie uns im Tier- und Pflanzenreich entgegentritt, lässt sich einigermaßen überschaubar ordnen, wenn man den chemischen Aufbau heranzieht. Danach unterscheidet man zunächst einfache oder nicht hydrolysierbare Lipide (Kohlenwasserstoffe, langkettige Fettsäuren, Terpene, Steroide, Polyisoprene) und zusammengesetzte oder hydrolysierbare Lipide. Die zusammengesetzten Lipide teilen sich wie folgt auf: Fette (= Glycerin + Fettsäuren), Wachse (= Fettsäuren + langkettige Alkohole), Phospholipide (= Fettsäuren, Glycerin, Phosphat, Aminoalkohol), Glykolipide (= Fettsäuren, Glycerin, Zucker) und Sphingolipide (= Fettsäuren, Sphingosin, Phosphat, Aminoalkohol).

Im Folgenden werden noch die für diese Arbeit wichtigen Lipidpolymere Suberin, Cutin und Wachse beschrieben (s. auch SITTE *et al.*, 1999; RICHTER, 1996, 1998; KILLOPS & KILLOPS, 1997; KOLATTUKUDY, 1980):

Suberin

In Korkzellen befindet sich innerhalb des Sakkoderms eine cellulosefreie Suberinschicht. In den meisten Fällen sind die Suberinschichten gegen das Zellumen hin von einer dünnen weiteren Wandlage überdeckt, die wieder Cellulose enthält. Die funktionell entscheidende Rolle spielt aber die Suberinschicht als akkrustierte, sekundäre Wandlage. Sie ist selbst für Wasser praktisch impermeabel. Das beruht auf eingelagertem Wachs, das in der Suberinschicht oberflächenparallele Lamellen von 3 nm Dicke bildet. Die stabförmigen Wachsmoleküle sind dabei senkrecht zur Lamellenebene orientiert. Nach Entfernung der Wachse (Ester von Fettsäuren mit Wachsalkoholen) bleibt eine unlösliche, amorph-isotrope Polymermatrix zurück, das eigentliche Suberin. Diese Matrix, ein dreidimensionales vernetztes Kondensat aus langkettigen Fettsäuren, Fettalkoholen und verwandten Verbindungen, ist nur mäßig hydrophob und für Wasser durchlässig. In der Suberinschicht dient sie als Träger der feinen Wachsfilme, die ihrerseits den Durchtritt hydrophiler Stoffe blockieren, sie sind z.B. für Ionen um zwei Größenordnungen weniger wegsam als das makromolekulare Suberin. Suberin findet sich jedoch nicht nur in Korkzellgeweben, sondern auch in den Wurzeln, im inneren Samenmantel oder in den Scheidewänden der Leitbündel bei Gräsern.

Die genaue Zusammensetzung von Suberin ist noch nicht genau geklärt; es besteht aber nach aktuellen Vorstellungen aus aliphatischen Polyestern, die kovalent an aromatische Bereiche gebunden sind (Abb. 8). Diese sind dann wiederum kovalent an die Zellwand gebunden (KOLATTUKUDY, 1981; COTTLE & KOLATTUKUDY, 1982; KOLATTUKUDY & ESPELIE, 1985). Die aliphatische Fraktion besteht zu 50 – 90 % aus Hydroxycarbonsäuren ($C_{16} - C_{28}$) und Dicarboxylsäuren ($C_{16} - C_{26}$), die aromatische überwiegend aus Hydroxybenzaldehyd und

Vanilin (PEARCE & RUTHERFORD, 1981; COTTLE & KOLATTUKUDY, 1982; KOLATTUKUDY & ESPELIE, 1985). KOLATTUKUDY & ESPELIE (1985) weisen darauf hin, dass die aromatische Fraktion der von Lignin ähnlich ist, bei der lediglich die Dominanz von Vanilin durch Syringaldehyd ersetzt wird.

Cutin und Cutan

Cutin (Abb. 8) ist eine polymere Verbindung aus veresterten und verethernten Fettsäuren und deren Derivaten, die als Matrix für die eingelagerten Wachse in der Kutikula dient. Hauptkomponenten von Cutin sind Hexadecansäure (Palmitinsäure), Hydroxy- und Dihydroxyhexadecansäure, Octadecansäure (Stearinsäure), Hydroxy- und Trihydroxyoctansäure sowie Hydroxy-9,10-Epoxyoctansäure. Cutin ist - wie schon gesagt - entscheidend am Aufbau der Kutikula beteiligt, welche als relativ dünne, oft gefältelte Schicht die Außenwände von Epidermiszellen überzieht. In ihrem Feinbau ähnelt sie der Suberin-Schicht verkorkter Zellen insofern, als auch sie eine cellulosefreie, lipophile Wandschicht mit oberflächenparallelen Wachsfilmern in einer Polymermatrix (Cutin) ist. Der Gesamtkomplex ist ebenfalls einer primären Zellwand aufgelagert. Die Akkrustation erfolgt hier allerdings auf der Außenseite des Sakkoderms. Die molekularen Bausteine werden also von den Epidermiszellen durch die Primärwand hindurch nach außen sezerniert, ein Vorgang, an dem kleine, basische Lipidtransfer-Proteine in der Wandmatrix beteiligt sind. So entsteht eine alle Epidermiszellen gemeinsam überspannende akkrustierte Wandlage, eben die Kutikula. Sie bedeckt praktisch alle Bereiche der Pflanzenoberfläche, an der kein sekundäres Dickenwachstum stattfindet (Blätter, Früchte, Stängel), und tritt auch bei inneren Gewebeteilen, wie z.B. den inneren Samenhüllen und den Saftsäcken der Zitrusfrüchte auf (ESPELIE *et al.*, 1980). Entsprechend ist die Zellwand nun gegen Wasser weitgehend abgedichtet, wodurch der Wasserhaushalt der Zellen bzw. der von ihnen gebildeten Gewebe stabilisiert wird.

Verschiedene Autoren (NIP *et al.*, 1986a; TEGELAAR *et al.*, 1989a; DE LEEUW & LARGEAU, 1993) beschreiben außer Cutin in der Kutikula weitere aliphatische Kohlenwasserstoffe vom Polymethylen-Typ (Alkene und Alkadiene) mit einer Kettenlänge von C₇ bis C₃₅, die sie als Cutan bezeichnen. Bisherige Untersuchungen lassen vermuten, dass es sich bei Cutan um Alkane, Alkene und Alkadiene handelt, die kovalent an Polysaccharide (Cellulose, Hemicellulose) gebunden sind. Dagegen besteht Cutan nach den Untersuchungen von MCKINNEY *et al.* (1996) aus langen Alkylketten, die kovalent über Esterbrücken an ein aromatisches Grundgerüst gebunden sind. Ein aromatisches Grundgerüst wurde auch von KÖGEL-KNABNER *et al.* (1994) im Cutan nachgewiesen, das sie als eine ligninähnliche Substanz beschreiben. Bei Cutan könnte es sich aber auch zumindest teilweise um nicht vollständig gelöste Intrakutikularwachse handeln (HOLLOWAY, 1974; 1982a,b).

Eine Übersicht über die selektive Verteilung von Cutin und Cutan in verschiedenen rezenten und fossilen Kutikulen (DE LEEUW & LARGEAU, 1993) zeigt, dass bei rezenten Gymnospermen und monocotyledonen Angiospermen eine Mischung von Cutin und Cutan vorliegt. Bei rezenten dicotyledonen Angiospermen kann die Kutikula bei bestimmten Arten nur aus Cutin oder Cutan

bestehen. Bei fossilen Kutikulen liegt allerdings nach DELEEUW & LARGEAU (1993) überwiegend Cutan vor, was aber auf den selektiven Abbau von Cutin zurückzuführen ist.

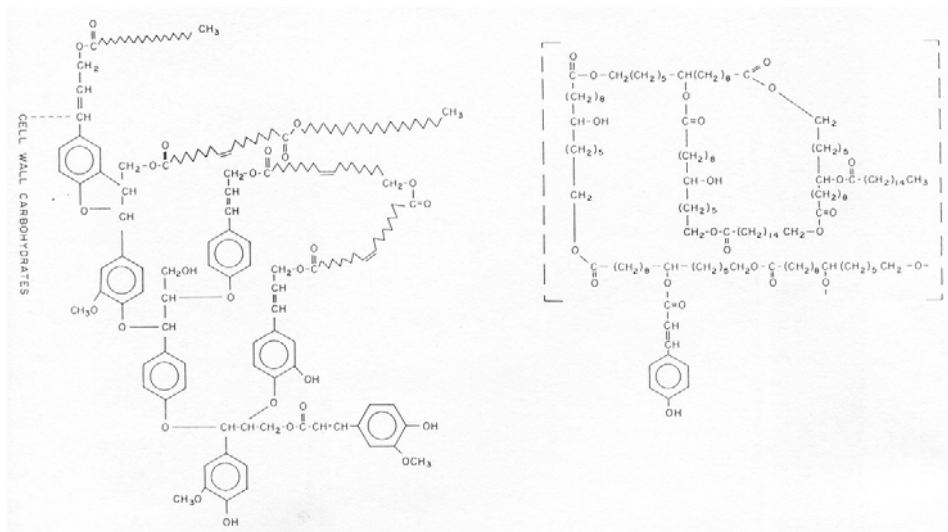


Abb. 8: Strukturmodelle von Suberin und Cutin (KOLATTUKUDY, 1980)

Wachse

Wachse sind Ester langkettiger aliphatischer Fettsäuren mit ebenfalls langkettigen und zyklischen Alkoholen. Daneben enthalten sie in wechselnden Anteilen auch deren unveresterte Komponenten sowie Alkane, Alkene und andere Verbindungen. Die letztendliche Zusammensetzung eines Pflanzenwachses wird genetisch gesteuert, hängt aber zusätzlich vom Ontogenesestadium und von Umwelteinflüssen ab (BIANCHI, 1987; EUTENEUER-MACHER, 1990). Insgesamt sind Wachse also komplizierte Stoffgemische, deren Zusammensetzung von Art zu Art und offenbar auch in verschiedenen Stadien der Entwicklung unterschiedlich sein kann. Sie kommen überwiegend in Form von Epikutikularwachsen (es ist noch nicht genau bekannt, wie sie durch Zellwand und Kutikula auf die Oberfläche der pflanzlichen Organe gelangen) oder als Intrakutikularwachse in der Kutikula vor. Ihr Feinbau weist eine erstaunliche Vielfalt von Strukturelementen auf. Nämlich einzelne oder gestapelte Miniplatten, einfache und verzweigte Stäbchen, Nadeln, Kristalloide, etc.. Aufgrund ihrer wasserabstoßenden Eigenschaften und ihrer Konsistenz übernehmen sie vielfältige Funktionen in Organismen und verstärken nicht nur den Transpirationsschutz, sondern schützen auch die Epidermiszellen vor der Einwirkung schädlicher Luftverunreinigungen wie Stickoxide, Schwefeldioxid und Ozon oder einfallende Strahlung, da sie die Reflexion und Streuung erhöhen. Außerdem verursachen die stark skulpturierten Oberflächen Turbulenzen, die den Wärmeaustausch des Blattes mit der Oberfläche sowohl durch Staub als auch durch Mikroorganismen und Sporen herabsetzen. Dies hat eine höhere Resistenz gegen phytopathogene Erreger zur Folge. Sehr dicke Wachsschichten können auch einen Befall durch Insekten erschweren.

Algaenan

Algaenan wird hier aufgrund seiner großen Ähnlichkeit mit Sporopollenin aufgeführt. So zeigen z.B. GUILFORD *et al.* (1988) auf, dass der Chemismus der Zellwandbiopolymere von Algen dem des Pollen-Sporopollenins ähnlicher sein kann als der des Sporopollenin innerhalb der Sporen und Pollen.

Um die Biopolymere der terrestrischen Sporen und Pollen von denen der aquatischen Algen zu unterscheiden, wurde von TEGELAAR *et al.* (1989b) der Begriff Algaenan als unspezifische Bezeichnung für resistente Biopolymere in Algenzellwänden eingeführt. Über den genauen Aufbau der Algaenane herrscht nach wie vor Unklarheit, da die Zusammensetzung bisher nur an wenigen und nicht unbedingt typischen Algenarten durchgeführt wurde. Hier besteht noch Forschungsbedarf.

Sporopollenin

Eine besondere Wandbildung, welche ganz auf die Bedürfnisse des umschlossenen Protoplasten zugeschnitten ist, finden wir bei den Sporen und den Pollenkörnern. Sie verleiht diesen einen zuverlässigen Schutz gegen schädigende Außeneinflüsse wie mechanische Belastung, kurzweilige Strahlung und gewisse chemische Einflüsse. Die Außenschicht der Pollen und Sporen besteht aus Sporopollenin (ZETSCHÉ & VICARI, 1931) und ist der Innenschicht aus Cellulose aufgelagert. Bei Sporopollenin handelt es sich um eine variable Substanzgruppe mit vorwiegend langkettigen, unverzweigten und/oder verzweigten aliphatischen Komponenten mit unterschiedlichen Anteilen an phenolischen Komponenten. Diese werden analog zur Biosynthese von Lignin und Suberin über Phenylalanin in das Polymer eingebaut und weisen ausgeprägte taxonspezifische und ontogenetisch bedingte Variationen auf (SCHULZE-OSTHOFF & WIERMANN, 1987; GUILFORD *et al.*, 1988; GUBATZ & WIERMANN, 1992, 1993; WILMESMEIER *et al.*, 1993; KAWASE & TAKAHASHI, 1995; MEUTER-GERHARDS *et al.*, 1995). Ob und wie weit Karotenoide in das Sporopollenin eingebaut sind, ist unklar (SHAW & APPERLEY, 1996). Sie sind entweder in der Außenschicht eingelagert oder liegen in Form von Warzen, Stacheln, Bändern etc. auf. Wegen ihres hohen Polymerisationsgrades sind sie schwer angreifbar und nur auf oxidativem Wege abzubauen. Infolgedessen bleiben die Sporoderme unter anaeroben Bedingungen über lange Zeiträume hinweg unverändert erhalten; eine Eigenschaft, die heute die Identifizierung fossiler Pollenkörner ermöglicht (Pollenanalyse).

Lignin

Lignin (Abb. 9) kommt in allen höheren Landpflanzen einschließlich der Farne vor. Lignin ist neben Cellulose das häufigste Biopolymer der Pflanzen und stellt bei Holz ca. 30 % der Biomasse dar (SITTE *et al.*, 1999; RICHTER, 1996, 1998; KILLOPS & KILLOPS, 1997; ADLER, 1977). Weitgehender Ersatz der Matrix durch Holzstoffe oder Lignine härtet die Wände von Zellen, welche starker mechanischer Belastung ausgesetzt sind, wie z.B. die weitleumigen Röhren der Wasserleitbahnen, deren Form nach Absterben des Protoplasten nicht mehr durch Turgordruck stabilisiert wird. Die enge Bindung von Lignin an die Cellulose der Fibrillen verleiht den Zellwänden hervorragende statische Eigenschaften. Erhöhte Druckbelastung wird

mit verstärkter Einlagerung von Lignin, Zugbeanspruchung hingegen mit einer solchen von Cellulose beantwortet. Lignine sind vermutlich auch eine wichtige Komponente im Abwehrmechanismus gegen pathogene Organismen.

Diese Biopolymere bestehen aus den Zimtsäurederivaten p-Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol, den Monolignolen. Sie bilden komplexe dreidimensionale Gerüste, deren native Struktur noch nicht beschrieben werden kann. Auch Angaben zur molekularen Masse sind nicht möglich. Da Lignin-Makromoleküle miteinander sekundär zu größeren Einheiten verwachsen und sich über die (oft besonders stark lignifizierten) Mittellamellen hinweg ausdehnen können, entspricht die Ligninmasse eines Baumstamms zuletzt vermutlich einem einzigen gigantischen Polymermolekül, dessen Masse in Tonnen auszudrücken ist. Lignine sind mit den polymeren Kohlenhydraten der Zellwand durch kovalente Bindungen vernetzt.

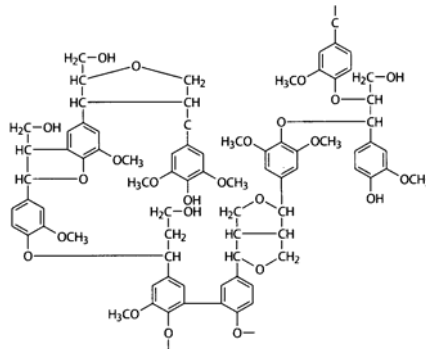


Abb. 9: Strukturmodell des Lignin (RICHTER, 1996)

Nach konventioneller Klassifizierung, welche vom relativen Gehalt an den einzelnen Monolignolen ausgeht, gehören die Lignine der Gymnospermen zum Guaiacyl-Typ, die der verholzenden Angiospermen zum Guaiacyl-Syringyl-Typ und die von Gräsern zum Guaiacyl-Syringyl-p-Hydroxyphenyl-Typ (Bezeichnung nach dem aromatischen Kern). Anhand der Verteilung der Phenolgruppen können folgende Aussagen getroffen werden: Niedere Pflanzen bilden keine Vanillin-Phenole und können so von Gefäßpflanzen unterschieden werden. Innerhalb der Gefäßpflanzen wird eine Einteilung in Gymnospermen und Angiospermen vorgenommen. Diese Zweiteilung lässt sich auch beim Lignin vornehmen, da die Phenole bei den Angiospermen teilweise doppelt methoxyliert sind und sich somit von den Gymnospermen unterscheiden. Angiospermen produzieren sowohl Syringyl- als auch Vanillinphenole, während Gymnospermen keine Syringylphenole bilden. Dies ermöglicht die Unterscheidung. Cinnamylphenole kommen ausschließlich in den nichtholzigen Bestandteilen von Pflanzen vor und ermöglichen über Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eine weitere Differenzierung. Zweifel an der Allgemeingültigkeit dieser Einteilung haben die inzwischen bekannt gewordenen Abweichungen geweckt. Auch darf nicht übersehen werden, dass die eingesetzten Extraktionsmethoden kein exaktes Monomer-Verhältnis eines Lignins liefern, sondern lediglich qualitative Daten.

Verholzte Zellwände werden oft durch zusätzliche Einlagerung von Gerbstoffen und anderen phenolischen Verbindungen nachträglich verändert. Sie bewirken neben typischer Verfärbung auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften sowie eine Erhöhung der Resistenz gegen zersetzende Mikroorganismen und Pilze.

Lignin ist aufgrund der schwer hydrolysierbaren Etherverbindungen zwischen den einzelnen Monomeren ein sehr stabiles Biopolymer. Es kann in der Natur nur von wenigen Pilzgruppen (Weißfäulepilze) abgebaut werden. Die Abbauprodukte des Lignins bilden zusammen mit weiteren Pflanzenstoffen die Humusstoffe, die den Hauptteil des sedimentären organischen Materials bilden und entsprechend ihrer Herkunft von terrestrischem Pflanzenmaterial höhere oder niedrigere Anteile an Aromaten enthalten.

(zusammengefasst nach SITTE *et al.*, 1999; RICHTER, 1996, 1998; KILLOPS & KILLOPS, 1997; ADLER, 1977)

Bei der Vertorfung bzw. Inkohlung des Lignins wird die chemische Struktur in Abhängigkeit von der Sedimentchemie und der Herkunft des Lignins von Gymnospermen oder Angiospermen spezifisch verändert (STOUT *et al.*, 1988; STOUT & SPACKMAN, 1989; BATES & HATCHER, 1992; HATCHER *et al.*, 1992). Diese faziespezifischen Veränderungen sind selbst in Extremfällen konstant.

Tannin

Tannine kommen sehr häufig in der Natur vor, sind aber geochemisch von weitaus geringerer Bedeutung als Lignin und werden deshalb hier nur kurz aufgeführt. Sie dienen hauptsächlich als Fraßschutz. Die strukturellen Einheiten sind polyhydroxyaromatische Säuren, wie Gallinsäure und Ellaginsäure, die auf ähnlichen biosynthetischen Wegen wie die Ligninvorläufer gebildet werden (SITTE *et al.*, 1999; RICHTER, 1996, 1998).

2.2. Diagenese von Biopolymeren und Bildung von Geopolymeren

Nach der Ablagerung beginnt der Abbau der Pflanzenteile mit der Zersetzung durch wirbellose Tiere. Diese Zerkleinerung ist eine wichtige Unterstützung des mikrobiellen Abbaus, vor allem durch die Vergrößerung der anzugreifenden Oberfläche. Die darauf folgende eigentliche Umwandlung pflanzlicher Substanzen zu Kohle bzw. Kerogen umfasst zwei Phasen, von denen die eine weitgehend biochemischer, die andere geochemischer Natur ist. Die biochemische Phase ist maßgeblich an den Umwandlungsprozessen der Pflanzen zu Torf beteiligt, in denen die Mikroorganismen die organische Substanz verändern. Die Torfbildung schließt die rasche Zersetzung der wasserlöslichen Verbindungen und die langsame Zersetzung der Cellulosestoffe ein. Das Reifestadium des Torfes hängt weitgehend vom Zersetzungsgrad dieser Stoffe ab. Die biochemische Phase endet schließlich, wenn die Milieubedingungen für bakterielle Aktivitäten ungünstig werden. Solche Bedingungen treten ein, wenn das Torfmoor allmählich von Sedimenten überdeckt wird oder wenn sich innerhalb des Torfmaterials toxische Substanzen entwickelt haben. Darüber hinaus ist es die Zunahme von Temperatur und Druck, also

Metamorphosebedingungen (kann mit der Katagenese gleichgesetzt werden), die für die weiteren Inkohlungsgrade verantwortlich sind.

Mikroorganismen eine sehr bedeutsame Rolle bei der Aufspaltung und Umwandlung biogener, molekularer Substanzen. Je nach Art der betroffenen Moleküle und des geochemischen Milieus können einzelne biogene Moleküle erhalten, aufgespalten oder gar völlig zerstört werden. Die Ausgangsbiopolymere der gerade abgestorbenen Organismen unterliegen zunächst der Hydrolyse und der mikrobiotischen Aufspaltung. Dies führt zu einer Freisetzung einfacherer Biomonomere wie Aminosäuren, Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und organischen Moleküle und Gasen wie CH_4 , NH_3 , N_2O , N_2 , H_2S und CO_2 und dem Verlust funktioneller Gruppen. Einige dieser Moleküle werden an Ort und Stelle oder nach Inlösunggehen durch Stoffwechselprozesse oder Oxidationsvorgänge vollständig abgebaut. Andere, wie die Pigmente oder die Porphyrine, die chemisch sehr resistent sind, erhalten sich in den Sedimenten. Anorganische Prozesse bei der Sedimentation und Polymerisation lassen bestehende und neugebildete Geopolymere dazukommen. Darunter befinden sich Huminsäurekomplexe, polymerisierte Lipide und Harze. Diese und andere Substanzen können anschließend bei der Diagenese unter Wärmeeinwirkung weiterreagieren, um durch Kondensation und Aromatisierung noch komplexere Polymere und Geomonomere zu bilden. Produkte dieser Reaktionen umfassen Erdöl, Erdgas, Bitumen, Kerogen und Kohle. Ansteigende Metamorphosebedingungen können des Weiteren aus Kohle kohlenstoffreichen Anthrazit machen bzw. bei stärkerer Metamorphose unter Freiwerden flüchtiger Komponenten - wie CO , CO_2 und CH_4 - auch Graphit (Abb. 10).

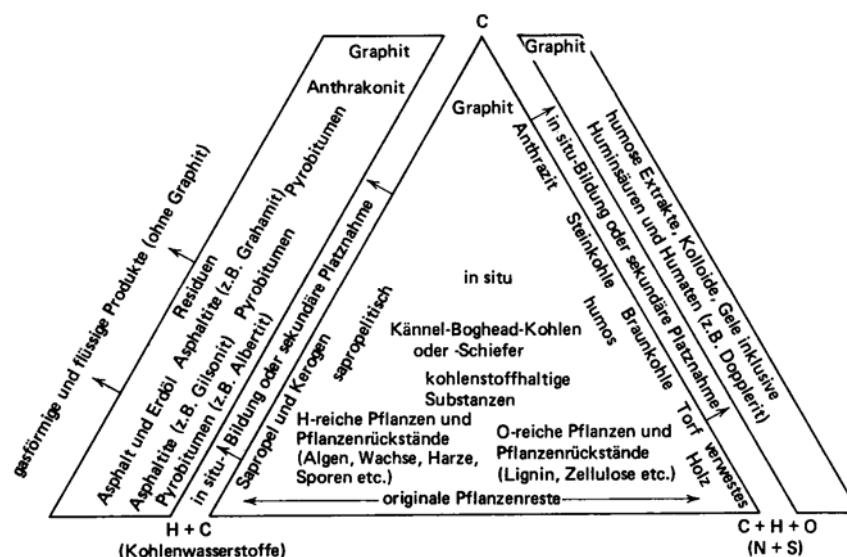


Abb. 10 Übersicht der Beziehungen zwischen verschiedenen kohlenstoffhaltigen Substanzen (vgl. MASON & MOORE, 1985)

Ausgangssubstanzen für Kerogene können von zweierlei Art sein, entweder faulschlammartig oder humos. Humose Substanz ist Restmaterial von Landpflanzen – meist Bäumen. Sie enthält

signifikante Mengen an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel neben ihren Hauptbestandteilen Kohlenstoff und Wasserstoff und ist Ausgangsstoff für die Kohlebildung. Faulschlamm ist Restmaterial von Süß- und Salzwasserbewohnenden, niederen Pflanzen. Er ist der Ausgangsstoff für die Erdölbildung.

(zusammengefasst nach TAYLOR *et al.*, 1998; KILLOPS & KILLOPS, 1997; HOHL, 1985; MASON & MOORE, 1985; TISSOT & WELTE, 1984)

Im Folgenden wird der Vorgang der Inkohlung anhand der beiden häufigsten Pflanzeninhaltsstoffe Cellulose und Lignin erläutert. Im Gegensatz zur aliphatischen Natur der Cellulose besitzt das Lignin eine aromatische Struktur. Zudem widersteht das Lignin – wie schon erwähnt – den Angriffen der Mikroorganismen, während die Cellulose leicht zu CO₂, CH₄ und aliphatischen Säuren zersetzt werden kann. Andererseits konnte gezeigt werden, dass unter Bedingungen, wie sie während der Inkohlung herrschen, die Cellulose in aromatische Verbindungen umgewandelt werden kann. Der Vorgang ist jedoch kompliziert, denn es handelt sich nicht nur um eine einfache Umwandlung von Lignin und Cellulose in Kohle. Weder Lignin noch Cellulose enthalten Stickstoff, wogegen Stickstoffverbindungen in der Kohle eine wichtige Rolle spielen. Einige der Stickstoff-Verbindungen mögen pflanzlichen Nebenbestandteilen wie Proteinen entstammen, aber in der Summe reichen die Stickstoffgehalte der Pflanzen nicht aus, die relativ hohen Stickstoff-Gehalte der Kohle zu erklären. Da Bakterien Stickstoffgehalte bis zu 13 % aufweisen, glaubt man in ihnen – wahrscheinlich durch ihre Aktivität im Frühstadium der Kohlebildung – eine plausible Erklärung gefunden zu haben. Sauerstoff ist Bestandteil von Hydroxyl- (oder Phenol-), Carboxyl-, Methoxyl- und Carbonylgruppen. In den höheren Inkohlungsgraden bleiben die Phenol- und Carbonylgruppen erhalten, während die anderen Gruppen verschwinden (Abb. 11).

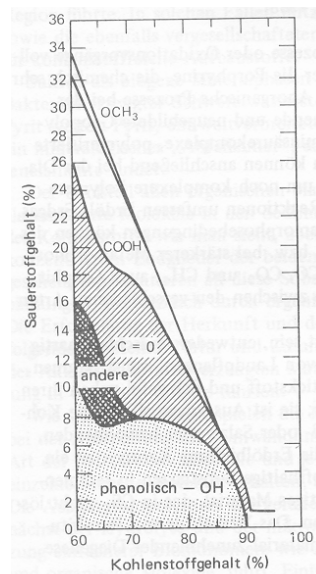


Abb. 11: Funktionelle sauerstoffhaltige Gruppen in verschiedenen Kohlen (vgl. VAN KREVELEN, 1961)

In chemischer Hinsicht stellt die Umwandlung von Holz bzw. Cellulose und Lignin in Anthrazit im Wesentlichen eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes sowie eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes dar. Auch der Wasserstoffgehalt nimmt ab, jedoch langsamer. Inkohlung ist im Wesentlichen eine Reduktion; das Wasserstoff/Sauerstoff-Verhältnis in Gew.%, das in Cellulose 1:8 und im Holz 1:7 beträgt, sinkt im Anthrazit auf Werte um 1:1 ab. Weiterhin ist diese Umwandlung mit einer zunehmenden Defunktionalisierung und Aromatisierung verbunden (Abb. 12).

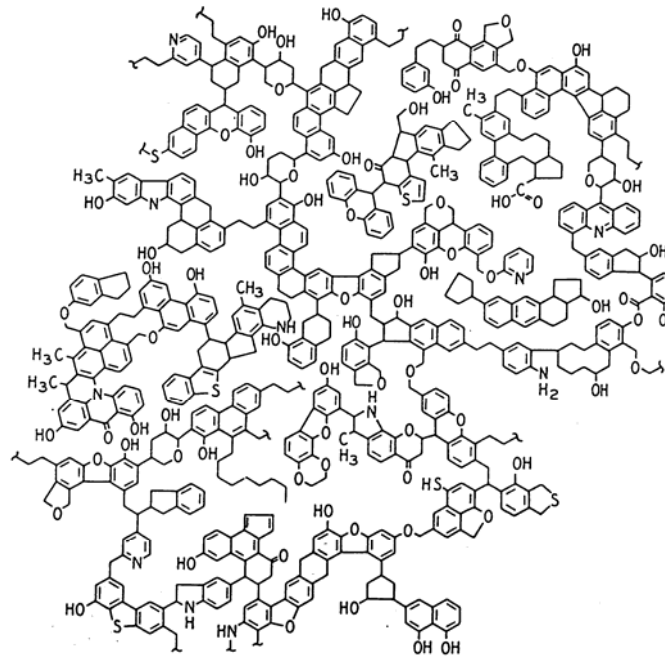


Abb. 12: Strukturmodell einer Kohle (SHINN, 1984)

Die geschilderten Prozesse, wie sie wahrscheinlich bei der Umwandlung von Pflanzenmaterial in Kohle stattfinden, stützen sich auf empirische Beobachtungen. Über die tatsächlich ablaufenden chemischen Umwandlungsreaktionen ist nur wenig bekannt. VAN KREVELEN (1961) liefert mit einer guten Zusammenfassung über diesen Fragenkreis einen wertvollen Beitrag. Untersuchungen zum Chemismus von Kohlen haben ergeben, dass sie hauptsächlich aus komplex aufgebauten organischen Substanzen hohen Molekulargewichts bestehen (Abb. 12). Es sind größtenteils aromatische Verbindungen, deren Aromatisierungsgrad dem Inkohlungsgrad proportional ist, bis mit dem Graphit vollkommene Aromatisierung erreicht ist. Sauerstoff ist offensichtlich auf OH- und COOH-Gruppen konzentriert. Bei steigender Inkohlung entweicht er in Form von H₂O und CO₂ bzw. im Anfangsstadium durch selektives Auswaschen im Grundwasserbereich. Das steile Absinken des Wasserstoffgehaltes beim Übergang von Steinkohle zu Anthrazit ist eine Folge des Austreibens von CH₄ in dieser Phase der Metamorphose. Stickstoff ist Bestandteil der Aminogruppen, oder er ersetzt teilweise den Kohlenstoff in Ringstrukturen. Diese Reaktionsabläufe in den Kohlen weisen darauf hin, dass

der Kohlenstoff in den Ringen zumeist abgesättigt ist; d.h. die Ringe haben Naphtenstruktur, und die sechsgliedrigen Ringe dominieren.

Die weitestgehende Umwandlung kohligen Materials führt zur Bildung von Graphit. Dieser Prozess ist mit der Gesteinsmetamorphose vergleichbar, nur kommt er bei den organischen Verbindungen der Kohlen viel leichter in Gang als bei den Mineralen. Die Kohlenzusammensetzung ist folglich ein extrem empfindlicher Indikator für den Grad der Umwandlung, und das nicht nur für die Kohle selbst, sondern auch für tektonisch und stratigraphisch äquivalente Begleitgesteine. Selbst im Anthrazit-Stadium sind die umschließenden Begleitgesteine lediglich als verfestigt zu bezeichnen, weniger als metamorph. Der Übergang von der Kohlen- zur Gesteinsmetamorphose verrät sich in der Kohle durch einen zunehmenden Grad an Graphitisierung, der durch das Auftauchen von Graphitreflexen am Röntgendiffraktometer dokumentiert ist. Der Anthrazit ist so gut wie röntgenamorph, während die Begleitgesteine nur geringe Neigung zur Rekristallisation zeigen. Mit zunehmendem Metamorphosegrad gehen die Gesteine allmählich in Chloritschiefer über bzw. letztlich in Biotitschiefer. Der mit den Chloritschiefern assoziierte Meta-Anthrazit liefert bereits gut ausgebildete Graphitreflexe, während in den Biotitschiefern schließlich wohlkristallisierter Graphit vorliegt.

(zusammengefasst nach TAYLOR *et al.*, 1998; KILLOPS & KILLOPS, 1997; DERBYSHIRE *et al.*, 1989; HAIDER, 1988; HOHL, 1985; MASON & MOORE, 1985; TISSOT & WELTE, 1984)

2.2.1. Erhaltung von Geopolymeren in geologischen Zeiträumen

Wie schon beschrieben, überdauert organisches Material geologische Zeiträume in Form von Kohlen oder dispersem organischem Material in Sedimenten. Eine andere Erhaltungform ist die Fossilierung. Sie hat den Vorteil, dass das organische Material einer Gattung oder Art zugeordnet werden kann. Hierbei unterscheidet man inkohlte Reste, Abdrücke und Intuskrustate. Intuskrustate oder echte Versteinerungen sind für die Untersuchung der fossilen Strukturen am wertvollsten (STEWART, 1990). Da bei ihnen aber die zelluläre Struktur der pflanzlichen Gewebe vollständig von mineralischen Lösungen (meistens Kieselsäure) durchdrungen ist (z.B. die devonischen Floren des Rhynie Chert, Schottland) und dabei nur noch Reste der organischen Komponenten übrigbleiben, ist diese Erhaltungform in der Hauptsache für anatomische Studien interessant. Abdrücke gehören zu den häufigsten pflanzlichen Fossilien. Bei dieser Erhaltungform können Reste der eigentlichen pflanzlichen Substanz als dünner Kohlebelag auf den Gesteinen erhalten bleiben (STEWART, 1990). Die Menge des organischen Materials reicht in geringem Umfang für petrographische und organisch-geochemische Untersuchungen aus.

In dem Umfang, wie im Rahmen der hier vorliegenden Studie untersucht wurde, ist die Menge aber im Allgemeinen zu gering. Die beste Erhaltungform für die vorliegende Fragestellung ist die der inkohlenen Reste. Hierbei können unter günstigen Bedingungen sogar einzelne Pflanzenteile voneinander separiert werden. So ist es z.B. möglich, Kutikulen, Pollen oder Sporen, also hauptsächlich resistente Bestandteile, in ausreichender Menge zu separieren und zu untersuchen. Aufgrund zunehmender Größe und Komplexität der Landpflanzen wird die

Rekonstruktion fossiler Pflanzen des Karbons zunehmend problematischer, weil man größere Pflanzen so gut wie nie vollständig, sondern stets nur als isolierte Bruchstücke und Organe findet. Dies ist zum einen auf biologische Prozesse wie Samenverbreitung zurückzuführen, zum anderen aber auch auf Sedimentationsprozesse, wie z.B. Fragmentierung durch Transportvorgänge. Deshalb können für viele fossile Überlieferungen nur Formgattungen angegeben werden, die anhand morphologischer Merkmale definiert werden, aber nicht zwangsläufig auf eine natürliche Verwandtschaft hinweisen müssen.

Im Fossilen liegen die Biopolymere entsprechend ihrer ursprünglichen Funktion (Gerüstsubstanz, Stoffwechselprodukt, etc.) entweder als organisch-wandige Mikrofossilien bzw. Palynomorphen *sensu lato* bei gerüstbildenden Polymeren (Cutin, Chitin, Sporopollenin, etc.) oder als Chemofossilien, also einzelne Makromoleküle vor, die mikroskopisch nicht mehr erfasst werden können.

Für die Erhaltung der Biopolymere ist nicht nur die primäre Stabilität von Bedeutung, sondern wesentliche Faktoren sind auch die Sedimentchemie und die Einbettungsgeschichte. So kann beispielsweise in Sapropelbildungen sogar der grüne Pflanzenfarbstoff (Chlorophyll) erhalten bleiben, während unter Vertorfungsbedingungen das Chlorophyll schnell zersetzt wird (POTONIÉ & REHNELT, 1974; SOMA *et al.*, 1996). Unter besonders günstigen Umständen können selbst tierische Zellen mit Zellkernen erhalten bleiben, wie Funde aus der eozänen Braunkohle des Geiseltals zeigen (VOIGT, 1935, 1949).

2.3. Aufbau und Struktur makromolekularen organischen Materials in Sedimenten

Wie schon aus der schematischen Darstellung des Kohlemoleküls in Abb. 12 zu ersehen, sind aromatische Einheiten ein großer Bestandteil der Kohlestruktur. Zu Beginn der Inkohlung stammen die aromatischen Einheiten meist von denen, die vom Lignin übernommen werden, aber mit zunehmender Diagenese nimmt der Aromatengehalt des makromolekularen organischen Materials im Allgemeinen zu (TISSOT & WELTE, 1984).

Die Kerogenbildung erfolgt unter relativ milden Temperatur- und Druckbedingungen. Dadurch hat die Zusammensetzung des ursprünglichen organischen Eintrags einen großen Einfluss auf die chemische Natur des resultierenden Kerogens. Kerogen wird während einer relativ frühen Stufe der Diagenese gebildet, früher als bisher angenommen. Ein beträchtlicher Anteil könnte von Gemischen aus selektiv präservierten, manchmal leicht veränderten beständigen Biomakromolekülen stammen, statt durch eine zufällige Rekondensation der Bestandteile von depolymerisierten Biomakromolekülen (TEGELAAR *et al.*, 1989b). Einige unlösliche und nicht hydrolysierbare Makromoleküle, die Schutzstrukturen bilden, wie z.B. Cutan (NIP *et al.*, 1986b), sind sehr resistent gegen Biodegradation. Dies hat zur Folge, dass sie - obwohl sie nur relativ untergeordnete Bestandteile von Organismen sind - während des diagenetischen Abbaus gegenüber den reichlich vorhandenen, aber leicht hydrolysierbaren Biopolymeren, wie z.B. Proteinen und Kohlenhydraten, angereichert werden. So ist z.B. Cutan oft ein Hauptbestandteil

von fossilen Kutikulen, da es stabiler ist als das hydrolysierbare Cutin (TEGELAAR *et al.*, 1991). Der Grad der Veränderung der stabilen Makromoleküle hängt von den spezifischen Umweltbedingungen ab. Auch besteht die Möglichkeit, dass weniger stabiles Material durch eine Beschichtung aus resistenterem Material geschützt wird (z.B. Polysaccharide innerhalb von Kutikularmembranen der höheren Pflanzen oder Lipide in mikrobiellen Zellwänden). Einige der nicht hydrolysierbaren Biomakromoleküle sind anfangs löslich. Ein Teil davon kann während der Diagenese durch Querverbindungen zu einem Bestandteil der unlöslichen Kerogenmatrix werden.

Wie oben beschrieben, setzt sich Kerogen aus verschiedenen fundamentalen Bestandteilen in variierenden Anteilen zusammen. Einige Anteile können als Macerale, d.h. als die kleinsten lichtmikroskopisch erkennbaren Bestandteile, identifiziert werden. Der übrige Anteil ist häufig eine amorphe Masse. So beziehen sich auch die Strukturvorschläge meistens auf amorphes Kerogen, da dies überwiegt. Da erhaltene Teile von Organismen wie Kutikulen, Sporen und Pollen sowohl in Kohlen als auch im Kerogen erkennbar sind, spricht alles für eine selektive Erhaltung. Denn wenn diese Reste die Bedingungen der Kohlebildung überstehen können, ist es wahrscheinlich, dass sie auch die weniger oxidierenden Bedingungen der Kohlebildung überstehen. Die folgende Auflistung zeigt den Zusammenhang zwischen einigen resistenten makromolekularen Kerogenvorläufern, die in Kapitel 2.1.1. schon beschrieben wurden, und ihren verwandten Maceralen:

Algaenan	Alginit
Kutan	Kutinit
Lignin	Vitrinit/Fusinit
Polyterpene	Resinit
Sporopollenin	Sporinit
Suberan	Suberinit
Tannin	Vitrinit

Unter Einbeziehung aller in Kapitel 2.2. dargestellten Prozesse, denen Biomakromoleküle im Verlauf der Diagenese ausgesetzt sind, kann man Kerogen als Kombination aus stabilen Biomakromolekülen, Geomakromolekülen, schwefelreichen Makromolekülen und eingebundenen Biomolekülen mit niedrigen Molekulargewichten beschreiben. Die relativ kleine Bitumenmenge, die am Ende der Diagenese verbleibt, stammt überwiegend von erhaltenen Lipidkomponenten. Im Gegensatz zum Kerogen besteht Bitumen aus kleinen Bruchstücken von polymerem Material (Asphaltene und Harze), die von der Hauptkerogenstruktur abgebrochen sind, zusammen mit einigen freien (d.h. chemisch nicht an das Kerogen gebundenen), relativ kleinen Molekülen (Molekulargewichte ca. < 600), die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen und von Lipiden stammen.

Modifiziertes Lignin ist ein Hauptbestandteil der Huminitmacerale. Kohlenhydrate aus Zellwänden scheinen keinen merklichen Beitrag zum aromatischen Netzwerk der Kohlen zu

leisten. Die Häufigkeit und Länge der aliphatischen Ketten ist begrenzt – ein Hinweis auf den Mangel an aliphatischen Strukturen in den wichtigsten Vorläufermaterialien der Kohle, dem Lignin und der Cellulose. Die vorhandenen aliphatischen Strukturen stammen primär von lipidreichen Bestandteilen wie Pflanzenkutikulen, Sporen und Pollen. Zusätzlich zum makromolekularen Material enthalten Braunkohlen auch kleinere Mengen an leichtflüchtigen Stoffen mit niedrigen Molekulargewichten (z.B. Harz- und Wachsbestandteile), wobei die oben erwähnte Einkapselung innerhalb resistenter Strukturen ihre Erhaltung während der Diagenese gewährleistet.

Innerhalb des weiteren Verlaufs der Inkohlung (geochemische Stufe) ändert sich das strukturelle Bild erneut. Insbesondere ist dieses Stadium durch eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes bei gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoffgehaltes gekennzeichnet, während der Wasserstoffgehalt relativ konstant bleibt. Am Anfang dieser Stufe gibt es aromatische Kerne, die anscheinend periphere funktionelle Gruppen tragen (z.B. Methyl, Hydroxyl, Carboxyl, Carbonyl, Amino) und teilweise durch aliphatische Ringe und Methylen-Einheiten verbunden sind. Die Änderungen der Elementarzusammensetzung während der geochemischen Stufe zeigen sowohl die fortgesetzte Eliminierung der funktionellen Gruppen als auch das Wachstum der aromatischen Kerne, die aus der zunehmenden Aromatisierung der Cycloalkyl-Strukturen und der Kondensation zwischen den einzelnen aromatischen Kernen resultieren. Die Kernstrukturen sind untereinander durch lineare oder verzweigte aliphatische Ketten, die als Substituenten an der Kernstruktur befestigt sind, verbunden.

Der Sauerstoffverlust in den humischen Kohlenmaceralen (Huminit/Vitrinit) und ihren Vorläufern (Gefäßpflanzen) sowie Inertinit wird von einem Wasserstoffverlust in den lipidreichen Geweben und Maceralen (Exiniten) begleitet, die anfänglich einen niedrigen Sauerstoffgehalt, aber einen relativ hohen Wasserstoffgehalt haben.

Abbildung 13 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der funktionellen Gruppen einer Braunkohle am Ende der Verrottung und einer bituminösen Kohle.

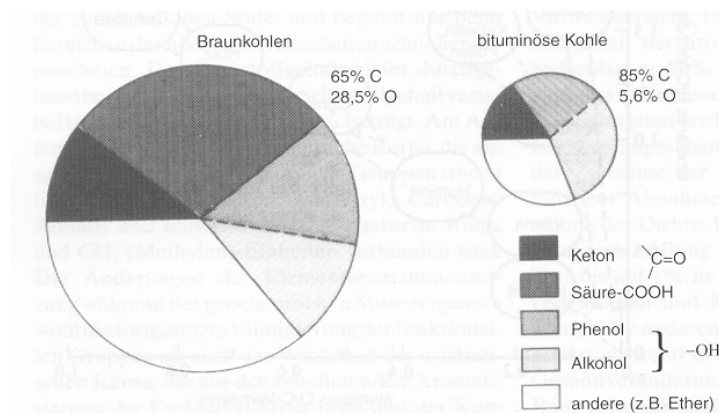


Abb. 13: Verteilung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen in verschiedenen Kohlen bei unterschiedlichen Reifegraden (nach BLOM *et al.*, 1957)

Carbonsäuregruppen sind in Braunkohlen häufig. Darüber hinaus spielen aber auch die Hydroxylgruppen, die in stärker acidische Phenol- und schwächer acidische Alkoholarten unterteilt werden können, eine wichtige Rolle. Der Gehalt an Methoxylgruppen sinkt von seinem ursprünglichen Wert von ca. 1,5 % in Huminsäuren auf weniger als 1 % in Braunkohlen.

Die Abbildung zeigt auch, dass alle Carbonsäuregruppen während dieser Phase der Reifung, zusammen mit den verbleibenden Methoxylgruppen, eliminiert worden sind. Dehydrierung, Decarboxylierung und Demethylierung sind daher die bedeutendsten Reaktionen während der frühen Inkohlung. Sie führen zu ersten Aromatisierungen, die dann während der späten Inkohlung zur dominanten Reaktion werden.

Die komplexe polymere Natur des Vitrinites, des Hauptmacerals der Humuskohlen, erschwert die Bestimmung seiner chemischen Struktur. Auf der makromolekularen Ebene beginnen die Strukturveränderungen des Vitrinites während der geochemischen Stufe der Inkohlung mit dem Zusammenschluss von aromatischen Kernen zu Aggregaten durch Aromatisierung und Kondensation.

Die Strukturmerkmale makromolekularen organischen Materials sind – wie wir gesehen haben – sehr komplex und in den verschiedenen Reifestadien sehr unterschiedlich. Es lassen sich aber grundsätzlich drei Bereiche unterscheiden, deren Aufbau und Charakteristika für diese Arbeit relevant sind. Es ist dies zum einen das Kohlenstoffgrundgerüst; der andere Strukturteil besteht aus Substanzen, die nicht chemisch, sondern physikalisch gebunden sind. In diesem Zusammenhang sind zwei Formen der physikalischen Bindung zu unterscheiden: zum einen die Oberflächenadsorption von niedermolekularen Substanzen, die sich durch Soxhletextraktion abtrennen lassen, und zum anderen Einschlüsse von Substanzen in Hohlräumen, die durch die Tertiärstruktur gebildet werden. Letztere können nicht extrahiert werden, sondern werden erst freigesetzt, wenn die Tertiärstruktur durch Energieeintrag zerstört wird. Durch diese Art der Einbindung weisen die niedermolekularen Komponenten eventuell bessere Erhaltungsmöglichkeiten auf als die extrahierbaren oder adsorptiv gebundenen Komponenten. Ein Hinweis auf diese Art von Einschlüssen ist die Tatsache, dass Proben nach erschöpfender Extraktion, die dann mit Säure zur Kerogenkonzentratherstellung behandelt wurden, bei erneuter Extraktion zusätzliche Kohlenwasserstoffe freisetzen. Hydrolysierbare Komponenten in der Peripherie der Kernstruktur gibt es nur in Huminstoffen bei fortschreitender Diagenese. Also bei Kohlen werden diese entfernt oder in das makromolekulare Gerüst eingebaut. Der Kern widersetzt sich der hydrolytischen Zersetzung weitgehend.

Informationen darüber, in welchem Reife- bzw. strukturellen Stadium sich die untersuchten Proben befinden, liefert die Vitrinitreflexion (Kapitel 5.1.3.).

(zusammengefasst nach TAYLOR *et al.*, 1998; WELTE *et al.*, 1997; KILLOPS & KILLOPS, 1997; DERBYSHIRE *et al.*, 1989; HAIDER, 1988; HOHL, 1985; MASON & MOORE, 1985; TISSOT & WELTE, 1984)

2.4. Biomarker

Biomarker sind organische Verbindungen, die in geologischem Material (Sedimente, Kohle, Öl) vorkommen und durch ihre Molekülstruktur eindeutig einer bestimmten Organismengruppe zugeordnet werden können (BRASSELL, 1993; HEDGES & PRAHL, 1993). Mit ihrer Hilfe ist es möglich, bestimmte Substanzen, die im Sediment auftreten, auf ihre Entstehungsquelle zurückzuführen. Dies ist unter Umständen auch dann möglich, wenn es durch Diagenese zur Alteration der Biomarker kommt, sofern der Abbauprozess nachvollziehbar ist. Obwohl ihr Beitrag zur gesamten organischen Substanz im Sediment sehr gering ist, sind sie in ihrer Vielzahl und ihrer strukturellen Variabilität unschätzbare Hilfen bei der Einordnung von Herkunft, Ablagerungsmilieus, Reife und unter Umständen auch Alter der abgelagerten Sedimente.

Die Grundgerüste der Biomarker bleiben in erkennbarer Funktion während der Diagenese und einem großen Teil der Katagenese erhalten (WELTE *et al.*, 1997; TISSOT & WELTE, 1984). Viele Biomarker enthielten ursprünglich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen und erfuhren die gleichen Defunktionalisierungsprozesse wie der Großteil des organischen Materials. Diagenetische Produkte sind daher im Allgemeinen Kohlenwasserstoffe, obwohl geringe Mengen funktionalisierter Komponenten (z.B. Fettsäuren) die Diagenese überstehen können. Dazu kommt, dass die ungesättigten Verbindungen entweder reduziert (hydriert) - wobei aliphatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Sterane oder Hopane) entstehen - oder aromatisiert werden. Biomarker werden also im Laufe der Diagenese defunktionalisiert und entweder reduziert oder aromatisiert. Ein Teil der Biomarker kann zu einem chemisch gebundenen Teil der Kerogenstruktur werden, aber ansonsten bleiben diese Verbindungen relativ unverändert, wobei die Einkapselung in stabile Makromolekularstrukturen ein wichtiger Faktor bei ihrer Erhaltung ist (Kapitel 2.3.) (z.B. KNICKER & HATCHER, 1997). Ferner besteht noch die Möglichkeit der Einbindung von Schwefel in ungesättigte Substrate während der Diagenese (SINNINGHE-DAMSTÉ *et al.*, 1989), die je nach der sedimentären Umgebung von Bedeutung sein kann.

Das Vorkommen und die Verteilung von Biomarkern in Sedimenten wird durch die Herkunft der Sedimente und der von ihnen nach der Sedimentation durchlaufenen Diagenese bestimmt. So ist es z.B. möglich, mit Biomarkern die Differenzierung von marinen und lakustrinen Ablagerungsräumen vorzunehmen oder eine Aussage über die klimatischen Bedingungen zu treffen (WELTE *et al.*, 1997; TISSOT & WELTE, 1984). Weiterhin ist durch die Kenntnis der Abbauprozesse der Molekülstruktur, sofern diese systematisch und sequentiell verlaufen, eine Rekonstruktion der Diagenese der Sedimente möglich. Diese kann, durch den teilweise sehr weiten Temperaturbereich in dem Biomarker stabil sind, über die Kombination verschiedener Biomarker von den ersten Anzeichen einer Umwandlung während der Sedimentation bis zum thermischen Aufbruch der Molekülstruktur verfolgt werden. Während der Sedimentation, Kompaktion oder einer thermischen Überprägung der Sedimente kann die individuelle Struktur von Biomarkern durchaus variieren, aber ihre eigentliche, Biomarker-charakteristische

Information wird sich nicht ändern. Damit ist die Resistenz gegen Abbau eine der wichtigsten Eigenschaften von Biomarkern.

Das Vorkommen und die Zusammensetzung von Biomarkern wird – wie schon erwähnt - durch den Transportweg und die selektive Erhaltung beeinflusst. Hinzu kommt, dass die Biomarker einer selektiven Migration unterliegen können und dass, je nach angewandter Analysenmethode, z.B. durch Katalysatorwirkung von Spurenelementen und Tonmineralen, die Interpretation der ursprünglichen Biomarker erheblich erschwert wird (HORSFIELD & DOUGLAS, 1980; KATZ, 1983; TARAFÄ *et al.*, 1988 u.a.).

Im Gegensatz zur Vielfalt der Chemofossilien ist die chemische Variationsbreite der Gerüstbiopolymere geringer, sie können aber dafür einem konkreten Taxon zugeordnet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die chemische Veränderung der Biopolymere an Einzelindividuen *in situ* untersucht werden kann (BRENNER, 1996). Darüber hinaus können auch taxonspezifische chemische Variationen innerhalb eines Biopolymers zur evolutionsbiologischen Differentialdiagnose herangezogen werden.

Die Funktion der Gerüstpolymere liegt überwiegend in der Stabilisierung der Zellwände einzelner Organe oder des gesamten Organismus (RICHTER, 1996). Darüber hinaus kommen ihnen noch vielfältige Aufgaben wie passive Kontrolle der Transpiration und des Gasaustauschs zu oder Schutzfunktion sowohl gegen mechanische als auch gegen biologisch-chemische Einwirkungen (Kapitel 2.2.1.1.). Entsprechend ihrer Funktion, Beanspruchung und des Ausgangsorganismus werden nicht nur unterschiedliche chemische Grundbausteine für die Biopolymere verwendet, sondern es können auch abwechselnd verschiedene Biopolymere oder mineralische Lagen zu einem Verbundmaterial zusammengesetzt werden, wodurch die mechanischen und chemischen Eigenschaften an den jeweiligen Bedarf des Organismus angepasst werden. Diese funktionsmorphologische und -chemische Optimierung ist praktisch bei allen Organismen nachzuweisen und kann bei fossilem Material auch zur Analyse der primären Funktion und der physikalisch-chemischen Belastung des jeweiligen Organismenrestes herangezogen werden (SEILACHER, 1979; REIF, 1981 u.a.).

Auf die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Biomarker, die sich von den oben beschriebenen Biopolymeren (Kapitel 2.2.) ableiten, und ihre Anwendung für altersspezifische Aussagen wird im Rahmen der Auswertung und Diskussion im direkten Kontext der Ergebnisse genauer eingegangen.

3. PROBENMATERIAL

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Gesetzmäßigkeiten bei Eintrag und Diagenese von Biopolymeren und der anschließenden Bildung und Alteration von Geopolymeren (Kapitel 2.2.) in Anforderungen an das Probenmaterial umgesetzt. Darauf folgt eine Übersicht über die vorhandenen Proben und die dadurch gegebene zeitliche und paläogeographische Abdeckung des angestrebten Untersuchungszeitraums. Anschließend wird die regionale Geologie der verschiedenen Proben in entwicklungsgeschichtlicher Abfolge dargestellt. Da es für die weitere Auswertung von großer Relevanz ist, ob es sich in Bezug auf das biologische Ausgangsmaterial um homogenes (Fossilien) oder inhomogenes Material (Kohle) handelt, wird auch eine qualitative Beschreibung der Proben vorgenommen. Weiterhin sind die Bildungsbedingungen der einzelnen Proben – neben der Reife – von großer Bedeutung für die spätere Interpretation der mikroskopischen und geochemischen Daten und werden daher dargestellt.

3.1. Anforderungen an das Probenmaterial

Wie in Kapitel 2.2. beschrieben, unterliegt ein pflanzliches Biopolymer nach dem Absterben seines Ursprungsorganismus, der Einlagerung in das Sediment und dem damit einhergehenden mikrobiellen Abbau, der anschließenden Versenkung und Umwandlung in ein Geopolymer vielfältigen Veränderungen. Diese Veränderungen können soweit gehen, dass das ursprüngliche Biopolymer in den Geopolymeren der untersuchten Sedimente nicht wiederzuerkennen ist (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Deshalb muss bei der Probenauswahl darauf geachtet werden, dass möglichst wenige Prozesse, die solche Alterationen verursachen, auf das organische Material eingewirkt haben. Für den Grad der Erhaltung organischer Substanzen von der Sedimentation bis hin zur Probenahme und Analyse sind folgende Faktoren entscheidend:

1. Oxidations- und Fermentationsprozesse

Organisches Material unterliegt nach dem Absterben verschiedensten biochemischen Abbauwegen. Hierunter fällt der Abbau durch Oxidation über Sauerstoff, Sulphat und andere Elektronen-Akzeptoren sowie die frühdiagenetische Fermentation, d.h. die anaerobe Gärung (JORGENSEN, 1983). Diese Prozesse setzen noch vor der Ablagerung in der Wassersäule ein und erstrecken sich, wenn auch mit stark abnehmender Wirksamkeit, bis in Teufen von mehreren hundert Metern (PARKES *et al.*, 1990). Hohe Sedimentationsraten führen zu einer raschen Versiegelung des organischen Materials und verhindern oder begrenzen den aeroben Abbau des organischen Substrats. In Ablagerungsräumen mit niedrigen Sedimentationsraten sind die organischen Bestandteile jedoch über einen längeren Zeitraum hinweg einem effektiven aeroben Abbau unterworfen (ARTHUR & DEAN, 1986; SUMMERHAYES, 1987). Dies gilt im übrigen auch für organisches Material, das in größeren Wassertiefen abgelagert worden ist (HENRICHS & REEBURGH, 1987; CANFIELD, 1991).

2. Thermische Alteration

Mit der Versenkung einhergehende thermische Einwirkungen auf organisches Material haben vielfältige molekulare Veränderungen zur Folge. Diese Veränderungen beginnen mit dem Abbau heteroatomarer Bindungen und funktioneller Gruppen bei Temperaturen unterhalb 40 °C (RULLKÖTTER *et al.*, 1990; BASKIN & PETERS, 1992) und enden jenseits von 300 °C im Anthrazitstadium mit einer vollständigen Aromatisierung, die mit dem Verlust jeglicher Informationen über das pflanzliche Ausgangsmaterial einhergeht (Abb. 14).

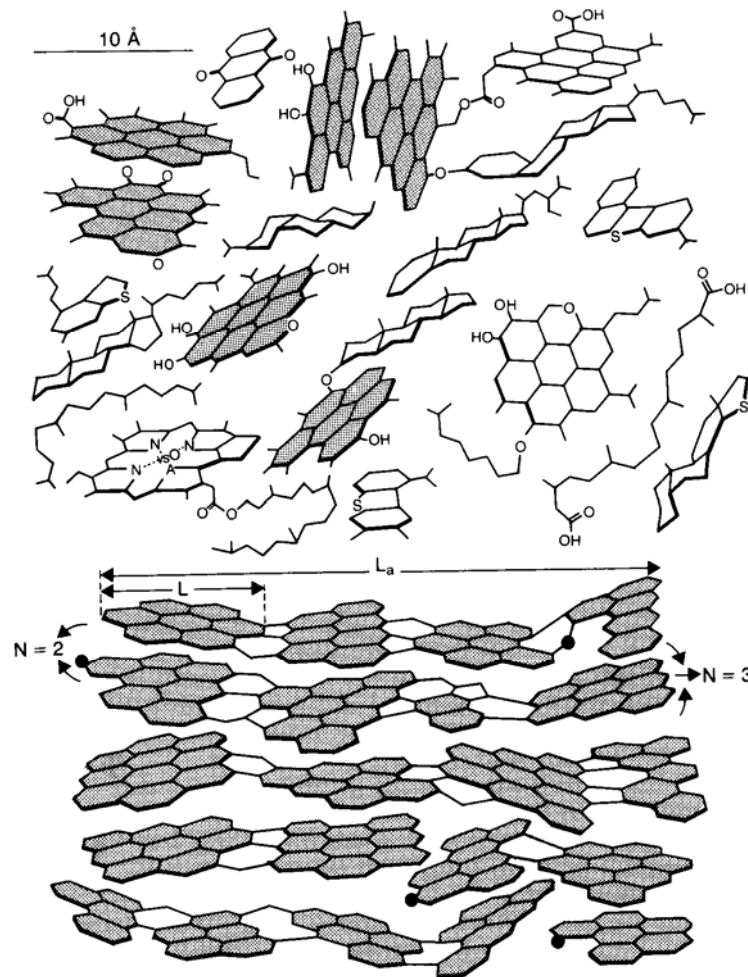


Abb. 14: Molekulares Strukturmodell einer niedrig (o.) und einer hochinkohlten (u.) Kohle (nach OBERLIN *et al.*, 1980)

In der hochinkohlten Kohle ist die typische turbostratische Anordnung der aromatischen Einheiten (schattiert) erkennbar. (N = Anzahl der Lagen, L = Durchmesser der aromatischen Einheiten, L_a = Durchmesser der verfalteten aromatischen Einheiten, Schwarze Kreise = Defekte [z.B. Heteroatome] am Rand der aromatischen Einheiten, die die Zickzack-Struktur verursachen)

3. Verwitterung

Werden Sedimente innerhalb geologischer Zeiträume wieder gehoben und treten an der Oberfläche zutage, so kommt der dritte entscheidende Faktor zum Tragen: die Verwitterung. Auch dieser Prozess beeinflusst das organische Material entscheidend. In der Hauptsache führt die Exposition der Kohle an Luft und Feuchtigkeit zu Oxidationsprozessen. Neben dem Verlust an Wasserstoff von aliphatischen C-H - Bindungen (CLEMENS *et al.*, 1989) ist auf molekularer Basis nur sehr wenig über die an der Oxidation beteiligten Mechanismen bekannt. Nach VAN KREVELEN (1961) kommt es zu einer allgemeinen Abnahme der aliphatischen Bestandteile und einer damit einhergehenden Zunahme der aromatischen Anteile. Die Untersuchungen von LARSEN *et al.* (1986) lassen allerdings vielfältige Oxidationswege vermuten. Fortgeschrittene Stadien der Oxidation sind durch Depolymerisation und die Bildung stetig kleiner werdender und in Alkalien löslicher Moleküle gekennzeichnet (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1950), wie sie im Allgemeinen in Huminsäuren gefunden werden (BERKOWITZ, 1979). Weitere Anzeichen für eine längere Exposition an Luft ist ein Anstieg des O₂-Gehaltes und eine Abnahme an fixiertem Kohlenstoff (GRAY *et al.*, 1976; CLEMENS *et al.*, 1989). Da das Hauptagens bei der chemischen Verwitterung Wasser ist, wird deren Wirkung auch noch durch den Lösungsinhalt des Wassers (Säuren und Basen) gesteuert (RICHTER, 1992). Beschleunigt werden diese Vorgänge durch warme Klimate, d.h. erhöhte Umgebungstemperaturen. Unter solchen Bedingungen greift die chemische Verwitterung viele Dutzende von Metern in den Untergrund. Die sogenannte biochemische Verwitterung wirkt durch die von niederen Pflanzen, insbesondere Algen, Flechten und Pilzen, abgeschiedenen Säuren (Kohlensäure u.a.) in der Hauptsache dadurch, dass sie das Sediment durch eine Erhöhung der Porosität für andere Verwitterungsarten anfälliger macht.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Faktoren wurde das Probenmaterial wie folgt ausgewählt:

Faktor 1 lässt erkennen, dass Kohlen und Schwarzschiefer besonders geeignet sind, da diese in sauerstoffarmem Milieu abgelagert werden und deshalb eine gute Erhaltung organischer Substanzen aufweisen. Diese Sedimente bieten außerdem den Vorteil, dass sie einen hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff aufweisen. Zudem ist es günstig, dass das Porenvolumen gering ist und somit die Migration von Fluiden nur eingeschränkt stattfinden kann. Es ist somit ein besserer Erhalt des organischen Materials gegenüber dem in poröseren Nebengesteinen möglich.

Faktor 2 verlangt, dass diese Kohlen bzw. Schwarzschiefer thermisch wenig beansprucht sind, um eine fortgeschrittene Aromatisierung und Defunktionalisierung zu verhindern.

Faktor 3 macht es notwendig, besonders frische Proben zu gewinnen, beispielsweise aus Bohrungen oder bei Aufschlüssen aus nicht exponierten, also z.B. freigegebenen Teilen.

Wie oben dargestellt, ist die Erhaltung des organischen Materials in Kohleflözen im Allgemeinen besser als in klastischen Nebengesteinen. Belegt wird dies durch SCHEIDT & LITKE (1989), die zeigten, dass die durchschnittlichen Werte des Wasserstoffindex (HI) (als Maß für die Erhaltung des organischen Materials) im Westfal des Ruhrgebietes meist doppelt so hoch sind wie die der kohligen Reste in den begleitenden Nebengesteinen. Ähnliche Beobachtungen wurden von HUC *et al.* (1986), HORSFIELD *et al.* (1988) und RAMANAMPISOA *et al.* (1990) gemacht, auch für eine Reihe anderer Kohlenlagerstätten.

Trotzdem ist es für die vorliegende Fragestellung notwendig, sich in einem zweiten Schritt mit der Eineindeutigkeit der Zuordnung bestimmter Signale zu biogenen Vorläufern zu befassen. Aus diesem Grund werden neben den pflanzlichen Resten aus Kohlen auch kohlige Pflanzenabdrücke aus klastischen Nebengesteinen (z.B. Silt- und Sandsteine) untersucht, deren pflanzliches Ausgangsmaterial im Hinblick auf Gattungen oder Arten klassifizierbar ist. Im erdgeschichtlichen Archiv bleiben in der Hauptsache Sporen, Pollen, Samen und Blüten, Blätter (Kutikula und Epidermis), Wurzeln und Holz erhalten (MÄGDEFRAU, 1968). Von den oben genannten Organen der Pflanzen bieten Holz, Pollen, Sporen und Kutikulen die besten Erhaltungsmöglichkeiten der organischen Substanz. Die anderen Teile finden sich meist als Abdruck. Die Fossilproben stammen in der Hauptsache von baumähnlichen Pflanzen mit einem großen Stammanteil, d.h. einer großen Biomasse, wie z.B. *Calamites*, *Sigillaria*, *Lepidodendron*, *Lepidophloios*, *Lepidostrobus*, *Bothrodendron*, etc..

Die Untersuchung dieses Materials ermöglicht unter Berücksichtigung der Reife eventuell die Rückführung geochemischer Verteilungsmuster auf einen biologischen Vorläufer. Dies eröffnet die Möglichkeit, diese Verteilungsmuster eventuell in chemischen Analysen von Kohlen, deren organisches Material aus einem Gemisch verschiedener Pflanzenspezies besteht, zu identifizieren und den Anteil dieser Spezies am biologischen Ausgangsmaterial des Kohlenflözes abzuschätzen.

3.2. Überblick über das untersuchte Probenmaterial

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über Herkunft und Alter der verwendeten Proben. Genauere Angaben sind dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 1: Übersicht zu den untersuchten Proben

Probenbezeichnung	Alter	Herkunft	Florenprovinz
UD 1	Unteres Devon	Rheinisches Schiefergebirge	Euramerisch (Psilophytaprovinz)
OD 1	Oberes Devon	Spitzbergen	Angarisch
UK 1	Unteres Karbon	Spitzbergen	Angarisch
UK 2	Unteres Karbon	Sachsen, Deutschland	Euramerisch- Cataysisch
UK 3 - 8	Unteres Karbon	Russische Tafel	Euramerisch- Cataysisch

Fortsetzung Tab. 1

Probenbezeichnung	Alter	Herkunft	Florenprovinz
UK 9	Unteres Karbon	<i>Lepidodendron</i> , Rußland	Euramerisch-Cataysisch
UK 10	Unteres Karbon	<i>Lycopoden</i> -Sporen, Rußland	Euramerisch-Cataysisch
OK 1 - 4	Oberes Karbon	Dearham, England	Euramerisch-Cataysisch
OK 5	Oberes Karbon	<i>Mesocalamites</i> , Ruhrgebiet	Euramerisch-Cataysisch
OK 6 - 9	Oberes Karbon	Rowlands Gill, England	Euramerisch-Cataysisch
OK 10 - 30	Oberes Karbon	Potato Pot, England	Euramerisch-Cataysisch
OK 31	Oberes Karbon	Coal Ball, England	Euramerisch-Cataysisch
OK 32	Oberes Karbon	<i>Lepidodendron</i> , England	Euramerisch-Cataysisch
OK 33	Oberes Karbon	<i>Sigillaria</i> , Ruhrgebiet	Euramerisch-Cataysisch
OK 34	Oberes Karbon	<i>Sigillaria</i> , Ruhrgebiet	Euramerisch-Cataysisch
OK 35	Oberes Karbon	<i>Lepidophloios</i> , Ruhrgebiet	Euramerisch-Cataysisch
OK 36	Oberes Karbon	Sachsen, Deutschland	Euramerisch-Cataysisch
UP 1	Unteres Perm	Russland	Angarisch (Pteridophyten- Gymnospermen)
UP 2	Unteres Perm	Antarktis	Gondwana
UP 3	Unteres Perm	<i>Glossopteris</i> , Tansania	Gondwana
UP 4	Unteres Perm	China	Euramerisch-Cataysisch
OT 1 - 4	Obere Trias	China	Ostasiatische Florenprovinz (typ. für die Trias)
Ez 1 - 3	Tertiär	Geiseltal, Deutschland	Poltava (trop. Florenprovinz)
Rz 1 - 4	Quartär	Deutschland	Subatlantikum, Postglazial

Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, stammt der Großteil der Proben aus England, genauer gesagt aus Gebieten nördlich der variszischen Front. Ein weiterer wichtiger Probensatz kommt aus dem Moskauer Becken in Russland. Kleinere Probenkontingente bzw. Einzelproben aus Spitzbergen, Deutschland, China, Afrika, von der Bäreninsel und aus der Antarktis liegen ebenfalls vor.

Den Kohlen wurden Fossilien verschiedener Pflanzen, die zu der jeweiligen Zeit einen großen Anteil an der gesamten Biomasse hatten, gegenübergestellt. Dies hat den Zweck, festzustellen, ob die in Kapitel 3.1. beschriebene Korrelation zwischen typischen Verteilungsmustern in Fossilien mit denen in Kohlen möglich ist. Fast alle der hier untersuchten Proben gehören zur Euramerischen Florenprovinz. Ausnahmen sind die Proben der Gondwana-Flora. Dieses Material repräsentiert typische Vertreter dieses Florenbereiches und soll einen Ansatz für Vergleichsmöglichkeiten bieten.

Wie ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich, decken die Proben das untersuchte Zeitfenster in einigen Bereichen besser ab als in anderen. Gemäß der Zielsetzung liegt der Schwerpunkt der Untersuchung darin, im Paläozoikum (Devon bis Perm) eine vollständige Abdeckung aller Zeitalter anzustreben. Bei dem organischen Material aus den jüngeren Zeitaltern handelt es sich wie schon erwähnt um Vergleichsprobensätze. Schon die Verteilung der unter diesen Gesichtspunkten gesammelten Proben spiegelt einschneidende Veränderungen in der Flora grob wieder (Kapitel 1.2.).

Im Devon wird das Land nur von sogenannten Pionierpflanzen besiedelt (Flechten und Moose) (z.B. STANLEY, 1994). Dementsprechend sind aufgrund der geringen Biomasse nur sehr wenige Landpflanzenflöze erhalten geblieben. Hinzu kommen daneben nur noch Bildungen von Boghead-Kohlen, die aus Zusammenschwemmungen von Algenmaterial entstehen (HOHL, 1985). Einige Süßwasseralgen (Botryococaceen, z.B. *Pila* und *Reinschia*) spielen als Bitumenbildner eine wichtige Rolle. Im Karbon macht sich die fortschreitende Verbreitung der Landpflanzen und die somit ansteigende Biomasse in einer immer weiteren Verbreitung kohleführender Schichten bemerkbar. Im Perm äußert sich der klimatisch bedingte Rückgang der Steinkohlewälder (SITTE *et al.*, 1999) wieder in einer geringeren Kohlebildung und somit geringeren Probenanzahl (Kapitel 1.2.2., Evolution der Pflanzenwelt).

Bei obenstehender Beschreibung ist berücksichtigt worden, dass die hier vorliegende Probenauswahl nicht ausschließlich von den evolutionären Gegebenheiten, sondern auch von anderen Faktoren beeinflusst wurde, wie z.B. die Zugänglichkeit verschiedener Kernlager und paläontologischer Sammlungen. Dennoch ist es in den verschiedenen Zeitaltern gemäß der oben beschriebenen adaptiven Radiation der Landpflanzen, die in einer Zunahme der Artenvielfalt und Biomasse (Abb. 15) resultiert, unabhängig von anderen Faktoren einfacher oder schwerer, Proben zu gewinnen.

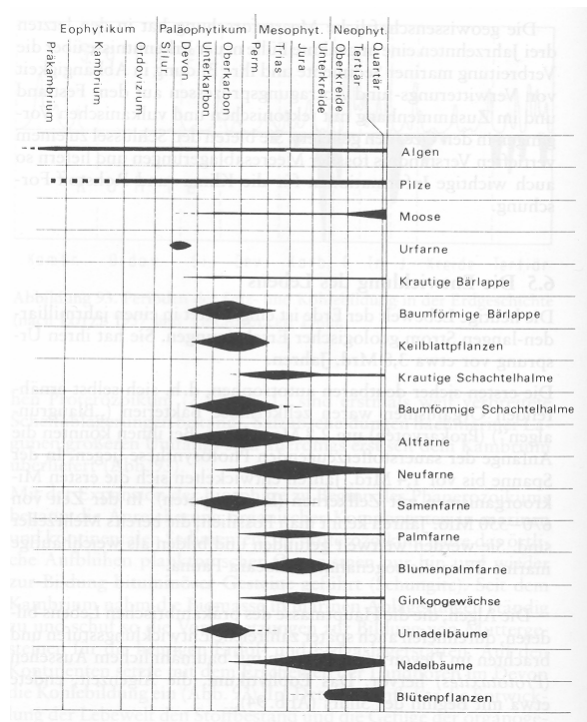


Abb. 15: Zunahme der Artenvielfalt und der Arten mit großer Biomasse (SCHMIDT & WALTER, 1990)

3.3. Untersuchte Proben

Die Beschreibung der einzelnen Probenätze (Abb. 16) wird wie folgt gegliedert:

- Die grobe Strukturierung der Proben folgt dem Verlauf der Erdgeschichte bzw. der Evolution von alt nach jung. Hierbei wird jede untersuchte Periode berücksichtigt.
- Innerhalb der einzelnen geologischen Perioden werden die Proben nach den einzelnen Herkunftsländern geordnet. Die heutige Verteilung auf die verschiedenen Klima- bzw. Vegetationszonen ist wichtig für die Einschätzung des Verwitterungseinflusses, der je nach Klima- bzw. Vegetationszone stark schwankt (Kapitel 3.1., Faktor 3).
- Zu jeder Probenahmelokalität werden die geologischen Aufschlussverhältnisse (Sedimentation und Tektonik), die paläogeographische Lage und das sich daraus ergebende Paläoklima und Ablagerungsmilieu zur Sedimentbildungszeit beschrieben. Auch innerhalb der einzelnen Bohrungen wurden die Proben von alt nach jung dem Verlauf der Evolution folgend benannt. Die Proben aus Spitzbergen, Sachsen, Russland und China wurden freundlicherweise von Dritten zur Verfügung gestellt, so dass hier die genauen Aufschlussverhältnisse nicht bekannt sind. An diesen Stellen erfolgt eine allgemeinere Beschreibung der Schichtenfolge und Sedimentationsbedingungen, die für die hier vorliegende Fragestellung vollkommen ausreichend ist. Zudem wird jeweils ein Verweis auf die zu erwartenden vorherrschenden Florengemeinschaften gegeben.

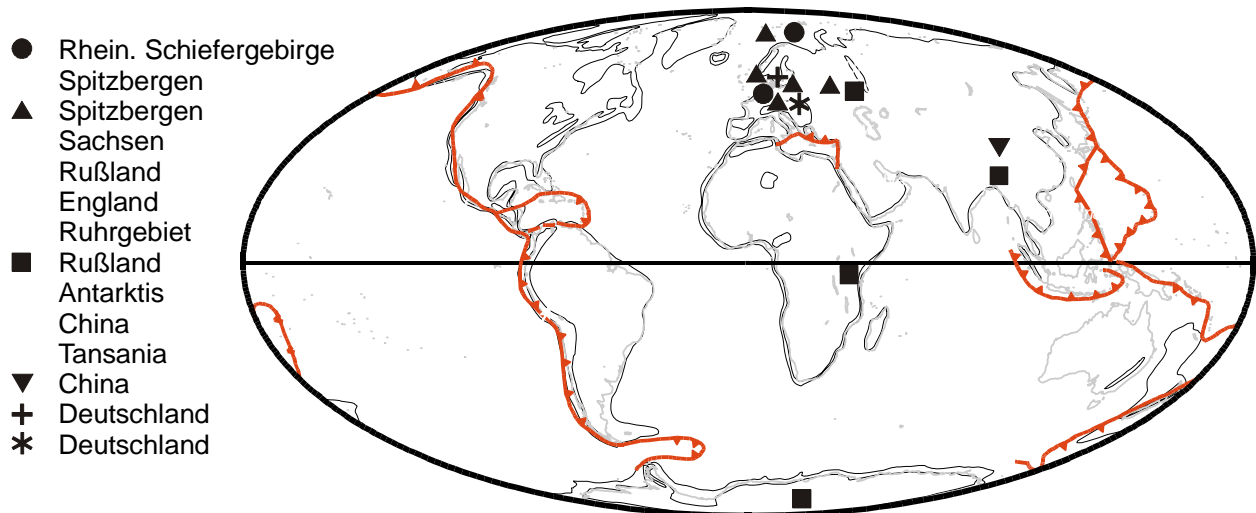


Abb. 16: Probenahmelokalitäten mit Angabe des jeweiligen Erdzeitalters (verändert nach SCOTSESE, 1997)

(● = Devon; ▲ = Karbon; ■ = Perm; ▼ = Trias; + = Tertiär; * = Quartär)

3.3.1. Paläozoikum

3.3.1.1. Devon

Auch wenn die Besiedlung des Landes nach neueren Erkenntnissen schon viel früher einsetzte (Kapitel 1.2.2.), ist das Devon das Zeitalter, in dem die Biomasse der Landpflanzen erstmalig zur Flözbildung ausreichte (abbauwürdige Flöze auf der Bäreninsel) (MÄGDEFRAU, 1968). Aber auch in diesem Zeitalter sind nur wenige Vorkommen mit Landpflanzenmaterial vorhanden (Abb. 17). Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass das Material für die hier vorliegende Untersuchung gering inkohlt sein muss (Kapitel 3.1.). Dies ist jedoch aufgrund der tektonischen Gegebenheiten in diesem Zeitalter eher selten (z.B. STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990). Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, geeignete Proben aus prädevonischer Zeit zu nehmen. Das bekannte organische Material aus älteren Zeitaltern war ebenfalls für diese Fragestellung zu hohen thermischen Belastungen ausgesetzt.

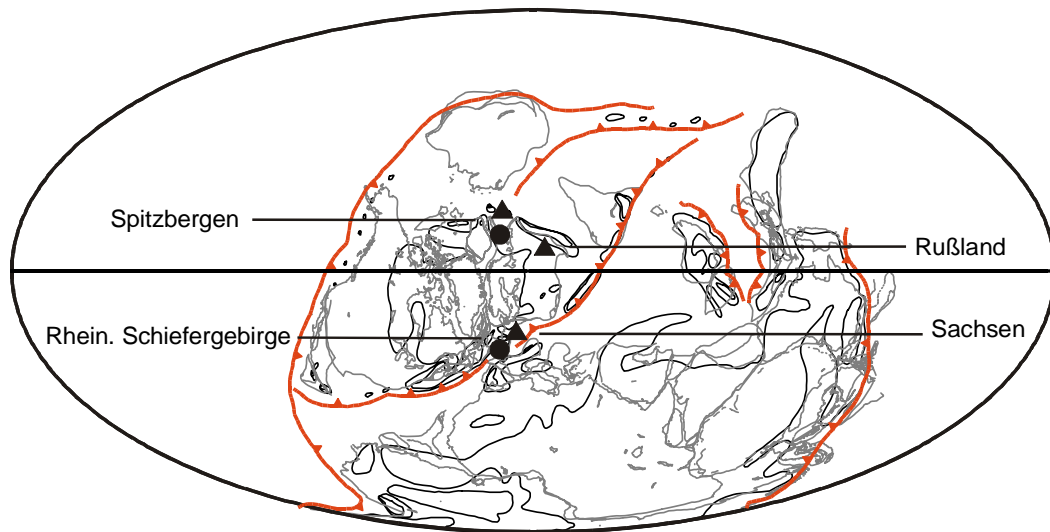


Abb. 17: Einordnung der devonischen Proben (●) in die Paläogeographie ihres Zeitalters (verändert nach SCOTSE, 1997)
(▲ = Unterkarbonische Proben; Beschreibung siehe Kapitel 3.3.1.2.)

Rheinisches Schiefergebirge

Die Probe UD1 stammt, wie aus Abbildung 17 ersichtlich, aus dem Bereich des heutigen Rheinischen Schiefergebirges, genauer gesagt aus der Region um Bad Münstereifel. Sie wurde in dem aufgelassenen Steinbruch „Am Linderjahnweg“ genommen.

Geologie

Stratigraphisch gehört die gesamte Schichtenfolge des Steinbruchs zur unteren Koblenz-Stufe (Unteres Ems). Aufgeschlossen sind vom Liegenden zum Hangenden: dickbankige, feinkörnige, feste Sandsteine der Klerf-Schichten. Darüber folgen 1,5 m olivgrüne, tonige Sandsteine im Wechsel mit sandigen Schiefen. Die Schiefer und tonigen Sandsteine führen Pflanzenhäcksel. Es folgt eine etwa 5 – 20 cm mächtige kohlige Lage. Die „Kohlen“ im Bereich des Rheinischen Schiefergebirges sind keine Flöze, sondern nur dünne Brandschieferlagen mit 40 – 50 % Aschegehalt. Oft sind es auch nur kohlige Schiefer, wie z.B. die Haliseritenschiefer des tieferen Unterdevons. Gelegentlich ist – wie in diesem Fall – ein Wurzelboden von einigen Zentimetern Dicke nachweisbar. Er zeigt, dass nicht alle Pflanzenreste des Brandschiefers zusammengeschwemmt wurden, sondern dass wenigstens eine Pflanzengeneration hier auch wurzelte (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1951). Die jeweiligen Kohlenlagen bzw. die einzelnen inkohlten Pflanzenreste sind höchstens 0,2 – 0,5 mm dick. Das würde, selbst bei Annahme eines Setzungsverhältnisses von der frischen Pflanze zur Kohle von 10:1 bis 20:1 (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1951), nur einer Stängeldicke von 2 bis 10 mm entsprechen. Es müssen hier also sehr zartwüchsige Pflanzen eingebettet worden sein.

Typisch für alle unterdevonischen Brandschiefer ist eine intensive Spezialfältelung, da die Sedimente auch bei relativ schwacher Faltung des Gesamtschichtenkomplexes als Gleitbahnen gedient haben. Oft sind infolgedessen die Brandschiefer ausgewalzt, ihre dünnen Vitritlagen zerstückelt, auseinandergezerrt und die Bruchstücke bei weiteren schichtparallelen Gleitungen ein wenig verdreht worden. Diese Kohle ist stark gefältelt. Trotzdem ist die Inkohlung sehr gering, deshalb kann also der Faltungsdruck für die Inkohlung nicht entscheidend gewesen sein (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1951). Die in diesem Gebiet allgemein als gering anzusehende Versenkungstiefe, einhergehend mit einer nur geringen Auflast durch überlagernde Schichten, steht im Einklang mit der geringen thermischen Reife. Weitere Belege für eine relativ geringe Inkohlung innerhalb bestimmter Bereiche der Eifeler N-S-Zone finden sich bei BRINKMANN (1935) sowie HEINEN *et al.* (1995). Dessen Ergebnisse zeigen in der N-S-Zone der Eifel zwischen den fossilen Isothermen-Aufwölbungen der Ardennen und des Vennsattels im Westen und des Siegerlandes im Osten eine Isothermen-Depression. Die paläogeographischen Untersuchungen von KEGEL (1950) und SCHMIDT (1951) haben gezeigt, dass die N-S-Zone der Eifel im Devon lange Zeit nicht in dem Maß sank wie die benachbarten Räume. Das Abtauchen der variszischen Faltenachsen zur N-S-Zone der Eifel ist mit diesem Befund durchaus vereinbar, denn die devonische Schwellenregion der N-S-Zone wurde bei der variszischen Auffaltung der benachbarten Sedimenttröge zur axialen Depression und damit zur Eifelsenke der Trias-Lias-Zeit.

Wegen des hohen Aschegehaltes blieb es bei bergmännischen Versuchen auf solche Brandschiefer zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Schon damals fielen die zahlreichen Pflanzenreste auf. Es scheint so, als ob im Bereich des Brandschiefers ursprünglich Psilophyten in sehr flachem Wasser wuchsen (REMY & REMY, 1977); ob später auch Pflanzenreste von anderer Stelle herangeführt und abgelagert wurden, ist noch nicht geklärt. Funde von Acritarchen belegen eine marine Entstehung.

Paläoklima

Aufgrund paläontologischer und physikalischer Untersuchungen muss die heutige Eifel zur Devonzeit im tropischen Bereich des südlichen Wendekreises gelegen haben.

Das höhere Unterdevon, insbesondere das der unteren Ems-Stufe in der Klerf-Fazies, war geprägt von weiten Wattflächen, die dem im Norden gelegenen Old Red-Kontinent mit dessen südlichem Vorläufer dem Brabanter Massiv vorgelagert waren und von dem es die rote Trübe des lateritisch verwitterten Festlands erhielt. Dieser flache Küstenstreifen war einenteils marin und daher auch von den Gezeiten beherrscht, andererseits aber auch fluvial beeinflusst, da die aus dem Old Red-Kontinent entwässernden Flüsse immer wieder Süßwasser, insbesondere nach tropischen Starkregen, antransportierten und die Wattflächen überfluteten.

Der schlechte Sortierungsgrad vieler Sandstein-Bänke, ihre Schräg- und Rippelschichtung, deren Orientierung einen mehrfachen Wechsel nach Nordwesten und Südosten gerichteter Paläoströmungen belegt, rasches seitliches Auskeilen, Ballen- und Kissenstrukturen,

Erosionsrinnen, Tonstein-Fragmente, Geröll-Lagen von Ton- und Schluffsteinen sowie die Lagen von Pflanzenhäckseln deuten auf eine Entstehung der Klerfer-Schichten in flachem und teilweise stark bewegtem Wasser, möglicherweise in einem Wattenmeer (REINECK, 1983).

Während der geologischen Zeit des Ems war das Gebiet der Eifel also ein Meeresraum, den etwa auf der heutigen Linie Aachen-Leverkusen ein großes, nördliches Festland begrenzte. Von dort wurden über Flüsse ständig Tone, Sande und Silte, manchmal auch grobe Schotter ins Meer transportiert. Obwohl ständige Subsidenz vorherrschte, war der Sedimentinput vom Festland während dieser Zeit so groß, dass nur geringe Wassertiefen vorherrschten. Es handelte sich bei dieser Region um den Bereich eines sehr flachen, dem Mündungsgebiet eines oder mehrerer Stromsysteme vorgelagerten Wattengebietes, das noch von den Gezeiten erfasst wurde. Starke Umlagerungsvorgänge prägten darüber hinaus die von den Flüssen angelieferten Sedimente. Ein dem Festland vorgelagerter Schelf war der Lebensraum der arten- und individuenreichen Fauna und Flora der rheinischen Fazies, in die immer wieder Vorstöße des offenen Meeres mit einer artenarmen, die Hochsee bewohnenden Fauna – der herzynischen Fazies – zu verzeichnen sind. Im Bereich des rheinischen Schelfes gab es breite Marschen, Verlandungszonen, Sandinseln und Buchten mit teilweise brackigem oder gar süßem Wasser. Dieser Biotop war anscheinend der ideale Lebensraum zur Fortentwicklung der im marinen Küstenvorland lebenden Pflanzen, um von hier aus das Land zu besiedeln (Abb. 18). Das Watt war feucht genug, grundwassernah und immer wieder von Salzwasser-, aber auch von Süßwassertümpeln (nach Starkregen) durchzogen.

Wenn es auch weitgehend noch von Überflutungen durch den Gezeitenhub, wie auch durch Schichtfluten der landseitigen Flüsse geprägt war, müssen Teile dieser Wattflächen doch auch ständig trocken geblieben und dadurch Inseln entstanden sein, obwohl das eigentliche Festland (Old Red-Kontinent, Brabanter Massiv) noch viele Zehnerkilometer entfernt lag, denn ein zeitweilig heftiger Vulkanismus (keratophyrisch) sorgte für hochwasserfreie Erhebungen. Dieses vulkanische Material wurde bei dem vorherrschenden tropischen Klima rasch zersetzt und lieferte den günstigen Pflanzenstandorten noch zusätzliche Nährstoffe. In diesen Bereichen gab es eine reichhaltige Flora altertümlicher Gefäßpflanzen, die mit dem Sammelnamen *Psilophyta* bezeichnet werden. Diese Pflanzen wuchsen im Wasser, zum Teil am Meeresboden verankert, und auch auf dem Festland. Die Gattung *Drepanophycus* vertrat schon die Bärlappgewächse, und die Gattung *Tursuidea* zeigt bereits zu den farnartigen überleitende Merkmale.

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; WALTER, 1995; STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968)

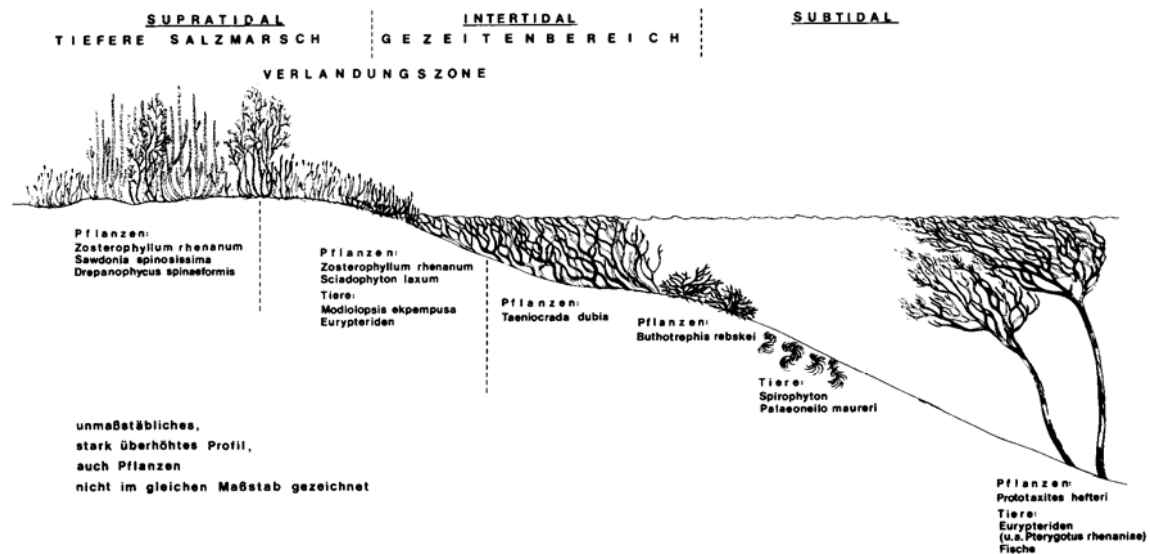


Abb. 18: Rekonstruktion der im rheinischen Unterdevon vorherrschenden Pflanzen-Abfolge vom Meer zum Land (SCHWEITZER, 1990)

Spitzbergen

Bei Probe OD1 handelt es sich um eine Cannelkohle aus Mimerdalen, Dickson Land (Spitzbergen).

Geologie

Im Zeitalter des Oberdevons erschien der Old Red-Kontinent, zu dem auch Spitzbergen gehörte, als ein großer Kontinent, der sich weit nach NW erstreckte. Die Gipfel des Kaledonischen Gebirges liefen in parallelen Ketten von NE nach SW und wurden von niedrigen Vorbergen begleitet. Spitzbergen lag von dieser Zeit an bis zur Öffnung des Atlantiks im Tertiär nördlich von Grönland, d.h. im Oberdevon an der Nordostküste des Old Red-Kontinents (Abb. 19). Die devonischen Schichten in Old Red-Fazies liegen mit deutlicher Diskordanz über den Kaledoniden. Im Oberdevon wurden auf Spitzbergen und dem in dieser Zeit paläogeographisch sehr nah liegenden Ostgrönland (Abb. 19) Old Red-Sedimente mit Mächtigkeiten zwischen 3000 – 5000 m abgelagert. Eine Innensenke mit Old Red-Molasse durchzieht in N-S Richtung das nördliche Spitzbergen. Als Hebungsgebiet unterlag der Kontinent vorwiegend der Abtragung. Die Abtragungsmassen wurden zum Teil in die angrenzenden Meeresbecken transportiert und trugen so zur marinen Sedimentation im fennosarmatischen Epikontinental-Meer und im mobilen Meeresraum Mittel- und Westeuropas bei. An den randlichen Lagen des Kontinents bildeten sich während dieses Sedimentationszeitraums auch einige kleinere Kohlevorkommen. Es sind dies zum einen Humuskohlen aus frühen Landpflanzen und zum anderen Cannelkohlen mit einem wechselnden Anteil an Sporen. Es handelt sich dabei in beiden

Fällen nicht um autochthone Flöze, sondern um allochthone „Driftkohlen“, die durch Zusammenschwemmung von Pflanzenresten bzw. Sporen entstanden sind.

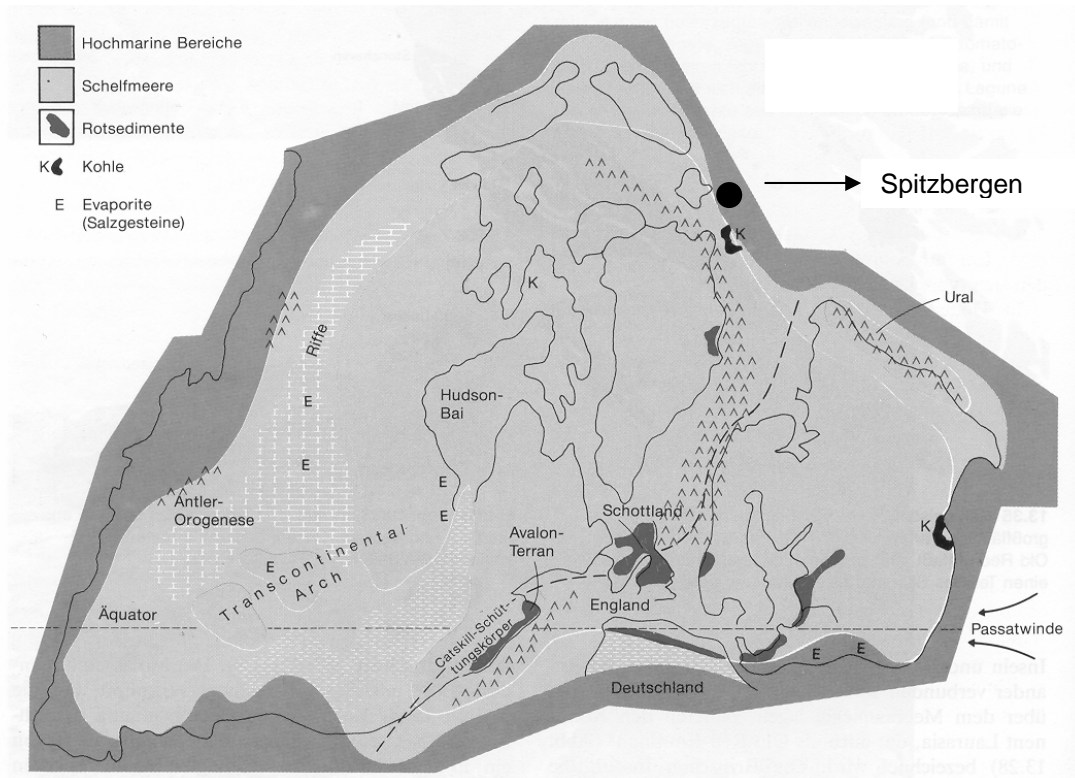


Abb. 19: Der Old Red-Kontinent im Oberen Devon (STANLEY, 1994)
Im Nordosten ist an der Küste die Lage Spitzbergens zu erkennen.

Cannelkohlen sind ungeschichtete, kompakte Kohlen mit muscheligen Bruch, die aus faulschlammartigen Ablagerungen mit hohen Gehalten an Pollen und Sporen entstanden sind. Die hier vorliegende Probe ist von schwarzer, matter Farbe. Dies weist auf einen relativ geringen Inkohlungsgrad hin. Sapropelkohlen im Allgemeinen werden als subaquatische Schlämme unter anaeroben Bedingungen abgelagert. Sie setzen sich aus Plankton, feinstem Detritus von Wasserpflanzen und aus Resten von Uferpflanzen und wiederaufgearbeitetem Torf zusammen, die ausgewaschen und in Teiche oder Uferzonen geweht wurden. In der Hauptsache handelt es sich bei den eingetragenen Bestandteilen dieser Probe um Sporen. Im Gegensatz zu Humuskohlen sind die verschiedenen Macerale feinkörnig und von ungefähr der gleichen Größe. Das bedeutet, dass vor der Akkumulation dieser feinen Bestandteile eine Korngrößensortierung stattfand, die zu der für Sapropelkohlen typischen Mikroschichtung führte.

(zusammengefaßt nach WALTER, 1995; STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985)

Paläoklima

Der Äquator verlief im Devon durch den südlichen Teil des Old Red-Festlands. Wie heute müssen auch damals die vorherrschenden Passatwinde von Osten her geweht haben. Kleinere Kohlevorkommen, die sich aus organischen Bestandteilen früherer Landpflanzen bildeten,

befinden sich im Osten, wo die feuchte Luft aufgestiegen sein muss. Als sie weiter landeinwärts wehte, verlor sie die Feuchtigkeit, die sie beim Überqueren der Meere im Osten aufgenommen hatte. Dies führte dazu, dass das Innere des Old Red-Kontinents wohl eher ein trockener und vegetationsfeindlicher Lebensraum war. Die Bildung von Evaporiten im Inneren des ehemaligen Festlandes belegte dies. Die Sporenvergesellschaftungen in den Kohlen repräsentieren die Vegetation der Seeufer und deren Umgebung. Die in dieser Probe vorherrschende Mikrosporengattung *Densosporites* stammt von Lycopsiden. Hierbei handelt es sich um kleinwüchsige Pflanzen, die in flachen Strandzonen mit seichtem Wasser rasenförmig verbreitet waren. Von kriechenden Achsen erhoben sich die aufrechten, dichtstehenden Sprosse, an deren oberem Teil die Sporangien saßen.

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968)

3.3.1.2. Karbon

Kennzeichnend für das Karbon ist ein gewaltiger, teils sprunghafter Aufschwung der Pflanzenwelt, welche den Ausgangsstoff für die Steinkohlenflöze geliefert hat (STANLEY, 1994). Dass es gerade in dieser Zeit zur Bildung von Steinkohlen kam, ist auf das günstige Zusammentreffen verschiedener Faktoren zurückzuführen: So z.B. das erste Auftreten einer größeren schnellwüchsigen Gemeinschaft von Landpflanzen (SITTE *et al.*, 1999), ein für deren sprunghafte Entwicklung und Entfaltung günstiges Klima auf der heutigen Nordhemisphäre (d.h. tropische Bedingungen) und schließlich ausgedehnte Senkungsareale, die die Bildung mächtiger Torfmoore ermöglichten (HOHL, 1985). Die inkohlten Reste dieser Vegetation formen heute die mächtigen Kohlelagerstätten der Britischen Inseln, Deutschlands, Russlands, Asiens, der Vereinigten Staaten u.a. Gebieten weltweit.

Spitzbergen

Die unterkarbonische Kohle UK 9 stammt aus Spitzbergen. Im Gegensatz zu Probe OD 1 handelt es sich hier jedoch nicht um eine Sapropel-, sondern um eine Humuskohle.

Geologie

Die Gebiete des alten Old Red-Kontinents in Nord- und Osteuropa verhielten sich im Karbon ähnlich wie im Devon. Aus diesem Grund erfolgt an dieser Stelle keine ausführliche Beschreibung der Geologie und des Paläoklimas, sondern nur ein Verweis auf Kapitel 3.3.1.1. Spitzbergen. Im Folgenden wird auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede dieses Gebietes zu England hingewiesen, da ein Großteil der karbonischen Proben aus diesem Sedimentationsraum stammt und an anderer Stelle ein Vergleich dieser Proben zueinander vorgenommen wird. Die post-devonische Entwicklung verlief in diesem Bereich des Old Red-Kontinents anders als in Norwegen und auf den Britischen Inseln. Ähnlich wie Schottland waren die Inseln im Unterkarbon zwar auch noch festländisch, aber nicht Abtragungs-, sondern Sedimentationsgebiet. Bis zu 1000 m Sandsteine, Konglomerate und Schiefer mit Kohleflözen

kamen zur Ablagerung. Oberkarbon und Perm werden durch flachmarine Sedimente mit fossilreichen Karbonaten und Evaporiten vertreten. Verglichen mit England sind die paläogeographischen Verhältnisse also umgekehrt, ist doch dort das Unterkarbon marin und das Oberkarbon im Wesentlichen festländisch (STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985;).

Paläoklima

Die Verteilung der Kontinente und mit ihr das Klima hatten sich zur Ablagerungszeit dieser Kohle gegenüber dem Oberdevon nicht wesentlich verändert (STANLEY, 1994). Im Gegensatz zur Cannelkohle OD 1 handelt es sich bei UK 9 wie schon erwähnt um eine Humuskohle. Hier wurden also die dort beschriebenen Pflanzen selber und nicht nur ihre Sporen erhalten.

England

Die Proben OK 1 – 4, OK 6 – 9 und OK 10 - 30 stammen aus England (Abb. 20). Sie verteilen sich auf die Bohrungen Dearham, Rowlands Gill und Potato Pot und werden nach einer kurzen Übersicht über die karbonzeitlichen Sedimentationsbedingungen in England beschrieben.

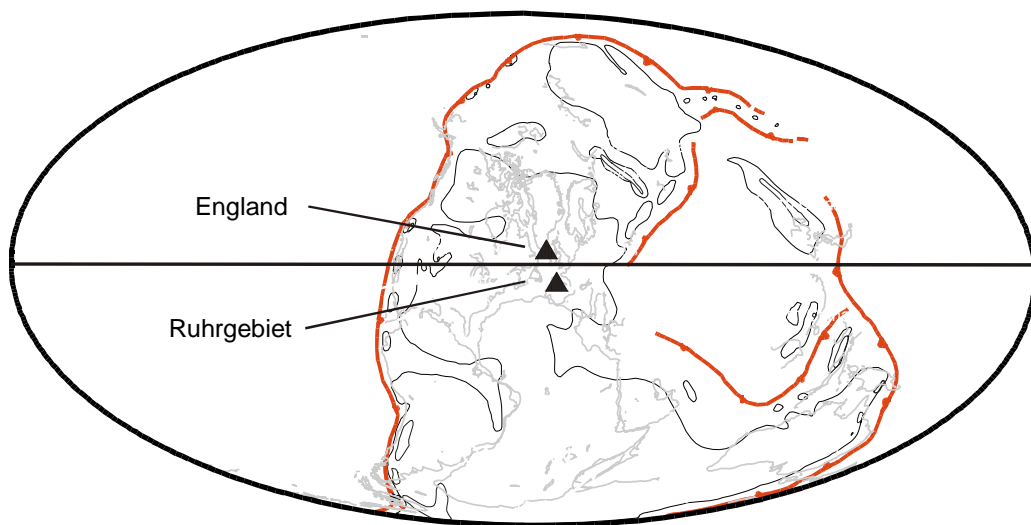


Abb.20: Einordnung der oberkarbonischen Proben (▲) in die Paläogeographie ihres Zeitalters (verändert nach SCOTSE, 1997)

(Die unterkarbonischen Proben wurden in die Paläogeographie des Devons eingeordnet. Da nur geringe Unterschiede zur Paläogeographie des Unterkarbons bestehen, wurde aus Platzgründen auf eine eigene Darstellung verzichtet.)

Eine Besonderheit unter den englischen Proben ist der Coal Ball (OK 31) oder Torfdolomit. Dabei handelt es sich um eine rundliche oder unregelmäßig geformte Konkretion von Calcit und Dolomit in Steinkohlen paralischer Reviere, die während des frühen Torfzustandes kurzzeitig

marin überflutet waren (HOHL, 1985; ZIEGLER, 1972). Die Intuskrustation (Prozess der echten Versteinering) erfasste nur die Zellohräume, die ehemalige Torfsubstanz blieb unverdrückt inkohlt erhalten. Die hier untersuchte Probe eines paläozoischen Coal Balls aus den englischen Coal Measures stammt aus dem äußeren Bereich einer solchen Bildung. Ferner liegt mit der Probe OK 32 noch ein Fossil vor. Es handelt sich um eine *Knorria*-Erhaltung eines *Lepidodendron*. *Lepidodendren* waren bis zu 38 m hohe Bäume (JOSTEN, 1991 a und b), die mit ca. 370 beschriebenen Arten im Karbon und Perm der Euramerischen, Cathaysia- und eventuell auch der Gondwana-Flora auftraten. Im basalen Bereich waren diese Bäume über 2 m stark und im Gipfel und Wurzelbereich stark verzweigt. Jüngere Stammteile und Äste haben spiraling angeordnete, länglich-spindelförmige Blattpolster. Die Blätter waren schmal, einadrig und oft mehr als 1 m lang. *Knorria* gehört zu der Form-Gattung der *Lepidodendrales* und stellt wie schon erwähnt eine besondere Erhaltungsform dar. Es sind dies Steinkerne von Stämmen, die durch Verfrachtung mehr oder weniger stark entrindet sind und nichts mehr von den Blattpolstern, sondern lediglich den Leitbündelverlauf zeigen. Diese Stelen sind in mehr oder weniger dicht gestellten, aufrecht verlaufenden Wülsten in spiraling Verteilung angeordnet. *Knorrien* finden sich mit Regelmäßigkeit in Ablagerungen mit zusammengeschwemmtem Material (JOSTEN, 1991 a und b).

Geologie

Zu Beginn der Karbonzeit transgredierte das Meer, im Wesentlichen wohl von Süden kommend, über den größten Teil der Britischen Inseln. Ohne nennenswerte Diskordanz über dem Old Red wurde dabei der sogenannte Kohlenkalk (Carboniferous Limestone) abgelagert, ein fossilreiches Sediment des Schelfmeeres, das max. 1000 m mächtig werden kann. Spätwirkungen der kaledonischen Orogenese zeigt die sehr ausgeprägte unterkarbonische Becken- und Schwellengliederung durch ihre (kaledonische) NE-SW-Richtung in Schottland, Nordengland und Irland. Im Mittelkarbon (Namur) schlug die Sedimentation völlig um. Dies ist wohl im Zusammenhang mit der karbonischen Orogenese im Variszikum Mittel- und Westeuropas zu verstehen. Konglomerate, Sand- und Siltsteine wurden in Form von Deltas vor allem aus Schottland, aber auch von anderen Schwellengebieten in die flachen Meeresräume geschüttet. Dieser Millstone Grit erreicht Mächtigkeiten von 2000 m und enthält in Schottland und Irland bereits die ersten Kohleflöze. Aus dem Millstone Grit entwickelten sich die Coal Measures, also das eigentliche flözförende Oberkarbon (mittleres Westfal). Ähnlich wie das Ruhrkarbon wird es aus Sedimentationszyklen der Folge Konglomerat, Sand-, Silt- und Tonsteine, Kohleflöz, mariner Siltstein aufgebaut, wobei insgesamt 3000 m erreicht werden. Die stärkste Flözbildung erfolgte während des unteren Westfals (Ammanian). In seiner oberen Hälfte (Morganian) ließ sie merklich nach und etwa gleichzeitig setzte die Ablagerung roter Sedimente ein, die dann zum Perm überleiteten. (zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; CLEAL & THOMAS, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; BARNES *et al.*, 1988, etc.)

Von besonderem Interesse ist es, dass sich einige der marinen Lagen im Hangenden der Flöze über fast ganz England, einerseits bis nach Schottland, andererseits über Frankreich und Belgien bis ins Ruhrgebiet, verfolgen lassen. Die Coal Measures auf den Britischen Inseln sind durch

spätere Tektonik und Abtragung auf eine Reihe von Einzelbecken verteilt, deren südlichste bei Kent und Bristol und deren nördlichste im schottischen Midland Valley liegen. Bei der Gestalt und Verteilung der Coal Measures-Vorkommen spielte die variszische Orogenese eine Rolle. Sie wirkte sich im Bereich der Britischen Inseln am stärksten im Süden aus. Hier folgen ihre tektonischen Elemente im Wesentlichen der E-W-Richtung. In Zentral- und NE-England, also außerhalb des eigentlichen variszischen Orogens, verlaufen sie dagegen vorwiegend in N-S-Richtung. Dies hat zur Folge, dass sich im geologischen Kartenbild ein breiter meridionaler Karbonrücken von Zentral- bis NE-England erstreckt, der im E, S und W von Perm bzw. Trias eingerahmt wird. Die letzten paläozoischen Faltungen haben noch die obersten Coal Measures betroffen. Mit Perm bzw. Trias beginnt in England dann das ungefaltete Deckgebirge. Im großen Bilde legt es sich auf das Paläozoikum von Zentral- und NE-England, von Wales und Devonshire und taucht allmählich nach E ab. So wurde E- und SE-England seit dem Perm in die großen Senkungsvorgänge einbezogen, die im Rahmen eines erweiterten Nordseebeckens auch zur Bildung des Pariser und Saxonischen Beckens führten. Die hier untersuchten Proben stammen sämtlich aus Vorkommen nördlich der variszischen Front, wo sie keiner großen Absenkung bzw. thermischen Belastung unterlagen und damit besonders geeignet für die hier vorliegende Untersuchung sind.

(zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; CLEAL & THOMAS, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; BARNES *et al.*, 1988, etc.)

Da die Sedimentationsabfolge im Gebiet der untersuchten Bohrungen relativ einheitlich verlief und sich lateral im Wesentlichen durch veränderte Mächtigkeiten unterscheidet, werden die Proben der untersuchten Bohrungen in zwei idealisierte Profile eingeordnet (BARNES *et al.*, 1988). Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt in der vereinfachten Vergleichbarkeit aller englischen Proben. Hinzu kommt, dass bei der Lokalität Potato Pot mehrere Bohrlöcher abgeteuft wurden und die genommenen Proben mittels Flözparallelisierung in ein Profil eingeordnet wurden (genaue Angaben siehe Anhangstabellen). Aus Abbildung 21 ist die Schichtenfolge der Bohrung Row Hall Farm (Maryport District) ersichtlich.

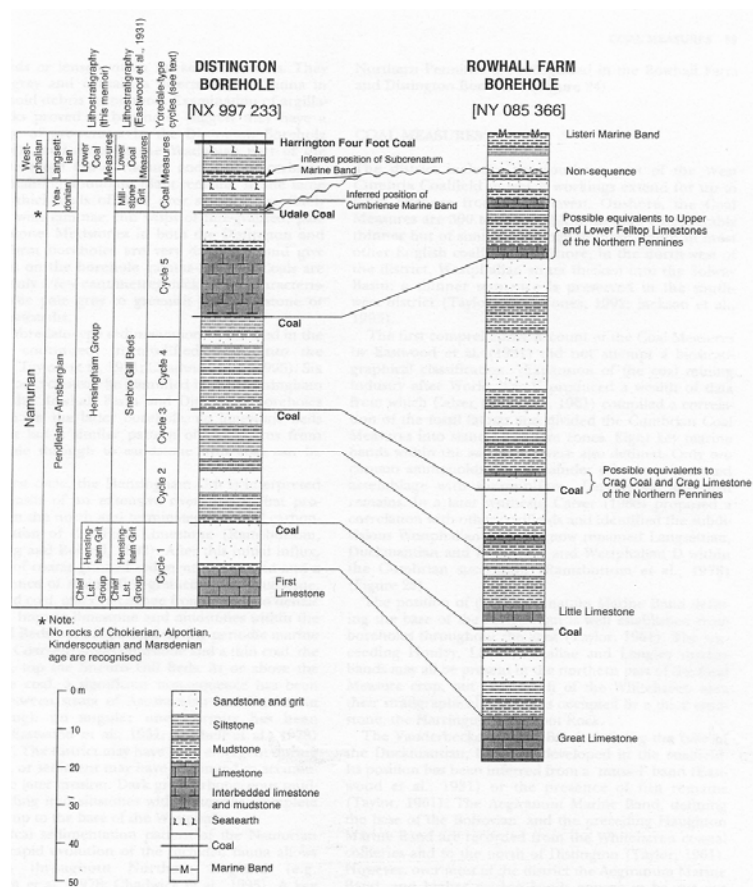


Abb. 21: Stratigraphie der Hensingham Gruppe in der Bohrung Distington und Korrelation mit der Bohrung Row Hall Farm (BARNES *et al.*, 1988)

Die Expansion des englischen Kohlebergbaus nach dem zweiten Weltkrieg lieferte eine Vielfalt von Daten, die eine Korrelation der fossilen Faunen und eine Einteilung der Coal Measures in Standard Bivalvien Zonen ermöglichte. Diese biostratigraphische Klassifikation wurde von Calver (in TAYLOR, 1961) vorgenommen. Acht marine Schlüsselhorizonte wurden ebenfalls definiert.

Die Bohrung Rowlands Gill wurde im Rahmen einer geothermischen Studie im Februar/März 1986 einige Kilometer südwestlich von Newcastle in der Nähe des Ortes Rowlands Gill (Durham) abgeteuft (alle Angaben British Geological Survey, 1999).

An der Lokalität Potato Pot wurden wie schon erwähnt mehrere Bohrungen abgeteuft, deren Proben ein sehr vollständiges Profil der durchteuften Schichtenfolge ermöglichen (alle Angaben British Geological Survey, 1999). Genauere Angaben zur biostratigraphischen Einordnung der Proben finden sich im Anhang. Abbildung 22 zeigt ein idealisiertes Profil der westfälischen Schichtenfolge.

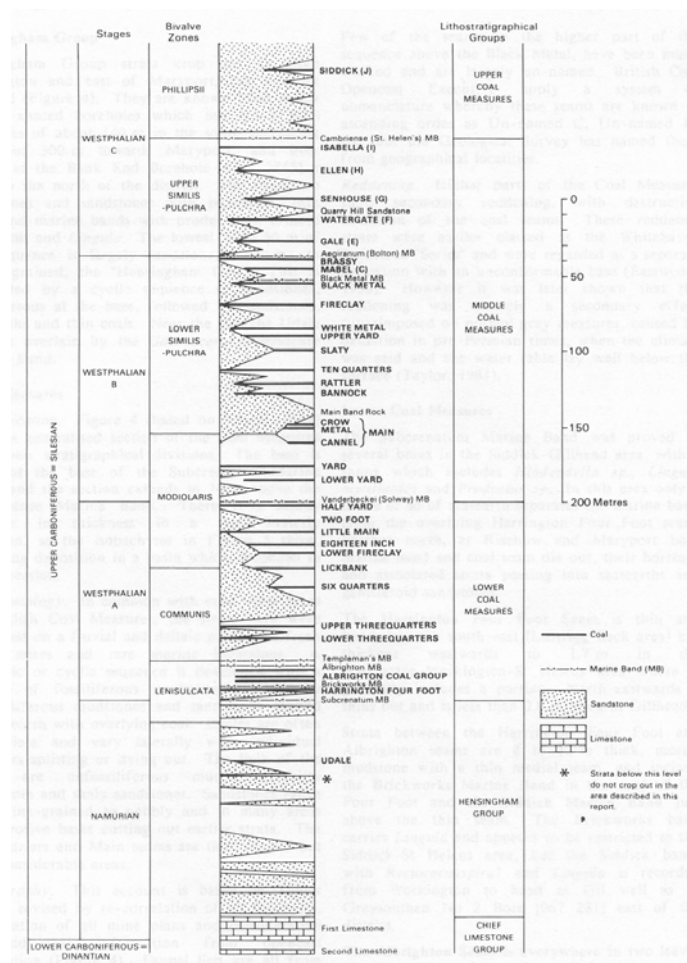


Abb. 22: Generalisiertes Profil des Oberkarbons in Nordengland (BARNES *et al.*, 1988)

Paläoklima

Das Ablagerungsmilieu, in dem die Sedimente der oben beschriebenen Bohrungen abgelagert wurden, ist typisch für das Nordeuropäische Westfal. Die Sedimentation der Abfolge fand auf einer leicht absinkenden Deltafläche statt, die von einem Flussnetz mit hoher Sedimentfracht durchzogen wurde. Silt und Schlamm wurden in Stillwasserbereichen abgelagert und periodisches Auftauchen ermöglichte die Bildung von Kohlesümpfen (Abb. 23).

Diese Stillwasserbedingungen wurden wiederholt und abrupt durch episodische Überflutungen beendet. Während dieser Zeiten wurden hauptsächlich aus westlichen Richtungen Sand und Silt in das Gebiet eingetragen. Flussbetten, gewöhnlich mit Sandsteinen gefüllt, erodierten die darunterliegenden Schichten und bildeten sogenannte „wash-outs“. Stellenweise sind solche Rinnenfüllungen vertikal miteinander verbunden, wie z.B. der Bannock Band Rock und der Main Band Rock. Marine Ingressionen von Westen her traten kurz am Anfang des Langsettian und am Ende des Duckmantian auf. Andere Vorstöße sind durch Brackwasser gekennzeichnet.

Ausgedehnte Süßwasserlagunen entwickelten periodisch ausreichende Tiefen um lokale, lakustrine Delta-Bildung zu ermöglichen. (s. THOMAS & CLEAL, 1993; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968)



Abb. 23: Rekonstruktion der Coal Measures Kohlesümpfe (THOMAS & CLEAL, 1993)
Der obere Teil zeigt den Zustand der Bedeckung des Überflutungsgebietes mit torfbildenden Wäldern. Die untere Abbildung verdeutlicht das Ausmaß der Überflutung im gleichen Gebiet.

Ruhrgebiet und Sachsen

Die Proben aus den karbonischen Schichten des Ruhrgebiets und Sachsens werden aufgrund der zusammenhängenden geologischen Entwicklung ihrer Bildungsräume innerhalb der variszischen Geosynklinale zusammen beschrieben.

Aus dem Ruhrgebiet liegen die Proben OK 5 und OK 33 – 35 vor. Hierbei handelt es sich um Fossilien, die zu dem in Kapitel 3.1. beschriebenen Vergleich – in Bezug auf das biologische Ausgangsmaterial – zwischen homogenem (Fossilien) und inhomogenem (Kohlen) Material herangezogen werden sollen.

OK 5 ist ein *Mesocalamites cf. taitianus* aus dem Namur C der Oberen Sprockhöveler Schichten (Flöz Wasserbank, Neu Wülflingsburg). Der *Mesocalamites* gehört zur Gattung oder Untergattung der *Calamitaceae* und umfasst ca. 15 Arten im Unteren und Oberen Karbon (bis Westfal). Zu den Vorfahren der Schachtelhalme (*Articulatae*) zählen die *Asterocalmitaceae*

(Dinant bis unterstes Namur) und die *Calamitaceae* (Oberkarbon bis Perm) mit der hier untersuchten Zwischenstufe *Mesocalamites*. Bei dieser Pflanze handelt es sich ebenso wie bei *Sigillarien* um baumhohe gegliederte Gewächse. Sie hatten noch keine den Stamm stützenden starken Wurzeln, sondern waren meist rhizombürtige Gewächse mit verschiedenen Wuchsformen. Ähnlich sind die Schuppen- und Siegelbäume, die im Folgenden beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um einzigartige, materialverschwendende Bäume, die nur unter den überaus günstigen Lebensbedingungen des euramerischen Oberkarbons vegetationsbildend zur Entwicklung kamen.

Weiterhin wurden *Sigillarien*, baumhohe Siegelbäume mit den in senkrechten Reihen angeordneten Blattpolstern, und die nicht ganz so hohen Schuppenbäume (*Lepidodendraceae*) mit schrägzeilig angeordneten Blattpolstern untersucht.

Bei den Proben OK 33 und OK 34 handelt es sich um inkohlte Reste von *Sigillarien*stämmen, die ebenfalls aus dem Ruhrkarbon stammen. *Sigillarien* sind große Bäume mit nicht verzweigten oder nur ein- bis zweimal gegabelten Stämmen. Die 1 cm breiten und bis zu 1 m langen Blätter sind in Schöpfen angeordnet, an denen auch die eingeschlechtlichen Zapfen sitzen. Die Stämme dieser Pflanzen haben keine Blattpolster und weisen sehr große Blattnarben auf, die in senkrechten Zeilen übereinander angeordnet sind, meist aneinanderstoßen, drei Nerbchen und darüber die Lingulargrube aufzeigen. Diese Blattnarben sind in der Fossilerhaltung eines der charakteristischsten Merkmale und ermöglichen oft eine genaue Klassifizierung. *Sigillarien* gehören zur Gattung der *Sigillariaceae*, die vom Oberen Karbon bis zum Unteren Perm mit ca. 60 Arten in der Euramerischen und Cathaysia Flora vertreten waren. Zusammen mit Schachtelhalmen, anderen Bärlappgewächsen und *Cordaiten* machten diese Pflanzen den Großteil der die Steinkohlenflöze bildenden Biomasse aus.

OK 33 ist eine *Sigillaria sp.* in *Syringodendron*-Erhaltung. Bei dieser Erhaltungsform entrindeter Stämme sieht man keine Blattnarben, sondern zwei längliche Narben der Aerenchymstränge, die den Seitennerbchen (Parichnosöffnungen) der Blattnarben entsprechen.

OK 34 ist eine aus den unteren Essener Schichten (Westfal B) stammende *Sigillaria davreuxi Brong.*, von der ebenfalls der Stamm erhalten ist.

Bei OK 35 handelt es sich um ein Stammstück eines *Lepidophloios laricinus* (STERNB.) (Obere Dorstener Schichten, Westfal C), der zur Gattung der *Lepidodendraceae* gehört. Diese Spezies ist dem baumartigen *Lepidodendron* sehr ähnlich, wird aber nicht so groß und tritt mit ca. 15 Arten vom Anfang des Karbons bis zum Westfal D in der Euramerischen Florenprovinz und China auf. Die Blattpolster sind in flachen Spiralen angeordnet, und der untere Teil ist nach innen eingeschlagen (querrhombisch). Die Blattnarbe mit Leitbündel- und oberen Parichnosmalen und Ligulargrube ist deutlich erkennbar. Sie bildeten eine Krone mit mehrfach verzweigten Ästen aus. Die Blätter an den Hauptachsen waren lang und schmal, an den Endverzweigungen kleiner und nadelförmig. Diese spezielle Art tritt vom Namur A bis zum Westfal D auf.

(die Angaben zu den Fossilbeschreibungen sind angelehnt an THOMAS & CLEAL, 1994; JOSTEN, 1991 a und b, REMY & REMY, 1977; GOTHAN & WEILAND, 1973; MÄGDEFRAU, 1968)

Aus Sachsen stammen die beiden Kohlen UK 2 und OK 36. UK 2 kommt aus Borna-Hainichen und Probe OK 36 aus dem Lugau-Oelsnitzer Revier, das die Kohlevorkommen der Vorerzgebirgssenkung bei Stollberg umfasst.

Wie schon erwähnt, besteht bei allen vorgenannten Proben eine gute Vergleich- und Korrelierbarkeit zu den englischen Proben.

Geologie

Die subvariszische Vortiefe ist ein typisches kohlenführendes Molassebecken, dessen südlicher Streifen – das Ruhrbecken – sich durch größere Mächtigkeiten und Faltung von der weit ausgedehnten ungefalteten Vorland-Molasse unterscheidet. Im Unterkarbon ist das Gebiet des rheinischen Schiefergebirges noch Teil eines vom Meer geprägten Ablagerungsraumes, in dem sich eine kalkige (Kohlenkalk) und eine tonig-sandige (Kulm) Fazies entwickelten. Im Oberkarbon vollzieht sich der Übergang von der noch aus dem Oberdevon her vertrauten und noch im Unterkarbon herrschenden Entwicklung des offenen Meeres mit seinen leitenden Hochseebewohnern aus Cephalopoden hin zu einer weitgehend nicht-marinen, paralisch genannten Fazies des höheren Oberkarbon. In diesem Zeitabschnitt werden die Steinkohlenflöze gebildet. In anderen, ferneren Gebieten, wie z.B. im Moskauer Becken (s. Beschreibung des Moskauer Beckens) oder am Mississippi in Nordamerika, setzte die Flözführung hingegen schon früher ein. Das flözführende Oberkarbon Mitteleuropas entstand in einem zwischen dem im Süden sich bildenden variszischen Gebirge und dem Nordmeer liegenden, küstennahen Flachwasser-Gebiet. Dieser als paralisch bezeichnete Küstenbereich wies einerseits günstige Standortbedingungen für ausgedehnte Wälder auf, wurde aber andererseits auch immer wieder durch einzelne Meeresvorstöße beeinflusst, welche dann die Vegetation durch marine Sedimentation unterbrachen. Die entstandenen Lagerstätten sind in einem Steinkohlengürtel (Abb. 24) angeordnet, der von England über Nordfrankreich, Belgien und die südlichen Niederlande in das Gebiet von Aachen reicht und dann vom linken Niederrhein und dem Ruhrgebiet sowie Ibbenbüren über die Lausitz bis nach Oberschlesien zu verfolgen ist. Nach Norden erstrecken sie sich unter der Nordsee bis nach Schottland. Neben diesen paralischen Kohlebildungen haben sich auf dem variszisch gefalteten Festland in bestimmten Senkungsgebieten und bei günstigen Bildungsbedingungen in intramontanen Becken limnische Kohlenlager gebildet (Saargebiet). Da im Rahmen dieser Arbeit aus diesen Bereichen keine Kohlen untersucht wurden, wird im Folgenden nicht genauer auf diese Bildungen eingegangen.

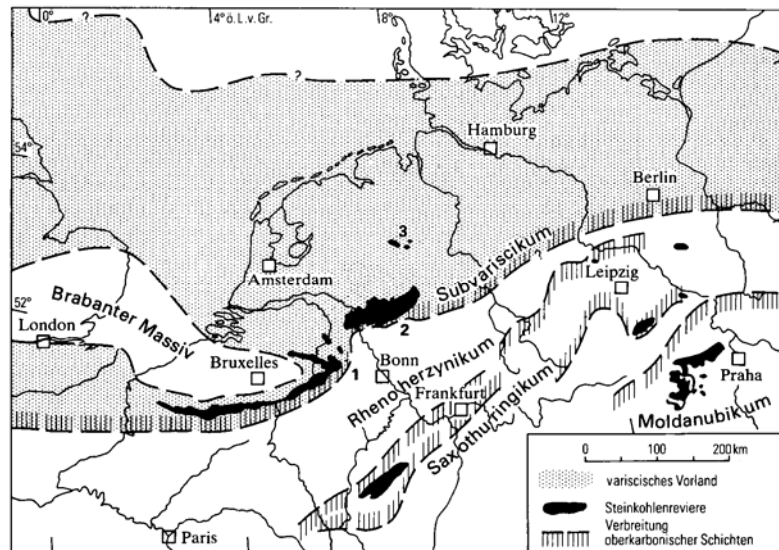


Abb. 24: Das paläogeographische Schema des Visé-Mitteleuropas (nach DROZDZEWSKI & WREDE, 1994)

1: Aachener Revier; 2: Ruhrgebiet; 3: Ibbenbüren

Während des höheren Unterkarbon verlagerte sich die subvariszische Saumtiefe von Südosten nach Nordwesten und nahm dabei den Abtragungsschutt der sich seit dem Oberdevon im Süden heraushebenden Mitteldeutschen Kristallinschwelle auf. Mit diesen Sedimenten zeichnet sich auch eine Änderung in der Paläogeographie ab. Kam während der Devonzeit das Sedimentmaterial weitgehend aus nördlichen Richtungen, insbesondere vom nördlich gelegenen Old Red-Kontinent, werden nun die Klastika aus dem Süden und Südwesten, also von der Mitteldeutschen Schwelle geliefert. Damit macht sich schon das Ende des zwischen den beiden Festländern, der Mitteldeutschen Schwelle und dem Old Red-Kontinent, gelegenen Meeres bemerkbar. Die Rhenoharzynische Geosynklinale wird damit derart eingeengt, dass nun auch dieses Gebiet gefaltet und landfest wird. Dieser Faltungsprozess ist im Unterkarbon zwar noch ein langsamer, nimmt aber im Oberkarbon an Intensität und Schnelligkeit zu. Es zeichnet sich ein charakteristischer Wechsel der Sedimentationsart ab. Während die devonischen Ablagerungen als Flysch-ähnliche Sedimente gelten, sind die unterkarbonischen Kulm-Grauwacken und die Arnberg-Schichten Molasse-Ablagerungen. Im Oberkarbon verschwindet dieser Meeresstreifen dann ganz.

Das Namur schließt noch eng an das unterkarbonische Dinant an, dessen Sedimentation und Fazies als Flözleeres weitergeführt werden. Wie der Name es verdeutlicht, enthält das Namur – jedenfalls im Rheinischen Schiefergebirge – noch keine Steinkohlenflöze. Je weiter die Sedimentation jedoch fortschreitet, räumlich nach Norden und zeitlich zum Ende des Oberkarbon hin, desto mehr nimmt der bisher noch bedeutende Einfluss mariner Fazies ab. Im Anschluss an die variszische Hauptfaltung bildeten sich im Oberkarbon in Mitteleuropa Rand- und Binnensenken heraus, die mit meist fein- und mittelkörnigem Abtragungsmaterial gefüllt

wurden. Zwischen den fluviatilen Sandschüttungen und den Ablagerungen des gelegentlich noch offenen Meeres breiten sich umfangreiche Sumpfwälder küstennah aus. Diese werden einenteils oft von fluviatilen Sanden zugeschüttet, andererseits aber auch von marinen Überflutungen zugeeckt. Eine sehr wechselvolle Sedimentation von marinen Kalksteinen und Tonen, Sumpfwald-Ablagerungen sowie von fluviatilen Sanden mit Tonen und geringen Süßwasserkalken ist oft auf engem Raume zu beobachten. Abbildung 25 zeigt diese Faziesverzahnung. In den höchsten Schichten des Namur vollzieht sich dann relativ rasch der Übergang von der noch-marinen Fazies der liegenden Schichten in die im Wesentlichen nur noch nicht-marine Fazies, die dann im Oberkarbon von den großen Steinkohlenlagern Mitteleuropas beherrscht wird. Zum Ende des Oberkarbons hin sind zunehmende Rotfärbung der Sedimente, Aufhören der Flözbildung und erneute marine Einflüsse Vorboten der permzeitlichen Verhältnisse: So zeichnete sich bereits im Stefan das Rotliegendebcken in der Nordsee und im Unterelberaum ab. Mit dem Westfal ist offenbar eine geotektonische Entwicklungsperiode zu Ende gegangen, und das Stefan wird schon von neuen regionalen Leitlinien bestimmt, die dann für viele Jahrmlionen richtungsweisend sind.

(zusammengefaßt nach JOSTEN & VAN AMEROM, 1999; SITTE *et al.*, 1999; WALTER, 1995; STANLEY, 1994; JOSTEN, 1991a; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

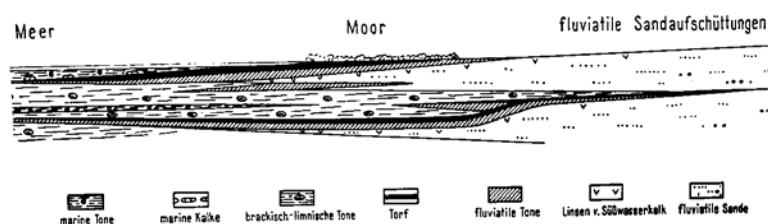


Abb. 25: Das Schema der Fazies-Verzahnung im Ruhrkarbon (nach TEICHMÜLLER, 1955)

Ruhrgebiet

Das Oberkarbon des Ruhrgebiets umfasst eine ca. 5500 m mächtige Schichtenfolge, die von der Basis des Namur bis in das höhere Westfal reicht (z.B. JOSTEN & VAN AMERSOM, 1999; JOSTEN, 1991a). Sie enthält einen älteren flözleeren Abschnitt (Namur A und B), der noch keine Kohlenflöze, aber bereits vereinzelt Wurzelböden als Anzeichen kurzzeitiger Verlandung führt. Der jüngere flözführende Abschnitt beginnt im Namur C als der Sedimenteintrag die Subsidenz kompensiert und endet im Westfal C (Abb. 26). Im Ruhrrevier wird die kohleführende Serie um 3000 m mächtig. Hier beginnt die Schichtenfolge mit den marinen Ablagerungen des Devon und Unterkarbon und setzt sich mit dem flachmarinen Namur A und B fort. Im südlichen Ruhrgebiet entstehen die ersten Torfmoore, d.h. die späteren Flöze bereits im Namur C, während diese Entwicklung im nördlichen Ruhrgebiet erst im Westfal A einsetzt. Die meisten Flöze finden sich heute in den Schichten des Westfal A und B eingebettet in eine Wechselfolge von Ton, Silt- und Sandsteinen. Die jüngsten oberkarbonischen Schichten sind aus dem Westfal C (Abb. 26)

bekannt. Strittig ist, ob Westfal D zur Ablagerung gekommen ist. Nach TEICHMÜLLER (1971) hat die Sedimentation im nördlichen Ruhrbecken maximal bis zum Beginn des Westfal D angehalten. Zudem wertet TEICHMÜLLER (1956) eine nach Süden hin abnehmende Inkohlung gleich alter Schichten als Hinweis darauf, dass im südlichen Ruhrbecken schon im Westfal C die variszische Hebung eingesetzt hatte. Im Gegensatz dazu wertet VAN KREVELEN (1961) die hohe Inkohlung des Oberkarbons im Ruhrgebiet als Hinweis darauf, dass die heute erhaltenen Schichtenfolgen des Oberkarbons vormals von mehreren tausend Metern jüngerem Oberkarbon überlagert wurden. SCHEIDT & LITKE (1989) sahen diese Möglichkeit ebenfalls und folgerten zudem, dass noch während des Stefan im Ruhrbecken Sedimente abgelagert wurden.

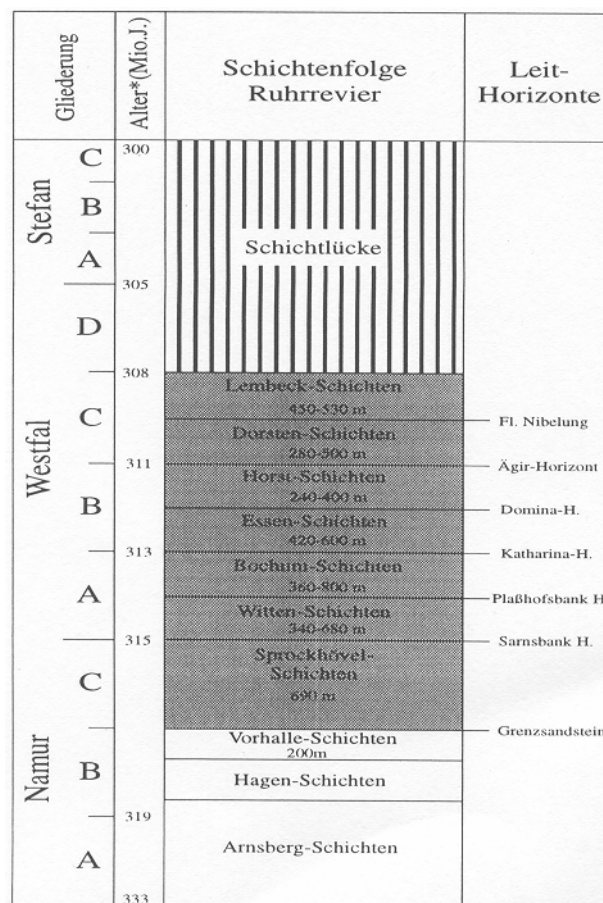


Abb. 26: Schematisches Schichtprofil des flözführenden Oberkarbons im Ruhrgebiet (DROZDZEWSKI & WREDE, 1994)
grau hinterlegt: Steinkohlenflöze

Im Ablagerungsraum des flözführenden Oberkarbons haben vorwiegend limnisch-brackische Bedingungen geherrscht. Nur etwa ein Sechstel der Schichtenfolge lässt Vorstöße vom Meer her erkennen. Zur Unterteilung der flözführenden Schichten werden diese marinen Horizonte herangezogen. Ihre Anzahl und Mächtigkeit sind im Namur C und unteren Westfal A noch merklich größer als vom oberen Westfal A an. Die Schichtenfolge enthält etwa 75 bauwürdige Flöze (z. B. HOHL, 1985).

Sachsen

Geologie

Die Kohlen aus Sachsen bildeten sich ebenfalls in diesem Sedimentationsraum und weisen demzufolge ähnliche Ablagerungsbedingungen auf. Die Molassebildungen der Vorerzgebirgssenke (Erzgebirgisches Becken) wurden im nordöstlichen, mittelsächsischen Abschnitt der Synklinalzone zwischen den jungvariszischen Hochzonen des Erzgebirges und des Granulitmassivs abgelagert. Entsprechend zeigt die Molassesenke eine SW-NE Ausrichtung. In ihrem Westteil wird in einer Quersenke ein Umschwenken in die NW-SE Richtung deutlich. Die Molassebildungen haben Obervisé- bis Rotliegendalter. Insgesamt ist ein Wandern der Hauptablagerungsbereiche von Nordosten nach Südwesten festzustellen. Nordöstlich Chemnitz wird in den beiden tiefen Mulden von Borna-Ebersdorf und Berthelsdorf-Hainichen als Frühmolasse Obervisé (Visé III β/γ) angetroffen. Diese etwa 1000 m mächtige Hainichen-Formation beginnt mit einem Grundkonglomerat, über dem Sandsteine und Schiefertone mit geringmächtigen Steinkohlenflözen (Probe UK 2) folgen. Darüber liegen ein Granitkonglomerat und Hangende Schiefertone. Mit etwas nach Südwesten verlagertem Zentrum folgt in der flachen Senke von Flöha mit deutlicher Winkeldiskordanz die Flöha-Formation des Westfal B/C. Sie besteht aus Konglomeraten und tonig-sandigen Gesteinen sowie einem eingeschalteten ignimbritischen Rhyolith und Tuffen. Ganz im Westen wurde im etwa 30 km langen Trog von Zwickau-Oelsnitz während des Westfal D eine max. 300 m mächtige Schichtenfolge aus Konglomeraten, feldspatführenden Sandsteinen und untergeordnet auch Siltsteinen mit zahlreichen Steinkohleflözen (Probe OK 36) gebildet (Zwickau Formation). Die Kohleführung hatte im Raum Zwickau und Lugau-Oelsnitz wirtschaftliche Bedeutung. Nach einer das Stefan umfassenden Unterbrechung folgt in der Vorerzgebirgssenke weit verbreitet und diskordant Unterrotliegendes.

(zusammengefaßt nach WALTER, 1995; STANLEY, 1994; JOSTEN, 1991a; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

Paläoklima

Mitteleuropa befand sich bei einer ähnlichen Anordnung der Klimazonen wie heute in einem gleichmäßig warmen, niederschlagsreichen Gebiet, ohne ausgesprochene Unterschiede zwischen Sommer und Winter. Dieser tropisch-gemäßigte Gürtel dürfte breiter als heute gewesen sein. Hinweise für ein kühles Klima mit örtlichen Vereisungen sind seit dem Unterkarbon auf dem Gondwana-Kontinent bekannt, vor allem in Südamerika. Im oberen Oberkarbon und Unteren Perm stellten sich auf der Nordhalbkugel zunehmend aride Bedingungen ein, während sich auf der Südhalbkugel im Oberkarbon, teilweise auch erst im Unteren Perm, weit ausgedehnte Inlandeismassen bildeten.

Die Landpflanzen des jüngeren Paläozoikums zeigen durch das Auftreten farn-ähnlicher Pteridophyten eine recht einheitliche Entwicklungsphase an. Die sich schon im Oberdevon abzeichnende Entfaltung der Schachtelhalme, der Bärlapp-Gewächse und der Farne wird im Oberkarbon sehr üppig und gewinnt wegen ihres raschen Wechsels und wegen der Artenvielfalt einen hohen stratigraphischen Wert. Die Kohlesümpfe wurden von Bäumen der Gattungen

Lepidodendron und *Sigillaria* beherrscht. Diese spielten eine größere ökologische Rolle als die Samenfarne und - auf trockenerem Festland - die Articulaten und die Cordaiten. Im Verlauf des Perms wurde jedoch das Klima auf der Nordhalbkugel wärmer und trockener, und diese Pflanzengruppen wurden von Koniferen und anderen Gymnospermen abgelöst. Ursächlich für die beschriebenen klimatischen Veränderungen ist vor allem die Nordwanderung der Kontinente.

Bedeutsam für die oberkarbonischen Sumpfwälder im paralischen Küstenstreifen ist der hohe Grundwasserstand für die Pflanzen. Die Bäume wurzeln wegen des notwendigen festeren Untergrundes auf den trockeneren Standorten, während Sträucher, Farne und Schachtelhalme die Überflutungsbereiche bevorzugten. In ständig mit Wasser bedeckten Arealen breiteten sich die Algen aus. Damit ist ein Hinweis auf das Voranschreiten der Flözföhrung von Süden nach Norden sowie zum höheren Oberkarbon hin gegeben. Im Süden hebt sich das variszische Gebirge heraus und verbreitert sich nach Norden. Damit verschiebt sich die Küstenlinie mit dem paralischen Kohlegürtel ebenfalls nach Norden. Ehemals marine Gebiete werden in die paralische Fazies überführt, Sumpfwald-Gebiete werden trocken und damit weniger attraktiv für feuchtigkeitsliebende Pflanzen. Damit erklärt sich die Zunahme der klastischen Ablagerungen im Süden und gleichzeitig die Zunahme der Steinkohlenflöze nach Norden. Die Kohlenflöze des Ruhrkarbons haben sich unter tropisch-humidem Klima aus Hoch- und Niedermooren gebildet. Bedingt durch zyklische Meeresspiegelschwankungen spielte sich in Namur und Westfal ein vielfacher Wechsel von marinen Verhältnissen zu Küstenebenen und schließlich zu Deltaflächen ab, bis eine erneute Überflutung den Zyklus schließt. Hierfür spricht, dass die Flöze zwischen terrestrischen Sandsteinen im Liegenden und limnischen oder marinen Schiefertonen im Hangenden auftreten. Diese Wiederholungen werden als Cyclothemen bezeichnet. Im Oberkarbon des westfälischen Steinkohengebirges sind etwa 350 solcher Cyclothemen gezählt worden. Heute liegt das Oberkarbon Deutschlands in mehreren, ursprünglich zusammenhängenden Vorkommen.

Alle Merkmale dieser paralischen Kohlereviere der Randsenke mit zwischengeschalteten Meeresablagerungen wie die Wurzelböden, die Schichtung und die als Dolomitknollen bezeichneten versteinerten Reste des Urtorfs sprechen dafür, dass sich die meisten Steinkohlen an ihren heutigen Fundorten bildeten, also autochthon entstanden sind. Allochthone Flöze bilden die Ausnahme.

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; WALTER, 1995; STANLEY, 1994; JOSTEN, 1991a; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

Moskauer Becken

Die Proben UK 3 – 10 stammen aus den unterkarbonischen Ablagerungen Russlands. Die Proben UK 3 – 5 sind Cannel-Boghead-Kohlen aus dem Moskauer Becken. Bei den beiden Proben UK 6 und 7 handelt es sich um vitrinitreiche Kohlen, die ebenfalls aus dem Moskauer Becken stammen (HOWER *et al.*, 1995).

Die Proben UK 8 – 10 sind Besonderheiten, auf die im Folgenden kurz eingegangen wird:

Bei der Probe UK 8 handelt es sich um eine unterkarbonische Blätterkohle aus dem Moskauer Becken. Blätterkohlen (auch *Dysodil* genannt) sind sehr feinschiefriges Faulschlammgestein, das oftmals, wie in diesem Fall, gut erhaltene pflanzliche Reste von Lycopsiden enthält. Diese Reste stammen von *Eskdalia* (COLLINSON *et al.*, 1994), die ebenfalls zu den *Lepidodendrales* (Schuppenbäume) gehört. Bei diesen Pflanzen ist die Rinde der Stämme und Zweige durch feine Längs- und Querrunzeln, sehr kleine Blattnarben und eine meist deutliche Lingulargrube darüber gekennzeichnet. Zapfen mit Mikrosporen an der Spitze und Megasporen im basalen Teil und sogar Megaprothallien sind bekannt.

Bei Probe UK 9 handelt es sich um eine fossile Erhaltung eines *Lepidodendron*, der ebenso wie der *Lepidophloios* aus dem Ruhrgebiet zu den *Lepidodendrales* gehört. *Lepidodendren*, sogenannte Schuppenbäume, sind baumartige Bärlappgewächse, deren lange Blätter auf Blattkissen aufsitzen und nach dem Abfall rhombische, in Schrägzeilen angeordnete Narben hinterlassen. Diese Spezies ist besonders im Karbon weit verbreitet.

Probe UK 10 besteht aus Makrosporen von Lycopoden, die zu den *Lycopodiales* (Bärlappgewächse) gehören. Alle diese Proben stammen aus dem Visé.

(Fossilbeschreibungen s. auch JOSTEN & VAN AMEROM, 1999; SITTE *et al.*, 1999; JOSTEN, 1991a)

Geologie

Große Teile der Osteuropäischen Tafel waren fast während des gesamten Karbons von einem Flachmeer überflutet, das mit der Ural-Geosynklinale und über den Kaukasus und Mittelasien mit der Tethys in Verbindung stand. Kohlenflöze bildeten sich nur an wenigen Stellen, z.B. im Moskau-Tulaer Gebiet. An den Ost- und Südrändern der Tafel wurden mächtige, kohleführende paralische Sedimente abgelagert, z.B. über 10 000 m in dem geosynklinallähnlichen Donez-Aulakogen, das sich seit Beginn des Karbons am Rande des Ukrainischen Schildes absenkte und vom Obervisé bis Stefan Kohle führt.

Auf der russischen Tafel folgen über oberdevonischen Lagunensedimenten fossilreiche Kalke eines unterkarbonischen Flachmeeres. Im Oberkarbon (Namur B bis Westfal D) sind im Ostteil der Tafel Fusulinenkalke weit verbreitet. Die Braunkohlenflöze des Moskauer Beckens (6,8 Mrd. t) bildeten sich während des Visé. Die südrussische Senke (Donbass) nahm mehr als 10.000 m mächtige paralische Sedimente (Visé bis Oberkarbon) mit etwa 330 Flözen (70 – 90 Mrd. t Kohle) auf. Der Höhepunkt der Kohlebildung lag auch hier im Westfal.

(zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985)

Paläoklima

Die paläoklimatischen Gegebenheiten ähneln denen in mittel- und westeuropäischen Vorkommen und werden daher nicht noch einmal beschrieben. Die Kohlen Kasachstans und der Tunguska-Senke entstanden vermutlich im gemäßigt-humiden Bereich.

3.3.1.3. Perm

Die einschneidenden klimatischen Veränderungen nach dem Rückzug des Inlandeises im Perm führten zum Aussterben der paläozoischen Pflanzenwelt und zum Entstehen neuer pflanzlicher und tierischer Lebensformen, die sich den wechselnden Bedingungen der kontinentalen Halbwüsten anpassen konnten und das Mesozoikum einleiteten. Diese Veränderungen bzw. der Übergang zum Mesophytikum äußerten sich in der Ablösung der Pteridophyten durch die Gymnospermen. Die Fauna blieb unterdessen noch weitgehend „paläozoisch“.

Mitteleuropa besitzt zahlreiche kleine permische Steinkohlevorkommen, deren Ausbeutung meist bereits vor Jahrzehnten eingestellt wurde. Große permische Steinkohlelagerstätten befinden sich in der Ural-Vorsenke (Petschora Gebiet, Ufa), in Zentralsibirien und in Nordchina. Auch auf dem Gondwana-Kontinent finden sich permische Steinkohlebecken. Die variszischen Vorsenken Asiens und die darin abgelagerten Steinkohlelagerstätten entstanden im Perm, Salzlagerstätten haben sich dagegen im asiatischen Perm nicht gebildet. Hier überlagert sich möglicherweise eine Verzögerung der tektonischen Prozesse im Variszikum von Westen nach Osten mit der globalen klimatischen Zonengliederung.

(s. STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; etc.)

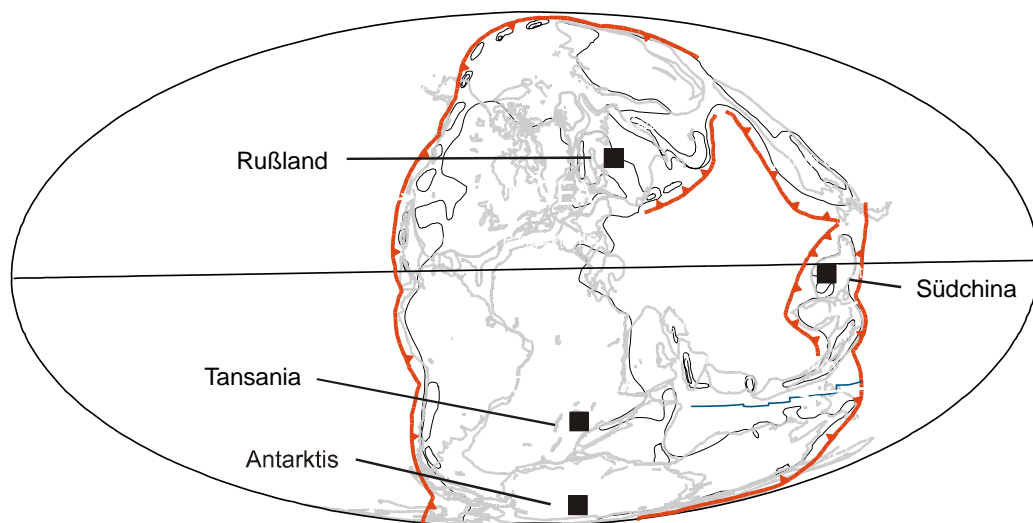


Abb. 27: Einordnung der Proben des Perms (■) in die Paläogeographie ihres Zeitalters (verändert nach SCOTSESE, 1997)

Russland

Probe UP 1 stammt aus dem Petchora-Becken (Vorkuta, Russland). Vorkuta liegt heute am nördlichen Ende des Urals.

Geologie

Jungvariszische Bewegungen erfassten auch weite Teile der ehemaligen Angara-Geosynklinale. Zusammen mit dem Sibirischen Schild entwickelte sich ein zusammenhängendes Festland, der Angara-Kontinent, in dessen Tiefebene und Becken sich mächtige kontinentale Sedimentserien ansammelten und saure und basische Vulkanite gefördert wurden. Bedeutende permische Kohlevorkommen bildeten sich im Tunguska-Becken und in den Becken von Kusnezsk und Minussinsk. Im Süden säumte die Tethys den Angara-Kontinent. Ihr asiatischer Anteil bildete ein flaches, besonders im Osten durch Inseln der Chinesischen Plattform gegliedertes Meer, das von Kleinasien über den Himalaya bis nach Indonesien reichte.

Auf der Russischen Tafel zeigen flachmarine Fusulinenkalk des Unterperm und dann lagunäre und kontinentale Bildungen des Mittel- und Oberperm den allmählichen Rückzug des oberkarbonischen Flachmeeres an. Im Kungur entstanden Steinsalz- und Kalisalzlager (Werchnekamsk), die zu den reichsten der Erde gehören. Der Ostrand der Tafel wurde ganz vom tektonischen Geschehen im Ural beherrscht. In der Sakmara- und Artinsk-Zeit breiteten sich vor dem Gebirge mächtige Schwemmkegel aus. Humideres Klima ermöglichte die Bildung von paralischen Kohlen in der Petchora-Senke. Im Oberperm wurden die terrestrischen Kupfersandsteine abgelagert, unterbrochen durch einen kurzfristigen Meereseinbruch (Kasan) aus der Antarktis.

Zwischen den mitteleuropäischen Zechsteinbecken und dem klassischen russischen Permbecken gibt es weitreichende Ähnlichkeiten. Diese Parallelität geht bis zur Übereinstimmung großer stratigraphischer Einheiten, ihrer Abfolge und gleichartiger, gleichzeitiger paläotektonischer und metallogenetischer Prozesse. Das Perm in der Osthälfte des europäischen Teils Russlands entwickelte sich aus der Ural-Vorsenke heraus und transgredierte von hier nach Westen auf die Russische Tafel bis in das Gebiet von Moskau. Eine Verbindung bestand mit dem marinen Perm der Arktis im Norden und mit dem permischen Mittelmeer im Süden. Das Donezbecken war im Perm Sedimentationsgebiet und befand sich in Verbindung mit dem Voruralbecken. In allen Stufen des russischen Perm (Assel, Sakmara, Artinsk, Kungur, Ufa, Kasan und Tatar) erfolgte vom Ural her eine klastische Schüttung in die Voruralsenke, deren Intensität mit der Nivellierung des Reliefs parallel geht. Die marinen Transgressionen griffen von der Voruralsenke aus, wo sie mit dem Gebirgsschutt des Ural wechsellagern, auf die Russische Tafel über und standen im Wechsel mit regressiven Sedimentationszyklen, in denen Sulfat- und Steinsalzlager, im Donezbecken auch Kalisalzlager entstanden. Eine Verlandungsperiode führte zur Kohlebildung an der Wende vom Kungur zum Ufa. Außerhalb der marinen, lagunären und salinaren Entwicklung herrscht auch im russischen Perm die rote Sandsteinformation vor.

(zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; etc.)

Paläoklima

Die Kohlevorkommen von Vorkuta, der Taimyr-Halbinsel, der Tunguska-Syneklise und der Becken von Kusnezsk und Minussinsk gehörten der nördlichen gemäßigten Zone an.

Es fand eine Entwicklung vom humiden Klima am Ende des Karbons zum ariden Klima während des Oberrotliegenden statt. Die nachfolgende Zeit wurde von großen und kleinen zyklischen Klimaperioden überlagert. In unmittelbarem Zusammenhang mit diesen globalen, übergeordneten Prozessen vollzog sich die Entwicklung der im Perm abgelagerten Sedimente und der in ihnen erkennbaren Lebewelt, in der die paläozoischen Pflanzen und Tiere allmählich ausstarben und mesozoische Lebensformen aufkamen.

In den kontinentalen Räumen vollzieht sich im Unteren Perm mit der allmählich arider werdenden Klimaentwicklung die Verarmung der Pflanzenwelt an Pteridophyten und deren Ablösung durch die Gymnospermen.

Die Florengemeinschaften des russischen und des nordamerikanischen Unteren Perm stehen den mitteleuropäischen nahe, sind aber nicht identisch.

Auch in Sibirien (Angaraland) und Nordchina (Cathaysia) stellt die permische Flora eine Mischung der Florenelemente der permischen Nord- und Südkontinente dar. Für den permischen Südkontinent (Gondwana) ist die Glossopteris-Florengemeinschaft charakteristisch.

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

Antarktis und Tansania

Die Proben UP 2 und UP 3 gehören wie schon eingangs erwähnt zur Glossopteris-Flora. Bei UP 2 handelt es sich um eine Kohle aus der Heimefrontfjella (Western Dronning Maud Land, Antarktis), die freundlicherweise von Wilfried Bauer (Lehrgebiet für Endogene Dynamik, RWTH) zur Verfügung gestellt wurde. Bei UP 3 handelt es sich um eine fossile Erhaltung eines Glossopteris aus Tansania. Die Glossopteris-Florengemeinschaft ist für den permischen Südkontinent charakteristisch. Bei den *Glossopteridales* handelt es sich um baumförmige Gewächse mit großen, im Herbst abfallenden Blättern, die zu den Samenfarne gehören (REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968). *Glossopteris* zeichnet sich durch einfache Blätter mit Maschennervatur und Mittelader (Aderbündel) aus, letztere nicht immer deutlich ausgeprägt. Artunterschiede durch Nervatur, Größe und Form der Blätter sind noch sehr unklar. Die ganze Pflanze besaß jedoch ein baumähnliches Aussehen, wobei die Blätter in Büscheln angeordnet waren. Die Epidermis ist in den meisten Fällen nicht erhalten, da sich nur Abdrücke finden. Die Charakteristika für die hier vorliegende Probe finden sich in der Auswertung. Die *Glossopteridales* sind charakteristisch für die tieferen Gondwana-Schichten (Permokarbon). Wahrscheinlich gehörten sie nicht zu den Farnen, sondern zu den Gymnospermen. Da die Gruppe der *Glossopteriden* einen großen Teil dieser Flora ausmachen, bleibt zu überprüfen, ob sich eventuell typische geochemische Verteilungsmuster des *Glossopteris* in der Antarktis-Kohle

finden. Weitere interessante Fragestellungen kann der Vergleich zwischen organischem Material der Gondwana- und der Euramerischen Florenprovinz liefern.

Die Kohleablagerungen Gondwanas bildeten sich in sehr kaltem Klima. Aufgrund dessen unterschied sich die *Glossopteris*-Flora, aus der die Kohlen in Gondwanaland entstanden, ganz wesentlich von der sogenannten Euramerischen Flora der Äquatorregion, die nach Europa und Nordamerika benannt wurde (SITTE *et al.*, 1999). *Lepidodendron* und *Sigillaria*, die dominierenden Euramerischen Florenelemente, waren zwar auch in Gondwanaland vertreten; doch viele der Pflanzen aus Gondwanaland sind von den nördlichen Kontinenten unbekannt.

Geologie

Der Gondwana-Kontinent wurde im unteren Perm wieder eisfrei. Über den Tilliten und Kaltwassersedimenten liegen weit verbreitet kohleführende Serien mit *Glossopteris*. In den intrakontinentalen Becken entstanden mächtige terrestrische Sedimentfolgen.

Aus der Antarktis sind über weit verbreiteten und mächtigen Tilliten des Oberkarbons Sandsteine und Schiefer mit *Glossopteris* und im Oberperm auch Kohle bekannt (Ohio-Range).

Antarktis

Bei der antarktischen Kohle UP 2 handelt es sich um eine unterpermische Probe aus der Heimefrontfjella (Abb. 27). Die Probe stammt aus der im westlichen Dronning Maud Land als Amelang-Plateau-Formation bezeichneten Sedimentfolge (Lokalität Schivestolen) (BAUER *et al.*, 1997; FÜTTERER, 1988).

Lithostratigraphisch lassen sich in der Heimefrontfjella drei typische Großeinheiten unterscheiden, die nicht nur in der Ostantarktis, sondern auch in ehemals angrenzenden Teilen Gondwanas (z. B. Namaqua-Natal-Belt, Afrika) anzutreffen sind (POSCHER, 1988):

1. präkambrisches, polyphas metamorphes Grundgebirge
2. jungpaläozoisches Deckgebirge (Permokarbone Sedimente)
3. jurassische Basalte.

Aus der mittleren dieser Einheiten, die das Grundgebirge der Heimefrontfjella diskordant überlagert, stammt die hier vorliegende Probe. Das vollständigste Profil dieser permokarbonen Folge tritt am Schivestolen auf und umfasst eine 160 m mächtige Folge vorwiegend fluvioglazialer Sedimente, die zum Hangenden in lakustrine Sedimente mit dünnen Kohleflözen übergehen (JUCKES, 1972; POSCHER, 1988). Diese im westlichen Dronning Maud Land als Amelang-Plateau-Formation bezeichnete Folge (WOLMARANS & KENT, 1982) ist mit der Eccagruppe und den Dwyka-Tilliten Afrikas vergleichbar. Sie besteht zum überwiegenden Teil aus einer Basis von orthogneis-dominiertem Tillit. Darauf folgt eine Sequenz feingeripelter Sandsteine mit Zwischenlagen karbonathaltiger Schiefer, Schiefer und dünnen diskontinuierlichen Kohleflözen, die sich nach oben hin zu mittel- bis grobkörnigen

kreuzgeschichteten Sandsteinen mit gelegentlichen Kieslagen, Rinnenfüllungen und Schiefer- und pflanzenführenden Schieferzwischenlagen vergrößern. Die kohleführende Sandsteinfazies bildet also den obersten Teil dieser Formation. Sie besteht aus hellbraunen bis weißen, feldspatreichen Sandsteinen. In dieser Formation treten viele kleine Flöze und Kohleschnitzen auf. Diese Probe stammt aus dem mächtigsten Flöz und ist durch die Anwesenheit von Kaolinkohleentonsteinen geprägt (BAUER *et al.*, 1997). Die Pflanzenfossilien dieser Sedimente lassen auf ein frühpermisches Alter schließen (PLUMSTEAD, 1975; LARSSON *et al.*, 1990). Eine weitere Besonderheit liegt in einem steigenden Reifetrend innerhalb des Kohleflözes hin zu einem jurassischen Dyke. Dünne Kohleflöze (weniger als 1,2 m Mächtigkeit) wurden nur an der Lokalität Frosbite Bluff gefunden. Durchschnittliche Vitrinitreflexionswerte reichen von 0,44 (sub-bituminous B) bis 0,52 %R_r (high volatile bituminous C) (BAUER *et al.*, 1997). Jurassische basaltische Sills von mehr als 10 m Mächtigkeit treten ungefähr 50 m vertikal über dem Kohleflöz auf. Die Illitkristallinität in der Umgebung der Kohle lässt auf Temperaturen von max. 80 °C in der geologischen Vergangenheit schließen. In Bezug auf Gondwana-Kohlen allgemein ist die Maceralzusammensetzung dieser Kohlen relativ liptinitreich, und der Aschegehalt (durchschnittlich 30 %) sowie der Schwefelgehalt (durchschnittlich 1,76 %) sind relativ hoch (BAUER *et al.*, 1997). Die Palynologie der Schiefer in unmittelbarer Umgebung der Kohle deutet auf ein frühes permisches Alter hin. Mögliche permische Erhaltungen von Sporangien wurden unmittelbar über einem Kohleflöz gefunden und gewundene (deformierte) Sporenfossilien sind den in südafrikanischen Proben gefundenen ähnlich. Bei der Trennung Antarktiks von Afrika, beginnend vor 180 Mio. J., flossen im westlichen Dronning Maud Land die Basalte der Kirwanveggen-Formation aus (WOLMARANS & KENT, 1982). Diese jurassischen Flutbasalte bilden schließlich die dritte Großeinheit der Heimefrontfjella.

Tansania

Die Schichten des Karbons und Perms, die auch die Glossopteris-Flora liefern, bilden die sogenannte Gondwana-Abfolge, die – wie schon erwähnt – mit bemerkenswerter Ähnlichkeit in Südamerika, Südafrika, Indien und der Antarktis entwickelt ist. Auch Probe UP 3 stammt aus dieser Abfolge, die hier anhand der sehr typischen Ausbildung in Südafrika beschrieben wird.

Geologie

Die Gondwana-Abfolge wird in Südafrika als Karru-Formation bezeichnet. Sie beginnt im südlichen Teil mit den glazialen Ablagerungen des oberkarbonischen Dwyka-Tillit. In manchen Gebieten lagert dieser unmittelbar auf Kristallingesteinen, die durch die Tätigkeit der Gletscher abgeschliffen und geschrammt wurden. Ganz im Süden, wo die Dwyka-Gruppe am mächtigsten ist, wurde sie teilweise im marinen Milieu abgelagert. Der obere Teil der Dwyka-Gruppe enthält den nichtmarinen Tonschiefer auf dem Karbon, in dem *Mesosaurus* auftritt. Andere Schiefer im höheren Teil der Dwyka-Gruppe enthalten ebenso die Glossopteris-Flora, wie die über der Dwyka-Gruppe lagernde Eccca-Gruppe aus dem Perm, die im Wesentlichen aus klastischen Ablagerungen von Schwemmfächern besteht. Die in das obere Perm und die Trias gehörende Beaufort-Gruppe weist Hunderte fossiler Reptilienarten auf. Darüber folgt eine Serie von

Sedimenten, die an manchen Stellen Dünenablagerungen enthalten, die sich in einem heißen ariden Milieu gebildet haben müssen. Die Karoo-Formation wird von ausgedehnten Basalten aus dem Jura überdeckt, die so verwitterungsfest sind, dass sie markante Höhenrücken und Hochplateaus bilden.

Die Antarktis und Indien zeigen ebenfalls Gondwana-Abfolgen, die denen von Südafrika und Südamerika weitgehend ähnlich sind. Obwohl bisher in der Antarktis und in Indien keine Fossilien von *Mesosaurus* gefunden worden sind, gibt es in den Gondwana-Abfolgen dieser beiden Gebiete ebenfalls Tillite (wiederum am besten entwickelt an der Basis beider Sedimentserien) zusammen mit Kohleflözen und natürlich der Glossopteris-Flora. Die Förderung jurassischer Basalte beendete sowohl in der Antarktis als auch in Indien die Ablagerung der Gondwana-Abfolgen.

(zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; etc.)

Paläoklima

Vor 270 Mio. J. – zur Zeit des Perms – war Antarktika noch voller Wälder, Tundren und Marschland und gehörte zum Superkontinent Gondwana. Möglicherweise ähnelte die Landschaft damals Teilen des heutigen Alaska, mit da und dort ein paar großen Gletschern. Pflanzenpollen in Fossilien, Kohle und versteinertes Holz, durch die man eine Vorstellung vom einstigen Klima auf Gondwana und vom Alter des antarktischen Gesteins bekommt, erzählen von den Bäumen und Pflanzen, die im einstigen Gondwana wuchsen. Damals gab es auf Antarktika Wälder und Tundren, die an die dunklen Winter angepasst waren. Heute finden sich nur noch vereinzelt Gräser. Die Glossopteris-Flora war an das kalte Klima des Vereisungsgebietes im Süden angepasst. Die weitverbreitete Entwicklung der permischen, kohlebildenden Torfe basierte auf der Biomasse der Glossopteris-Flora. Diese bestand aus den laubabwerfenden Sträuchern und Bäumen, die an die deutlich kühleren Klimate der heutigen Antarktis, Australiens, Indiens, Südamerikas und des südlichen Afrikas angepasst waren. Es gibt einen zwingenden Beweis dafür, dass die fossilen Floren von Gondwana und Sibirien unter kalten Bedingungen wuchsen: Viele kalte Klimazonen zeigen deutliche Jahreszeiten, und jahreszeitlich bedingtes Wachstum des Holzes führt zu charakteristischen Jahresringen im Stammquerschnitt der Bäume. Im Gegensatz dazu gehören die fossilen euramerischen Bäume, die im Karbon in der Nähe des Äquators wuchsen, zum tropischen Typ: Sie haben keine Jahresringe.

Im Süden wurde die Glossopteris-Flora in Gondwana-Land, die an feuchte Bedingungen angepasst war, von der *Dicroidium*-Flora abgelöst, die nach einer Gymnospermengattung mit gabelförmigen, blättertragenden Zweigen benannt war. *Dicroidium* erschien erstmals in tropischen Gebieten und wanderte dann in die südlichen Gebiete der Gondwana-Region von Pangäa aus, wobei sie offensichtlich den sich verschiebenden Klimazonen folgte.

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

China

Probe UP 4 stammt aus dem Unteren Zechstein der Dahe Miene im Shuicheng Basin (Guizhou Provinz).

Geologie

Während dieser Zeit umschlossen zwei Arme des permischen Mittelmeers den sinischen Block, auf dem kontinentale permische Sedimente weit verbreitet sind. Die variszischen Vorsenken Asiens mit ihren Steinkohlelagerstätten entstanden im Perm; Salzlagerstätten haben sich dagegen im asiatischen Perm nicht gebildet. Hier überlagert sich - wie schon erwähnt - möglicherweise eine Verzögerung der tektonischen Prozesse im Variszikum von Westen nach Osten mit der globalen klimatischen Zonengliederung.

Diese permischen Epikontinentalbecken erscheinen auf den ersten Blick heterogen und engräumig. Verstärkt wird dieser Eindruck durch einen engräumigen Wechsel der Einzugsgebiete, eine örtlich wechselnde Verteilung sedimentärer, effusiver und intrusiver Prozesse und die dadurch hervorgerufene engräumige Veränderung der Fazies. Einheitlich wirken diese heterogenen Ablagerungen jedoch durch ihre Gesteinsbildung im Ganzen, die außer in der Lebensentwicklung auch in der einheitlichen Ausbildung der Sedimentite und der Vulkanite zum Ausdruck kommt. Die jungvariszischen Granite, die unterpermischen sauren Vulkanite und die roten Sandsteinformationen der jungpaläozoischen Molassen sind untereinander geochemisch gleich, weil es sich um Aufschmelzungsprodukte der sedimentären Erdkrustengesteine handelt oder um den daraus entstandenen Schutt. Innerhalb dieser engräumigen, durch tektonische Vorgänge gebildeten paläogeographischen Raumverteilung war die unterpermische Lebewelt der limnischen Becken (Seen und Sümpfe) an die lokalen Depressionen des Bodenreliefs gebunden. Eine neue Entwicklung erfolgte gegen Ende des Autun: Mit den letzten spätvariszischen tektonogenen Bewegungen hörte der permische Vulkanismus auf. Es folgte die Auffüllung der unterpermischen Tröge und Abtragung der jungpaläozoischen Schwellen, wobei die kontinentale Flora des Jungpaläozoikums ihre Lebensräume verlor und daher ausstarb. An der Südküste des sinischen Blocks (Cathaysia), der etwa das heutige China umfasst, bildete sich zu dieser Zeit in der Guizhou Provinz die paralische Steinkohlelagerstätte, aus der die untersuchte Probe stammt. Die Ausbildung der Schichtenfolge erfolgte in der für paralische Bildungen typischen und wird daher hier nicht nochmals eingehend beschrieben.

(zusammengefaßt nach STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; etc.)

Paläoklima

Kohlen bildeten sich lediglich in hohen Breiten, während die Äquatorialgebiete trocken waren. Südostasien war noch ein eigenständiger Kontinent, und seine Cathaysia-Flora war bis zu diesem Zeitpunkt unabhängig.

Infolge der komplizierten topographischen Verhältnisse und der steilen Klimagradienten waren die Florenprovinzen, die für das Perm charakteristisch waren, kleinräumiger als zu jeder anderen

Periode des Phanerozoikums, sieht man möglicherweise vom allerjüngsten Zeitabschnitt einmal ab, als die Kontinente wieder weitgehend voneinander getrennt waren und die Zu- und Abnahme der Kontinentalgletscher eine starke geographische Differenzierung hervorgerufen hatten. Die permischen Floren blieben eigenständig, auch wenn sie nicht durch riesige Meere voneinander getrennt waren.

Südostasien blieb die einzige selbstständige größere Landmasse. Sie wurde erst während des Mesozoikums mit Pangäa verbunden.

Die verschiedenen Floren hatten jedoch eines gemeinsam: sie veränderten sich im Laufe des Perms auf dramatische Weise. In den Vereinigten Staaten und in Südeuropa, die jeweils in der tropischen Zone lagen, änderten sich die Floren im mittleren Perm. In den höheren Breiten – in Asien im Norden und in Australien im Süden – erfolgte der Umschwung später, fast am Ende der Periode. Wie bereits erwähnt, reagieren Landpflanzen auf Klimaveränderungen äußerst empfindlich, und man nimmt an, dass die Änderung der permischen Floren ebenfalls eine Reaktion auf Klimaveränderungen sein dürfte. Es scheint, dass ganz allgemein Pflanzen, die an feuchte Bedingungen angepasst waren, nun von Pflanzen abgelöst wurden, die trockenere Standorte bevorzugten. Im Norden wurden die Floren der Kohlesümpfe durch Pflanzengemeinschaften ersetzt, in denen Koniferen überwogen. Zahlreiche Koniferen des oberen Paläozoikums ähnelten offenbar bereits ihren heutigen Verwandten: sie konnten unter trockenen Bedingungen gedeihen.

(s. z.B. SITTE *et al.*, 1999)

Auch die unterpermischen Flöze in Schansi zeigen humides Klima an. Rotsedimente und Gipse des Oberperms sprechen aber für zunehmende Trockenheit.

3.3.2. Mesozoikum

3.3.2.1. Trias

Anfang und Ende der Trias werden durch Massenaussterben begrenzt. Als Ergebnis der Massenaussterben des späten Paläozoikums traten in der Trias viele neue Elemente in Fauna und Flora auf. Biologisch gesehen ist für die Trias das erstmalige Auftreten der Säuger und die Ausbreitung vieler neuer Tiergruppen und Pflanzenformen von Bedeutung, wie z.B. bestimmte Gymnospermen und Bäume mit Jahresringen (Wechselklima). (z.B. SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994)

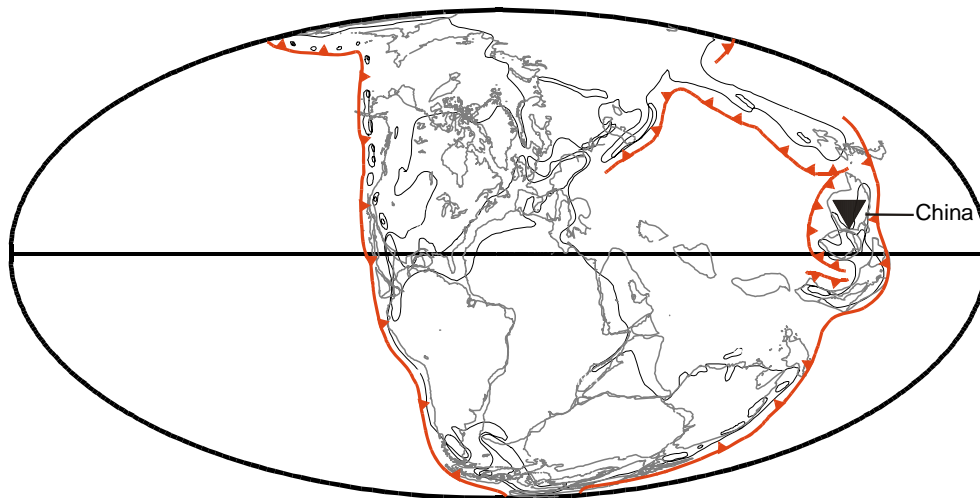


Abb.28: Einordnung der Proben der Trias (▼) in die Paläogeographie ihres Zeitalters (verändert nach SCOTSE, 1997)

China

Um einen Vergleich zum makromolekularem, organischen Material aus dem Paläozoikum unter Berücksichtigung der Reife, der petrographischen Zusammensetzung und dem Ablagerungsmilieu herzustellen, wurde eine Probenserie aus der Oberen Trias untersucht. Die untersuchten Proben OT 1 – 4 wurden von B. Ligouis zur Verfügung gestellt und stammen aus dem Junggar Becken in China (Abb. 29).

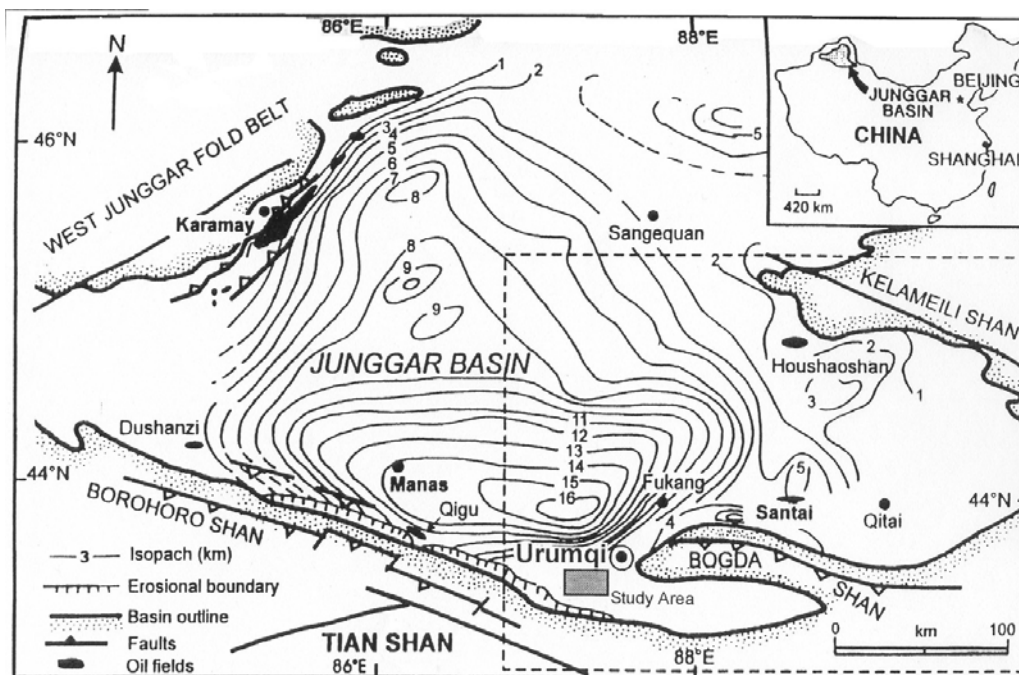


Abb. 29: Lage des Junggar Beckens (LIGOUIS, 2001; mündliche Mitteilung)

Geologie

Alle hier untersuchten Proben stammen aus der Haojiagou-Formation (Obere Trias) im Haojiagou-Tal, 40 km südwestlich von Urumqi. In dieser ungefähr 300 m mächtigen Formation treten ca. 20 Kohlenflöze auf, die lateral über mehrere Hundert Meter verfolgt werden können. Die Flöze sind in limnisch-fluviatile sedimentäre Abfolgen eingelagert, die aus Wechsellagerungen von Siltsteinen und grauen Tonsteinen mit Sandsteinen und Konglomeraten bestehen. Die Flözmächtigkeit schwankt in diesem Gebiet zwischen 0,10 und 2,70 m. Im Untersuchungsgebiet wurden zwar keine Verwerfungen beobachtet, jedoch bezeugt die Identifikation von 23 zerquetschten kohligem Ton- bzw. zerquetschten tonigen Kohlenlagen eine gewisse postsedimentäre tektonische Verformung. Linsenförmige Einlagerungen von kohligem Tonen, Tonen, Silten und selten feinen Sandsteinen sind in allen Kohleflözen vorhanden. Ihr Ursprung könnte aus kleinen, mäandrierenden Kanälen im Torfmoor herrühren. Die Nebengesteine der Kohle bestehen aus fein bis mittel-grob gelbbraun bis rostbraunen Konglomeraten, feinen bis groben grauen Sandsteinen, grauen Siltsteinen, hellgrau bis mittelgrauen Tonen, sehr dunklen kohligem Tonen und toniger Kohle. Dunkel kohlige Sandsteine und Siltsteine sind vorhanden. In der kohleführenden Gesteinsfolge existieren neben den Kohleflözen mehrere dünne Schichten, die aus feinen Wechsellagerungen von kohligem Tonen und toniger Kohle bestehen (LIGOUIS, 2001; mündliche Mitteilung).

Paläoklima

Nördlich der asiatischen Tethys blieben große Teile Sibiriens und Chinas Festland. In verschiedenen kontinentalen Becken und randlichen Saumsenken entstanden Sandsteine, Schiefertone und die hier untersuchten Kohlenflöze. Nach den bisherigen Untersuchungen (LIGOUIS, 2001; mündliche Mitteilung) zeichnet sich deutlich ab, dass sich innerhalb der gesamten kohleführenden Schichten der Haojiagou-Formation drei Hauptbereiche unterscheiden lassen, die ihrerseits drei Ablagerungsmilieus darstellen:

Der erste Bereich entspricht der Schichtenfolge, aus der die Proben OT 1 – 4 stammen. Er ist ca. 38 m mächtig und besteht aus feinen körnigen Sedimenten. Die Häufigkeit, mit der Kohlenflöze sowie kohlige Sedimente darin vorkommen, ist groß. Dieser Bereich entspricht der Hauptphase der Kohlebildung der Haojiagou-Formation in einem relativ ruhigen Ablagerungsraum.

Der darüberliegende zweite Bereich stellt eine stark fluviatile Episode dar, welche durch zahlreiche Rinnen mit grobklastischer Sedimentation (oft konglomeratisch) charakterisiert ist. Die Mächtigkeit beträgt ca. 16 m. In dieser detritischen Schichtenfolge haben sich keine Kohlenflöze gebildet.

Der dritte Bereich hat eine Mächtigkeit von ca. 126 m und enthält weitere Flöze, aus denen im Rahmen dieser Studie allerdings keine Proben berücksichtigt wurden. Dieser Bereich ist durch mehrere kurze Episoden von Kohlebildung, die zwischen fluviatilen Perioden stattfand, charakterisiert. Die Unregelmäßigkeit der vertikalen Verteilung der Kohle-Horizonte ist sehr typisch für diese Bereiche, ebenso wie die Vorherrschaft der kohligem Tonlagen und tonigen Kohlelagen über die Kohlenflöze. In den Nebengesteinen finden sich häufig Pflanzenreste.

Das Liegende der Flöze besteht aus der Gesteinsfolge Feinsandstein bzw. Siltstein, Tonstein, kohligem Tonstein und toniger Kohle, d.h. in Richtung Flöz nimmt die Korngröße ab. Im unmittelbar Liegenden der meisten Flöze sind oft keine Wurzelhorizonte erkennbar. Dagegen konnten mehrere Wurzelhorizonte in den Feinsandstein- und Siltsteinbänken sowie in den grauen Tonlagen beobachtet werden, jedoch selten im Zusammenhang mit Flözbildung. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, dass die meisten Flöze allochthon bzw. par-autochthon sein könnten. Das Hangende der meisten Flöze besteht aus der Abfolge toniger Kohle bzw. kohligem Ton, Tonstein, Siltstein und Sandstein, was umgekehrt zum Liegenden eine Zunahme der Korngröße zum Hangenden darstellt (progradierte Sequenz). Die oben erwähnten progradierten Sequenzen im Hangenden der meisten Flöze zeigen an, dass die Flözbildung durch eine progressive Überflutung des ruhigen Ablagerungsraums beendet wurde, das heißt durch eine steigende Menge der Sedimentzufuhr, die immer größere Bestandteile enthielt.

3.3.3. Känozoikum

3.3.3.1. Tertiär

Im Laufe des Tertiärs näherte sich das Gesicht der Erde mit der Verbreitung von Land und Meer, den Umrissen der Kontinente, den Oberflächenverhältnissen und der Gestaltung des Meeresgrundes, dem Klima sowie der Evolution und Verbreitung der Tier- und Pflanzenwelt mehr und mehr der Gegenwart (Abb. 30)

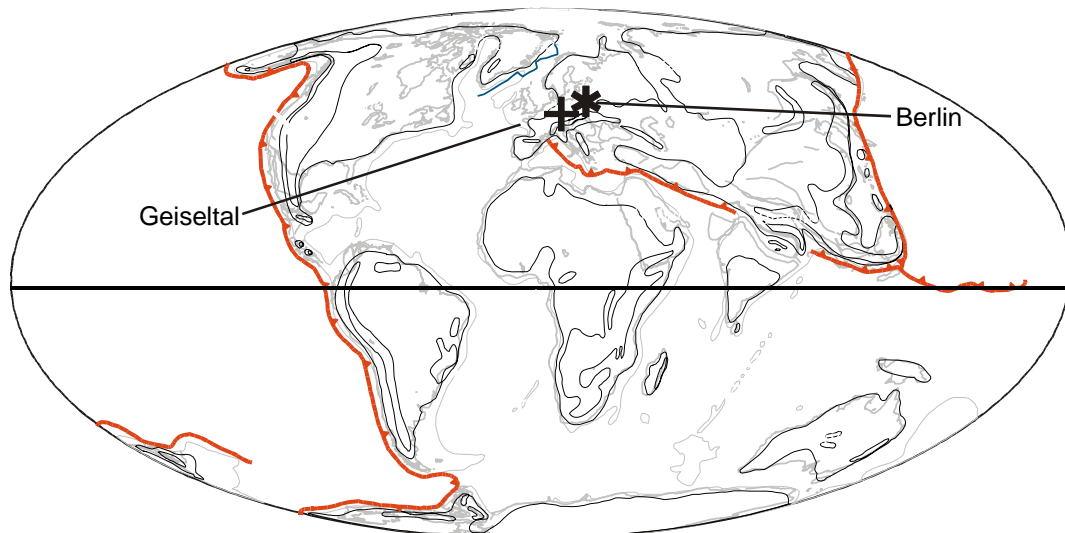


Abb. 30: Einordnung der Proben des Tertiärs (+) und des Quartärs (*) in die Paläogeographie ihrer Zeitalter (verändert nach SCOTese, 1997)

In Abhängigkeit von der Paläobreite waren im Tertiär deutliche Jahreszeiten vorhanden, wie man anhand der Zuwachsringe der Bäume nachweisen kann. Die wichtigste Entwicklung in der Flora ist die Ablösung der Gymnospermen durch die Angiospermen als dominante Pflanzen (z.B. SITTE *et al.*, 1999).

Deutschland

Die Proben Ez 1 – 3 stammen aus der eozänen Braunkohlenlagerstätte des Geiseltals und wurden untersucht, um jüngeres, makromolekulares, organisches Material mit paläozoischem Probenmaterial zu vergleichen. Die Probennahme stand in direktem Zusammenhang mit umfangreichen Profilaufnahmen, die von M. Hellmund (Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum, Halle (Saale)) und V. Wilde (Forschungsinstitut Senckenberg, Frankfurt a. M.) initiiert, koordiniert und durchgeführt wurden (HELLMUND & WILDE, 2001). Es wurden hier drei Proben aus einem Probensatz von 40 Proben aus dem Profil G II ausgewählt (RIEGEL *et al.*, 2001). Zusätzlich wurden an diesen und an sechs weiteren Proben im Rahmen einer Diplomarbeit (SCHMITZ *et al.*, 2001) die extrahierbaren, niedermolekularen Komponenten untersucht.

Geologie

Das 2000 km² große mitteldeutsche Eozän-Becken zwischen Dessau und Altenburg bei Leipzig (Abb. 31) führt zwei bis drei flächenhaft verbreitete und zwischen 5 und 25 m mächtige Flöze, u.a. die Lagerstätte des Geiseltals bei Halle (Sachsen-Anhalt). In grabenartigen, durch halotektonische Bewegungen und vor allem Subrosion von Rötgips und Zechstein-Salinar (TEICHMÜLLER, 1962) während des Mitteleozäns entstandenen Senken konnte sich die Kohlemächtigkeit vervielfachen und so die insgesamt bis 225 m mächtige Braunkohlelagerstätte des Geiseltals bilden. Depressionen solcher Art sind lateral begrenzt, dafür jedoch häufig – wie auch in diesem Fall – mit besonders mächtigen Torfen bzw. Kohlen gefüllt. Das Geiseltal ist bekannt geworden durch seine einzigartigen paläontologischen Funde, sowohl wegen des großen Reichtums an Formen aus fast allen Abteilungen des Tier- und Pflanzenreichs als auch wegen der vorzüglichen Erhaltung der Fossilien. Die Konservierung der Reste erfolgte durch die neutralisierende Wirkung karbonatischer Wässer aus dem Muschelkalk (KRUTZSCH & LOTSCH, 1958). Ähnliche Bedingungen kennt man bisher in anderen tertiären Braunkohlen nicht. Der berühmteste dieser Funde war der Mammutfund von Pfännerhall. Die weitverbreiteten Fossilfunde im Geiseltal wurden zur Einteilung der eozänen Kohlenschichten herangezogen. In dem von salinarem Zechstein unterlagerten Westteil des Weißelster-Beckens wurde die mittel- bis obereozäne und die postmittelmiozäne Sedimentation ebenfalls von Subrosionsvorgängen beeinflusst.

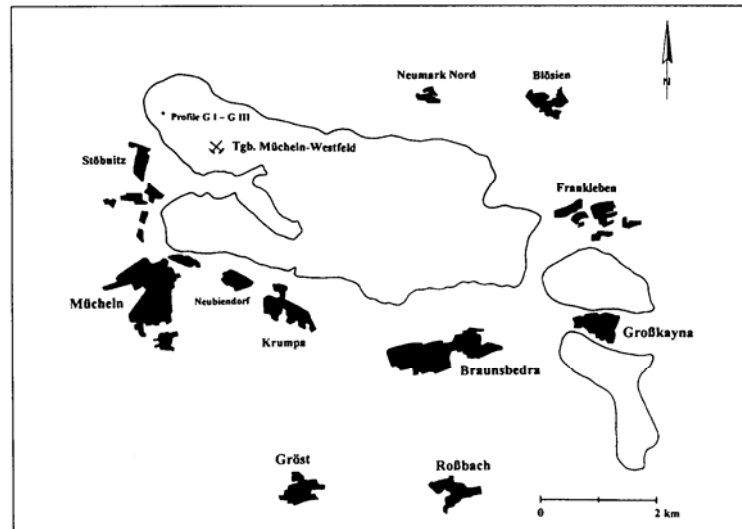


Abb. 31: Lageplan des Geiseltals (HELLMUND & WILDE, 2001)

Die Lage der im Rahmen dieser Kampagne aufgenommenen Profile ist aus Abb. 31 ersichtlich. Eine genaue Charakterisierung der Lithotypen und Kohlenfazies der hier vorliegenden Weichbraunkohlen findet sich bei RIEGEL (2001). Bei dem hier beprobten Profil G II handelt es sich mit etwa 25 m Mächtigkeit um das umfangreichste Profil im untersuchten Aufschlussbereich und auch um das einzige, das mit dem Hangenden der betreffenden Kohle abschließt. Die umliegenden Gesteine stammen aus dem Meso- und Känozoikum. Es wurden durch Bohrungen folgende Schichten nachgewiesen: Unterer, Mittlerer und Oberer Buntsandstein, Unterer Muschelkalk, Eozän mit den Hauptflözen, Oligozän und Pleistozän. Die mitteleozäne Braunkohlenstufe weist fünf Flözbildungsphasen auf, die etwa 1 bis 1,5 Mio. J. andauerten. Die Flöze sind in Basis-, Unter-, Mittel- und Oberflöz eingeteilt. Das hier beprobte Mittelflöz ist mit bis zu 80 m eines der mächtigsten. Das Pleistozän baut größtenteils das Hangende des Tertiärs auf. Im Geiseltalbecken wurden Ablagerungen aus der Elster-Kaltzeit, der Holstein-Warmzeit, der Saale-Kaltzeit, der Eem-Warmzeit und der Weichsel-Kaltzeit nachgewiesen. Die wichtigsten Gesteine sind der Dehlitzer Bänderton aus der Elster-Kaltzeit, der Kriechauer und der Bruckdorfer Bänderton aus der Saale-Kaltzeit sowie mehrere Geschiebemergel aus beiden Kaltzeiten.

Paläoklima

Im Eozän, Oligozän und Miozän drang das Meer von Westen her in mehreren Vorstößen bis in das Gebiet der ehemaligen DDR vor. An seinem Südrand bildete sich ein limnisch-ästuariner Gürtel mit sowohl großflächigen (Leipziger Tieflandsbucht, Brandenburg) als auch an subrosive Senken (Geiseltal, Helmstedt) gebundenen Braunkohlenmooren (Abb. 32).

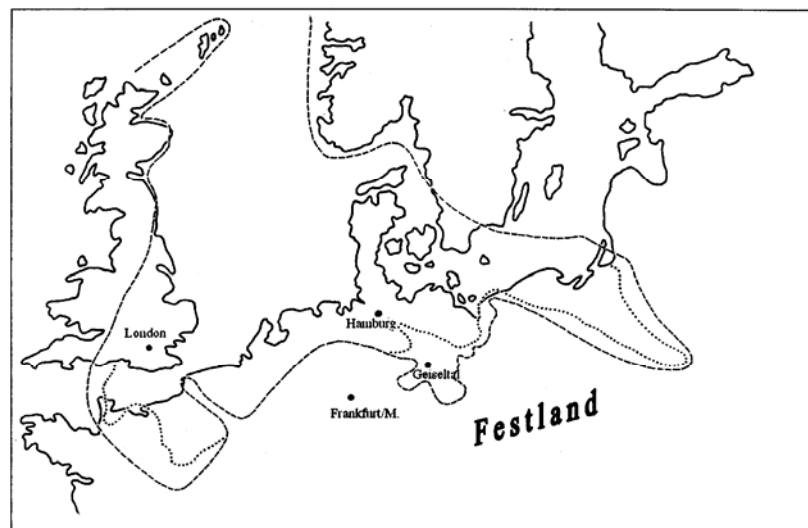


Abb. 32: Paläogeographische Lages des Geiseltals (HELLMUND & WILDE, 2001)

Besonders aufschlussreich sind die Floren- und Faunenfunde des Oberlutet im Geiseltal. Sie zeigen, dass in der Grassteppe Mitteldeutschlands vermoorte Senken mit tropischer Vegetation bestanden, die von großen Insekten, Schlangen, Schildkröten, Eidechsen, Krokodilen, Vögeln und Säugern (*Lophiodon* u.a.) bevölkert wurden. Insgesamt wurden etwa 100 Arten Wirbeltiere, u.a. 45 Arten Säuger verschiedener Ordnungen gefunden. Das Eozän ist die Zeit der beginnenden Radiation der modernen Säugetierordnungen (Geiseltalium). Aufgrund der großen Menge an tierischen Überresten sollte bei der Auswertung das Augenmerk darauf liegen, ob und wenn ja, wie groß der Beitrag von organischen Substanzen oder geochemischen Verteilungsmustern ist, die eventuell nicht auf pflanzliches, sondern tierisches organisches Material zurückgehen.

Alle Tiere weisen auf ein tropisches, mindestens aber subtropisches Klima bzw. frühtertiäres Treibhausklima hin. Die fossilen Hölzer besitzen Jahresringe. Bei diesem Klima kommen aber jahreszeitliche Temperaturunterschiede zur Erklärung weniger in Frage. Es liegt vielmehr näher, an jährliche Schwankungen der Niederschläge zu denken, also an einen Wechsel von Regen- und Trockenzeiten. Dadurch werden einerseits die zeitweiligen Austrocknungen der Seen erklärt, andererseits stimmen damit zahlreiche Befunde überein, aus denen wir auf Überschwemmungen schließen müssen. Die in den Geiseltalkohlen gefundenen feinen Lagen werden als Warven interpretiert. Wenn man diese gemäß den oben ausgeführten Überlegungen als jährliche Ablagerungen akzeptiert, so waren in diesem Gebiet 1000 – 2000 Jahre notwendig, um 1 m Weichbraunkohle zu bilden. Bevor sich 1 m Weichbraunkohle bilden kann, sind vermutlich 6000 – 9000 Jahre Torfakkumulation notwendig (TAYLOR *et al.*, 1998).

(zusammengefaßt nach SITTE *et al.*, 1999; STANLEY, 1994; SCHMIDT & WALTER, 1990; HOHL, 1985; REMY & REMY, 1977; MÄGDEFRAU, 1968; etc.)

3.3.3.2. Quartär

Im Quartär nimmt das Erdbild endgültig sein heutiges Aussehen an und es entstand auch der Lebensraum, in dem der Mensch von seinen frühen Stufen zum gesellschaftlichen, kulturhervorbringenden Wesen wurde. So wurde das Zeitalter der Sammler und Jäger von der Epoche der Ackerbauer und Viehzüchter abgelöst, der schließlich die der Stadtkultur und Industrialisierung folgte. Mehr als 50 % der Schädigungen, die in den letzten drei Jahrhunderten an den globalen Öko-Kreisläufen (Atmosphäre, Wasser-Haushalt, Böden, Arten-Vielfalt und Nährstoff-Versorgung) festgestellt wurden, entfallen auf die vergangenen drei Jahrzehnte. Große Anstrengungen der Menschheit sind notwendig, um die von ihr zum Teil negativ beeinflusste Umwelt so zu gestalten, dass sie weiteren Generationen erträgliche Lebensbedingungen bietet. Das rechtfertigt die hohe Bedeutung, die man der relativ kurzen Zeitspanne des Quartärs zumisst und sie als eigene Periode (System) der Erdgeschichte ausgliedert. Aus diesen Gründen ist nicht nur eine Untersuchung quartärer bzw. rezenter Ablagerungen nach biogenen Substanzen im Vergleich zu älteren Sedimenten interessant, sondern auch die Betrachtung anthropogener Substanzen als Spiegel des menschlichen Einflusses auf die natürliche Lebewelt.

Deutschland

Zusätzlich zu den bisher aufgeführten Proben aus dem Paläozoikum, Mesozoikum und Känozoikum wurden umfangreiche geochemische Analysen an anthropogen belasteten Flusssedimenten durchgeführt. Hierbei wurden sowohl anthropogene Substanzen als auch biogene Komponenten betrachtet. Die untersuchten Proben stammen aus einem Teilabschnitt des Teltowkanals im Stadtgebiet von Berlin (Abb. 33) und wurden von M. Ricking (Fachbereich Geowissenschaften, GEOLAB, Freie Universität Berlin) zur Verfügung gestellt.

Beim Teltowkanal handelt es sich um einen stillgelegten Schifffahrtskanal, der im Zuge des Mauerbaus an der innerdeutschen Grenze mit Wehren versehen wurde. Diese führten dazu, dass er zu einem strömungsberuhigten Bereich mit hohen Sedimentationsraten wurde. Zudem wird diese Region stark durch den Eintrag anthropogener Schadstoffe beeinflusst, z.B. durch industrielle und kommunale Emissionen, Klärwässer und die Schifffahrt. Hinzu kommt als große lokale Emissionsquelle ein ehemaliges Chemiekombinat (Berlin-Chemie, Betonplattenwerk Grünau). Seine Produktpalette umfasste u.a. DDT, Methoxychlor und halogenorganische Verbindungen, die mit den Abwässern in den Teltowkanal gelangten (HEBERER & DÜNNBIER, 1999).

Des Weiteren liegt der Einleiter des Klärwerks Waßmannsdorf ebenfalls direkt am Teltowkanal. Diese Anlage wurde 1927 wegen Überlastung der Rieselfelder in Form einer Vorkläranlage (Emscherbrunnen) in Betrieb genommen. Nach zahlreichen Erweiterungen und Modernisierungen arbeitet das Klärwerk seit 1998 mit folgenden verfahrenstechnischen Anlagen, die die Abwässer mechanisch und biologisch reinigen: Durchgeführt wird eine biologische Phosphatentfernung in Kombination mit Nitrifikation und Denitrifikation, wobei eine zusätzliche Phosphatentfernung durch Simultanfällung möglich ist. Die Ausfällung des

Klärschlamm erfolgt in Faulbehältern. Der ausgefaulte, über Zentrifugen entwässerte und im Trommeltrockner getrocknete Schlamm wird zur Vergasung ins SVZ (Energiewerk) Schwarze Pumpe gefahren. Die Probenahme erfolgte mittels verschiedener feinstratigraphischer Bohrverfahren, auf die hier nicht genauer eingegangen wird.

Die Proben wurden an drei verschiedenen Lokalitäten aus anaeroben Zonen genommen, die aus Abb. 32 ersichtlich sind, und im Folgenden genauer beschrieben werden:

- Die beiden Proben Rz 1 und Rz 2 wurden im Juli 1999 50 m hinter der Eisenbahnbrücke in einer Wassertiefe von 2,8 m genommen. Dieser Sedimentkern wurde in einen oberen (0 - 3 cm) und einen unteren (3 - 10 cm) Teil aufgespalten.
- Die Probe Rz 3 wurde im Juni 1995 in einer Wassertiefe von 1,5 m an der Einleitung des ehemaligen Standorts der Berlin-Chemie genommen.
- Probe Rz 4 wurde im Herbst 1999 50 m unterhalb der Einleitung des Klärwerkes Waßmannsdorf in einer Wassertiefe von ca. 1,5 – 2,0 m als Mischprobe der oberen 15 cm Sediment genommen.

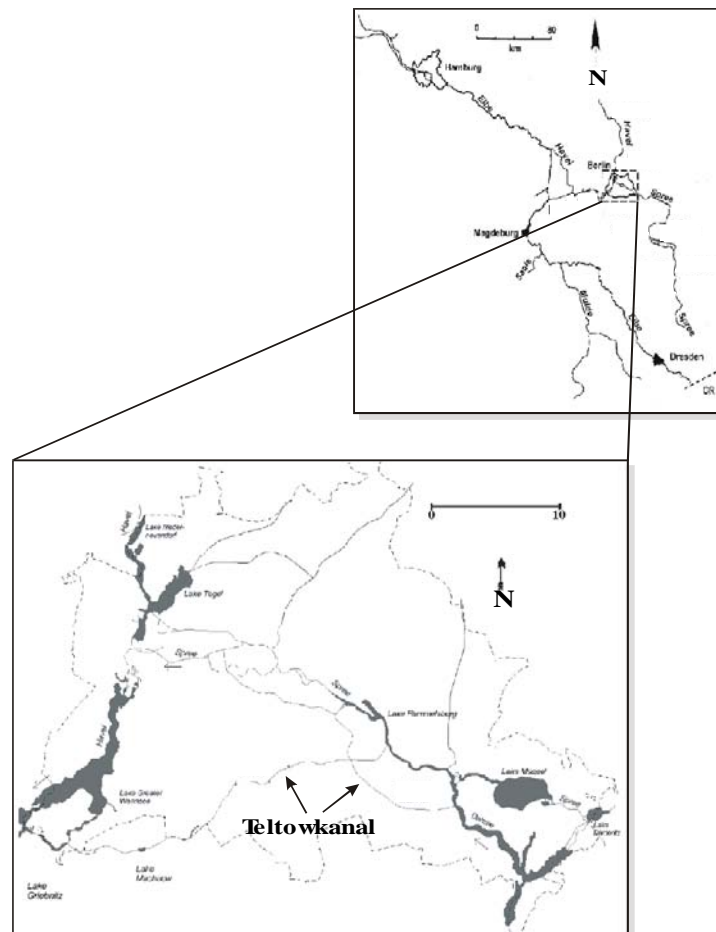


Abb. 33: Lageplan Teltowkanal

4. METHODIK

Um der in Kapitel 1.1. beschriebenen Zielsetzung gerecht zu werden, bedarf es einer umfassenden Analytik, die es erlaubt, makromolekulares Material in seiner gesamten, durch die strukturelle Vielfalt hervorgerufenen Komplexität zu erfassen. Diese strukturelle Vielfalt wird durch die unzähligen Kombinationsmöglichkeiten, mit denen niedermolekulare Substanzen miteinander vernetzt werden können, hervorgerufen. Die angewandten Methoden lassen sich in drei Bereiche unterteilen:

1. **Generelle Charakterisierung des Probenmaterials**
Hierzu gehören vor allem die Untersuchungen, die es erlauben, einen Überblick über Typ, Reife und die vorhandenen Arten chemischer Bindungen bzw. chemischer Struktureinheiten zu geben: Messungen des organischen Kohlenstoffs, Rock-Eval-Pyrolysen und FTIR-Messungen. Diese Untersuchungen sind erforderlich, um die Eignung der Proben im Sinne der unter Kapitel 3.1. aufgeführten Anforderungen an das Probenmaterial festzustellen.
2. **Mikroskopische Untersuchungen**
Dieser Bereich schließt die lichtmikroskopische Erfassung des organischen Materials im Auflicht und Durchlicht in Form von Rohmaterial und Kerogenkonzentraten sowohl unter Normallicht als auch unter Fluoreszenzanregung ein. Diese Vorgehensweise macht es möglich, die unterschiedlichen Typen organischer Substanz zu identifizieren. Erst diese Ergebnisse erlauben es, die im dritten Analytikbereich identifizierten Substanzen eindeutig auf biogene Vorläufer zurückzuführen.
3. **Geochemische Untersuchungen**
Dieser Bereich der Analytik umfasst alle degradativen Techniken, die das makromolekulare Material in niedermolekulare Bestandteile zerlegen und somit erst einer herkömmlichen gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse zugänglich machen: sei es thermisch, chemisch oder durch eine Kombination aus thermischer und chemischer Degradation. Zusammengenommen liefern diese Untersuchungen Informationen über die Struktur des Kohlenstoffgrundgerüsts und seiner funktionellen Einheiten sowie über adsorbierte oder in der makromolekularen Matrix eingekapselte, niedermolekulare Verbindungen (Kapitel 2.3.).

Im Folgenden wird die oben zusammengefasste Analytik fortlaufend beschrieben:

4.1. Überblick über die verschiedenen Analysengänge

Eine erste Übersicht über die durchgeführten Analysemethoden gibt das folgende Analysenschema (Abb. 34). Das nichtextrahierbare kohlige Material wurde entsprechend der petrographischen Notwendigkeit umfassend mikroskopisch charakterisiert und geochemisch streng sequentiell untersucht. Der sequentielle Abbau ermöglicht eine genaue Unterscheidung der Anbindungsmechanismen verschiedener Substanzen an das Kohlenstoffgrundgerüst. Um der größeren Komplexität bzw. der höheren Funktionalität des rezenten organischen Materials gerecht zu werden, wurde für diese Proben das Analysenschema erweitert. Hier fällt aufgrund des Materials der mikroskopische Teil knapper aus, während der geochemische erweitert wurde. Es wurde hier sowohl eine sequentielle als auch eine separate chemische Degradation durchgeführt.

Das Analysenschema wurde aufgrund der Übersichtlichkeit zweigeteilt (Abb.34 und 35). Die Extraktion und die Auftrennung des Extraktes, die nur zu Vergleichszwecken vorgenommen wurde, wird nicht dargestellt. Eine genaue Beschreibung findet sich in Kapitel 4.2.1. (Extraktion).

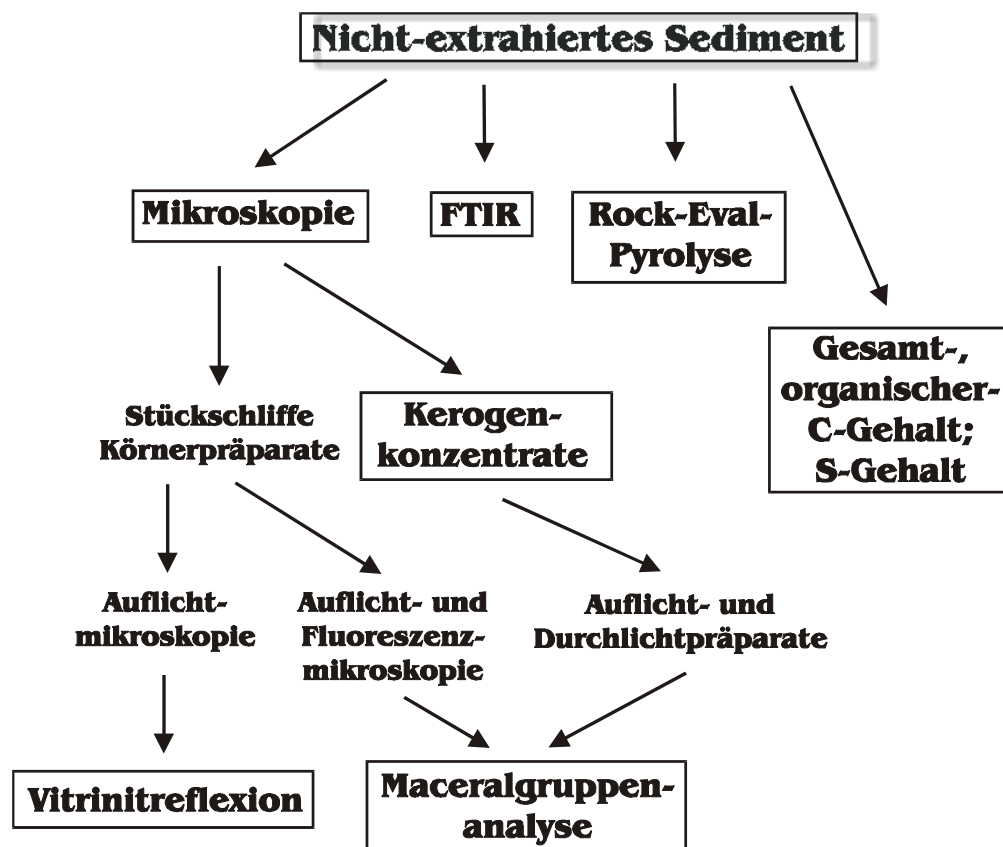


Abb. 34: Fließschema der durchgeführten Analysengänge am nicht-extrahierten Sediment

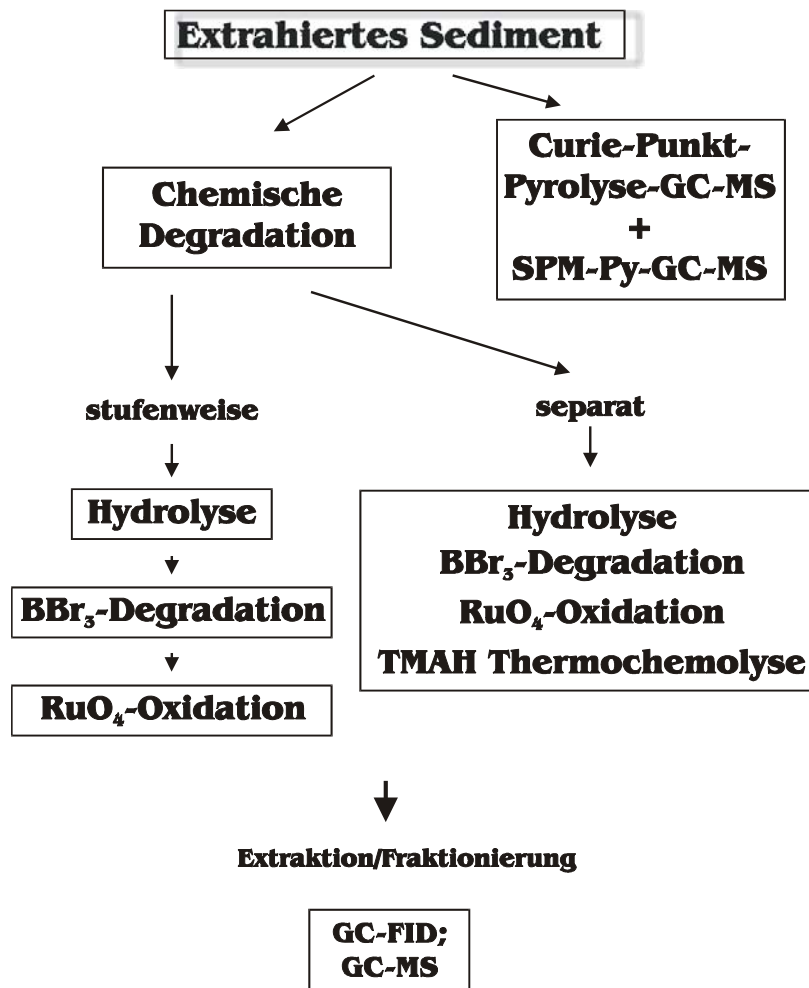


Abb. 35: Fließschema der durchgeführten Analysengänge am extrahierten Sediment

4.2. Probenaufbereitung und Vorbereitung für die einzelnen Analysenschritte

Bei der Art des Probenmaterials lassen sich verfestigte Sedimente, Kohlen verschiedener Festigkeit und Lockersedimente unterscheiden. Während die Lockersedimente direkt der Extraktion zugeführt werden konnten, war bei den Kohlestücken eine homogenisierende Zerkleinerung nötig. Zunächst erfolgte nach der Abnahme eines Stückes für die Mikroskopie eine grobe Vorzerkleinerung mittels Backenbrecher und dann eine repräsentative Durchmischung durch wiederholte Halbierung des Materials, so dass eine für die gesamte Probenmenge repräsentative Teilprobe in der Scheibenschwingmühle analysenfein ($<64\mu\text{m}$) gemahlen werden konnte. Zwischen den einzelnen Mahlvorgängen wurde die Scheibenschwingmühle mit Aceton und Seesand gereinigt. Die Dauer der einzelnen Mahlvorgänge wurde auf 15 Sekunden beschränkt, um eine zu starke Aufheizung der Probe und damit eine thermische Veränderung labiler Komponenten in den unreifen Proben zu vermeiden. Die Aufbereitung aller Proben wurde unter weitgehendem Verzicht auf Kunststoffmaterialien durchgeführt, um eine Kontamination durch organische Substanzen zu minimieren. Eine

massenspektrometrische Analyse einzelner Proben zeigte jedoch geringe Verunreinigungen (sogenannte Weichmacher), die durch die unumgängliche Verwendung von Kunststoffmaterialien bei der chemischen Analytik eingetragen wurden, und Substanzen der gaschromatographischen Septen, die durch das Durchstechen mit der Spritzennadel in den Injektorraum gelangten. Bei den Kohleproben stellt das kein Problem dar, da solche Verbindungen in diesem Material nicht natürlich vorkommen. Bei den rezenten Flusssedimenten, in denen Substanzen dieser Art sehr wohl enthalten sein können, erfolgt eine Abschätzung der Herkunft dieser Komponenten aufgrund von Erfahrungswerten. Auch Überlagerungen ergeben sich in diesem Zusammenhang kaum, da die Weichmacher in Bereichen eluieren, in denen keine für diese Fragestellung relevanten Verbindungen mehr auftreten. Zusätzlich wurden für jede geochemischen Analysenart Blindproben gemessen. Hierbei wurde die Analytik gemäß der vorliegenden Beschreibung jedoch ohne Zugabe von Probenmaterial durchgeführt.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden mehreren Reinigungsgängen unterzogen, um Kontaminationen zu minimieren. So wurden die Gefäße zunächst mechanisch gereinigt und dann über Nacht in eine handelsübliche Detergens-Lösung (Extran, Merck) gelegt und nachfolgend mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser gespült. Darauf folgte ein Reinigungsgang in der Spülmaschine und abschließend eine Behandlung im Ultraschallbad und ein erneutes Spülen mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser. Unmittelbar vor Gebrauch wurden sämtliche Gerätschaften jeweils zweimal mit Aceton und Hexan gespült. Die verwendeten Lösungsmittel wurden allesamt durch Destillation aufgereinigt und die Reinheit gaschromatographisch getestet. Das Reinigen fester Chemikalien erfolgte entweder durch Ausheizen (z. B. bei der Infrarot-Spektroskopie zur Entfernung von Wasser oder zur Reinigung der Glasröhrchen bei der Pyrolyse), durch Reinigung mit Aceton in einer Soxhlet-Apparatur oder mit Aceton und Hexan im Ultraschallbad (bei der Rutheniumtetroxidoxidation). Informationen zu den verwendeten Reagenzien und Standardsubstanzen finden sich in den einzelnen Analysenbeschreibungen.

4.2.1. Extraktion

Die Extraktion erfolgte je nach Probenmaterial auf verschiedene Weise. So wurden die Kohlen für 5 Minuten mit je 30 ml eines azeotropen Gemischs aus Aceton, Methanol und Chloroform (1,3 : 1 : 1,1; Sdp. 56-58°C) in fünfmaliger Wiederholung mittels eines Dispergiergerätes (Ultra Turrax) extrahiert. Im Anschluss an jeden Extraktionsschritt wurden die Proben 10 Minuten bei ca. 4000 Umdrehungen/min zentrifugiert und das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und durch sauberes ersetzt. Abschließend wurden die Proben noch einmal mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch eine Woche in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Hierbei wurden Glasfaser-Soxhlehülsen verwendet, um eine Kontamination der Proben mit Cellulose zu vermeiden.

Die rezenten Sedimente wurden in folgender Abfolge sequentiell mittels eines hochoberigen Dispergiergerätes (Ultra Turrax) extrahiert: zweimal mit Aceton, einmal mit Aceton/Hexan (50:50 v/v) und einmal mit Hexan.

Die vereinigten Einzelextrakte wurden mit einem Rotationsverdampfer eingedunstet und über eine mit Na₂SO₄-gefüllte Pasteurpipette getrocknet. Anschließend wurde der auf 0.5 ml eingedunstete Rohextrakt flüssigchromatographisch getrennt.

4.2.1.1. Flüssigchromatographische Trennung des Extraktes

Die flüssigchromatographische Trennung der Extrakte erfolgte mittels Säulenchromatographie über aktiviertes Kieselgel (Kieselgel 60, 30 – 60 µm) mit Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität (SCHWARZBAUER, 1997). Nach der Aktivierung des Kieselgels in den gepackten Säulen (200 °C über Nacht) wurde die Säule vor Beginn der Trennung mit dem Lösungsmittel der ersten Fraktion konditioniert. Bei jeder Fraktion wurde das Ausgangsgefäß jeweils mit 0.5 ml des jeweiligen Lösungsmittels nachgespült und diese Menge dann zusätzlich auf die Säule gegeben.

Die Proben eozänen Alters aus dem Geiseltal wurden im Rahmen einer Diplomarbeit (s. auch SCHMITZ *et al.*, 2001) in vier Fraktionen aufgetrennt, während die rezenten Flusssedimente in sechs Fraktionen getrennt wurden:

Geiseltal:

1. Fraktion: 5 ml Pentan
2. Fraktion: 5 ml Pentan/Dichlormethan (40:60 v/v)
3. Fraktion: 5 ml Dichlormethan
4. Fraktion: 5 ml Methanol

Rezente Flusssedimente:

1. Fraktion: 5 ml Pentan
2. Fraktion: 8.5 ml Pentan/Dichlormethan (95:5 v/v)
3. Fraktion: 5 ml Pentan/Dichlormethan (90:10 v/v)
4. Fraktion: 5 ml Pentan/Dichlormethan (40:60 v/v)
5. Fraktion: 5 ml Dichlormethan
6. Fraktion: 5 ml Methanol

Derivatisierung:

Der gaschromatographischen bzw. gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchung sind nur solche Proben zugänglich, die ohne Zersetzung den zur Aufnahme des Spektrums erforderlichen Dampfdruck erreichen. Diese Bedingung wird von sehr vielen organischen Verbindungen erfüllt. Ausnahmen hierbei bilden hochpolymere Substanzen und solche mit stark polaren Gruppen, da diese im Allgemeinen vor Erreichen eines Mindestdampfdrucks thermisch zersetzt werden. Bei den Hochpolymeren ist es meist nur

möglich, die Pyrolyseprodukte zu untersuchen. Sehr polare Verbindungen können einer gaschromatographischen bzw. gaschromatographisch-massenspektrometrischen Untersuchung dagegen durch eine Überführung in leichter flüchtige Derivate, z.B. durch Methylierung, Acylierung oder Silylierung, zugänglich gemacht werden. Zusätzlich können Verbindungen stabilisiert werden, die bei der erforderlichen Analysentemperatur instabil sind, und unter Umständen kann die chromatographische Trennung einzelner Substanzgruppen verbessert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Derivatisierungsreagenzien sind Trimethylsulfoniumhydroxid (TMSH), Tetramethyl-ammoniumhydroxid (TMAH) und Methyl-Trimethylsilyl-Trifluoracetamid (MSTFA). Diese Reagenzien wirken dadurch, dass sie acide funktionelle Gruppen durch Methyl- bzw. Trimethylsilylgruppen ersetzen. Genauere Angaben finden sich in den einzelnen Unterkapiteln.

Zuordnung und Quantifizierung von Einzelkomponenten:

Normalerweise erfolgt die Zuordnung der Einzelsignale in einem Chromatogramm über die Retentionszeiten. Das bedeutet, dass ein und dieselbe Substanz unter gleichen Messbedingungen immer zu einer bestimmten Zeit im Detektor erfasst wird. Die Retentionszeit wird anhand eines Vergleiches zu Standardsubstanzen überprüft. Das FID-Signal ermöglicht zudem eine Quantifizierung der identifizierten Substanzen. Dafür wurden alle Proben mit einem sogenannten internen Standard versetzt.

Aufgrund der Vielzahl der in die Auswertung einbezogenen Substanzen war es vom zeitlichen Aufwand her nicht möglich alle identifizierten Substanzen über Vergleichsmessungen zu Standardsubstanzen zu identifizieren. Deshalb erfolgte die Auswertung über den Vergleich der signifikanten Fragmente mit denen der Bibliotheksspektren (hier NIST und Wiley).

4.3. Pauschalparameterbestimmung

Zur generellen Charakterisierung wurde an 55 Proben der Gesamtkohlenstoff (TC), der organische Kohlenstoffgehalt (TOC) und der Gesamtschwefel (TS) bestimmt. Zudem wurden bei ausreichender Probenmenge Rock-Eval-Pyrolsen durchgeführt. Die wichtigsten Probenparameter – das Verhältnis von terrigenem zu marinem Material und die Reife – konnten aber auch für diese Proben anhand der Mikroskopie bestimmt werden.

4.3.1. Gesamtkohlenstoff-, organischer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt

Die Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehaltes (TC), des organischen Kohlenstoffgehaltes (TOC) und des Gesamtschwefels (TS) erfolgte mit einem LECO CS-225 (Carbon-Sulphur-Determinator) am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-4) im Forschungszentrum Jülich.

Zur Bestimmung der Kohlenstoffgehalte wurden jeweils 20 – 60 mg Probe in Keramiktiegel eingewogen und das organische Material im Sauerstoffstrom bei 1100 °C zu CO₂ verbrannt und die entstehende Gasmenge mittels eines Infrarot-Detektors gemessen. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wird der Schwefel zu SO₂ oxidiert und ebenfalls mit einer Infrarotmesszelle bestimmt.

Die Messung der TC- und TS-Gehalte fand an Proben statt, die zuvor mit Ethanol (C₂H₅OH) benetzt und wieder getrocknet wurden. Durch die auf diese Weise besser benetzbare Oberfläche wird eine bessere Verbrennung gewährleistet. Für die Messung des TOC-Gehaltes muss vor der Verbrennung im LECO der karbonatische Anteil der Probe entfernt werden. Hierfür wird die Probe zweimal mit 25 %iger Salzsäure (HCl) versetzt und im Sandbad bei ca. 100 °C getrocknet. Zur Entfernung der Chloridionen wird die Probe anschließend zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und erneut getrocknet.

Alle Messungen sind Doppelbestimmungen. Zur Rekalibrierung des Gerätes werden in regelmäßigen Abständen sogenannte Eichringe mit einem genau definierten Anteil an Kohlenstoff bzw. Schwefel gemessen.

Der Karbonatgehalt wird als CaCO₃-Äquivalent berechnet, wofür folgende Formel benutzt wird:

$$\text{CaCO}_3 [\text{Gew.}\%] = (\text{TC} - \text{TOC}) * (100,9/12,01)$$

Eine Unterscheidung verschiedener Karbonate ist mit dieser Methode allerdings nicht möglich. Sind größere Mengen anderer Karbonatphasen (z.B. Dolomit) vorhanden, so sind die errechneten Karbonatgehalte um max. 8 % des Messwertes zu hoch.

Neben der generellen Information über TC, TOC und TS-Gehalte und damit der Festlegung, ob es sich bei den Proben um Kohlen handelt oder ob eine Störung der geochemischen Analytik durch zu viel Schwefel zu erwarten ist, ist die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes eine Voraussetzung für die anschließende Rock-Eval-Pyrolse, da hierüber die Probenmenge für diese Messungen bestimmt wird. Von einer an organischem Material reichen Probe muss entsprechend weniger Probenmenge pyrolysiert werden als von einer an organischem Material armen.

4.3.2. Rock-Eval-Pyrolyse

Die Rock-Eval-Pyrolyse ist eine Methode, um gleichzeitig Typ und Reife von organischem Material in Kohlen und Sedimenten zu bestimmen (TISSOT & WELTE, 1984). Im Prinzip handelt es sich um eine thermische Zersetzung unter Sauerstoffabschluss (RADKE *et al.*, 1997), bei der eine thermische Diagenese simuliert wird. Alle Analysen wurden an einem Rock-Eval II-Gerät der Firma Delsi Instruments (Aufheizprogramm 1; Auswertung Multi-Chrom) am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-4) im Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Analysenschritte sowie die sich aus diesen Daten ergebenden Aussagemöglichkeiten kurz dargestellt (vgl. auch Abb. 36). Umfassende Literatur zu diesem Themenkreis liegt u.a. von den Entwicklern dieser Methode ESPITALIÉ *et al.* (1977), ESPITALIÉ *et al.* (1985a, b; 1986a, b) und PETERS (1986) vor.

Es werden 10 – 100 mg Probe (je nach Kohlenstoffgehalt) in einem Metalltiegel eingewogen. Zu Beginn der Messung wird die Probe in eine Heliumatmosphäre gebracht und die Brennkammer mit Helium gespült, um eventuell vorhandenen Sauerstoff zu entfernen. Danach wird die Probe in die Brennkammer gefahren, um die freien Kohlenwasserstoffe zu mobilisieren. Die Proben werden zunächst mit einer Heizrate von 25 °C/min in einer inerten Atmosphäre (Helium) auf 300 °C erhitzt und die dabei freiwerdenden Kohlenwasserstoffe unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) quantitativ ermittelt. Diese bilden den sogenannten S₁-Peak. Anhand des S₁-Peaks kann abgeschätzt werden, ob freie Kohlenwasserstoffe (in der geologischen Vergangenheit gebildet) in der Probe vorhanden waren. Wesentliches Ziel der Eliminierung dieser Kohlenwasserstoffe ist allerdings ein Verhindern der Messwertverfälschung bei den weiteren Schritten durch diese möglicherweise einmigrierten Produkte.

Anschließend wird die Probe mit einer Heizrate 25 °C/min auf 550 °C aufgeheizt. Die dabei entstehenden Gase werden in zwei Gasströme aufgeteilt. Ein Gasstrom wird durch einen Flammenionisationsdetektor (FID) geschickt. Dabei werden die durch das Cracken von Kerogen und Asphaltenen neu entstandenen Kohlenwasserstoffe (>C₄₀) detektiert und als S₂-Peak aufgezeichnet. Diejenige Temperatur, bei der die meisten Kohlenwasserstoffe generiert werden (Maximum des S₂-Peaks), wird als T_{max} bezeichnet und kann bei genügend ausgeprägtem S₂-Peak als Reifeindikator dienen. Die Gase des zweiten Gasstromes werden im Temperaturbereich von 300 – 390 °C in eine Kühlfalle geleitet.

Nach der vollständigen Erfassung des S₂-Peaks wird die Kühlfalle aufgeheizt und das CO₂ mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt. Dieses CO₂-Signal bildet den S₃-Peak. Das im Temperaturbereich zwischen 300 und 390 °C entstehende CO₂ entstammt hauptsächlich dem Kerogen. Bei höheren Temperaturen als 390 °C kommt es zur Zersetzung von Karbonaten, besonders des instabilen Siderits (TISSOT & WELTE, 1984). Durch das gezielte Auffangen des CO₂ bis 390 °C wird verhindert, dass CO₂, welches durch den Zerfall dieser Karbonate entsteht, mit in den S₃-Peak einfließt. Eine ausführliche Diskussion über Einflüsse durch andere Minerale findet sich bei KATZ (1983) und PETERS (1986) bzw. SASSEN & CHINN (1989).

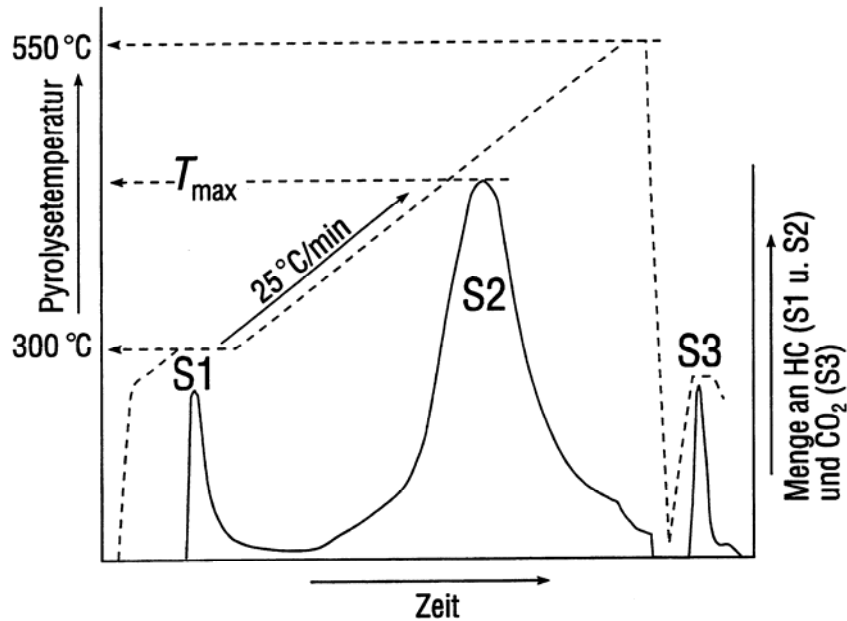


Abb. 36: Prinzip der Rock-Eval-Pyrolyse mit wesentlichen ermittelbaren Parameter (BÜKER, 1996)

Aus den genannten Parametern lassen sich der Wasserstoff-, Sauerstoff- sowie der Produktionsindex bestimmen. Im Folgenden werden die bei der Rock-Eval-Pyrolyse verwendeten Abkürzungen tabellarisch aufgeführt und stichwortartig erläutert.

T_{max} : Temperatur (°C), bei der die meisten Kohlenwasserstoffe gebildet werden (Maximum des S_2 -Peaks; Reifeanzeiger), bzw. Temperatur bei maximaler pyrolytischer Degradation

S_1 : Menge der freien bzw. bereits generierten Kohlenwasserstoffe (Öl und Gas) im Gestein (mg/g Probe)

S_2 : Menge an Kohlenwasserstoffen, die bei der Pyrolyse bis 550 °C gebildet werden (mg/g Probe); entspricht annähernd dem noch vorhandenen Kohlenwasserstoffbildungspotential.

S_3 : Menge des gebildeten CO_2 (mg/g Probe)

PI: Produktionsindex = $S_1/(S_1+S_2)$; Reifeanzeiger, der das Verhältnis der freien, destillierbaren Kohlenwasserstoffe zur Gesamtmenge der extrahierbaren und pyrolytisch gewinnbaren Kohlenwasserstoffe des Gesteins angibt

S_2/S_3 : Verhältnis S_2/S_3 kann eine Klassifizierung der Kerogentypen ermöglichen; dabei gilt in erster Näherung:

- 0 – 2,5: Typ III Gas-Muttergestein
- 2,5 – 5: Typ III Gas/Öl-Muttergestein
- 5 – 10: Typ I oder Typ II, Öl-Muttergestein

TOC: Total Organic Carbon = organischer Gesamtkohlenstoffgehalt einer Probe in Gewichtsprozent.

HI: Hydrogen-Index (Wasserstoff-Index) = $(S_2/TOC) \cdot 100$ in (mg/g TOC)

OI: Oxygen-Index (Sauerstoff-Index) = $(S_3/TOC) \cdot 100$ in (mg/g TOC)

Die HI- und OI-Werte lassen sich in einem Diagramm darstellen und ermöglichen so eine Darstellung, die dem van Krevelen-Diagramm entspricht. Die Temperatur T_{max} nimmt mit steigender Reife des organischen Materials zu. Da publizierte Korrelationen zwischen T_{max} -Werten und Vitrinitreflexionen bestehen, ist aus den T_{max} -Werten die Abschätzung der Vitrinitreflexion möglich (u.a. TEICHMÜLLER & DURAND (1983), DURAND & PARATTE (1983), ESPITALIÉ *et al.* (1986b), FRANCU *et al.* (1989), TODOROV *et al.* (1993), VELD *et al.* (1993)). Wichtig ist hierbei allerdings, dass nur T_{max} -Werte verglichen werden können, die am gleichen Typ organischen Materials bestimmt wurden. So wird ein organisches Material vom Kerogen Typ III (höhere Landpflanzen als Ausgangsmaterial) gegenüber einem Typ I (Algen als Ausgangsmaterial) bei gleicher thermischer Reife schon bei niedrigeren Pyrolysetemperaturen die maximale Kohlenwasserstoffabgabe erreichen. Für die verschiedenen Typen des organischen Materials sind in Abhängigkeit vom biogenen Ausgangsmaterial bestimmte HI/OI-Verhältnisse charakteristisch (z.B. TISSOT & WELTE, 1984, vgl. auch Kapitel 4.3.).

Vorteil der Rock-Eval-Pyrolyse ist die schnelle und kostengünstige Analytik. Ein Nachteil besteht allerdings in der Tatsache, dass das gesamte in der Probe enthaltene organische Material analysiert wird. So kann also nicht direkt zwischen authigenem und detritischem, eventuell bereits mit hoher Reife eingetragenen organischen Material unterschieden werden. Diese Faktoren können das Pyrolyseergebnis durchaus beeinflussen. Daher wurde immer eine Probenserie gemessen, so dass die Ergebnisse im größeren Rahmen und in Relation zueinander interpretiert werden können. Im Verlauf einer solchen Messreihe wird das Gerät regelmäßig durch Messen eines Standards kalibriert.

Die Rock-Eval-Pyrolyse ist eine gute Methode zur Charakterisierung von Erdölen. Für detailliertere Untersuchungen ist sie aber nicht mehr ausreichend. Hier ist eine Korrelation mit mikroskopischen Methoden notwendig, um die Rock-Eval-Analysen zu unterstützen, da diese keine Unterscheidung zwischen syn- oder epigenetischem Material ermöglichen. Bei der im nächsten Kapitel beschriebenen Vitrinitreflexion ist es möglich, festzustellen, welches Material umgelagert ist.

4.3.3. Vitrinitreflexion

Da die Vitrinitreflexion im Rahmen dieser Arbeit zu den Pauschalparametern gehört und einer Überprüfung der Eignung und einer ersten Charakterisierung des Probenmaterials dient, wird der Ablauf der Messungen an dieser Stelle beschrieben. Im Folgenden findet sich eine Beschreibung der Durchführung der Messungen. Die Probenvorbereitung und Anschliffherstellung wird in Kapitel 4.5. (Organische Petrographie) detailliert besprochen.

Der Reflexionsgrad der Vitrinite ist heute der wichtigste Parameter, um den Reifegrad von Kohlen und fein verteiltem organischen Material in Sedimenten zu bestimmen. Er ist definiert als der Quotient aus dem senkrecht zurückgestrahlten Licht zu dem senkrecht auf den Prüfkörper auftreffenden Licht und wird gegen einen Standard mit bekannter Reflexion gemessen. Die Messung des mittleren Reflexionsvermögens (% R_r) der Vitrinite bedeutet, dass die Messung unter Verwendung unpolarisierten Lichts (Wellenlänge 546 nm) und unabhängig von der Orientierung der einzelnen Partikel erfolgt. Die Ergebnisse werden als arithmetisches Mittel dargestellt. Die angestrebte Zahl von 200 Messpunkten konnte bei den meisten Proben verwirklicht werden. Ausnahmen stellten hier die sehr unreifen Proben aus dem Geiseltal und Proben mit einem geringeren Gehalt an organischem Material dar, bei denen deutlich weniger geeignete Messpunkte vorhanden waren. In Tabelle 3 im Anhang werden neben dem mittleren Reflexionsvermögen die Zahl der Messungen (N) und die jeweilige Standardabweichung (SD) angegeben.

Die Bestimmung des mittleren Reflexionsgrades R_r (%) wurde entsprechend der DIN 22020, Teil 5 (1988) bzw. unter Berücksichtigung der in STACH *et al.* (1982) und TAYLOR *et al.* (1998) angegebenen Richtlinien durchgeführt. Eine umfassende Darstellung der Vorgehensweise bei petrographischen Analysen findet sich in den im INTERNATIONAL HANDBOOK OF COAL PETROLOGY (1963, 1971, 1975, 1993) festgelegten Standards. Zur Messung wurde ein Zeiss Universal Mikroskopphotometer (MPM 01K) mit einem Epiplan 40/0,85 Öl-Objektiv, einer Leuchtfeldblende von 0,04 mm Durchmesser sowie einer Messfeldblende verwendet. Als Standard diente ein Yttrium-Aluminium-Granat mit einem Reflexionsgrad von 0,89 % R_r .

Mikroskopie der Pyrolyserückstände

Um den Einfluss und die Auswirkungen der Thermischen Degradation (Kapitel 4.6.) auf das untersuchte organische Material besser einschätzen zu können, wurden die Pyrolyserückstände stichprobenartig mikroskopiert. Die Reflexionsmessung erfolgte hier, soweit noch erkennbar, an den o.g. Maceralen bzw. an den „homogenen Bereichen“ in diesen hochtemperierten Rückständen.

4.4. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Spektroskopische Methoden, wie z.B. die Infrarot-Spektroskopie, liefern Strukturinformation, die eine erste Übersicht über funktionale Verbrückungen innerhalb eines molekularen Systems liefern, in dem individuelle Adsorptionsbanden typischer Molekülgruppen eingehend untersucht werden.

Alle Proben wurden mit einem Nicolet FT-IR 505 gemessen. Dieses Gerät benutzt die Fourier-Transform-Technik, eine Weiterentwicklung der konventionellen IR-Technik (GOTTWALD & WACHTER, 1997). Zur Durchführung der Messung wird eine geringe Probenmenge (<1 mg) mit 200 mg KBr als Trägerstoff nach Homogenisierung im Achatmörser unter einem Druck von ca. 8 t zu einer Pille gepresst. Vor und während des Pressvorgangs zieht eine Vakuumpumpe die eventuell vorhandene Feuchtigkeit aus der Presskammer. Gemessen wurde mit einer optischen Auflösung von 4 cm^{-1} und 1024 Scans. Als Vergleichs- bzw. Backgroundspektrum wurde ein reiner KBr-Pressling verwendet. Das Kaliumbromid wurde zwar bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt, es blieb aber immer noch Kristallwasser vorhanden. Da dieses sehr starke OH-Adsorptionen hervorrief, die probenrelevante Informationen überdeckten, wurde es nötig, diesen KBr-Background vom Substanzspektrum zu subtrahieren.

Im infraroten Bereich ist die Absorption von Strahlung mit der Anregung von Molekülschwingungen und -rotationen verbunden. Bei der IR-Spektroskopie werden diese Molekülschwingungen oder -rotationen als Absorption im IR-Spektrum gemessen. Die folgende Auflistung gibt einen Überblick über die wichtigsten IR-aktiven Gruppen in Kerogen (KING *et al.*, 1963; ERDMAN, 1965a,b; ESPITALIÉ *et al.*, 1973; ROBIN, 1975; ROBIN & ROUXHET, 1976):

1. OH-Gruppen (Phenole, Alkohole, Carbonsäuren): breite asymmetrische Bande bei 3430 cm^{-1}
2. Aliphatische CH_2 und CH_3 -Gruppen: starke Absorption, die meistens zwei Maxima bei 2920 und 2855 cm^{-1} zeigt, aber durch mehrere feine Banden hervorgerufen wird
3. C=O-Gruppen (Ketone, Carbonsäuren, Ester): breite Bande mit einem Maximum bei 1710 cm^{-1}
4. Aromatische C=C-Bindungen mit einem Anteil anderer Bindungen, wie z.B. olefinische C=C-Bindungen, bestimmte Typen von C=O-Gruppen und freiem Wasser (ROBIN & ROUXHET, 1976): breite Bande bei 1630 cm^{-1}
5. CH_3 -Bindungen und lineare und zyklische CH_2 -Bindungen bei 1455 cm^{-1}
6. CH_3 -Gruppen bei 1375 cm^{-1}
7. C-O stretching und O-H bending im Bereich von 1400 bis 1040 cm^{-1}
8. Verschiedene aromatische C-H-Bindungen: eine Abfolge schwächerer Banden von 930 bis 700 cm^{-1} , die von der Anzahl der angrenzenden Protonen abhängig ist
9. Aliphatische Ketten mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen: Bande bei 720 cm^{-1}

Ausgewertet werden die aus den unterschiedlichen Frequenzen (abhängig von Bindungsstärke und Atommasse) der Bindungsschwingungen hervorgehenden Absorptionsbanden im Infrarotspektrum.

4.5. Organische Petrographie

Wie in Kapitel 4.2. erläutert, wurde bei allen Proben – soweit möglich – ein Stück des Gesamtgesteins zur Anschliffherstellung benutzt. Bei einigen Proben war es aufgrund der Materialbeschaffenheit nicht möglich, einen Stückschliff herzustellen. In diesen Fällen wurde dann mit Probenbruchstücken ein Körnerpräparat hergestellt. Zur Herstellung der polierten Anschliffe wurden die Probenbruchstücke oder die senkrecht zur Schichtung gesägten Probenstücke in Epoxy-Harz (Scandiplex) eingegossen. Das Aushärten der Präparate dauerte 24 Stunden. Danach wurden sie zunächst mit zwei Diamantschleifscheiben unterschiedlicher Körnung (75 und 3 μm) jeweils 20 Sekunden angeschliffen. Die Politur erfolgte mit drei Diamantpoliermitteln (Metadi-Fluid) verschiedener Körnung (6 μm , 3 μm , 1 μm) jeweils ca. 3 Minuten und abschließend mit einem Oxidpoliermittel (F-Final) für eine Zeit von 30 Sekunden. Verwendet wurde das Schleif- und Poliergerät Phoenix 4000 der Firma WIRTZ. Die so hergestellten Anschliffe wurden dann in Normal- und Fluoreszenzauflicht betrachtet. Zusätzlich wurden Durchlichtpräparate hergestellt, in dem Probenmaterial auf einen Objektträger aufgetragen wurde.

4.5.1. Kerogenkonzentrate

Zur Herstellung von Kerogenkonzentraten (HCl/HF) wird das auf <1mm zerkleinerte Probenmaterial zunächst mit H_2O dest. ausgewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Darauf folgt die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure (25 %ige HCl) über einen Zeitraum von 24 Stunden. Auf einer Heizplatte (70 °C im Probengefäß) werden unter ständigem Rühren die Karbonate, Oxyde, Hydroxyde, Sulfide und Sulfate aufgelöst (DURAND & NICAISE, 1980). Danach wird mehrmals mit destilliertem Wasser nachgespült. Zur Auflösung der Silikate wird eine Mischung aus 25 %iger Salzsäure und 40 %iger Flusssäure (HF) zugesetzt. Dieses Gemisch wirkt 16 Stunden auf die Probe ein, wobei das Probenmaterial auf einer Heizplatte von einem Magnetrührer in Suspension gehalten wird, damit eine vollständige Reaktion erreicht wird. Anschließend wird der Rückstand mit destilliertem Wasser bis zur Neutralisation gewaschen.

Da bei den Kerogenkonzentraten noch viele Minerale, vor allem Pyrit, intakt bleiben, wurden von ausgewählten Proben zusätzlich flotierende Kerogenkonzentrate hergestellt. Bei diesem Verfahren wird die organische Substanz durch Schwereretrennung flотиert, d.h. von der Mineralsubstanz getrennt. Als Schwereflüssigkeit wurde ZnCl_2 mit einer Dichte von 1,9 – 2,1 g/cm^3 benutzt (ERCEGOVAC, 1999; mündliche Mitteilung). Die Streupräparate für die Durchlichtmikroskopie wurden unter Benutzung von Kanadabalsam von der leichtesten Fraktion gemacht. Solche Kerogenkonzentrate liefern bessere Aussagen über die Palynofazies und

organische Fazies als herkömmliche Kerogenkonzentrate, die ohne Schwereretrennung angefertigt werden. Sie eignen sich allerdings nicht für die weitergehende organisch-geochemische Analytik. Aus den Konzentraten wurden zum einen Durchlichtpräparate (Streupräparate, siehe oben) und zum anderen Auflichtpräparate gemacht.

4.5.2. Maceralgruppenanalyse

Macerale sind die kleinsten im Lichtmikroskop erkennbaren Bestandteile der Kohle, die sich entsprechend ihren chemischen und petrographischen Eigenschaften zu den Maceralgruppen Vitrit, Liptinit und Intertinit zusammenfassen lassen. Genaue Charakterisierungen einzelner Maceralgruppen und Macerale finden sich bei TAYLOR *et al.* (1998).

Die Maceralanalysen wurden nach den in STACH *et al.* (1982) und TAYLOR *et al.* (1998) festgelegten Standards durchgeführt. Die verwendete Apparatur besteht aus einem Zeiss-Auflichtmikroskop (Objektive 20x-, 40x-, 50x- und 60x-fach, Öl, Epiplan), das neben Untersuchungen im weißen Auflicht auch eine zusätzliche Unterscheidung bestimmter Macerale im Fluoreszenzlicht (Breitband-Blau-Anregung) zulässt, und einem Point-Counter der Firma Swift mit zwölf Datenspeichern. Es wurden rasterförmig 500 Punkte über die Schliifoberfläche ausgezählt. Standardmäßig wurden bei allen Proben die Maceralgruppen ausgezählt. In den Fällen, in denen es zur Ergänzung der geochemischen Befunde oder zur eindeutigeren Zuordnung bzw. zur Ermöglichung der geochemischen Interpretation nötig war, wurde eine detaillierte Maceralanalyse durchgeführt.

Insbesondere in tonreichen Abschnitten war eine Identifizierung der Liptinite im weißen Auflicht oft nur schwer vorzunehmen, weshalb hier die Bestimmung im Fluoreszenzlicht als ergänzende Methode gewählt wurde. Bei einigen Proben wurden aus diesem Grund die Liptinite separat unter Fluoreszenzanregung ausgezählt und nachher mit den anderen, im weißen Auflicht gezählten Maceralen verrechnet. Hierzu wurden die einzelnen Liptinitmacerale unter Fluoreszenzlicht einzeln ausgezählt, während Vitrit und Intertinit insgesamt erfasst wurden. Die Anteile an Vitrit und Intertinit wurden dann aus der Bestimmung unter weißem Auflicht anteilmäßig umgerechnet.

4.6. Thermische Degradation

Die geringe Flüchtigkeit und teilweise hohe Polarität der Makromoleküle machen wie eingangs erwähnt eine direkte gaschromatographische bzw. gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung dieses Materials unmöglich. In dieser Arbeit wurden drei Ansätze verwirklicht, Makromoleküle durch Bindungsspaltung in flüchtige Produkte zu überführen: pyrolytisch, chemisch und durch eine Kombination aus beiden. Darunter sind zwei pyrolytische Verfahren, die im Folgenden beschrieben werden: Die konventionelle Curie-Punkt-Pyrolyse, bei der es sich um ein thermoanalytisches Verfahren handelt, welches die von Pierre Curie 1895 erstmals beobachtete spezifische Umwandlungstemperatur eines ferromagnetischen Stoffes ausnutzt, und die Curie-Punkt-Pyrolyse mit *in-situ*-Derivatisierung.

Unter dem Begriff Pyrolyse versteht man im Allgemeinen eine Degradation durch Zuführung thermischer Energie (Erhitzen) unter Ausschluss von Sauerstoff (ERICSSON & LATTIMER, 1988). Die Curie-Punkt-Pyrolyse oder Flash-Pyrolyse ist insbesondere durch eine extrem schnelle Aufheizung gekennzeichnet. Hierbei werden die Molekülschwingungen angeregt, und es kommt zu homolytischen oder heterolytischen Bindungsspaltungen. Die entstandenen Bruchstücke sind dabei nicht unbedingt in ihrer am FID bzw. MS detektierten Form auch im Ursprungsmolekül vorhanden, sondern können Produkte von Umbildungs- und Eliminierungsreaktionen während der pyrolytischen Reaktion sein, so dass das Spektrum der Pyrolyseprodukte stets aus primären und sekundären Substanzen besteht.

Verschiedene thermisch induzierte Umlagerungs-, Zyklisierungs- und Eliminierungsreaktionen (MARTIN *et al.*, 1977; SAIZ-JIMENEZ *et al.*, 1979; SAIZ-JIMENEZ & DE LEEUW, 1986a), die besonders häufig vorkommen, sind im Folgenden beispielhaft aufgelistet:

1. Abspaltung von Wasser aus Aldehyden und langkettigen Alkoholen bei etwa 100 – 200 °C
2. Abspaltung von CO₂ aus Säuren, NH₃ aus Aminen und Amiden sowie Aufbrechen von aliphatischen und alicyclischen Strukturen bei etwa 200 – 300 °C
3. Aufbrechen von Ethern, Estern und ähnlichen Gruppierungen sowie von Doppelbindungen bei etwa 300 – 400 °C
4. Zerstörung von aromatischen Kernstrukturen bei Temperaturen größer als 400 °C

4.6.1. Curie-Punkt-Pyrolyse (Py-GC/FID; Py-GC/MS)

Die sogenannte Flash-Pyrolyse wurde von LARTER (1984) und EGLINTON *et al.* (1991) auf Kerogene angewandt. GOTH *et al.* (1988), HORSFIELD (1989) und LARTER & HORSFIELD (1993) zeigten, dass auch die geringe Probenmenge, die bei dieser Untersuchung verwendet wird, repräsentativ für das gesamte Ausgangsmaterial ist.

Alle Pyrolysen wurden mit einem Horizon Curie-Punkt-Pyrolsator (Horizon Inst. Ltd., Heathfield, UK) durchgeführt. Hierbei wird die Probe auf einen ferromagnetischen Draht aufgebracht und im Pyrolsator durch ein Hochfrequenzfeld erhitzt. Die Pyrolysedauer lag bei zehn Sekunden, da so die vollständigste Umsetzung in niedermolekulare Komponenten gewährleistet werden konnte. Die Endtemperatur der Pyrolyse wird durch das Material des Drahtes bestimmt. Oberhalb einer bestimmten stoffabhängigen Temperatur werden ferromagnetische Stoffe paramagnetisch. Die Curie-Punkt-Temperatur ist eine Stoffkonstante und kommt bei magnetischen Metallen bzw. Legierungen vor. Die wählbaren Temperaturen liegen zwischen 360 °C (Nickel) und 770 °C (Eisen). Für dazwischen liegende Temperaturen werden verschiedene Legierungen verwendet. Die Auswahl einer bestimmten Temperatur erfolgte aufgrund verschiedener Testreihen. Bei zu niedriger Temperatur erfolgte im Prinzip nur eine thermische Extraktion niedermolekularer, absorptiv gebundener Bestandteile, bei zu hohen Temperaturen dagegen wurde die makromolekulare Matrix zu stark fragmentiert, so dass keine aussagekräftigen, d.h. keine Fragmente von ausreichender Größe mehr entstanden. Aufgrund

dieser Voruntersuchungen wurde für kohliges, reiferes Material eine Temperatur von 600 °C und für rezentes, unreiferes Material eine Temperatur von 510 °C gewählt. Ein Vorteil dieser offenen Pyrolyse ist zudem, dass die erforderliche Pyrolysetemperatur durch sehr hohe Heizraten erreicht wird und die erforderliche Probenmenge gering ist. Die Pyrolysedrähte wurden vor Gebrauch mit Nassschleifpapier (Wasser, Aceton) und mit Dichlormethan im Ultraschallbad gereinigt. Der extrahierte Rückstand wurde in Methanol suspendiert und mit einer Mikropipette auf den Draht aufgetragen. Methanol wurde aufgrund seiner niedrigen Flüchtigkeit verwendet. Somit war es möglich, die aufgebrachte Probe noch im feuchten Zustand in das Glasröhrchen einzuführen. Diese Vorgehensweise gewährleistete, dass die größtmögliche Probenmenge auf dem Draht verblieb. Das Glasröhrchen war zusätzlich mit einer G3-Glasfritte versehen, um Kontaminationen des Injektionssystems und der Kapillarsäule mit nicht pyrolysiertem Material bzw. sekundären Pyrolyseprodukten zu vermeiden (SCHULZE, 1997). Die Probe wurde sodann in den Pyrolysator eingeführt, das System ca. 10 Sekunden mit Helium gespült und anschließend pyrolysiert. Die Glasröhrchen wurden nach Ausheizen bei 620 °C, also oberhalb der höchsten Pyrolysetemperatur, im Muffelofen wiederverwendet. Die entstehenden Pyrolyseprodukte wurden mittels Gaschromatographie getrennt und durch Massenspektrometrie identifiziert. (Die Identifizierung der Pyrolyseprodukte erfolgte über die interne Spektrenbibliothek (NIST und Wiley) des MS-Auswerteprogramms oder durch Literaturvergleich.)

Aufschluss über die Geräte- und Aufnahmeparameter für Py-GC/FID- und Py-GC/MS-Messungen gibt folgende Tabelle:

Horizon Curie-Punkt-Pyrolysator:

Curie-Punkt-Temperatur [°C]:	510, 600
Pyrolyseinterfacetemperatur [°C]:	250
Pyrolysezeit [s]:	10
Split:	1:5

GC/FID-Messungen:

GC:	Carlo Erba 4100 (Carlo Erba Strumentazione, Rodano/Mailand (Italien))
Kapillarsäule:	SE 54
Länge [m]:	50
Innendurchmesser [mm]:	0.25
Filmdicke [µm]:	0.5
Trärgas:	Helium
Flow [ml min ⁻¹]:	2
Temperaturprogramm:	30 °C (3 min isotherm) bis 300 °C (30 min isotherm)
Heizrate [°C min ⁻¹]:	3
Injektortemperatur [°C]:	270
Detektortemperatur [°C]:	300
Datenaufnahme:	LabSystems Atlas 99 SP2

Massenspektrometrische Messungen:

GC:	HP 5890
Temperaturprogramm:	40 °C (3 min isotherm) bis 300 °C (30 min isotherm)
Kapillarsäule:	wie oben
MS:	Finnigan MAT 8222
EI-Ionisation [eV]:	70
Scanrate [s Dekade ⁻¹]:	1
Massenbereich [Dalton]:	35 - 700
Quellentemperatur [°C]:	260
Datenaufnahme:	MassSpec, Auswertung MassLib V8.6

Vor Beginn der eigentlichen Messreihen wurden Versuche zur Reproduzierbarkeit durchgeführt. Hierbei wurde getestet, ob die Materialmenge, die vom Draht herunterfällt und auf der Glasfritte liegen bleibt, zu Absorptionseffekten und damit zu unterschiedlichen Gaschromatogrammen führt. Dies konnte ausgeschlossen werden. Weitere Überlegungen zur Probenvorbereitung, -größe, -geometrie, -homogenität und Kontamination, die bei diesen Tests berücksichtigt werden müssen, finden sich bei WAMPLER & LEVY (1987). Zusätzliche Besonderheiten gegenüber der konventionellen Messtechnik mit einem Horizon Curie-Punkt-Pyrolsator bestehen in einem nachgerüsteten Split und einem Messingklotz, der Kaltstellen an der Verbindungsstelle zwischen Pyrolsator und Gaschromatograph vermeidet. Die Wirksamkeit wurde am Forschungszentrum Jülich mit einem Thermoelement überprüft.

4.6.2. Curie-Punkt-Pyrolyse mit *in situ*-Derivatisierung (SPM-GC/FID; SPM-GC/MS)

Die in den letzten 10 Jahren entwickelte Methode der Pyrolyse mit *in situ*-Derivatisierung der primären polaren Pyrolyseprodukte ist ein nützliches Instrument, um den Aufbau von Biomakromolekülen, die über polare funktionelle Gruppen (z.B. Ester und Ether) verknüpft sind, zu untersuchen. Eingeführt wurde diese Methode von CHALLINOR (1989, 1991a, b). Angewendet wurde sie zur strukturellen Charakterisierung von Bio- und Geomakromolekülen, wie z. B. Lignin (CLIFFORD *et al.*, 1995a; MARTIN *et al.*, 1995a), Huminstoffen (SAIZ-JIMENEZ *et al.*, 1993, 1994a; SAIZ-JIMENEZ, 1994b, c; HATCHER & CLIFFORD, 1994; DEL RIO *et al.*, 1994; CHIAVARI *et al.*, 1994; MARTIN *et al.*, 1994, 1995b; FABBRI *et al.*, 1996), organischen Stoffen in Böden (SCHULTEN & SORGE, 1995), Asphaltene und Kerogene (KRALERT *et al.*, 1995; DEL RIO *et al.*, 1996) und natürlichen und fossilen Harzen und Resiniten (ANDERSON & WINANS, 1991; CLIFFORD & HATCHER, 1995). Weitere Anwendungen finden sich bei MARTIN *et al.* (1977, 1979), DE LEEUW & LARGEAU (1993), MORRISON & MULDER (1994) und MCKINNEY *et al.* (1995). In der Literatur wird diese Methode auch als simultane pyrolytische Methylierung (SPM) bezeichnet.

Das Hauptziel der Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) ist es, eine thermische Decarboxylierung zu vermeiden und Degradationsprodukte zu erhalten, die einer gaschromatographischen Analyse besser zugänglich sind. Dies wird durch eine Derivatisierung

der Pyrolyseprodukte erreicht. TMAH überführt in diesem Fall *in situ* Carbonsäuren und Alkohole in unpolare Ester und Ether. Vor der Messung wurden die Proben wie oben beschrieben in Methanol und einem Überschuss an Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH; 25 Gew.-%-Lösung in Methanol) versetzt. Anschließend wurden die Proben 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Diese Behandlung wurde bei Raumtemperatur ausgeführt, um eine thermochemolytische Degradation durch TMAH zu vermeiden. Ansonsten entsprechen die Probenaufgabe und die Aufnahmeparameter der unter 4.6.1. beschriebenen Vorgehensweise.

Einige Autoren haben gezeigt, dass TMAH nicht nur als reines Methylierungs-Reagenz anzusehen ist, sondern auch hydrolytische Spaltungen von Ester- und Ether-Bindungen, z.B. der β -O-4 Etherbindungen in Lignin, induziert. Dies bedeutet, dass es sich bei dieser Anwendung eher um eine Thermochemolyse als um eine reine Pyrolyse mit *on-line*-Derivatisierung handelt (MARTIN *et al.*, 1994; HATCHER *et al.*, 1995). Im Fall von TMAH behandeltem Lignin (MCKINNEY *et al.*, 1995) hat sich gezeigt, dass auch sub-Pyrolyse-Temperaturen (250 – 300 °C) ausreichend sind, um ähnliche Produkte zu erhalten wie bei pyrolytischen Temperaturen (600 – 700 °C). Demnach haben die Untersuchungen von MCKINNEY *et al.* (1995) und DEL RIO & HATCHER (1998) nachgewiesen, dass auch eine sogenannte TMAH Thermochemolyse bei 250 – 300 °C in geschlossenen Glasampullen, die eine thermisch unterstützte Hydrolyse und Methylierung beinhaltet, eine gute Möglichkeit bietet, makromolekulares Material, das Ester- und Etherbindungen enthält, ohne konventionelle Pyrolyse zu untersuchen (Kapitel 4.8.). Die Untersuchungen von LEHTONEN *et al.* (2000) haben allerdings gezeigt, dass sich die Anzahl der Degradationsprodukte bei dieser Analysenmethode (SPM) bei Temperaturen von 600 °C gegenüber Messungen bei 300 °C deutlich erhöht. Damit ist nachgewiesen, dass das Ausmaß der Degradation bei sub-Pyrolyse-Temperaturen gegenüber Temperaturen von 600 °C eher gering ist. Auch bei Untersuchungen von reinen Ligninproben wurde festgestellt, dass die Produktausbeuten bei sub-Pyrolyse-Temperaturen (250 °C) eher gering sind.

Im Allgemeinen liegen diese bei <10 % der Ausgangsmenge. Aus diesem Grund wurde bei der SPM-Pyrolyse eine Pyrolysetemperatur von 600 °C gewählt. Es bleibt festzustellen, ob auch bei der „off-line-Thermochemolyse“ im niedrigen Temperaturbereich reduzierte Ausbeuten vorliegen. Im Rahmen dieser Studie wurden beide Methoden benutzt (Kapitel 4.8.). Dies bietet die Möglichkeit, beide Analyseverfahren zu vergleichen, die Ergebnisse gegeneinander abzugleichen und eine Aussage darüber zu treffen, welche Methode in Bezug auf die vorliegende Fragestellung als effektiver anzusehen ist.

4.7. Chemische Degradation

Die analytische Methodik der chemischen Degradation ermöglicht über die Identifizierung einzelner Degradationsprodukte mittels GC und GC/MS sowie die Bildung verschiedener Verhältnisse zwischen einzelnen Substanzen Rückschlüsse auf die makromolekulare Struktur, sowie auf adsorbtiv gebundene oder eingekapselte niedermolekulare Substanzen. Um Fehlinterpretationen solcher Untersuchungen zu vermeiden, wird das untersuchte Material

vorher durch Extraktion gründlichst von anhaftenden niedermolekularen Verunreinigungen befreit. Die Aussagekraft der chemischen Degradationmethoden wird dadurch begrenzt, dass das untersuchte makromolekulare organische Material nicht vollständig in niedermolekulare Produkte zerlegt werden kann. In Verbindung mit der Infrarotspektroskopie und den anderen Untersuchungsmethoden lassen sich jedoch interessante Rückschlüsse auf die makromolekulare Struktur ziehen. RULLKÖTTER & MICHAELIS (1990) geben einen Überblick über verschiedene Degradationsmethoden, die zusätzlich zu den schnelleren mikroskopischen, spektroskopischen und pyrolytischen Untersuchungsansätzen auf makromolekulares organisches Material angewendet wurden. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Studie angewandten Methoden der chemischen Degradation sowie die Methoden der Isolierung, flüssigchromatographischen Trennung, Derivatisierung, Identifizierung und Quantifizierung der Degradationsprodukte beschrieben. Mit zunehmender Reaktivität der verwendeten Reagenzien ist eine abnehmende Selektivität zu beobachten.

4.7.1. Hydrolyse

Das Verfahren der Hydrolyse ist bei GOOSSENS *et al.* (1989) und SISKIN *et al.* (1991) beschrieben und wurde hier modifiziert verwendet. Die alkalische Hydrolyse der Fettsäureester wird auch oft als Verseifung bezeichnet.

Bei der Hydrolyse kommt es in der Hauptsache zu folgender Reaktion:



Daneben spaltet die Hydrolyse in der Hauptsache periphere Bausteine der untersuchten Makromoleküle ab. Bei dieser Art der alkalischen Verseifung werden Esterverbindungen als Carboxylat-Anionen mit wässriger Lösung abgetrennt. Je 500 mg vorextrahierte Probe werden mit 250 mg KOH, 0.2 ml HPLC-Wasser und 7 ml Methanol in ein fest verschließbares Probengläschen gegeben. Dieses wird dann zur Reaktion 24 h bei 105 °C in den Trockenschrank gestellt. Nach dem Abkühlen wird die überstehende Lösung über einen 0.7 µm Glasfaserfilter abdekantiert und der Rückstand jeweils doppelt mit Methanol, Aceton und Ether gespült. Zur Rückgewinnung der als Carboxylat-Anionen gebundenen Hydrolyseprodukte wird wie folgt vorgegangen: In einen 50 ml Scheidetrichter wird ein Gemisch aus gereinigtem Wasser (ausgeschüttelt mit Ether und Hexan) und Salzsäure (Mischungsverhältnis 0.34 ml Salzsäure zu 0.66 ml H₂O) gegeben. Durch Schütteln wird eine gute Durchmischung gewährleistet. Anschließend wird die Probe in den Scheidetrichter überführt. Jetzt werden noch einmal 3 ml Wasser hinzugegeben. Dann wird die Probe mit 5 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, anschließend noch zweimal mit je 3 ml Dichlormethan. Danach wird der pH-Wert des Wasserrückstands im Scheidetrichter überprüft. Dieser muss ungefähr bei pH 2 liegen. Ist dies nicht der Fall, muss erneut ausgeschüttelt werden. Die Dichlormethanphasen werden auf ca. 0.5

ml eingengt und über eine mit Silicagel gepackte und über Nacht bei 200 °C im Trockenschrank aktivierte Baker-Bond-Säule wie oben beschrieben in folgende Fraktionen getrennt:

Fraktion 1: 5 ml Dichlormethan

Fraktion 2: 5 ml Methanol

Die Messparameter lauten wie folgt:

GC/FID-Messungen:

GC:	Carlo Erba 6000 VegaSeries 2 (Carlo Erba Strumentazione, Rodano/Mailand (Italien))
Kapillarsäule:	SE 52
Länge [m]:	25
Innendurchmesser [mm]:	0.25
Filmdicke [µm]:	0.25
Trärgas:	H ₂
Flow [ml min ⁻¹]:	2
Temperaturprogramm:	60 °C (3 min isotherm) bis 300 °C (30 min isotherm)
Heizrate [°C min ⁻¹]:	3
Injektortemperatur [°C]:	270
Detektortemperatur [°C]:	300
Datenaufnahme:	LabSystems Atlas 99 SP2

Massenspektrometrische Messungen:

GC:	HP 5890
Kapillarsäule:	BPX 5
Länge [m]:	25
Innendurchmesser [mm]:	0.25
Filmdicke [µm]:	0.22
Temperaturprogramm:	60 °C (3 min isotherm) bis 300 °C (30 min isotherm)
MS:	Finnigan MAT 8222
EI-Ionisation [eV]:	70
Scanrate [s Dekade ⁻¹]:	1
Massenbereich [Dalton]:	35 - 700
Quellentemperatur [°C]:	260
Datenaufnahme:	MassSpec, Auswertung MassLib V8.6

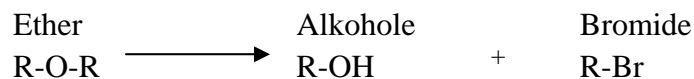
Diese Messanordnung gilt für alle durchgeführten Messungen und werden im Folgenden nicht mehr wiederholt, sowohl für die Messungen der Extrakte als auch für alle Messungen von Degradationsprodukten. Eine Ausnahme stellen hierbei die Extrakt- und Degradationsmessungen der rezenten Proben dar. Diese wurden sämtlich an einem Gaschromatographen der Firma HP mit FID- und ECD-Detektor bzw. der Firma Carlo Erba (Modell: 5160 Mega Series) gekoppelt

mit einem Finnigan Trace MS durchgeführt. Zur Überprüfung der Degradationsabläufe wurden von allen Methoden neben der Probenanalytik Blanks durchgeführt. Diese Messungen ergaben, dass sich bei den verschiedenen Reaktionen keine Substanzen bilden, die zu Verfälschungen der Auswertungen bzw. Interpretationen führen können.

Die polaren Fraktionen wurden mit Tetramethylsulfoniumhydroxid (TMSH) derivatisiert. Dieses Reagenz wurde im Überschuss (Verhältnis 1:1) zu einer Teilprobe gegeben und einer 10 minütigen Ultraschallbehandlung ausgesetzt. Durch diese Behandlung werden Carbonsäuren und Phenole methyliert. Da bei dieser Art der Methylierung in einigen Fällen nicht unterschieden werden kann, ob detektierte Methylgruppen natürlich sind oder durch die Derivatisierung eingeführt wurden, wurde noch eine zweite Derivatisierungsmethode angewandt. Durch die Behandlung mit Methyl-Trimethylsilyl-Trifluoracetamid (MSTFA) werden Alkohole und Carbonsäuren silyliert, d.h. es wird eine Trimethylsilylgruppe eingeführt. Dieses Reagenz wird ebenfalls im Überschuss (Verhältnis 1:1) zu einer Teilprobe hinzugegeben und dann einer 10 minütigen Ultraschallbehandlung sowie einer 30 minütigen Temperatureinwirkung (80 °C) im Heizblock ausgesetzt.

4.7.2. Bortribromiddegradation

Nachdem im ersten Schritt der sequentiellen Degradation Esterbindungen aufgespalten wurden, ermöglicht nun die Bortribromiddegradation in einem zweiten Schritt den selektiven Abbau von Etherbindungen und solchen Esterbindungen, die bei der Hydrolyse nicht zerstört wurden :



Diese Analytik wurde modifiziert nach PENG *et al.* (1997) durchgeführt. Weitere Beschreibungen finden sich bei MICHAELIS & ALBRECHT (1979), BHATT & KULKANI (1983) und JENISCH *et al.* (1990).

Jeweils 150 mg der Probe wurden mit 5 ml Bortribromid in Dichlormethan (1.0 M Lösung) in einen 50 ml Rundkolben gegeben und mit einem Glasstopfen verschlossen. Dieser wurde eine Stunde mit Ultraschall behandelt und zwischendurch immer wieder belüftet. Danach wurde die Lösung 12 Stunden stehen gelassen und danach erneut eine Stunde mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurden 10 ml Diethylether hinzugegeben, um die Reaktion zu beenden. Diese Suspension wurde über einen 0.7 µm Glasfaserfilter in einen 50 ml Schütteltrichter dekantiert. Der Rundkolben wurde dreimal mit Diethylether nachgespült. Diese Lösung wurde zweimal mit 5 ml HPLC-Wasser ausgeschüttelt. Die zurückbleibende Etherphase lässt man aus dem Schütteltrichter zur Trocknung des Extraktes über eine mit NaSO₄ gefüllte Baker-Bond-Säule laufen und fängt sie in einem Spitzkolben auf. In den Spitzkolben wird ein Überschuss an Hexan gegeben und der Ether vorsichtig am Rotationsverdampfer abgezogen.

Bei den rezenten Proben musste der Extrakt entschwefelt werden. Die Fraktionierung erfolgt nach folgendem Prinzip:

1. Fraktion: 6 ml Pentan:Dichlormethan (95:5 v/v)
2. Fraktion: 5 ml Dichlormethan
3. Fraktion: 5 ml Methanol

4.7.3. Rutheniumtetroxidoxidation

Die Rutheniumtetroxid-Oxidation wurde zur katalytischen Oxidation von organischen Komponenten entwickelt (CARLSEN *et al.*, 1981) und an Kohlen (STOCK & TSE, 1983; CHOI *et al.*, 1988; BLANC & ALBRECHT, 1990), Asphaltinen (TRIFILIEFF, 1987) und Kerogenen (BOUCHER *et al.*, 1990, 1991) bereits erfolgreich angewendet. Die verwendeten Reaktionsbedingungen sind nach TRIFILIEFF (1987), BOUCHER *et al.* (1990) und ILSLEY *et al.* (1998) modifiziert worden. Ebenfalls angewendet wurde die Methode von YEN (1972), MYCKE & MICHAELIS (1986), BÉHAR & VANDENBROUCKE (1987), STANDEN & EGLINTON (1992) und WARTON *et al.* (1999). Der Reaktionsmechanismus der Rutheniumtetroxid-Oxidation ist von TRIFILIEFF (1987) und BLANC & ALBRECHT (1990) an alkylsubstituierten Benzolen untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Säuregruppe der aliphatischen Kette hauptsächlich von dem alkylsubstituierten Kohlenstoffatom des Benzols gebildet wird. Als Nebenreaktion wird das aktivierte Kohlenstoffatom oxidiert. Dies führt zu einer Verkürzung der aliphatischen Kette. Untergeordnet wird das erste Kohlenstoffatom der aliphatischen Kette zum Keton oxidiert. Da es sich bei dieser Degradationsart um eine sehr aggressive Methode handelt, laufen neben der oben beschriebenen Reaktion noch zahlreiche weitere ab.

Die ablaufenden Reaktionen können nach SAN-TORCUATO (1993) in drei Gruppen eingeteilt werden:

1. die Umwandlung funktioneller Gruppen durch Oxidation
2. C-O-Bindungsspaltung
3. C-C-Bindungsspaltung

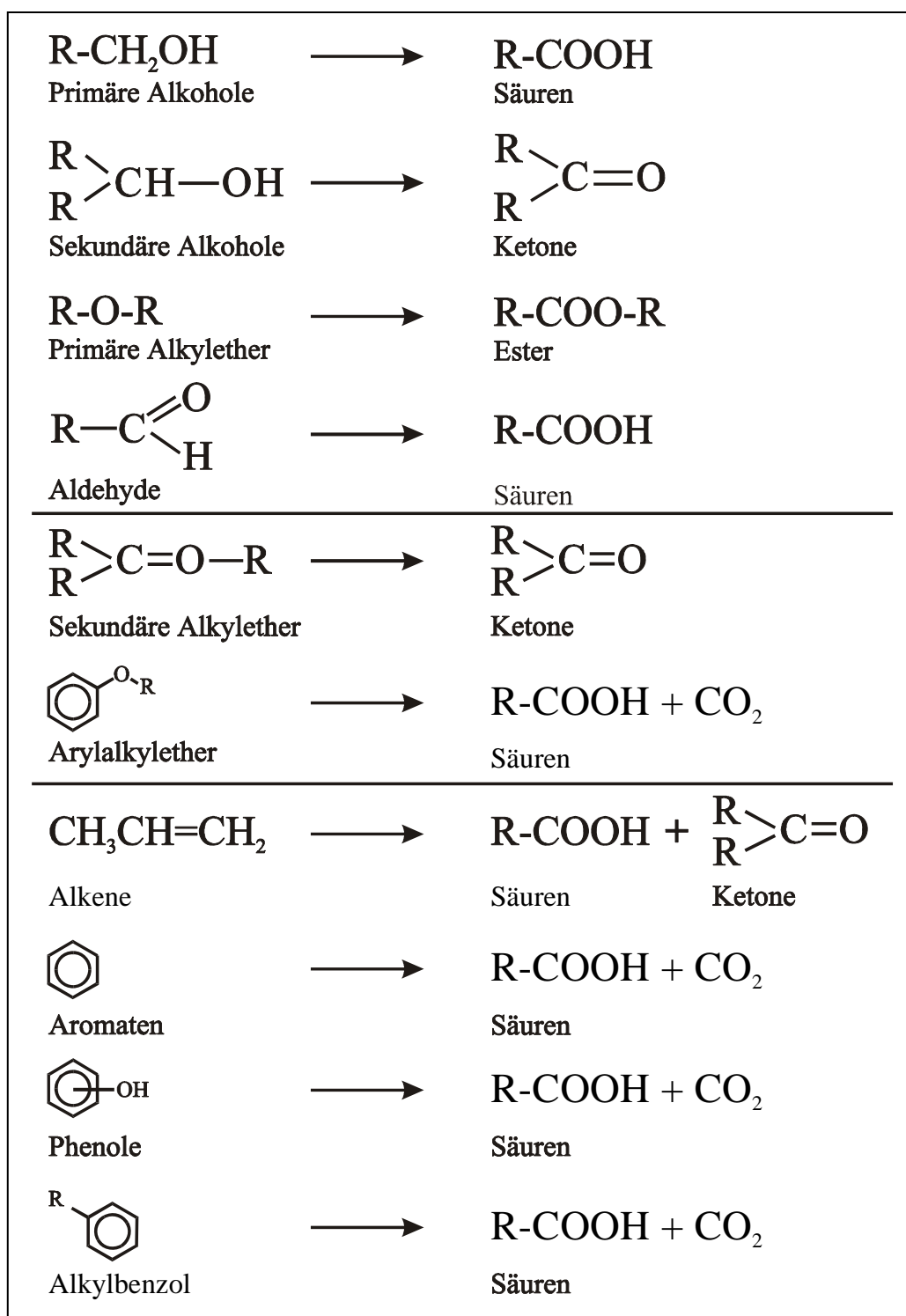


Abb. 37: Funktionelle Gruppen und deren oxidative Konversion durch Rutheniumtetroxid

Die oxidative Spaltung mittels RuO_4 erfolgte nach folgendem Schema:

20 mg Probe wurden mit 500 mg NaJO_4 , 10 mg RuO_4 und einem ternären Lösungsmittelgemisch aus 8 ml Tetrachlorkohlenstoff, 8 ml Acetonitril und 1 ml H_2O vier Stunden lang bei 20 °C in einem 50 ml Rundkolben unter heftigem Rühren oxidiert. Wenige Minuten nach Reaktionsbeginn

färbt das gebildete Rutheniumtetroxid die Reaktionslösung leicht gelblich und nach etwa 5-10 Minuten beginnt Kohlendioxid aus der Reaktionslösung auszugasen. Nach Ablauf der vier Stunden wird die Reaktion mit 50 µl Methanol gequentscht, wobei nach wenigen Minuten RuO₂ als schwarzer Niederschlag ausfällt. Nach dem Ansäuern mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird diese Suspension über einen 1.2 µm Glasfaserfilter in einen 50 ml Scheidetrichter abfiltriert. Jetzt befindet sich im Scheidetrichter eine zweiphasige Oxidationslösung. Die Phasentrennung wird jedoch aufgrund der geringen Wassermenge in der Lösung erst nach Hinzugabe von 5 ml Wasser sichtbar. Die untere Phase besteht aus Tetrachlorkohlenstoff und wird in einen Rundkolben abgetrennt und die obere, aus Wasser und Acetonitril bestehende Phase fünfmal mit 10 ml Diethylether ausgeschüttelt. Nachdem die organischen Phasen im Rundkolben vereinigt worden sind, wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 1ml eingengt und über eine mit NaSO₄ gefüllte Baker-Bond-Säule getrocknet.

Zur Entfernung von Iod-Rückständen wurde eine gesättigte, wässrige Lösung von Natriumthiosulfat (im Ultraschallbad jeweils zweimal mit Aceton und Hexan gereinigt) hergestellt. Davon wurden 0.5 ml dem Extrakt zugegeben (bis zur Entfärbung) und dann vorsichtig abpipetiert. Schütteln wurde weitestgehend vermieden, um eine Flüssig-Flüssig-Extraktion wasserlöslicher Stoffe zu verhindern. Anschließend wurde der Extrakt erneut getrocknet, auf 0.5 ml eingengt und in folgende Fraktionen aufgetrennt:

- 1.Fraktion: 5 ml Dichlormethan
- 2.Fraktion: 2 ml Ether + 3 ml Methanol (im Prinzip solange Zugabe von Methanol, bis alle sichtbaren Substanzen durchgelaufen waren)
Die Derivatisierung wurde wie oben bereits beschrieben durchgeführt.

4.8. Thermochemolyse

Die dritte im Rahmen dieser Arbeit angewendete Degradationstechnik besteht wie schon erwähnt aus einer Kombination zwischen thermischen und chemischen Verfahren und wird im Folgenden beschrieben.

4.8.1. Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid

Eingeführt wurde diese Methode von MCKINNEY *et al.* (1995), die auch zeigten, dass eine TMAH Thermochemolyse bei 300 °C die gleichen Ligninmonomere in nahezu denselben Anteilen produzierte wie eine SPM-Pyrolyse bei 600 °C oder eine CuO-Oxidation (HATCHER *et al.*, 1995). Auf diese Erkenntnis wird in der Auswertung noch genauer eingegangen. Seitdem wurde sie auf frisches and degradiertes Holz (HATCHER *et al.*, 1995), inkohltes Holz (MCKINNEY & HATCHER, 1996) und auf das hochaliphatische und resistente Biopolymer Kutan, das in den Kutikulen verschiedenster Pflanzen vorkommt, angewendet

(MCKINNEY *et al.*, 1996). Der hier angewandte Analysengang wurde nach HATCHER *et al.* (1995), HATCHER & MINARD (1996) und GOBÉ *et al.* (2000) modifiziert.

Diese Methode kann also Ether- und Esterbindungsspaltungen induzieren oder Eliminationsreaktionen mit gleichzeitiger oder nachfolgender Methylierung von Sauerstofffunktionen hervorrufen. MULDER *et al.* (1992), MORRISON & MULDER (1994), CLIFFORD *et al.* (1995) und DEL RIO & HATCHER (1998) wiesen nach, dass diese Prozedur die β -O-4- Etherbindungen im Lignin bei sub-Pyrolyse-Temperaturen aufbricht und dabei eine Serie Methoxybenzole produziert, die charakteristisch für verschiedene Monomere in unterschiedlichen Holztypen sind. Die entstehenden Produkte ähneln denen der CuO-Oxidation.

Bei der TMAH Thermochemolyse wurden ca. 20 mg Probe und 500 μ l TMAH Lösung in eine Glasampulle gegeben. Zusätzlich wurden 100 μ l eines internen Standards (Deutero-Anthracen, Konzentration von 42,3 ng/ μ l) hinzugegeben. Diese Suspension wurde unter einem Stickstoffstrom solange eingengt, bis nur noch eine Paste vorhanden war. Zur Reaktion wurden die zugeschmolzenen Ampullen in einen temperaturprogrammierbaren Ofen gegeben und wie folgt erhitzt:

40 °C	1 min isotherm
Aufheizrate	40 °C/min
300 °C	10 min isotherm

Nach der Abkühlphase des Ofens wurde die Ampulle zur Kondensation aller flüchtigen Reaktionsprodukte in flüssigen Stickstoff gelegt, anschließend aufgeschnitten und sofort unter Zugabe von 1 ml Dichlormethan extrahiert. Die so entstandene Lösung wurde zur Trocknung und Filtration über eine mit NaSO₄ gefüllte Baker-Bond-Säule gegeben. Die Ampulle wurde noch dreimal mit jeweils 1ml Dichlormethan nachgespült, wobei dieses Lösungsmittel ebenfalls zur Trocknung über die Baker-Bond-Säule gegeben wurde. Anschließend wurde die Probe in Pentan aufgenommen und in drei Fraktionen aufgetrennt:

1. Fraktion: 5 ml Pentan
2. Fraktion: 5 ml Dichlormethan
3. Fraktion: 5 ml Methanol

5. ERGEBNISSE

In den nun folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der einzelnen Analysemethoden vorgestellt. Die Kapitelabfolge entspricht der im Methodikteil. Besonders berücksichtigt werden sollen Biomarkerparameter, die einen weitgehenden Einblick in die Herkunft des organischen Materials und die Ablagerungsbedingungen erlauben. Hierfür werden ausgewählte biogeochemisch relevante Substanzgruppen betrachtet. Innerhalb der einzelnen Kapitel werden die zeitliche und die geographische Einordnung der Proben aus dem Geologieteil beibehalten.

5.1. Pauschalparameter

Die Rock-Eval-Pyrolyse in Kombination mit den dafür benötigten TOC-Messungen, ergänzt durch die Vitrinitreflexionsmessungen, soll in erster Linie Informationen über die Reife, andererseits aber auch Basisinformationen hinsichtlich der anschließend durchgeführten organisch-geochemischen Analysen liefern. Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis werden die im Rahmen dieser Arbeit erhobenen Pauschalparameter in den folgenden Kapiteln zum Teil graphisch dargestellt. Die genauen Werte sind der Tabelle 1 im Anhang zu entnehmen.

5.1.1. Gesamtkohlenstoff-, organischer Kohlenstoff- und Schwefelgehalt

Die ermittelten Gehalte (Gew.%) an Gesamtkohlenstoff (TC), organischem Kohlenstoffgehalt (TOC) und der resultierende Karbonatgehalt in CaCO_3 -Äquivalenten sowie der Schwefelgehalt (TS) der Proben sind in Tabelle 1 im Anhang aufgelistet.

Die an den Proben gemessenen TOC-Gehalte liegen zwischen 10,13 und 81,5 %, die gemessenen TC-Gehalte zwischen 13,3 und 81,7 %. Die Karbonatgehalte betragen somit zwischen 0 und 53,35 %. Rechnerisch ergeben sich für einige Proben negative Karbonatgehalte. Die Schwefelgehalte reichten von 0,26 bis 8,8 %.

Bis auf wenige Ausnahmen sind sämtliche Proben als Kohlen anzusprechen. Die Ausnahmen, die im Vergleich zum Großteil des untersuchten Materials eher niedrige Gehalte an organischem Kohlenstoff aufweisen, sind die Proben UD 1, OK 8, OK 26, OT 1 und 4, sowie Rz 2.

- Bei Probe UD 1 handelt es sich um den unterdevonischen Brandschiefer, dessen niedriger Gehalt an organischem Kohlenstoff auf seinen hohen Tonanteil zurückzuführen ist.
- Die Probe OK 8 stammt aus der Bohrung Rowlands Gill. Hier beruht der niedrige TOC-Gehalt erneut auf Beimengungen von Ton, aber auch auf einem hohen Pyritgehalt, der ebenfalls an den erhöhten Schwefelwerten zu erkennen ist.
- Probe OK 26 stammt aus der Bohrung Potato Pot. Der niedrige TOC-Gehalt ist auch hier wiederum auf einen hohen Tonanteil zurückzuführen.

Ein Teufentrend ist bei keiner der Bohrungen aus England zu erkennen. Auch innerhalb der einzelnen Flöze zeigt sich kein Trend im Kohlenstoffgehalt.

- Bei den Proben OT 1 und OT 4 aus dem Junggar Becken in China ist der niedrige Kohlenstoffgehalt ebenfalls auf den im Vergleich dazu hohen Tonanteil der Proben zurückzuführen.
- Bei dem rezenten Flusssediment Rz 2 handelt es sich um ein eher gröberes sandiges Sediment, dessen Kohlenstoffgehalt gegenüber dem hohen Quarzgehalt zurücktritt.

Nach RICKEN (1993) lässt das Verhältnis von organischem Kohlenstoff zu Karbonat (CaCO_3) Rückschlüsse auf den Sauerstoffgehalt des Bodenwassers während der Sedimentation zu. Wie bei Kohlen und Schwarzschiefern zu erwarten, liegen die Ablagerungsbedingungen im anaeroben Bereich. Ein erhöhter Karbonatgehalt ist bei den Proben UK 2, OK 5, OK 14, OK 20 und OK 29 festzustellen. Hohe Karbonatgehalte um die 50 % weisen die Proben UK 4, UK 10 und OK 23 – 25 auf. Diese erhöhten Werte deuten auf ein karbonatisches Bindemittel in der Matrix hin.

Die Schwankungen des Schwefelgehaltes zeigen ähnlich wie der Gesamtkohlenstoffgehalt und der Gehalt an organischem Kohlenstoff innerhalb der Bohrungen und innerhalb der einzelnen Flöze keine Teufentrends. Abbildung 38 zeigt, dass ein Großteil der Proben durch einen hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff und einen relativ niedrigen Schwefelgehalt gekennzeichnet ist. Leicht erhöhte Schwefelgehalte finden sich in den Proben UK 3 – 5 und OK 6 – 7, hohe Gehalte in den Proben OK 8 – 9 und OK 21 (Abb. 38). Bei Schwefel in Kohlen handelt es sich entweder um elementaren Schwefel oder um kristallinen oder framboidalen Pyrit. Framboidaler Pyrit wird durch Schwefelbakterien gebildet (TISSOT & WELTE, 1984; TAYLOR *et al.*, 1998; etc.). Hierbei spielt der Prozess der sogenannten Sulfatreduktion im anaeroben Milieu eine Rolle. Der Schwefelgehalt in paralischen Kohlen kann auf die erhöhte Verfügbarkeit von Sulfat-Ionen im Meerwasser im Vergleich zu Süßwasser während der Transgressionszeiten verbunden mit der Aktivität anaerober Bakterien zurückgeführt werden. Diese Bakterien reduzieren Sulfat zu H_2S , das in Verbindung mit Eisen zur Pyritbildung gebraucht wird. Das Eisen gelangt vermutlich an Tonpartikel absorbiert in die Kohlestümpfe. So weisen die Proben, die einen erhöhten Schwefelgehalt zeigen, ebenfalls einen höheren Tongehalt auf (Anhang 1; Tab. 2). Ebenfalls zeichnen sich die Proben mit hohem Schwefelgehalt durch einen hohen Pyritgehalt aus (Abb. 39). Bei den Proben mit niedrigerem Schwefelgehalt lässt sich jedoch keine eindeutige Korrelation mehr zum Pyritgehalt finden.

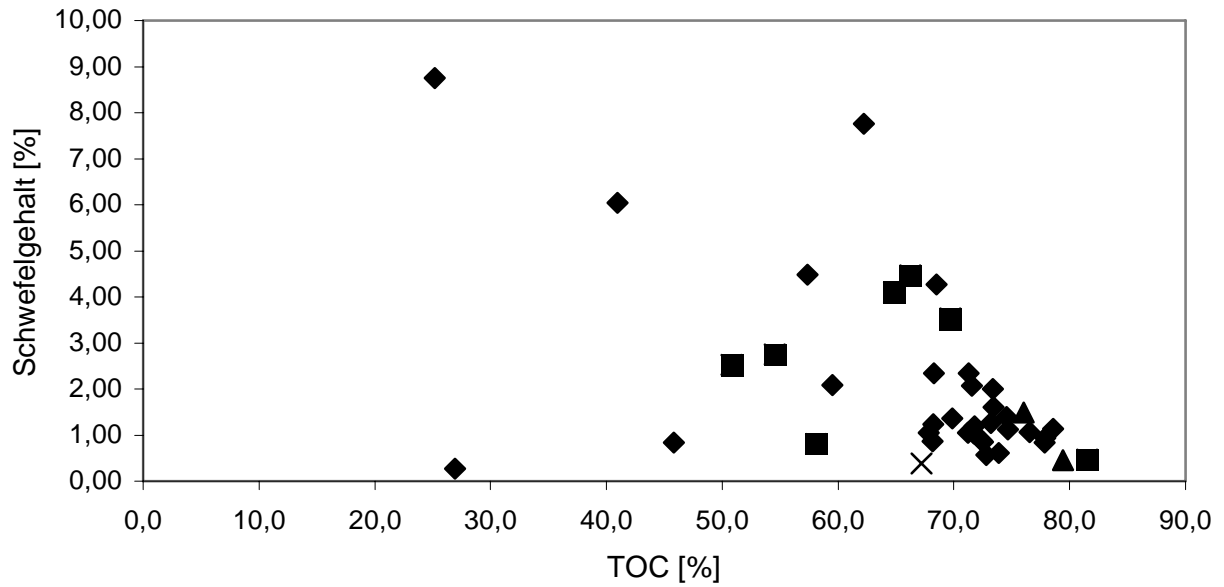


Abb. 38: Korrelation zwischen Schwefelgehalt und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff
 (x = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon; ▲ = Unteres Perm)

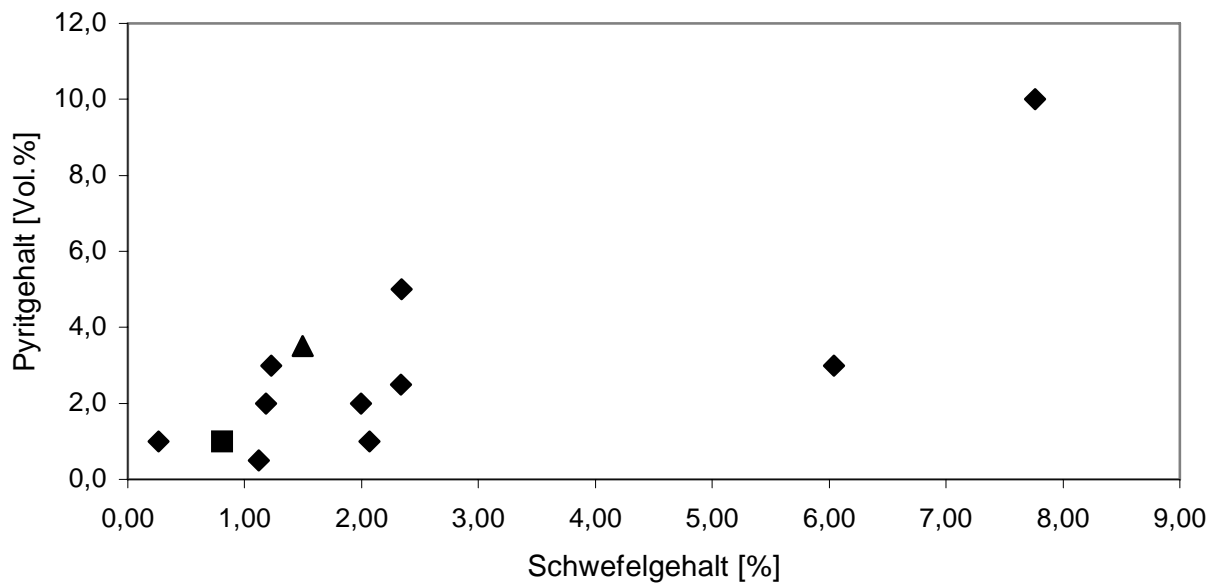


Abb. 39: Korrelation zwischen Schwefel- und Pyritgehalt
 (■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon; ▲ = Unteres Perm)

5.1.2. Rock-Eval-Pyrolyse

Aufgrund des TOC-Gehaltes, der bei allen Proben deutlich über 0,3 % liegt, waren alle Proben für die Rock-Eval-Pyrolyse geeignet. Auch die von PETERS (1986) als Minimalwert für zuverlässige Daten veranschlagten 0,5 mg HC/g Gestein für den S₂-Peak werden in den Proben durchweg erreicht. Bei einigen Proben musste allerdings aufgrund der sehr geringen Materialmenge auf diese Analyse verzichtet werden. Die Ergebnisse der Rock-Eval-Pyrolyse sind in Abbildung 40 in Form eines HI-/OI-Diagramms dargestellt. Die ermittelten HI-Werte variieren zwischen 33 und 703 mg HC/g TOC. Die OI-Werte liegen zwischen 5 und 138 mg CO₂/g TOC. Diese Werte charakterisieren das organische Material bei den meisten Proben als Kerogentyp II - III.

Die hohen HI-Werte kommen durch den oft sehr hohen Gehalt an lipidreichen Bestandteilen zustande (TAYLOR *et al.*, 1998). In der Hauptsache sind dies Sporen oder lipidreiches Material höherer Landpflanzen (Kapitel 5.3.).

Die höchsten OI-Werte - gekoppelt mit niedrigen HI-Werten - sind in den Proben UK 7, OK 5, OK 8 - 9, OK 31 - 32, UP 2 - 3 und OT 2 - 3 zu finden, die auf erhöhten Anteil an sauerstoffreichen ehemaligen Pflanzenbestandteilen hinweisen, wie z.B. Lignin in Form von Vitrit (TAYLOR *et al.*, 1998).

Hohe HI-Werte in Verbindung mit niedrigen OI-Werten finden sich in den Proben OD 1 und UK 3 - 5. Diese Proben sind aufgrund der mikroskopischen Befunde als Cannel-Kohlen anzusprechen, weisen also einen sehr hohen Lipidanteil auf. Der Vergleich der Sauerstoff- mit den Wasserstoffindizes der analysierten Proben weist in einigen Fällen darauf hin, dass sich das organische Material aus einem Kerogentyp II zusammensetzt. Der hohe Sauerstoff-Index von Probe Ez 1 legt eine Mischung aus Kerogentyp I und II nahe.

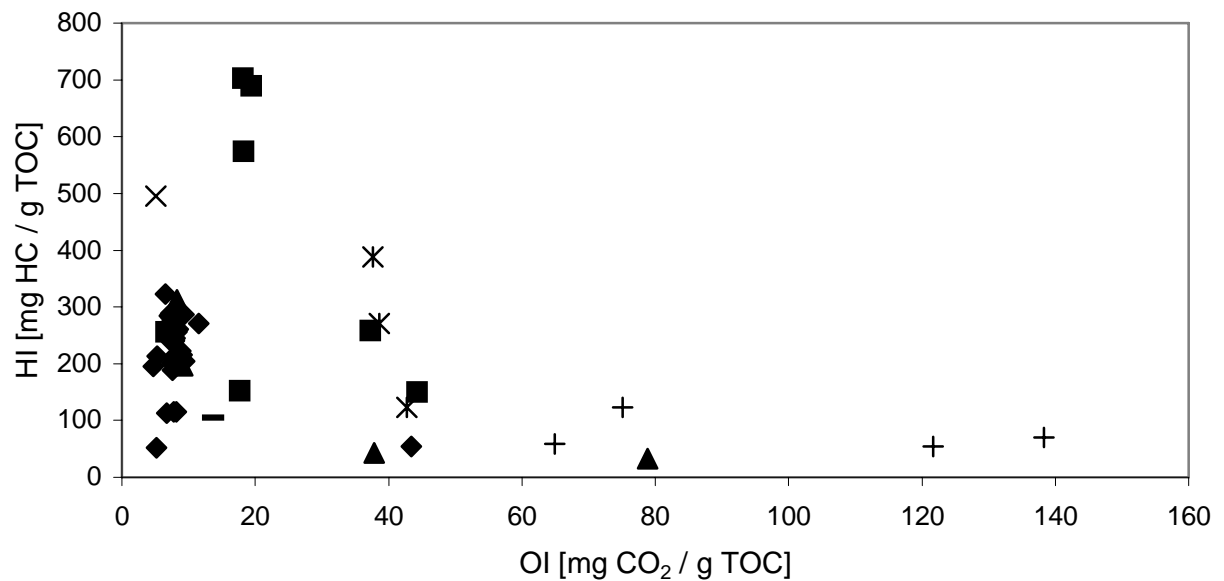


Abb. 40: HI vs. OI-Diagramm

(□ = Unterer Devon; × = Oberes Devon; ■ = Unterer Karbon; ◆ = Oberes Karbon;
▲ = Unterer Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

Die T_{\max} -Werte schwanken zwischen 393 und 494°C. Demnach reicht der untersuchte Inkohlungsbereich vom Weichbraunkohlen- bis zum Gaskohlenstadium (s. auch Abb. 42). Sehr niedrige T_{\max} -Werte weisen die Proben UK 6, UK 7 und Ez 1 – 3 auf. Die Proben OK 5 – 9 und UP 1 sind durch hohe T_{\max} -Werte gekennzeichnet.

Abbildung 41 zeigt die Korrelation zwischen S_2 und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff. Außerhalb dieser Korrelation liegen die Proben OD 1 sowie UK 3 – 5, die sich durch sehr hohe S_2 -Werte auszeichnen. Begründet liegt dies in dem hohen Anteil an lipidreichem organischem Material (TAYLOR *et al.*, 1998). Demgegenüber stehen die karbonischen, permischen und eozänen Kohlen, die einen überwiegenden Anteil von terrigenem organischem Material aufweisen und dementsprechend niedrigere S_2 -Werte. Aufgrund der überwiegenden terrigenen Zusammensetzung des organischen Materials bei diesen Proben zeigt sich mit zunehmendem TOC-Gehalt auch ein Trend hin zu höheren S_2 -Werten.

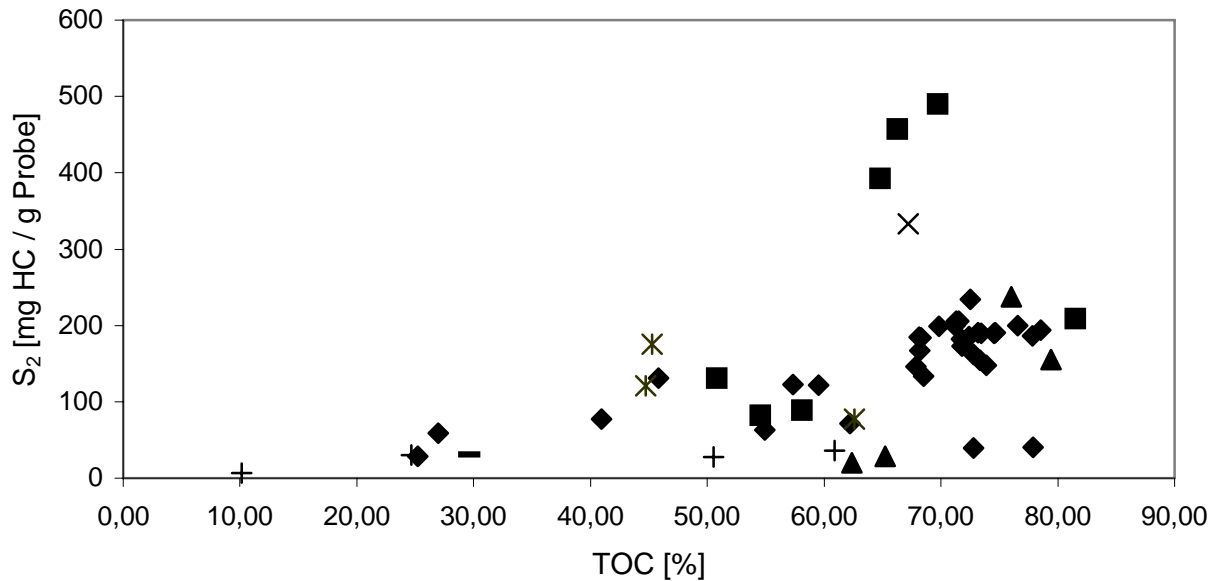


Abb. 41: Korrelation zwischen S_2 und dem Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC)
 (○ = Unterer Devon; × = Oberes Devon; ■ = Unterer Karbon; ◆ = Oberes Karbon;
 ▲ = Unterer Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

Die Gesamtmenge der aus einem Muttergestein generierten Kohlenwasserstoffe ist das sogenannte genetische Potential. Es ist generell als die Summe $S_1 + S_2$ definiert. Werte unter 2 kg/t weisen darauf hin, dass kein Öl- aber ein möglicherweise geringes Gaspotential besteht, während Werte im Bereich 2-5 kg/t als mittleres und Werte über 5 kg/t als gutes Potential bewertet werden. Die Summen der Werte für den S_1 - und den S_2 - Peak sind im Rahmen der Auswertung berechnet worden und erreichen Werte von 7 bis 495 kg/t (TISSOT & WELTE, 1984).

Die zunehmende Bildung von Kohlenwasserstoffen bei steigenden Temperaturen entspricht einer Zunahme der S_1 -Werte und einer entsprechenden Abnahme der S_2 -Werte. Daher steigt der Wert für den Production Index (PI) definiert als $(S_1 / (S_1 + S_2))$ mit zunehmender Reife. Für die hier untersuchten Proben sind die Werte allerdings durchweg so niedrig, dass eine Korrelation mit anderen Reifeparametern nicht sinnvoll ist.

Bis auf einen leichten Abfall der HI-Werte mit zunehmender Teufe in der Bohrung Dearham sind weder in den Bohrungen selbst noch in den einzelnen Flözen Teufentrends zu erkennen.

5.1.3. Vitrinitreflexion

Die chemisch strukturellen Veränderungen des Vitrinitis während der Inkohlung gehen in erster Linie auf die geothermische Geschichte (maximale Temperatur, Zeitdauer der Versenkung) des Ablagerungsraumes zurück. Sie können jedoch auch durch andere Faktoren beeinflusst werden, die bei der Messung berücksichtigt werden sollten. So fanden z.B. WOLF & WOLFF-FISCHER

(1984) in Saarkohlen die Vitritreflexion durch die Aufnahme fein verteilter bituminöser Substanzen erniedrigt. VELD *et al.* (1993) stellten in einem marin beeinflussten Flöz unterhalb des Ägir-Horizonts (Ruhrgebiet) zu geringe Reflexionswerte fest. Sie diskutieren den Zusammenhang zwischen erhöhten Schwefelgehalten (framboide Pyrite) und zu niedrigen Reflexionswerten, die danach auf eine frühdiagenetische Biodegradation (Sulfatreduktion) zurückzuführen sind. Auch LITKE (1985) fand in zwei Flözen einer Bohrung im Ruhrgebiet mit besonders hohen Anteilen syndiagenetischer Sulfide die mittlere Vitritreflexion herabgesetzt.

Weiterhin kann die Ermittlung aussagekräftiger Reflexionswerte durch verschiedene andere Umstände erschwert werden. So ist die Messung der Vitritreflexion an dispersem organischem Material in Sedimenten aufgrund der teilweise sehr geringen Partikelgröße schwierig und kann zu weniger einheitlichen Ergebnissen führen als beispielsweise Messungen an Kohlen (u.a. WOLF, 1972; SCHEIDT & LITKE, 1989). Dies äußert sich in einer geringeren Anzahl an geeigneten Messpunkten und gegebenenfalls einer höheren Standardabweichung.

Eine geringere Anzahl an geeigneten Partikeln findet sich ebenfalls in vitritarmem Material, wie z.B. Cannel-Kohlen. Um einen statistisch aussagekräftigen Reflexionswert zu erhalten, sollten mindestens 50 Messungen angestrebt werden. Werte, die auf einer geringeren Anzahl an Messpunkten beruhen, sind nichtsdestotrotz verlässlich, da sie durch andere Reifeindikatoren bestätigt wurden. Weiterhin können Unregelmäßigkeiten in den Reflexionswerten dadurch verursacht werden, dass es sich vielfach um umgelagertes Material handelt und der Mittelwert der erzielten Reflexionswerte somit zu hoch ist, da im Reflektogramm zwei Populationen von Vitriten auftreten (DURAND *et al.*, 1986). Einen weiteren Hinweis auf Unregelmäßigkeiten dieser Art kann auch ein Vergleich mit den Rock-Eval-Daten geben (Kapitel 5.1.2.), bei denen dann Diskrepanzen in der Korrelation zwischen beiden Parametern auftreten. Resedimentierte Vitrite sind oft an ihrer Form zu erkennen, welche beim Transport durch Abrundung oder Zerschneiden verändert wurde. Darüber hinaus können sie einen dunkleren Oxidationssaum aufweisen. Dies kann allerdings auch für oxidierte authigene Vitrite zutreffen. Im mikroskopischen Bild ist ein deutlicher Hinweis auf Oxidation gegeben, wenn benachbarte Pyrite ganz oder teilweise oxidiert sind. Da Pyrite sensibler auf Oxidation reagieren als organisches Material, ist eine fehlende Oxidation der Pyrite ein sicheres Indiz, dass die benachbarten Vitrite ebenfalls unverwittert sind (LITKE *et al.*, 1991). Weitere mögliche Fehlerquellen sind Vitrite, die nach der Ablagerung oxidierenden Bedingungen ausgesetzt waren. Diese Gefahr besteht besonders bei Oberflächenproben, die einer längeren Verwitterung ausgesetzt waren. Bei dem unterdevonischen Brandschiefer (UD 1) liegen zwei Vitritpopulationen vor, wobei die Population mit den höheren Werten an oxidiertem Vitrit gemessen wurde. Auch die Messung von Inertiniten, die bei höherem Inkohlungsgrad optisch kaum noch von Vitriten unterschieden werden können, aber in der Regel höhere Reflexionswerte aufweisen, ist als mögliche Fehlerquelle zu beachten. Die möglichen Fehlerquellen konnten jedoch – wie die Standardabweichung zeigt – durch sorgfältige mikroskopische Untersuchungen minimiert werden.

Bei den untersuchten Kohlen handelt es sich dem Inkohlungsgrad nach um Weichbraun- bis Gaskohlen. Die gemessenen Werte reichen von einem Minimum von 0,27 % R_r in den eozänen Weichbraunkohlen bis zu einem Maximum von 1,26 % R_r in einer oberkarbonischen Kohle aus England (Tab. 2). Bei höheren Reifen insbesondere über 1,5 % R_r wird es zunehmend schwieriger, zwischen den unterschiedlichen Arten des organischen Materials, aus denen das Kerogen ursprünglich bestand, zu differenzieren. Dies ergibt sich aus den strukturellen Veränderungen der Macerale und der Neigung zur Bildung ähnlicher chemischer Zusammensetzungen bei den Residualkerogenen.

Da diese Veränderungen zudem geochemische Informationen über eventuelle biologische Vorläufermoleküle zerstören, wurden bevorzugt Proben niedrigen Reifegrades untersucht. Da jedoch bei dieser Fragestellung versucht wurde, das Paläozoikum möglichst umfassend mit repräsentativem Probenmaterial abzudecken, wurde an einigen Stellen reiferes Material in Kauf genommen. So ist es besonders in den älteren Zeitscheiben sehr schwierig, thermisch wenig belastetes, d.h. nur gering versenktes Material zu bekommen.

Zu den reiferen Proben gehören UD 1, OK 7 – 9 und UP1. Hierbei handelt es sich um den unterdevonischen Brandschiefer, der absolut gesehen mit einem Wert von 0,99 % R_r relativ hoch inkohlt ist, aber im Kontext der regionalen Geologie im Vergleich zu ähnlich alten Sedimenten als niedrig inkohlt einzustufen ist (Kapitel 3.3.1.1.). Auch die Proben OK 7 – 9, die zur Bohrung Rowlands Gill gehören, sind im Vergleich zu den anderen Bohrungen aus England höher inkohlt. Da das Material aller England-Bohrungen den Coal Measures zuzurechnen ist und regional in Bezug auf das biologische Ausgangsmaterial nur geringe Unterschiede aufweist, bietet sich hier eine Möglichkeit, den Einfluss von Veränderungen durch thermische Belastung von den Veränderungen durch unterschiedlichen Pflanzeneintrag abzuschätzen.

Probe UP 1 aus dem Petchora-Becken in Russland ist ebenfalls höher inkohlt. Da es aufgrund der paläoklimatischen Gegebenheiten (Kapitel 3.3.1.3.) generell schwerer war, im Perm geeignetes Probenmaterial zu finden, wurde hier bezüglich der Reife ein Kompromiss eingegangen, um die zeitliche Abdeckung zu gewährleisten. Besonders niedrig inkohlt sind die Proben UK 2 – 10, UP 2 – 4, OT 1 – 4 und Ez 1- 3. Die unterkarbonischen Kohlen UK 2 – 10 stammen von der russischen Tafel, deren Kohlelagerstätten trotz ihres Alters für geringe Reifen bekannt sind. Bei den permischen Proben UP 2 – 4 handelt es sich um Material aus Antarktika, Afrika und China, das ebenfalls aufgrund der regionalgeologischen Gegebenheiten nie tief versenkt wurde und demnach nur gering inkohlt ist. Gleiches gilt für die Proben OT 1 - 4 und Ez 1 – 3.

Gemäß TEICHMÜLLER & DURAND (1983) sowie WAPLES & MARZI (1998) ergibt sich für Typ III-Kerogene und huminitische Kohlen eine Korrelation zwischen der Vitritreflexion und dem T_{max} -Wert der Rock-Eval-Pyrolyse. Diskrepanzen zwischen der gemessenen Vitritreflexion und dem T_{max} -Wert geben einen Hinweis auf umgelagertes oder feinverteilt migriertes organisches Material. Wie Abbildung 42 zeigt, treten solche Unregelmäßigkeiten bei

verschiedenen Proben auf. So erscheinen für die Proben UK 3 – 5 und UK 8 die T_{\max} -Werte im Vergleich zu den Reflexionswerten zu hoch (Anhang 1, Tabelle 1). Bei der Probe OK 29 erscheint umgekehrt der T_{\max} -Wert zu niedrig für den Reflexionswert. Diese Abweichungen können verschiedene Gründe haben, z.B. Messfehler in einer der beiden Analysen. Diese Möglichkeit wurde durch Kontrollmessungen weitgehend ausgeschlossen. Da bei keiner der Proben zwei Vitritpopulationen festgestellt werden konnten, bleibt zu überprüfen, ob die Abweichungen, wie schon oben und in Kapitel 5.1.2. erklärt, auf petrographische Besonderheiten zurückzuführen sind (Kapitel 5.3).

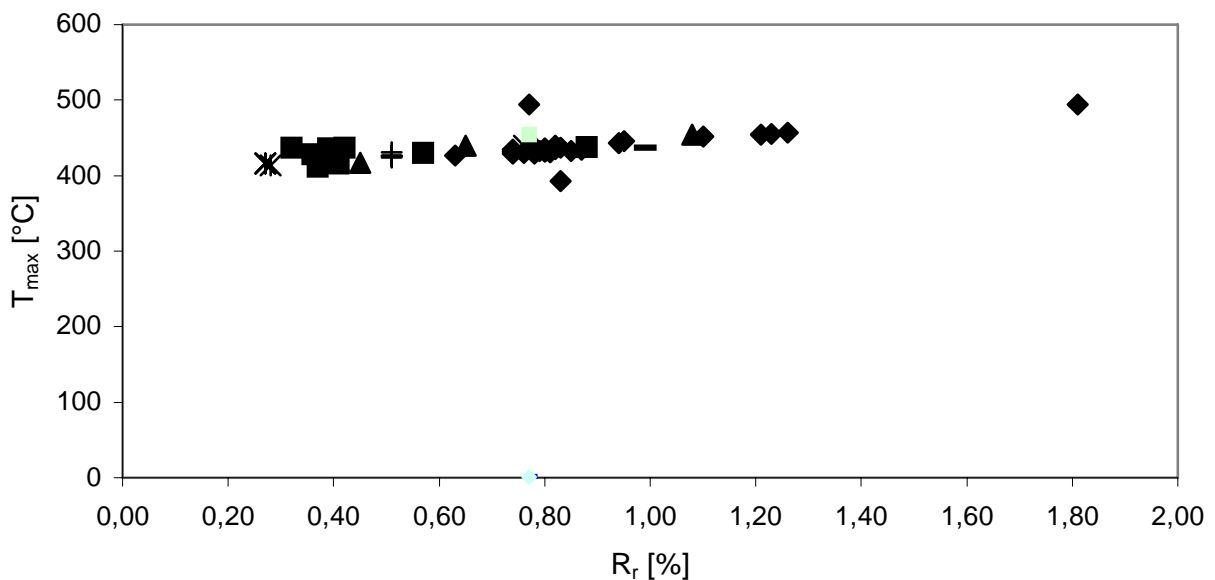


Abb. 42: Korrelation zwischen den T_{\max} -Werten der Rock-Eval-Pyrolyse und den Vitritreflexionswerten
 (■ = Unteres Devon; × = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon;
 ▲ = Unteres Perm; † = Obere Trias; * = Eozän)

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen also, dass das organische Material von hoher Qualität ist und die vorhandenen Archive daher ausgezeichnet für detailliertere organisch-geochemische und palynofazielle Untersuchungen geeignet sind. Ausnahmen sind hierbei einige höher inkohlte Proben, die entweder in Kauf genommen werden mussten, um die Abdeckung des älteren Spätpaläozoikums zu gewährleisten, oder bewusst in den Probensatz aufgenommen wurden, um gezielt den Einfluss thermischer Belastung und die Untersuchung von Reifetrends zu ermöglichen.

5.2. Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopischen Messungen wurden in Form einer Tabelle dargestellt, die relative Unterschiede in der Stärke der Adsorptionsbanden zueinander zeigt (Anhang 1, Tabelle 6). Bei der Auswertung ist beachtet worden, dass einzelne Bindungen unabhängig von ihrem Anteil an Gesamtbindungsanteil stärker absorbieren als andere. So verursacht ein bestimmter Anteil an aliphatischen C-H-Bindungen eine wesentlich stärkere Absorption als ein etwa gleich großer Anteil an aromatischen C-H-Bindungen. Diesem Sachverhalt wird bei dieser Art der Auswertung Rechnung getragen, da hier die Absorptionen in allen gemessenen Proben für jede einzelne Bindungsart untereinander ins Verhältnis gesetzt und verglichen wurden. Dies ist unabhängig vom Absorptionsverhalten der einzelnen Bindungsarten möglich, da hier ja kein Vergleich zwischen unterschiedlichen Bindungen vorgenommen wird.

Aufgrund dieser Eigenart ist es also nicht möglich, aus den Stärken der jeweiligen Absorptionsbanden innerhalb eines Spektrogramms unmittelbare Rückschlüsse auf die Mengenanteile der verschiedenen Bindungsarten am Gesamtbindungsanteil zu ziehen. Dies kann zwar abgeschätzt werden, wird aber über einen Vergleich mit zusätzlichen Informationen aus anderen Analyseverfahren erleichtert.

Die aus der Infrarotspektroskopie erhaltenen Informationen werden im weiteren Verlauf der Auswertung mit bereits bekannten Informationen über strukturelle Eigenschaften (z.B. über die Reife oder die Mengenanteile der einzelnen Maceralgruppen, die ja auch durch bestimmte chemische Bindungseigenschaften gekennzeichnet sind) in Relation gesetzt und somit zu einer verlässlicheren Aussage über den Beitrag der einzelnen Bindungsanteile zum Gesamtbindungsanteil gebracht.

Die aufgenommenen Infrarotspektren der untersuchten Proben zeigen im Allgemeinen große Übereinstimmungen, an einigen Stellen aber auch signifikante Unterschiede. Im Folgenden wird daher zunächst auf die durchgängig beobachteten Charakteristika eingegangen, die lediglich auf vom biologischen Ausgangsmaterial unabhängigen Einflüssen wie thermischer Belastung oder Veränderungen durch Mineralisationen etc. beruhen. Da Infrarotspektroskopie eine selektive Betrachtung verschiedener Bindungstypen erlaubt (aliphatische C-H-, aromatische C-H-, Carbonylbindungen), kann man mit ihrer Hilfe sehr gut Veränderungen in der chemischen Struktur des Kerogens erkennen, wie z.B. eine Verringerung der aliphatischen Ketten, eine Zunahme des Gehalts an Aromaten und eine Eliminierung von Carbonylgruppen. So zeigt sich mit zunehmender Reife eine Abnahme der Carbonylverbindungen (Abb. 43) und der C-H Einfachbindungen (Abb. 44) sowie eine Zunahme des aromatischen Bindungsanteils (Abb. 45). Dies korreliert mit einer Abnahme der O/C- und H/C-Atomverhältnisse der Rock-Eval-Pyrolyse (GANZ & KALKREUTH, 1987). Bei einigen Proben wird die Adsorption der aromatischen Schwingungen allerdings durch die Adsorption der OH- bzw. NH-Schwingungen überlagert. Geringe Intensitäten der aromatischen CH-Schwingungen können auch durch extensive Substitution des aromatischen Ringes bedingt sein. Die aromatischen Schwingungen sind

darüber hinaus prinzipiell schwächer ausgebildet. Einflüsse durch verschiedene anorganische Komponenten wurden ebenfalls berücksichtigt. So erkennt man beispielsweise Pyrit an einer Adsorption im Bereich von 428 cm^{-1} . Der Einfluss von Calciumcarbonat wurde durch Entkarbonatisierung mittels HCl überprüft. Es zeigten sich hier keine Unterschiede in den Spektren.

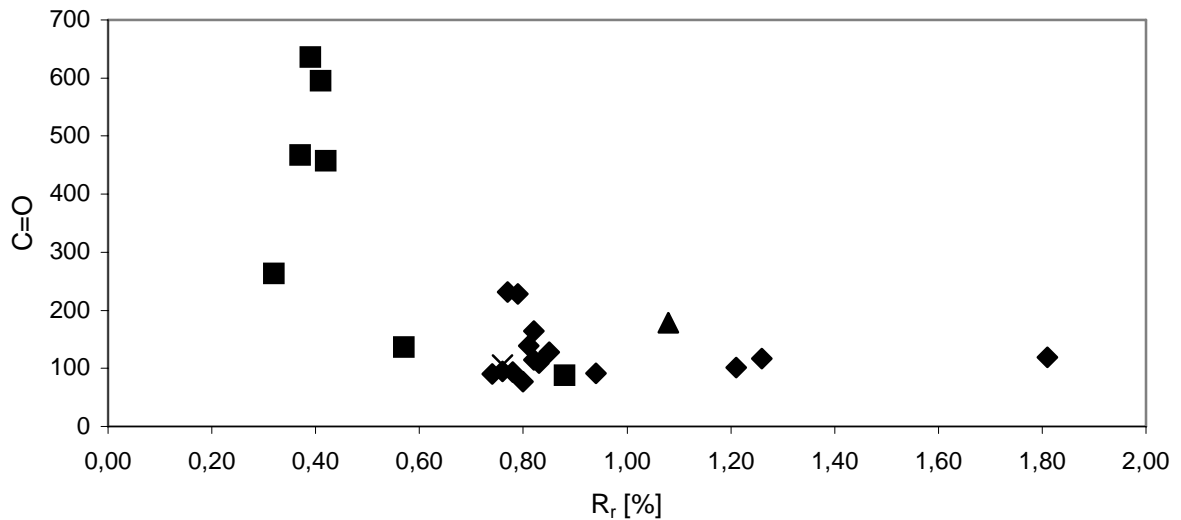


Abb. 43: Korrelation zwischen dem Anteil an Carbonylbindungen und den Vitrinitreflexionswerten
 (× = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon;
 ▲ = Unteres Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

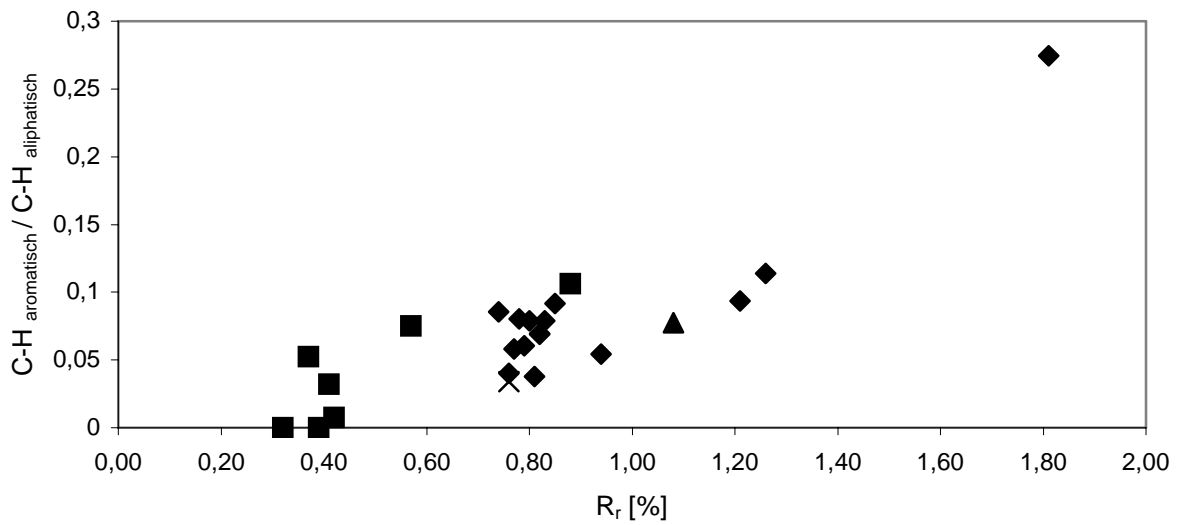


Abb. 44: Korrelation zwischen dem Verhältnis $C-H_{\text{aromatisch}} / C-H_{\text{aliphatisch}}$ und den Vitrinitreflexionswerten

(× = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon;

▲ = Unteres Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

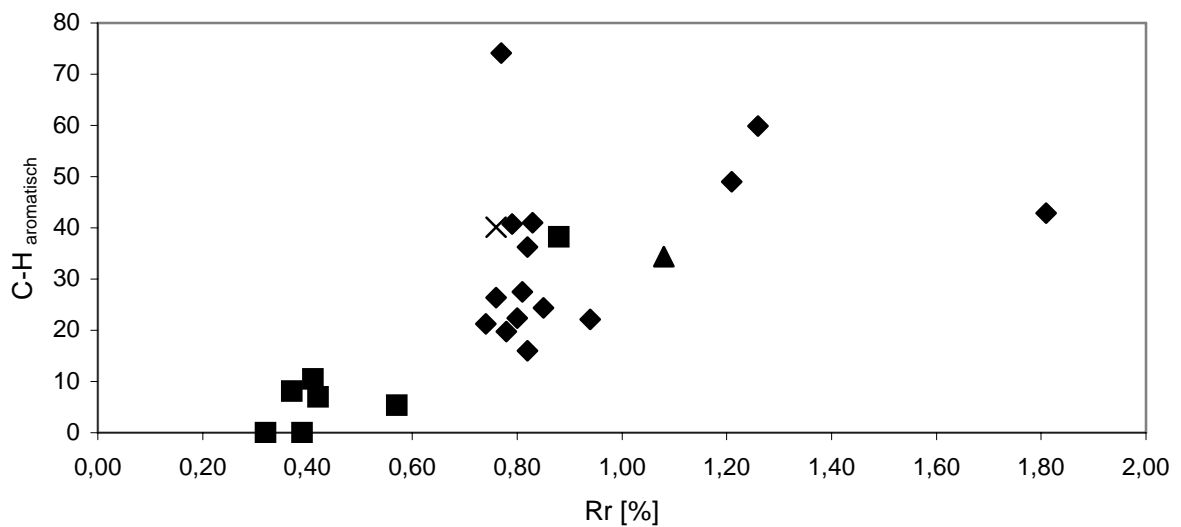


Abb. 45: Korrelation zwischen dem Anteil an aromatischen C-H Einfachbindungen und den Vitrinitreflexionswerten

(× = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon;

▲ = Unteres Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

Zu UD 1 konnte aufgrund der geringen Menge an Probenmaterial leider keine Analyse durchgeführt werden.

Probe OD 1 besteht als reine Cannel-Boghead-Kohle zum größten Teil aus Liptinit. Dies ist auch sehr deutlich im Infrarotspektrum als starker Beitrag von aliphatischen Bindungen und C-O Valenzschwingungen in Estern, Ethern und Carbonsäuren (häufiges Vorkommen in Wachsen) zu sehen (Abb. 46). Insbesondere zeigen sich im Vergleich zu anderen Proben besonders starke Adsorptionen bei C-O-Bindungen in Ethern.

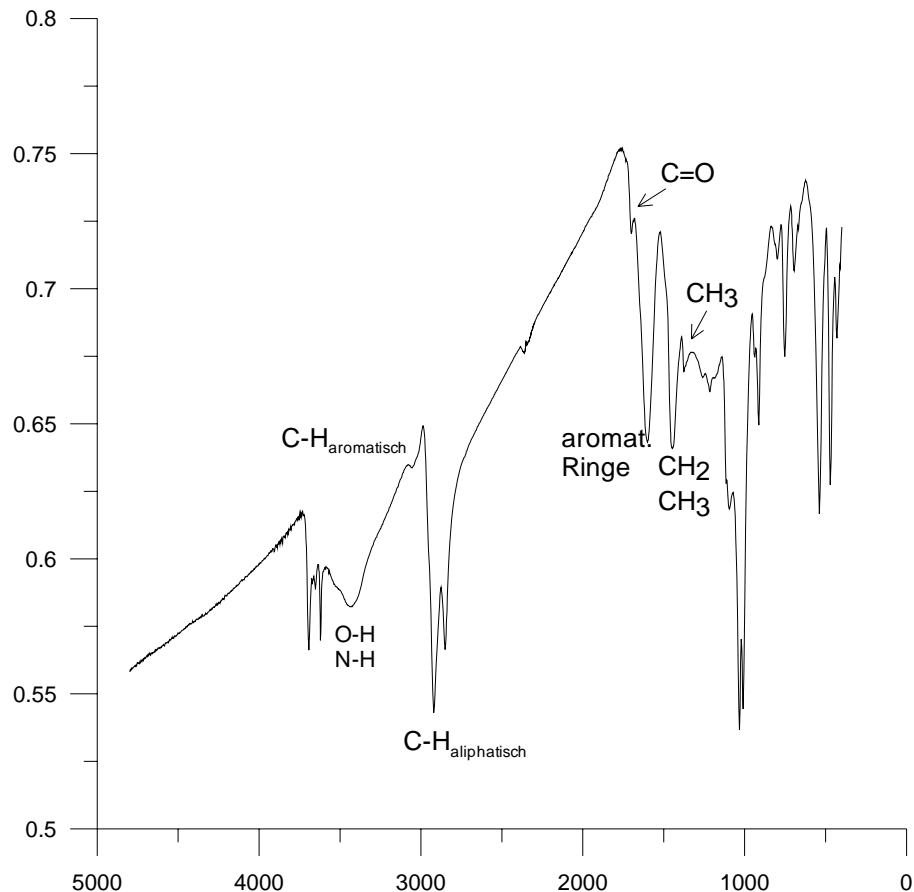


Abb. 46: Typisches IR-Spektrum einer Cannel-Boghead-Kohle (hier: Probe OD 1)

Probe UK 1 hat in der Maceralgruppenverteilung ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Liptiniten und Vitriniten, also aliphatischen und aromatischen Komponenten. Die Aliphatenadsorptionen im hinteren Wellenzahlenbereich sind allerdings geringer als es diese ausgeglichene Maceralverteilung vermuten lässt. Der Grund hierfür könnte in der höheren Reife liegen.

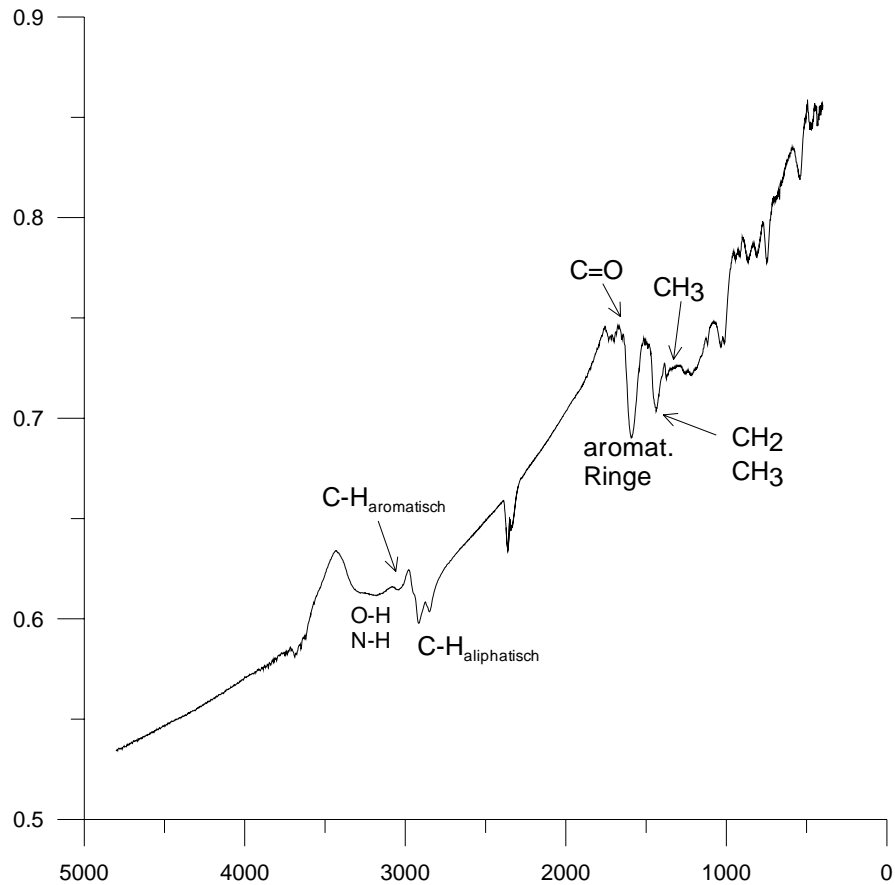


Abb. 47: IR-Spektrum von Probe UK 1

UK 2 zeigt aufgrund der niedrigeren Reife im Vergleich zu anderen Proben stärkere Carbonyladsorptionen. Der Bereich, in dem die aromatischen C-H-Bindungen adsorbieren, wird vermutlich von der in dieser Probe sehr starken OH-Bande überlagert. Deshalb erscheint im IR-Spektrum der aromatische Anteil geringer als es die Maceralgruppenverteilung vermuten lässt.

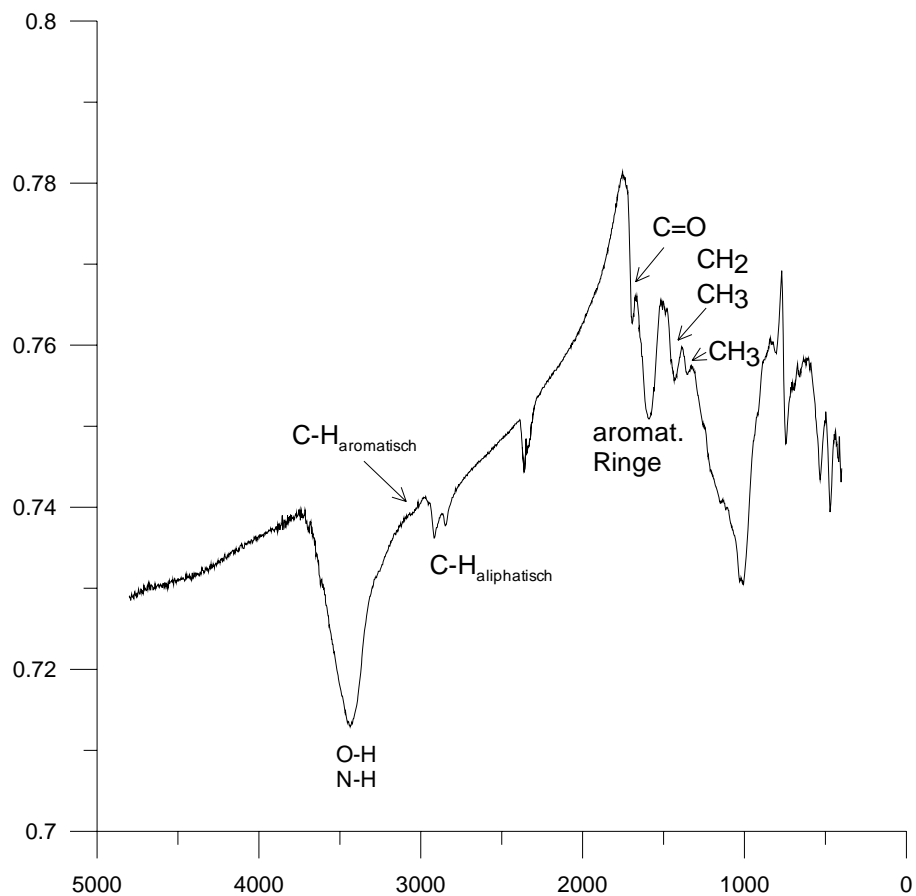


Abb. 48: IR-Spektrum von Probe UK 2

Auch die Cannel-Boghead-Kohlen UK 3 – 5 (Abb. 49) weisen ähnliche Spektren wie OD 1 auf. Auch hier zeigen sich besonders starke Adsorptionen von C-O-Bindungen in Ethern. Zusätzlich ist bei den Proben UK 1 – 5 ein deutlicher Beitrag von Carbonyladsorptionen (Abb. 50) gegenüber den meisten englischen Kohlen (OK) zu sehen. Dies ist auf die niedrigere Reife zurückzuführen. Die Proben UK 3 – 5 haben auch einen hohen Tonanteil und deshalb noch eine Verstärkung der Aliphatenadsorptions-Bande.

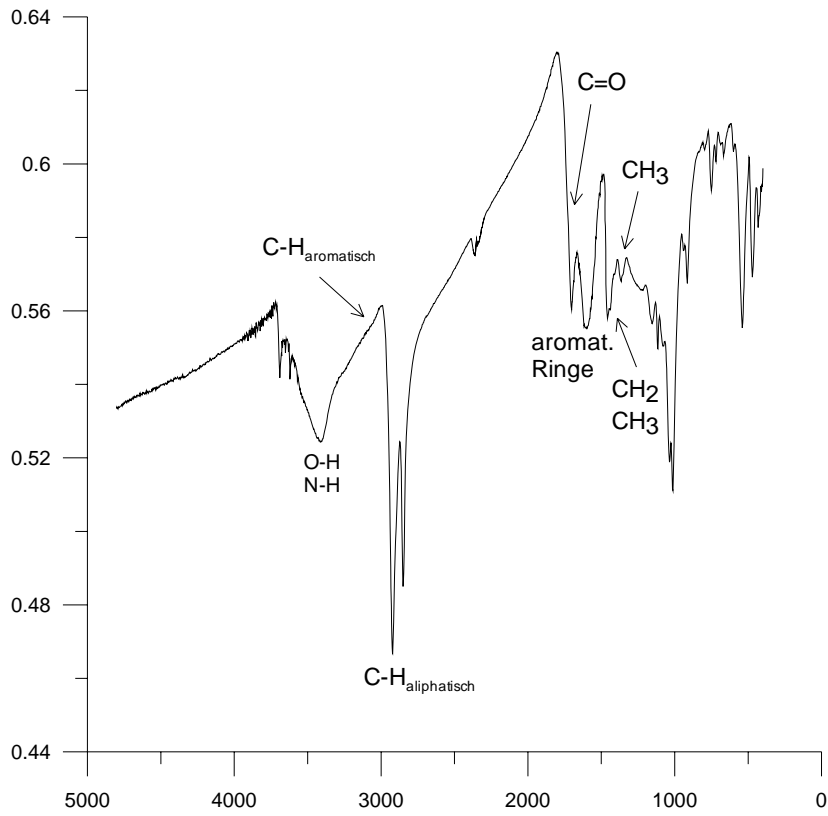


Abb. 49: IR-Spektrum von Probe UK 3

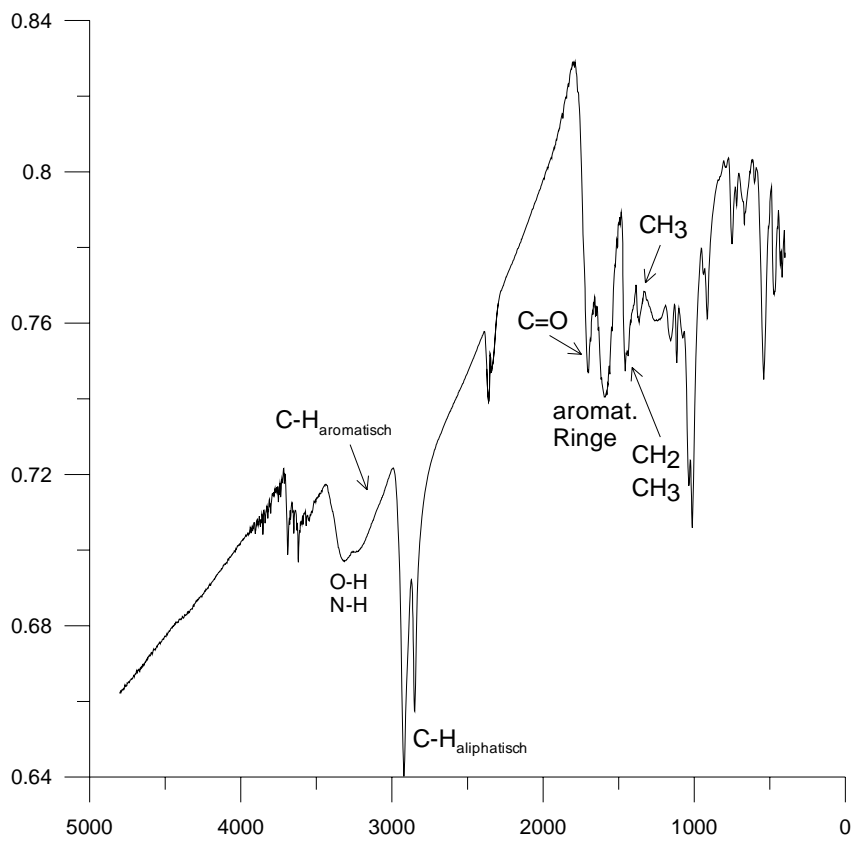


Abb. 50: IR-Spektrum von Probe UK 4

Zudem zeigen die Proben OD 1, UK 2 – 4, UK 6, OK 15, OK 21, OK 27 und OK 33 - 36 einen erhöhten Anteil von OH-Bindungen (Abb. 51) gegenüber den anderen Proben. Zusätzlich ist zu bemerken, dass bei der Probe UK 6 die Carbonyl-Adsorptionen überlagert und deshalb trotz niedriger Reife nicht zu sehen sind (Abb. 51). Bei dieser Probe sind trotz des ausgeglichenen Verhältnisses zwischen Vitrinit- und Liptinitanteil im Verhältnis zu den anderen Proben die Aliphatenadsorptionen stärker. Dies liegt wiederum an der Tatsache, dass aliphatische Komponenten im Tonanteil der Probe gebunden sind.

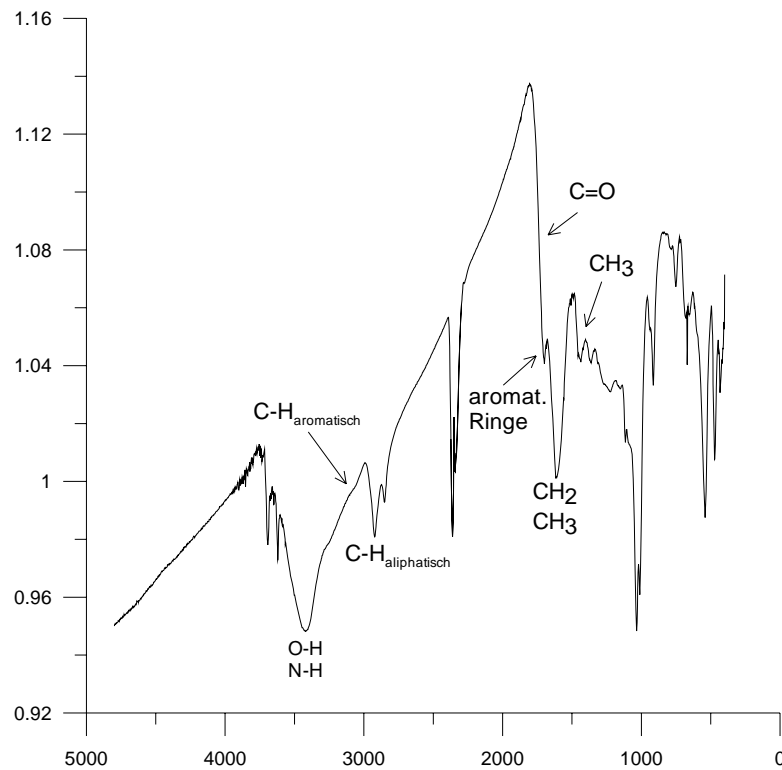


Abb. 51: IR-Spektrum von Probe UK 6

Bei den Proben UK 7, OK 10 und OK 13 ist entsprechend ihrer Maceralgruppenverteilung im Vergleich zu den anderen Proben ein hoher Aromaten- und niedriger Aliphatenanteil (Abb. 52) zu beobachten. Die Proben UK 8 – 10 weisen ähnliche Charakteristika wie Kohle UK 6 auf, nur dass hier der höhere Aliphatenanteil tatsächlich auf den Liptinit zurückzuführen ist. UK 9 hat ebenfalls stärkere Aliphatenadsorptionen, aber in diesem Fall sind sie wieder auf einen erhöhten Tonanteil zurückzuführen. Auch hier sind die Carbonyladsorptionen überlagert.

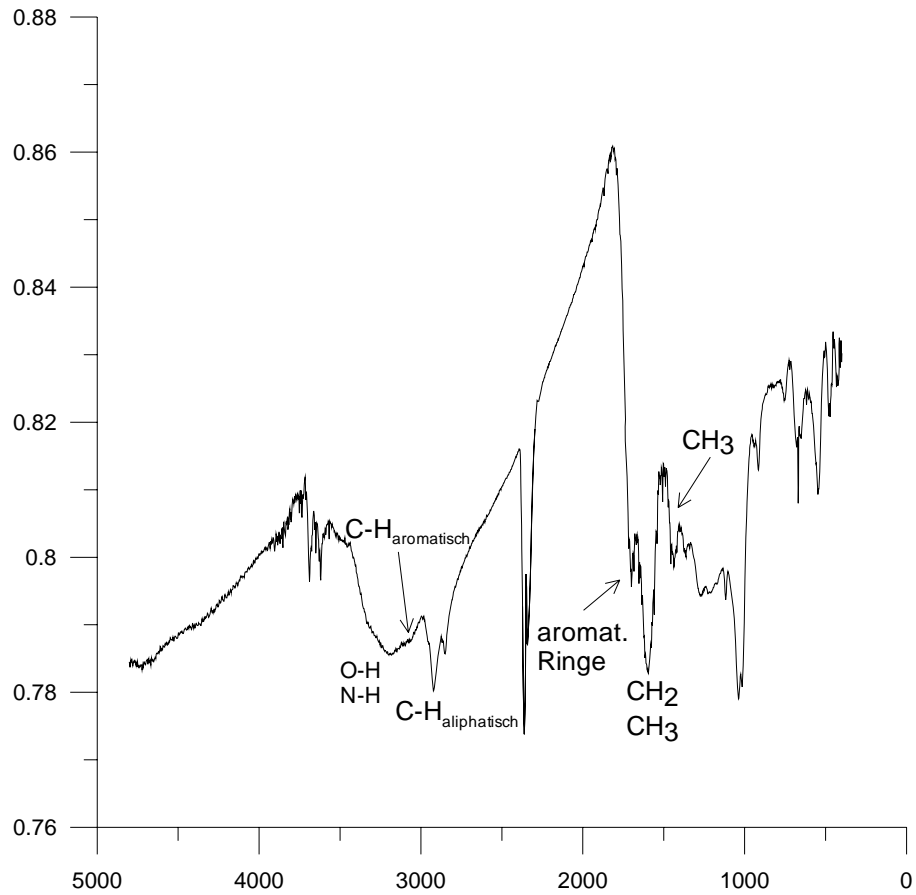


Abb. 52: IR-Spektrum von Probe UK 7

Die Proben OK 15 – 17 weisen große Ähnlichkeiten in den Infrarotspektren auf. Von der Maceralverteilung her ist der Vitritanteil deutlich höher als der Liptinitgehalt. In den Infrarotspektren ist in diesen Fällen ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen den beiden Bindungsarten zu sehen. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass Aromaten schwächer adsorbieren.

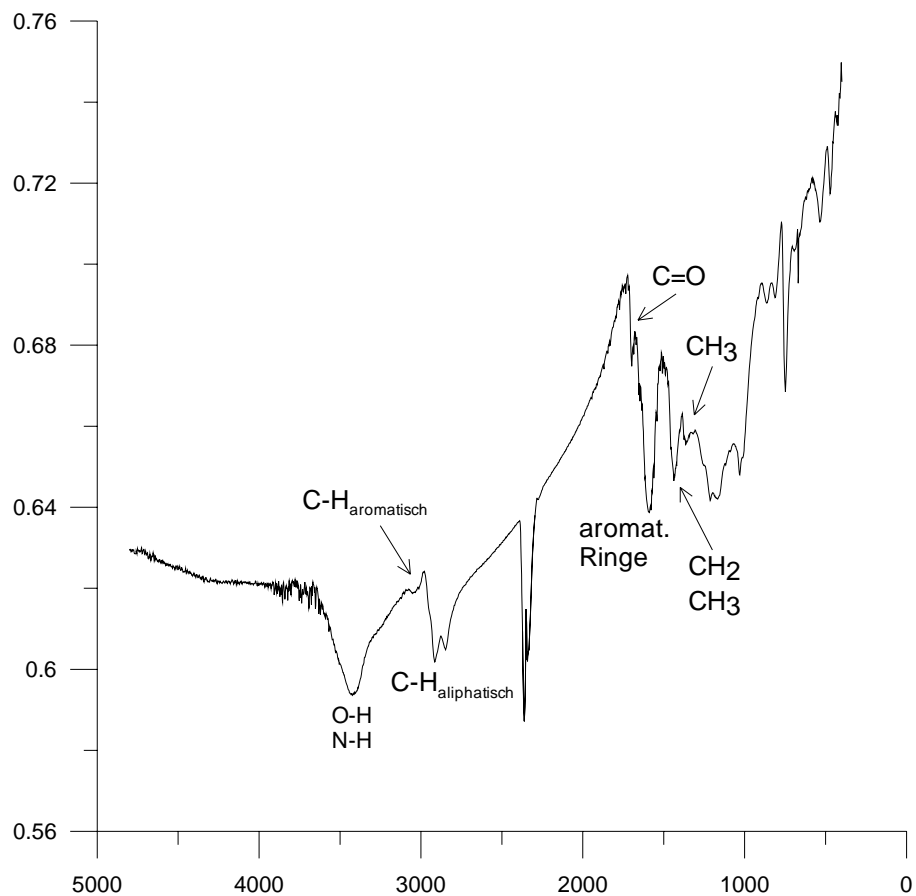


Abb. 53: IR-Spektrum von Probe OK 15

Die Besonderheit der Proben OK 4 und 5 ist ein geringer Anteil an OH-Adsorptionen. OK 5 besteht fast nur aus Vitrinit mit hoher Reife. Deshalb ist der Anteil an Aromaten hoch. Es gibt aber auch einen Beitrag von Ton, deshalb findet sich auch ein schwacher Beitrag von Aliphaten zum Infrarotspektrum. Ansonsten finden sich wenige Ether- und Esterbindungen und Carbonsäuren. Die weiteren aromatischen Adsorptionen sind deutlich ausgeprägt. Hier zeigt sich, dass die Banden innerhalb einer Probe nicht durch einen Vergleich untereinander in Mengenanteile übersetzt werden können. Die Carbonylbanden sind hier nur schwach ausgeprägt; dies entspricht der höheren Reife.

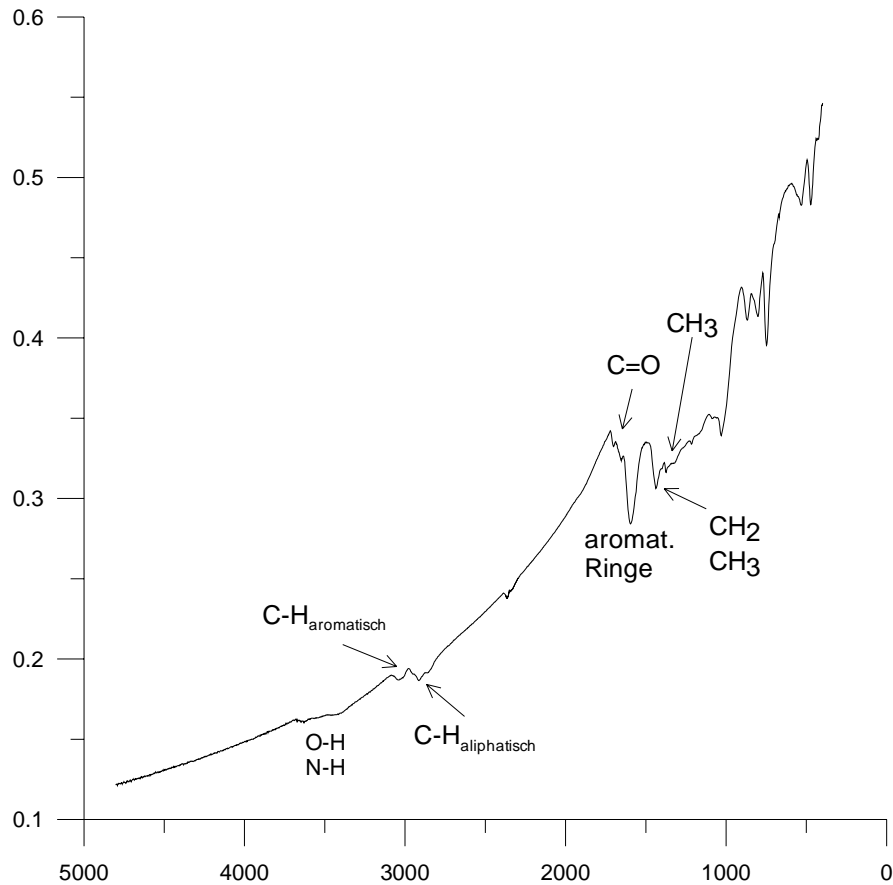


Abb. 54: IR-Spektrum von Probe OK 5

Probe OK 4 weist einen im Vergleich zu OK 5 höheren Anteil an aliphatischen Bindungen auf, was in diesem Fall aber nicht auf einen deutlichen Liptinitanteil zurückzuführen ist. Der Aromatengehalt ist im Vergleich zu OK 5 gleich. Hier ist aber der Anteil an Carbonyl-Bindungen und C-O-Bindungen in Ethern, Estern und Carbonsäuren höher; das ist bedingt durch die deutlich niedrigere Reife. Bei diesen Proben zeigen sich also bis auf kleinere Unterschiede im Liptinit- und Tongehalt keine signifikanten Änderungen des Ausgangsmaterials.

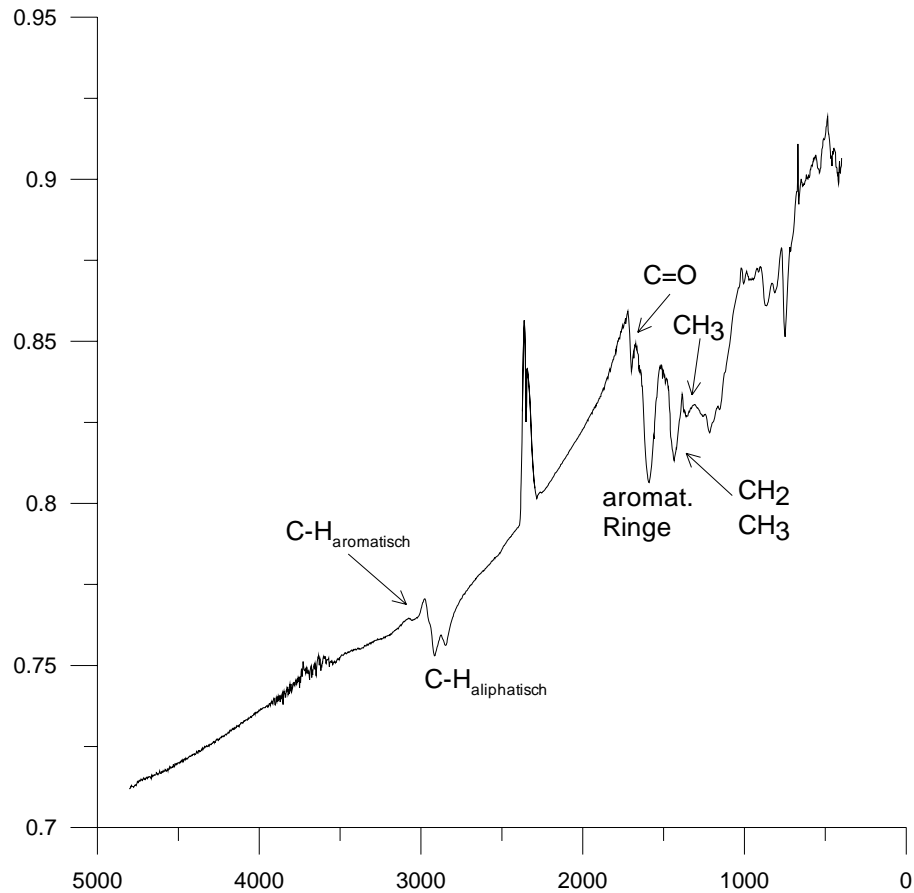


Abb. 55: IR-Spektrum von Probe OK 4

Probe OK 2 (Abb. 56) weist den gleichen Reifegrad wie Kohle OK 4 auf, zeichnet sich aber gegenüber OK 4 durch einen deutlich geringeren Anteil an Vitrinit, jedoch nur einen leicht erhöhten Liptinitgehalt aus. Der Tonanteil ist viel höher im Vergleich zu den beiden anderen Proben (OK 4 und 5), zeigt sich jedoch nur durch eine Verstärkung der OH-Adsorption. Trotz der in etwa gleichen Reife ist die Carbonyladsorption in Probe OK 2 im Vergleich zu OK 4 deutlich schwächer ausgeprägt. OK 4 hat jedoch wesentlich mehr Inertinit, ist also eventuell stärker oxidiert. Dies könnte ein Grund für einen geringeren Carbonylanteil trotz gleicher Reife sein.

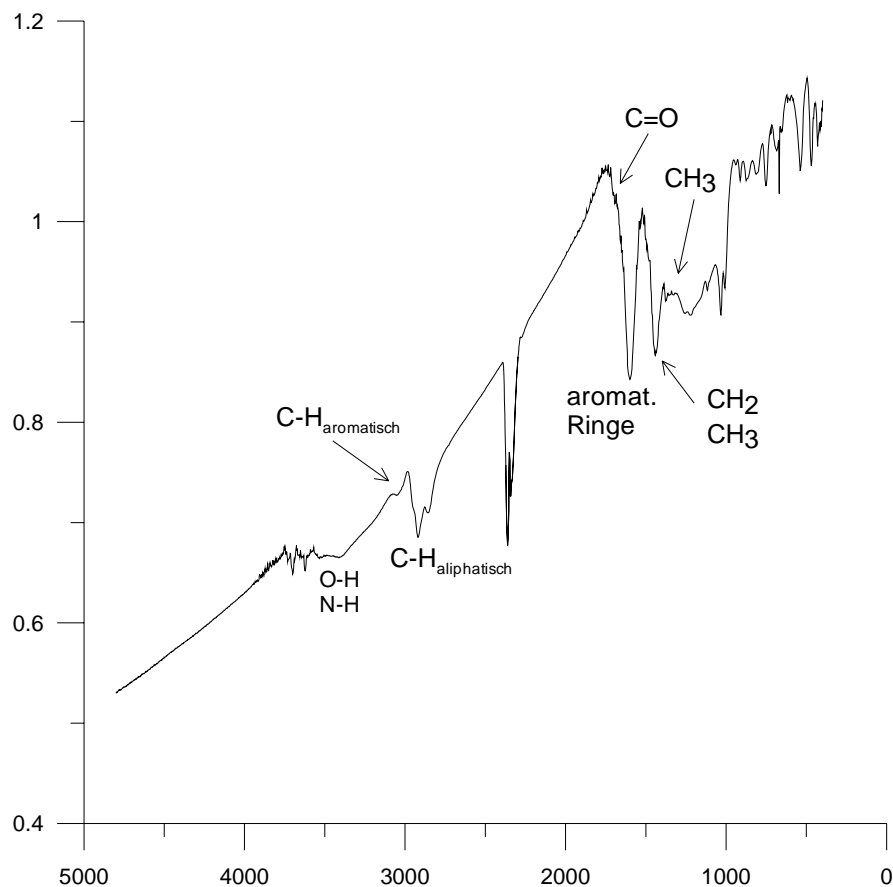


Abb. 56: IR-Spektrum von Probe OK 2

Die Charakteristika von Probe OK 7 (Abb. 57) entsprechen bis auf einen deutlich höheren Anteil von C-O-Bindungen in Ethern denen der Probe OK 2. OK 8 und 9 weisen nahezu identische Infrarotspektren auf. Diese Proben sind durch einen niedrigen Vitritin-, aber einen hohen Ton- und Karbonatanteil gekennzeichnet. Der Beitrag an aliphatischen Bindungen kann nicht aus liptinitischen Bindungen kommen, da im Mikroskop keine gesehen wurden. Wiederum liegt die Vermutung nahe, dass sie aus dem Tonanteil stammen. Probe OK 20 ist den Kohlen OK 1 – 17 sehr ähnlich. Einzig bei OK 15 fällt ein höherer Anteil an OH-Adsorptionen auf. Das organische Material der Proben OK 21 und 22 liefert identische Infrarotspektren. Dies ist auch sehr wahrscheinlich, da die Proben innerhalb des Flözes nur 20 cm Teufenunterschied aufweisen. Charakteristisch sind für diese beiden Proben starke Aromatenadsorptionen aufgrund des hohen Vitritin Gehaltes und der erhöhten Reife.

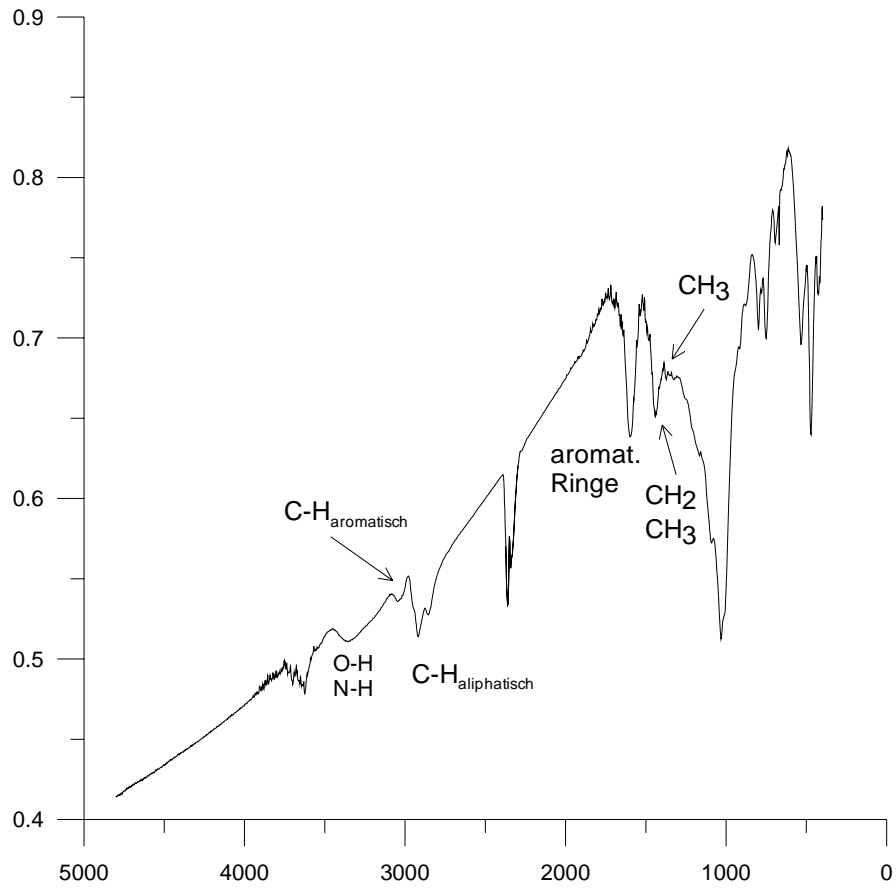


Abb. 57: IR-Spektrum von Probe OK 7

Die infrarotspektroskopischen Charakteristika der Proben OK 27 und OK 28 sowie OK 24 und OK 30 gleichen denen der Proben OK 21 und 22.

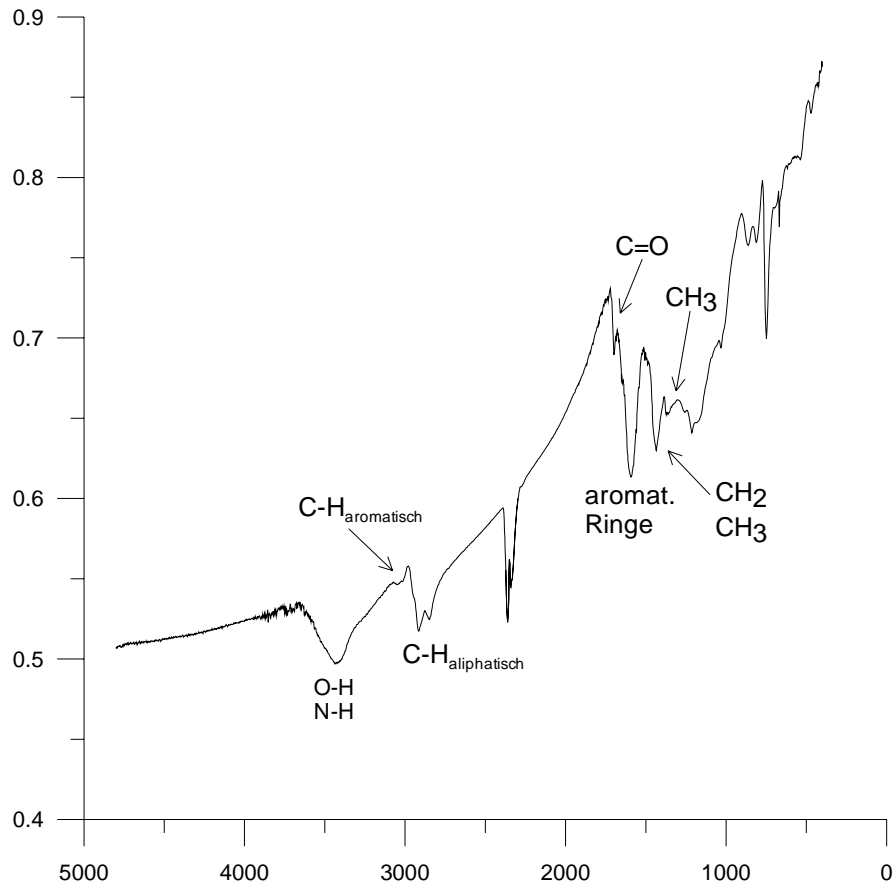


Abb. 58: IR-Spektrum von Probe OK 27

Auch die Proben OK 32 – 36 sind aufgrund des hohen Vitritgehaltes und der fortgeschrittenen Reife durch deutliche Aromatenadsorptionen gekennzeichnet. OK 33 – 36 haben ebenfalls eine erhöhte Reife und deshalb im Vergleich zu den vorangegangenen Proben verstärkte Aromatenadsorptionen. OK 32 weist im Vergleich trotz niedrigerer Reife nahezu gleich starke Aromatenadsorptionen auf, besteht dafür aber fast vollständig aus Vitrit. Probe OK 31 wiederum hat sehr deutliche Aromatenanteile, eine erhöhte Reife und dementsprechend extrem wenige aliphatische Bestandteile.

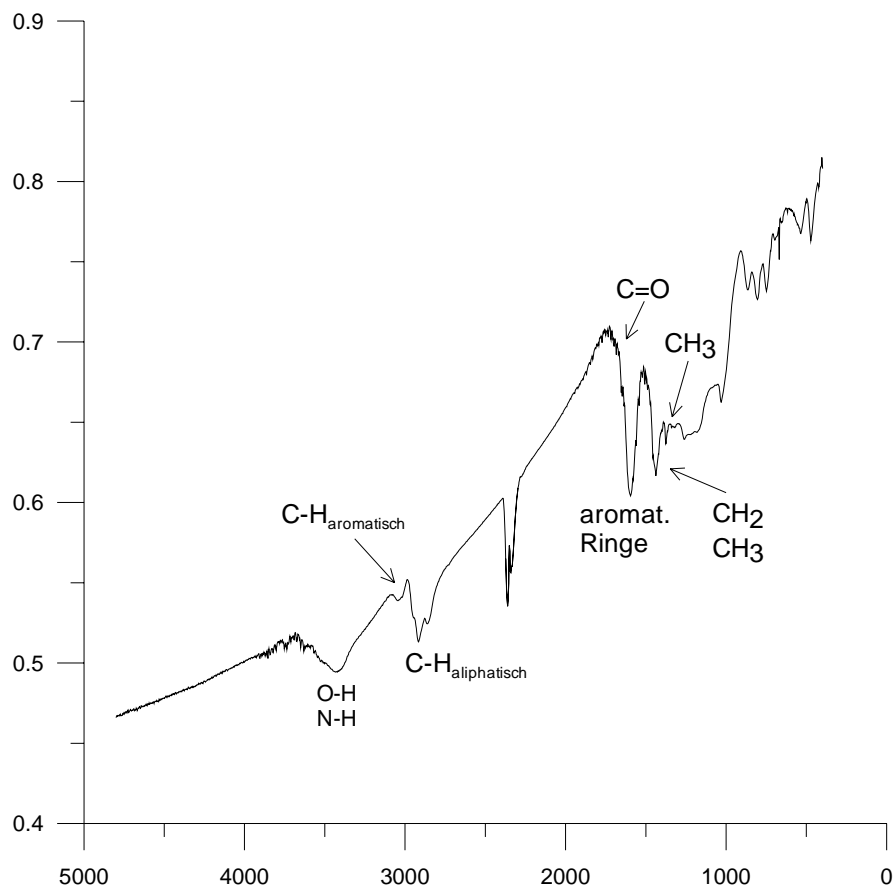


Abb. 59: IR-Spektrum von Probe OK 33

Auch die Kohle UP 1 hat eine hohe Reife und viel Vitrinit. Dementsprechend sind geringe aliphatische Absorptionen sowie OH- und Carbonyladsorptionen zu sehen. Das organische Material von Probe UP 2 zeigt entsprechend seiner niedrigen Reife starke Carbonyladsorptionen. Es besteht aus viel Vitrinit, aber mit einem deutlichen Liptinitanteil. Bei Probe UP 3 sind die Maceralverteilung zwischen Vitrinit und Liptinit, sowie die Anteile von aliphatischen und aromatischen Adsorptionen in etwa ausgeglichen. Es ist zwar ein geringerer Liptinitanteil vorhanden, dafür ist aber der Tonanteil höher. Aus dem erhöhten Inertinitanteil ist zu schließen, dass die Probe oxidiert wurde. Dies führt dazu, dass trotz der niedrigen Reife kaum Carbonyladsorptionen zu sehen sind.

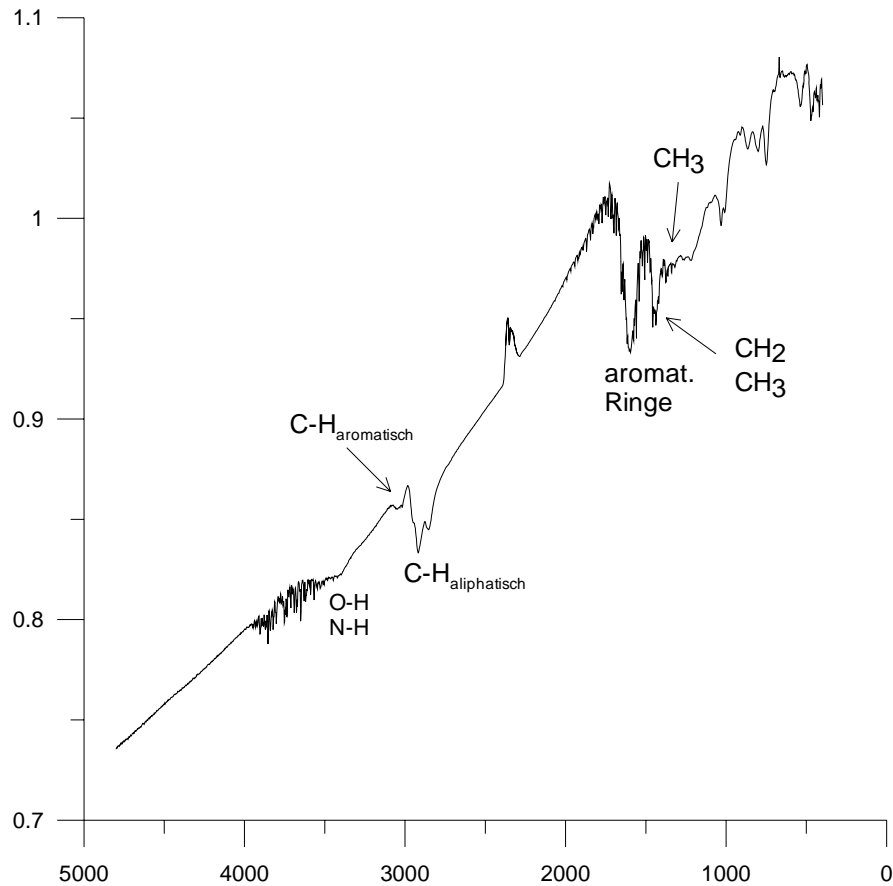


Abb. 60: IR-Spektrum von Probe UP 1

Bei den Proben Rz 1 – 4 sind extrem starke OH-Adsorptionen vorhanden, die sämtliche Adsorptionen bis hin zu den aliphatischen C-H-Bindungen überlagern. Die anderen Adsorptionen zeigen jedoch, dass auch deutliche Anteile von Aliphaten und Aromaten vorhanden sind. Auffällig ist eine starke Adsorption im Bereich der C-O-Bindungen in Ethern.

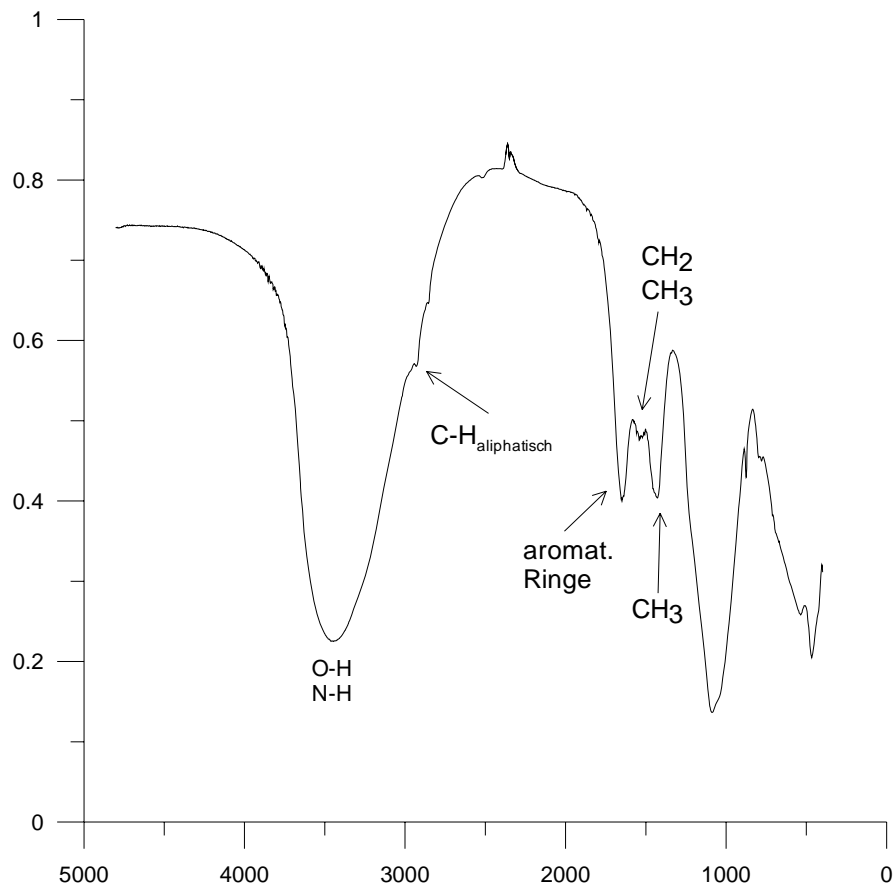


Abb. 61: IR-Spektrum von Probe Rz 2

Zu den Proben OT 1 – 4 und Ez 1 – 3 konnten keine Daten erhoben werden, da sie erst sehr spät in die Arbeit einbezogen wurden.

5.3. Organische Petrographie

Vorbemerkungen:

Die im nachstehenden Kapitel vorgenommene Ergebnisdarstellung folgt der unter Kapitel 3 verwendeten Probeneinteilung nach Alter und Herkunft. Dies erleichtert eine Korrelation der petrographischen und geochemischen Ergebnisse mit dem Ablagerungsmilieu und den paläoklimatischen Gegebenheiten der jeweiligen Proben. Eine umfassende Interpretation aller vorgestellten Ergebnisse im Sinne der Zielsetzung (Kapitel 1.1.) erfolgt in Kapitel 6.

Zur generellen Übersicht zeigt Abbildung 62 ein Dreiecksdiagramm, aus dem die Maceralgruppenverteilung ersichtlich ist. Die Abbildung zeigt deutlich, dass ein Großteil der untersuchten Proben überwiegend aus Vitrinit besteht. Daneben gibt es aber auch einige Proben,

die einen dominierenden Anteil von Liptinit und Ton aufweisen. Diese Proben sind schon in der Pauschalparameterbestimmung durch verschiedene Besonderheiten aufgefallen.

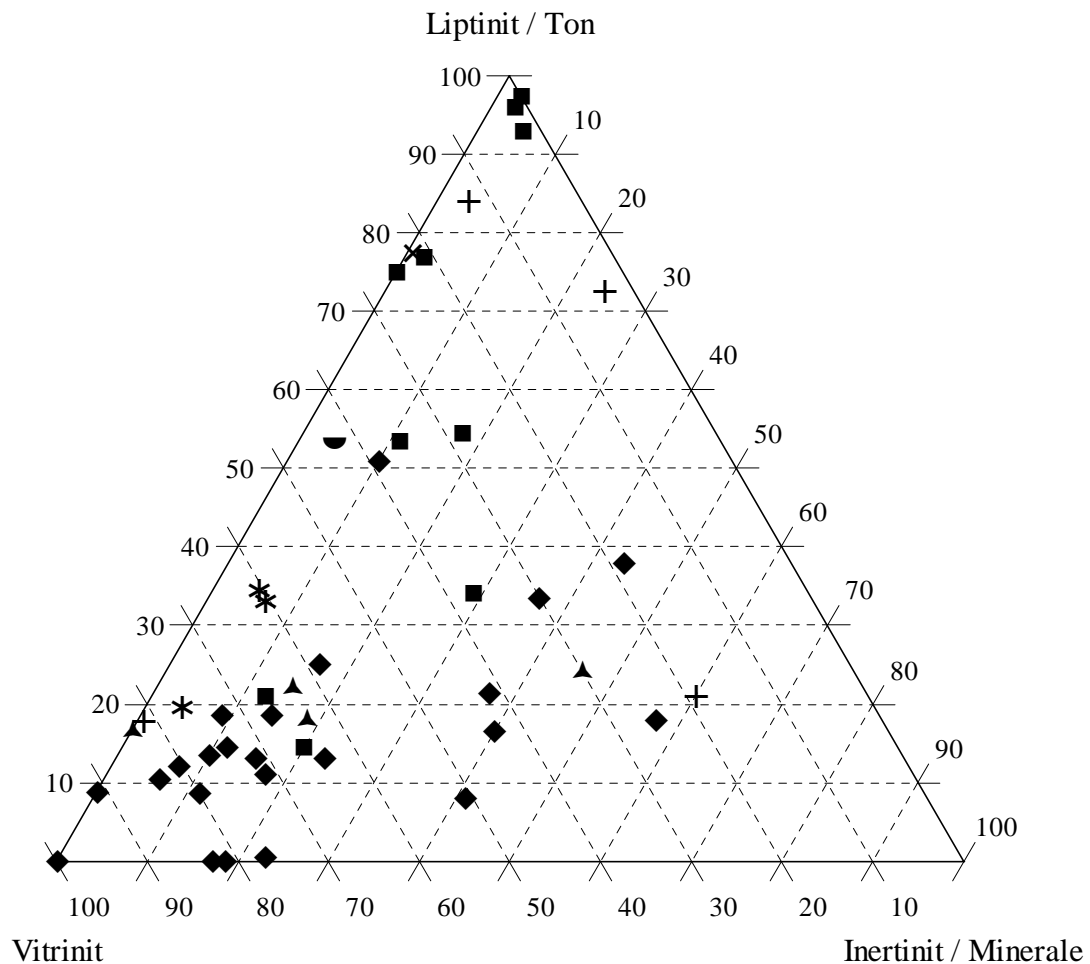


Abb. 62: Ternäres Diagramm der Maceralgruppenverteilung

(◻ = Unteres Devon; × = Oberes Devon; ■ = Unteres Karbon; ◆ = Oberes Karbon;
▲ = Unteres Perm; + = Obere Trias; * = Eozän)

Devon – Rheinisches Schiefergebirge

Das mikroskopische Bild des unterdevonischen Brandschiefers aus Bad Münstereifel (UD 1) weist eine interessante organische Fazies und Palynofazies auf. Die Charakteristika der organischen Fazies und Palynofazies konnten durch verschiedene Methodiken erfasst werden. Die Probe weist einen etwa gleich großen Anteil an Vitrit (42,5 Vol.%) und Ton (46,0 Vol.%) auf. Der Liptinitgehalt liegt bei 8,0 Vol.% und besteht in der Hauptsache aus Sporen und Kutikulen; Algen wurden nicht gesehen. Inertinit hat einen Anteil von 1,5 Vol.%, Pyrit von 1,5 Vol.% und Karbonat von 0,5 Vol.%.

Im Anschliff unter Normallicht und Fluoreszenzanregung sieht man eine streifenförmige Anordnung der verschiedenen Gefügebestandteile. Dominierend sind Kohlen (meistens in

Linsen und dünnen Streifen, > 50 %), die durch viele Klüfte und Risse charakterisiert sind. Es liegt eine inhomogene Struktur, aber keine Mylonitisierung vor. Die Kohle besteht zum Großteil aus Vitrinit, teilweise sieht man aber auch telinitische Strukturen mit fein porösem Resinit. In den Klüften der Kohle und als getrennte Linsen und Streifen verschiedener Größe sind Tonminerale mit deutlicher Fluoreszenz zu erkennen. Der Tonanteil beträgt ca. 30 Vol.%.

Im Ton finden sich fein verteilte Pyritimprägationen. Weiterhin sieht man im Ton Liptinit in Form von Liptodetrinit (unbestimmte feine Liptinitpartikel), Kutinit und Sporinit. Kutinit und Sporinit zeigen beide eine deutliche Fluoreszenzintensität im orangefarbenen Bereich. In den Anschliffen sind sehr viele Kutikulen zu sehen. Hierbei handelt es sich nicht um Blattoberhäute, sondern um Bestandteile der Epidermis von Telomen, d.h. den Sprossen der primitiven Unterdevonpflanzen, aus denen sich erst später Stängel und Blüten differenzierten. Da die Kutikulen relativ dick sind, ist anzunehmen, dass sie von Pflanzen stammen, die auf dem Lande wuchsen, vielleicht zu dem etwa 50 cm hohen bärlappartigen *Drepanophycus* oder zu *Psilophyton*. Viele der erhaltenen Pflanzenfragmente weisen protolepidodendrale Züge auf (*Protolepidodendraceae*: *Protolepidodendron* oder *Drepanophycus*). Teile von Blättern mit Stomata sind allerdings nicht erhalten. Überreste von Kortextgewebe wurden nicht gefunden. Zwischen Lagen von Telomen, die manchmal noch ein Zellgewebe erkennen lassen, in denen die Lumen mit einem schwach reflektierenden Zellexkret gefüllt sind, finden sich häufig auch Sporen im Ton eingebettet.

Die Funde verschiedener Sporentypen (s. Palynospektrum, Anhang 1, Tabelle 4 und 5; ERCEGOVAC, 2002, mündliche Mitteilung) sind auch ein zusätzlicher Beweis für einen terrestrischen Einfluss während der Sedimentation. Die Probe enthält einfache glatte und gemusterte trilete Sporen, wie z.B. *Leiotriletes*, *Punctatisporites*, *Granulatisporites*, *Retusotriletes*, *Phyllothecotriletes*, *Apiculiretusispora* und *Ambitisporites*. Diese Sporenvergesellschaftung ist typisch für das untere Devon (höchstwahrscheinlich für das Siegen und Ems). Die oben aufgeführten gut erhaltenen Sporen und Gewebefragmente stammen von primitiven Gefäßpflanzen (möglicherweise Lycopoden) oder von Bryophyten oder Algen. Diese Sporenvergesellschaftung und die verschiedenen Gewebearten können für das Auftreten von Gefäßpflanzen im unteren Devon sprechen. Die Sporenvergesellschaftung des Brandschiefers kann in der Hauptsache mit denen der Proben aus England, Deutschland, Spitzbergen und Russland verglichen werden. Die betrachteten Sporen sind parallel der Schichtung eingeregelt und kompaktiert. Der Schwefelkiesreichtum dieser Ablagerungen weist auf saprobische Zersetzungsbedingungen hin (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1951). Sporadisch sind Anteile von Phytoplankton mit grüner Fluoreszenz zu sehen. Der in der petrographischen Analyse ermittelte Sporinitanteil gibt Hinweise darauf, dass es sich um eine ufernahe Sedimentfazies handelt.

Das gesamte organische Material wurde auch in Präparaten von Kerogenkonzentraten ohne Mineralsubstanz (nach Schweretrennung) betrachtet. Diese Untersuchung ergab, dass vor allem stark gelifizierte – vitrinitisierte – Gewebe (44 Vol.%), opakes organisches Material (Inertinite /

18 Vol.%) und Kutikulen (11,5 Vol.%) auftreten. Außerdem findet darin amorphe organische Substanz mit niedriger Fluoreszenz (17 Vol.%) und ein Anteil von Sporen (8 Vol.%). Algen sind nur sporadisch vorhanden. Diese Zusammensetzung spricht ebenfalls für einen starken terrestrischen Einfluss in diesem Sediment.

Im Durchlicht betrachtete Kerogenkonzentrate ohne Mineralstoffe lassen amorphe organische Substanz (43,0 Vol.%) erkennen. Ebenfalls vorhanden ist Gewebe mit Strukturen (11,0 Vol.%) und gelifiziertes Holzgewebe (Telinit, Telocollinit / 28,0 Vol.%). Außerdem ist ein hoher Anteil von Palynomorphen (5,0 Vol.%) und opaquen organischen Resten (Inertinite / 16,0 Vol.%) vorhanden. Im Anhang 2 sind einige Beispiele für die organische Fazies und Palynofazies dieser Probe dargestellt.

Die petrographischen Befunde bestätigen also, dass es sich bei diesem Brandschiefer nicht um begrabene Tangwiesen handelt, wie man früher fälschlicherweise angenommen hat (TEICHMÜLLER & TEICHMÜLLER, 1951), sondern um vertorfte Anhäufungen von Telomen und Sporen der Landpflanzen, die den Saum des Festlands zu besiedeln begannen. Die Sporennuntersuchungen THOMSONS (1951) an diesem Material zeigen, dass es sich um eine sehr typenarme Flora gehandelt haben muss, die noch nicht alle vorhandenen ökologischen Nischen des neuen Lebensraums besetzt hatte.

Aufgrund der innigen Verwachsungen zwischen Kohle und Ton ergeben sich für Probe UD 1 einige Besonderheiten. So sind z.B. aufgrund dieser Verwachsungen chemische Inkohlungsuntersuchungen nicht durchführbar. Deshalb musste besondere Sorgfalt auf die Messung der Vitrinitreflexionswerte verwendet werden. Das Reflektogramm zeigt für diese Probe eine bimodale Verteilung der einzelnen Werte. Population 1 hat einen Mittelwert von 0,89 % R_r und Population 2 von 1,14 % R_r (s. Anhang 3). Mit einer gemittelten Vitrinitreflexion von 0,99 % R_r (Gasflammkohlenstadium) zeigt diese Probe eine für das Rheinische Schiefergebirge sehr niedrige Reife. Die Ursache hierfür liegt in den geologischen und tektonischen Gegebenheiten dieser Probenahmelokalität (Kapitel 3.3.1.1.). Diese trotz des hohen Alters der Probe relativ geringe Inkohlung ermöglicht es, unter Berücksichtigung der petrographischen Besonderheiten mittels geochemischer Analyseverfahren Aussagen über verschiedene Biomarker zu treffen und somit eine Charakterisierung des makromolekularen organischen Materials dieser Probe vorzunehmen.

Vitrinit- reflexion [%R _r] 0,89	A. Zusammensetzung [Vol.%] (im Gesamtgestein – Auflicht)							
	Vitrinit	Liptinit	Inertinit	Ton	Karbonate	Pyrit		
	42,5	8,0	1,5	46,0	0,5	1,5		
	B. Zusammensetzung [Vol.%] (im Kerogenkonzentrat nach Schwereretrennung – Durchlicht)							
	strukturiertes OM						unstrukturiertes OM	
	1	2	3	4	5	6	7	8
10,5	./.	51,0	13,0	8,0	tr	2,0	15,5	

Tabelle 2: Organische Petrographie, organische Fazies und Palynofazies der Probe UD 1

Strukturiertes organisches Material:	1 Kutikulen
	2 Cortex Gewebe
	3 holziges Gewebe
	4 opaques OM (überwiegend Inertinit)
	5 Sporen
	6 Algen
Unstrukturiertes organisches Material:	7 amorphes organisches Material (fluoreszierend)
	8 amorphes organisches Material (nicht fluoresz.)

Devon – Spitzbergen

Die oberdevonische Cannel-Kohle aus Spitzbergen (OD 1) hat einen relativ geringen Vitrinitanteil (nur 22,0 Vol.%) und einen außerordentlich hohen Liptinitanteil (77,0 Vol.%), wie es bei einer Kohle dieser Art zu erwarten ist.

Die Macerale der Liptinitgruppe verteilen sich wie folgt: Sporinit (gut erhaltene Sporen des Typs Densosporites) mit 69,0 Vol.%, Alginit mit 3,0 Vol.% und Kutinit mit 4,0 Vol.%. Diese Kohle repräsentiert eine homogene und reine organische Fazies mit einem relativ niedrigen Inkohlungsgrad im Vergleich zu ihrem Alter. Mit einem Reflexionsvermögen von 0,76 %R_r (am Vitrinit gemessen) befindet sich die Kohle im Flamm- bis Gasflammkohlenstadium. Die gelb-grüne bzw. orange Fluoreszenz der Sporinite ist ebenfalls ein Indiz für die geringe Reife dieser Probe. Der hohe Liptinitgehalt lässt in der Geochemie einen hohen Aliphatenanteil erwarten, der sich ebenfalls gegenüber den R_r-Werten in erhöhten T_{max}-Werten bei der Rock-Eval-Pyrolyse äußert.

Ein Vergleich dieser Probe mit Probe UD 1 ist aus zweierlei Hinsicht interessant: Zum einen handelt es sich um die beiden einzigen Proben im Rahmen dieser Arbeit, die ein so hohes Alter

aufweisen und zum anderen weist OD 1 im Gegensatz zu Probe UD 1 keinen Toneinfluss auf. Dies bietet die Möglichkeit, in der weiteren Auswertung zu überprüfen, ob der unterschiedliche Tonanteil einen Einfluss auf die Ergebnisse der Geochemie hat.

Vitrinitrefl. [%R _r] Min./Max.	Vitrinit [Vol.%]	Liptinit [Vol.%]				Inertinit [Vol.%]	Ton [Vol.%]	Karbonat [Vol.%]	Pyrit [Vol.%]
		S	A	K	R				
0,76 +/-0,05 (N=50)	24,0	59,0	2,0	6,0	7,0	0,5	1,0	0,5	./.
		Gesamt: 74,0							

Tabelle 3: Organische Petrographie, organische Fazies und Palynofazies der Probe OD 1
Bemerkungen: S = Sporinit; A = Alginit; K = Kutinit; R = Resinit + Bitumen (fraglich)

Karbon – Spitzbergen

Die unterkarbonische Kohle UK 1 aus Spitzbergen hat einen Anteil von 37,0 Vol.% Vitrinit, 31,0 Vol.% Liptinit und einen mit 28,0 Vol.% sehr hohen Anteil von Inertinit. Die vorhandenen Sporen sind gut erhalten, und der Sporinit fluoresziert dunkel-orange. Es sind auch Megasporen zu sehen. Die Macerale der Inertinitgruppe verteilen sich wie folgt: Semifusinit 9,0 Vol.%, Fusinit und Inertodetrinit mit 14,0 Vol.% und Mikrinit mit 7,0 Vol.%. Siderit findet sich häufig im Vitrit. Selten sieht man auch Gewebe (Kutinit), das unregelmäßig in der vitrinitischen Grundmasse verteilt ist. In einigen Fällen ist das Gewebe auch streifenförmig angeordnet. Die Reflexionswerte der Vitrinite liegen bei 0,88 %R_r und entsprechen dem Gasflammkohlenstadium. Bei der Auswertung der geochemischen Untersuchungen dieser Probe sollte der Liptinitanteil berücksichtigt werden.

Karbon – Moskauer Becken

Bei Probe UK 3 handelt es sich um eine Cannel-Boghead-Kohle (Visé) aus dem Moskauer Becken. Sie besteht überwiegend aus Liptiniten (61,5 Vol.%). In der Liptinitgruppe hat Sporinit (Mikro- und Megasporen mit vorwiegend oranger Fluoreszenz) einen Anteil von 25,0 Vol.%, Alginit (mit erhaltener Struktur und gelb-grüner Fluoreszenz) von 26,5 Vol.%, Kutinit und Epidermalparenchym von 7,0 Vol.% und Resinit von 3,0 Vol.%. Außerdem sind Vergesellschaftungen von Alginit und Sporinit zu sehen. Alle Macerale der Liptinitgruppe befinden sich in einer tonigen Grundmasse mit schwacher Fluoreszenz. Huminit und Vitrinit sind sehr selten in dispersem Zustand in der tonigen Grundmasse enthalten. Der Inkohlungsgrad dieser Kohle kann anhand von (ungenügenden) Meßwerten an Huminit/Vitrinit auf einen Wert zwischen 0,35 und 0,50 %R_r festgelegt werden. Die Kohle befindet sich aber auf jeden Fall im Braunkohlenstadium.

UK 4 gehört ebenfalls zu den Cannel-Boghead-Kohlen und besteht zum Teil aus einer tonigen, schwach fluoreszierenden Masse, die sehr viel Liptodetrinit aufweist. Der Vitrinitanteil liegt mit 2,0 Vol.% niedrig. Sporinit (Mikro- und Megasporen) hat einen Anteil von 39,0 Vol. %, Alginit von 27,0 Vol.% und Kutinit bzw. Gewebe von 4,0 Vol.%. Der Gesamtlipinitanteil liegt also bei

71,5%. Der Sporinitanteil besteht zum größten Teil aus Densosporites. Der Tonanteil beträgt 22,5 Vol.%. Diese Kohle hat Reflexionswerte von 0,39 % R_r und befindet sich somit im Braunkohlenstadium.

Diese beiden Proben liefern aufgrund ihres hohen Liptinitanteils und der niedrigen Reife ideale Voraussetzungen für die Suche nach biogenen Vorläufern.

Im Gegensatz zu UK 4 weist UK 5 einen höheren Gehalt an Liptodetrinit auf. In dieser Probe (UK 5) ist der Liptodetrinit im Gegensatz zu der vorherigen Probe häufiger streifenförmig angeordnet. Interessant ist, ob der Kutinitanteil einen Einfluss auf die Geochemie hat. Der Vitritanteil beträgt 1,5 Vol.%, der Sporinitanteil 20,5 Vol.%, der Kutinit- bzw. Gewebeanteil 12,0 Vol.% und der Resinitanteil 1,5 Vol.%. Inertodetrinit ist mit 2,0 Vol.% und Fusinit bzw. Semifusinit mit 2,5 Vol.% vertreten. Der Tonanteil beträgt 34,5 Vol.%. Diese Kohle hat im Vergleich mit der oben genannten Cannel-Boghead-Kohle UK 3 niedrige Reflexionswerte (0,32 % R_r). Der Grund hierfür kann die höhere Bituminisierung sein.

In Probe UK 6 findet sich oft und gut erhalten Densosporites. Es handelt sich um eine einheitliche organische Fazies, die teilweise Gewebe enthält. Es gibt wenig Liptodetrinite, und Algen (3,5 Vol.%) und Kutinit (0,5 Vol.%) treten nur sporadisch auf. Die Sporen (26,0 Vol.%) sind nicht pyritisiert; es gibt aber Polymerisationserscheinungen von Sporopollenin und Sporen. Der Vitritanteil beträgt 28,0 Vol.%, der Anteil an Inertodetrinit 15,0 Vol.%, der Semifusinit bzw. Fusinitanteil 2,5 Vol.% und der Tonanteil 25,0 Vol.%. Diese Kohle aus dem Moskauer Becken befindet sich im Braunkohlenstadium (0,41 % R_r). Im Gegensatz zu den Proben UK 3 – 5 hat diese Probe einen höheren Vitritanteil. Wegen der ebenfalls niedrigen Reife sollten sich in dieser Probe auch Substanzen finden, die auf holzige Pflanzenbestandteile zurückzuführen sind. Aufgrund der durch die Petrographie ermittelten etwa gleichen prozentualen Anteile von Vitrit und Liptinit sollten die Anteile von aromatischen und aliphatischen Komponenten ungefähr ausgeglichen sein. Bei allen Proben (UK 3 – 6) ist allerdings relativ hoher Tonanteil (ca. 30%) zu beobachten, dessen Einfluss, ähnlich wie bei Probe UD 1, im Verlauf der Auswertung abgeschätzt werden muss. Bei Proben mit einem ausgeglichenen Liptinit- und Tonanteil, bei dem der Liptinitanteil fast ausschließlich aus Pflanzenbestandteilen (Sporen, Kutikulen) besteht, ist es interessant zu überprüfen, ob die Dominanz im aliphatischen Anteil eine marine oder terrigene Bevorzugung zeigt. Marine Bevorzugung würde für einen Algenanteil im Ton sprechen, der im Mikroskop nicht zu erkennen ist. Ein Vergleich der Cannel-Boghead-Kohlen (UK 3, 4 und 5) und der vitritreichen Probe UK 6 aus dem gleichen Gebiet ist sehr interessant, da die gleiche Reife es erlaubt, thermische Einflüsse auszuschließen und einen direkten Vergleich der Proben in Bezug auf die geochemischen Verteilungsmuster der unterschiedlichen Bestandteile und des Toneinflusses festzustellen.

Die Kohle UK 7 aus dem Moskauer Becken unterscheidet sich nach der Maceralgruppenverteilung von den vorangegangenen Proben dieses Abschnitts. Huminit tritt als dominantes Maceral mit einem Anteil von 66,5 Vol.% auf. Der Huminit zeigt selten Strukturen,

es dominiert Densinit mit fein verteiltem Ton. Liptinit hat einen Anteil von 14,0 Vol.%; hierbei ist Sporinit (8,5 Vol.%) häufiger als Alginit (4,0 Vol.); relativ häufig ist auch Bituminat. Kutinit tritt mit 1,0 Vol.% und Resinit mit 0,5 Vol.% auf. Inertinit hat einen Anteil von 10,0 Vol.%. Der Mineralgehalt dieser Kohle ist relativ gering. Dies schließt einen – auch im Vergleich zu den vorangegangenen Proben – geringen Tonanteil ein. Gemäß der oben aufgestellten These, dass in Tonmineralen aliphatisches organisches Material gebunden sein könnte, welches im Mikroskop nicht sichtbar ist, aber durch die hier erfolgten chemischen Analysemethoden freigesetzt wird, dürfte in den geochemischen Verteilungsmustern dieser Probe kein erhöhter aliphatischer Anteil zu beobachten sein. Die Reflexionswerte (Gelinit) liegen bei 0,37 %R_r. Es handelt sich also um eine unreife Kohle.

Bei der Probe UK 8 handelt es sich um eine unterkarbonische Blätterkohle aus dem Moskauer Becken. Sie zeigt eine typische Zusammensetzung ähnlich der der Probe UK 9, auf die später eingegangen wird. Die Macerale der Liptinitgruppe dominieren mit 64 Vol.%, wovon der größte Anteil auf Parenchymgewebe mit Kutikulen des Typs *Porodendron* (heute *Eskdalia*) entfällt. Die Kutikulen zeigen eine intensive gelb bis gelb-braune Fluoreszenz. Vermutlich enthält diese Probe einen hohen Anteil von Kutan. Der Anteil an Huminiten ist mit 25 Vol.% relativ niedrig. Der Anteil der Tonminerale liegt bei 11,0 Vol.%. Huminit/Vitrinit zeigen niedrige Reflexionswerte (0,36 %R_r), damit befindet sich die Probe im Stadium der Frühdiagenese.

Bei Probe UK 9 handelt es sich um eine typische Blätterkohle mit einem dominanten Anteil von Parenchym-Gewebe und Kutikulen von *Lepidodendron tenerrisonium*. Die Kutikulen zeigen eine gelb bis gelb-grüne Fluoreszenzfarbe. Die Macerale der Liptinitgruppe haben einen Anteil von 52,0 Vol.%, wovon 42,0 Vol.% auf Parenchymgewebe, 1,5 Vol.% auf Sporinit (meistens Megasporen) und 8,5 Vol.% auf Alginit entfallen. Der Huminitanteil ist mit 21,0 Vol.% sehr niedrig, ebenso wie der Intertinitanteil mit 2,0 Vol.%. Inertinite sind in Form von Inertodetriniten im Huminit/Vitrinit eingelagert. Der Tonmineralgehalt ist mit 25,0 Vol.% sehr hoch. In der organisch-mineralischen Grundmasse findet sich Liptodetrinit mit gelb-oranger Fluoreszenzfarbe. Die Reflexionswerte liegen bei 0,40 %R_r. Demnach befindet sich diese Probe im Braunkohlenstadium, also in der mittleren Phase der Diagenese. Ebenso wie bei Probe UK 6 liegt auch hier ein ausgeglichener Liptinit- und Tonanteil vor, bei dem der Liptinitanteil fast ausschließlich aus Pflanzenbestandteilen (Sporen, Kutikulen) besteht. Auch hier sollte im Rahmen der Auswertung der geochemischen Ergebnisse überprüft werden, ob eine marine oder terrigene Dominanz im aliphatischen Bestandteil vorliegt.

Probe UK 10 ist interessant, weil sie einen hohen Liptinitanteil (41,0 Vol.%) aufweist. Für geochemische Untersuchungen kann man darauf hinweisen, dass der Liptinitanteil aus Mikrosporen (8,0 Vol.%) und Megasporen (27,0 Vol.%) besteht. Kutinit ist zu 3,5 Vol.% und Resinit mit nur 0,5 Vol.% vertreten. Der Rest besteht aus Liptodetrinit. Algenreste sind nur in Spuren vorhanden. Weiterhin enthält die Probe 35,5 Vol.% Vitrinit (Telocollinit 19,0 Vol.%, 16,5 Vol.% Desmocollinit). Der Inertinitanteil beträgt 10,5 Vol.%, der Tonmineralanteil

12,0 Vol.%. Die Reflexionswerte liegen bei 0,42 % R_r und die Probe befindet sich somit in der mittleren Diagenese und im Braunkohlenstadium.

Karbon – England

Die Proben der Bohrung *Rowlands Gill* weisen untereinander große Ähnlichkeiten auf. Es ergeben sich hier auch keine Besonderheiten, die bei der geochemischen Interpretation zu beachten wären. Ferner weisen alle diese Proben eine erhöhte Vitrinitreflexion (ca. 1,2 % R_r) auf, die viele der Informationen über biogene Precursor bereits durch die fortgeschrittene Defunktionalisierung und Aromatisierung zerstört haben dürfte. Untersucht wurden diese Proben, um abzuschätzen, auf welche Weise und in welchem Maße sich eine erhöhte Reife auswirkt und welche Informationen unter Umständen noch zu gewinnen sind. Aus diesem Grund beschränkt sich die petrographische Beschreibung an dieser Stelle auf eine allgemeine Zusammenfassung.

Die untersuchten Proben bestehen aus einer tonigen Grundmasse mit viel Pyrit, viel Karbonat und unregelmäßigem, streifenförmigem Vitrinit. Die Grundmasse fluoresziert manchmal, was aber auf einen höheren Karbonatanteil zurückzuführen ist. Es finden sich keine Liptinite im Vitrinit. Diese Proben dienen – neben dem oben beschriebenen Zweck – auch dazu, den mineralischen Einfluss auf die geochemischen Befunde abzuschätzen. So können diese Proben aufgrund ihres sehr hohen Mineralgehaltes Auskunft darüber geben, ob und in welchem Maße organisches Material an Mineraloberflächen gebunden sein kann und ob die Mineralmatrix Einbindungsmöglichkeiten bietet, die einen gewissen Schutz vor thermischer Belastung gewährleisten. Die Mengenanteile der einzelnen Macerale verteilen sich wie folgt: ca. 18,5 Vol.% Vitrinit, ca. 2,5 Vol.% Inertinit, ca. 38,0 Vol.% Ton, ca. 10,0 Vol.% Pyrit und ca. 31,0 Vol.% Karbonat.

Bei Probe OK 9 finden sich in der tonigen Grundmasse streifenförmige Vitrite verschiedener Breite. Bei dieser Probe handelt es sich um eine unreine Kohle, die stark mit Ton verwachsen ist. Pyrit tritt häufig auf und ist unregelmäßig in der Grundmasse verteilt. Er tritt kristallförmig und framboidal auf. Es finden sich ebenfalls verteilter Inertodetrinit und viele Karbonate. In der Grundmasse finden sich nur einige Streifen (unregelmäßige Erscheinungen) von organischem Material mit undeutlicher Struktur und sehr schwacher dunkelorange Fluoreszenz. Es gibt keine typischen Liptinite, d.h. die Liptinite unterscheiden sich morphologisch nicht.

Probe OK 8 weist große Ähnlichkeit mit OK 9 auf. Sie enthält noch mehr Pyrit (Kristallpyrit und framboidaler Pyrit), weiterhin viel Karbonat und viel Ton. Es treten allerdings kein Liptinite auf. Die Probe enthält mehr kohlige Partikel als OK 9.

Die Probe OK 7 besteht ebenfalls aus einer tonigen Grundmasse mit viel Pyrit, viel Karbonat und unregelmäßigem, streifenförmigem Vitrinit. Die Grundmasse fluoresziert an einigen Stellen. Das ist aber wiederum auf einen höheren Karbonatanteil zurückzuführen. Auch hier finden sich

keine Liptinite im Vitrit. Probe OK 6 weist keine abweichenden Befunde zu dieser Probe auf und wird daher nicht gesondert beschrieben.

Die Proben der Bohrung Dearham werden ebenfalls zusammenfassend beschrieben. Stellvertretend wird aufgrund des geringen Abstands im Profil und der großen Ähnlichkeit für die Proben OK 1 und 2 Probe OK 2 beschrieben und für die Proben OK 3 und 4 Probe OK 4.

Probe OK 2 weist eine sehr interessante Fazies auf. Hier treten streifenförmige Vitriteinlagerungen in einer tonigen Grundmasse auf. Die Grundmasse fluoresziert stellenweise; man sieht allerdings keine Struktur von Liptiniten. Inertodetrinit findet sich meist verteilt in der Grundmasse. Es finden sich oft Verwachsungen von Pyrit mit Mineralen. Fusinit tritt nur selten auf. Der Vitrit fluoresziert nicht. Algen treten nur sporadisch auf, Megasporen dagegen häufig. Der Vitritanteil liegt bei 39,0 Vol.%, der Liptinitanteil bei 15,0 Vol.%, Intertinit bei 2,5 Vol.%, der Tonanteil bei 36,0 Vol.% und der Anteil an Karbonat bei 5,5 Vol.%. Für die geochemische Auswertung ist es von besonderem Interesse, dass die Petrographie Bitumen in der Grundmasse vermuten lässt.

Probe OK 4 besteht aus 61,0 Vol.% Vitrit, 15,5 Vol.% Liptinit, 13,5 Vol.% Inertinit, 0,5 Vol.% Ton, 5,0 Vol.% Pyrit und 4,5 % Karbonat.

Auch die Proben der Bohrung Potato Pot weisen untereinander große Ähnlichkeiten auf: Innerhalb dieser Bohrung wurden alle Proben durch Pauschalparameter erfasst. Für die Petrographie wurde jedoch eine Vorauswahl getroffen, bei der Proben mit geringen Unterschieden im stratigraphischen Alter und nah beieinanderliegenden Teufen aussortiert wurden. Aufgrund der petrographischen Befunde wurde dann eine erneute Auswahl für die Anwendung der Thermischen Degradation und später noch einmal eine Auswahl für die Anwendung der Chemischen Degradation getroffen. In der nachfolgenden petrographischen Beschreibung der untersuchten Proben werden nur strukturelle Besonderheiten und solche Merkmale beschrieben, die für die Interpretation der geochemischen Daten von Bedeutung sein können.

In Probe OK 10 finden sich häufig telinitische Strukturen. Weiterhin gibt es schmale oder breite Streifen mit Algen (es dürften mehr Algen vorhanden sein, als gezählt werden konnten). Es findet sich auch oft Mikrit im Vitrit. In Probe OK 13 sind etwas mehr Liptinite vorhanden als in der vorangegangenen Kohle. Bei den Maceralen der Liptinitgruppe finden sich vereinzelt Algen. Weiterhin finden sich Resinite mit dunkelorange Fluoreszenz relativ häufig. Megasporen treten oft auf, ebenso Inertodetrinit. Probe OK 15 weist Anteile von Kutinit auf, die allerdings aufgrund ihres seltenen Auftretens nicht gezählt wurden. Oft treten Fusinit und Inertodetrinit auf. OK 16 hat eine große Ähnlichkeit mit Probe OK 15. Von den Maceralen der Liptinitgruppe treten Resinite mit unregelmäßiger Gestalt auf, Alginit ist häufig, Megasporen sind selten. Ferner treten unbestimmbare kleine Liptinitteilchen auf. Inertinit ist durch Fusinit und Semifusinit vertreten, Inertodetrinit ist sehr häufig. Die Kohle OK 17 ist durch einen hohen Anteil von

Liptinit gekennzeichnet. Alginat und Megasporen sind vorhanden, Sporinit dominiert, Resinit tritt selten auf. Der Liptodetrinit geht meist auf Sporinit zurück. Teilweise tritt sehr viel Inertinit auf. OK 20 ist OK 17 sehr ähnlich. Alginat tritt auf, Sporinit dominiert und finden sich schöne Megasporen. Alginat und Kutinit sind etwas häufiger als in den vorher beschriebenen Proben. OK 21 weist als Besonderheit schöne Tonpartikel auf, während in Probe OK 22 Alginat vorhanden ist und Sporinit dominiert. In Probe OK 24 liegt Ton in Form von sehr schmalen Streifen im Vitrit vor. Kutinit ist selten, Alginat tritt in Lamellen auf. Einige Resinite treten meist zusammen mit Sporinitanreicherungen auf. Die Algen weisen eine dunkelorange Fluoreszenz auf. Exsudatinit mit etwas stärkerer Fluoreszenz tritt nicht nur in Klüften, sondern auch in der Vitritmasse auf. Pyrit kommt meist in Form von Kristallpyrit vor. Bei OK 26 ist im Vergleich zu OK 24 mehr Inertinit vorhanden. Es gibt schmale Vitritstreifen. Hier treten mehr Minerale auf. Es gibt auch Megasporen. Organo-mineralische Komplexe und Alginite sind ebenfalls vorhanden. OK 27 unterscheidet sich von OK 25 durch das Auftreten von Megasporen. Im Hinblick auf die Geochemie könnte das Auftreten von Algen von Interesse sein. Die Besonderheit von OK 28 liegt im gelegentlichen Auftreten von Kutinit. OK 29 unterscheidet sich von OK 28 durch das Vorhandensein von Megasporen und einiger Algen. Bei OK 30 ist Alginat ebenfalls vorhanden und Sporinit dominiert als Maceral und auch im Liptodetrinit. Megasporen treten auch oft auf.

Die Vitritreflexionswerte aller dieser Proben liegen zwischen 0,74 und 0,87 % R_r , also in einem relativ engen Reifebereich. Dies bedeutet, dass Unterschiede in den geochemischen Befunden innerhalb dieses Probensatzes reifeunabhängig sein dürften und auf unterschiedlicher petrographischer Zusammensetzung bzw. unterschiedlichem Ausgangsmaterial oder andersartigen faziellen Bedingungen beruhen.

Die Probe eines Coal Balls (OK 31) weist eine sehr heterogene Zusammensetzung auf. Der Vitritanteil beträgt 51,0 Vol.%, der Inertinitanteil 13,0 Vol.% und der Karbonatanteil 24,0 Vol.%. Der Tonanteil liegt bei 6,0 Vol.% und der Pyritanteil bei 4,0 Vol.%. Der Liptinitanteil ist mit 2,0 Vol.% sehr niedrig. Die Vitritlagen beinhalten einen großen Anteil von Mikriten und Semifusiniten. Vitritfragmente sind in einer karbonatischen Matrix eingelagert. Den Reflexionswerten von 0,95 % R_r gemäß befindet sich diese Probe im Gasflamkohlenstadium (mittlere Katagenese).

Die *Knorria*-Erhaltung eines Lepidodendron (OK 32) ist sehr homogen. Der Stückschliff besteht hauptsächlich aus Vitrit (Telinit) und Corpocollinit (99,0 Vol.%). Die erhaltenen Werte von 0,63 % R_r können zur Inkohlungsgradbestimmung (Flamkohlenstadium) genommen werden. Für die Geochemie könnte das Vorhandensein von typischem Korkgewebe interessant sein.

Karbon – Ruhrgebiet

Bei den Proben OK 5 und OK 33 – 35 handelt es sich in allen Fällen um Material von Stammstücken verschiedener Fossilien aus dem Ruhrgebiet. Wie in Kapitel 2.1.1. beschrieben, besteht Stammmaterial fast ausschließlich aus Lignin und Cellulose, die sich in Kohlen

umgewandelt in Form von Vitritin wiederfinden. Diese Proben bestehen also nahezu ausschließlich aus Vitritin. Andere Bestandteile sind hier zu vernachlässigen. Deshalb sind sie aufgrund ihrer „Reinheit“ besonders gut dazu geeignet, die Zusammensetzung des Vitritins geochemisch zu untersuchen. Die unterschiedlichen Reifestadien, in denen sich das organische Material befindet, ermöglichen zudem eine Abschätzung des Einflusses der thermischen Reife.

Karbon – Sachsen

Es handelt bei Probe UK 2 um eine typische Kohle mit 65,5 Vol.% Vitritin, 13,0 Vol.% Liptinit und 19,0 Vol.% Inertinit. Bei dieser Kohle ist Desmocollinit das dominierende Maceral. Bei den Maceralen der Liptinitgruppe überwiegt Sporinit (mit oranger Fluoreszenz). Der Tonanteil liegt bei 1,5 Vol.% und der Pyritanteil bei 1,0 Vol.%. Die Kohle gehört mit Reflexionswerten von 0,57 %R_r ins Glanzbraunkohlenstadium. Entsprechend dem hohen Vitritinanteil sind in der Geochemie überwiegend aromatische Komponenten holzigen Ursprungs zu erwarten. Aufgrund der geringen Reife kann es hier möglich sein, funktionalisierte Ligninbestandteile zu detektieren, die es ermöglichen, eine Aussage über die Zusammensetzung des Ligninmakromoleküls dieser Probe zu treffen.

Perm – Russland

Bei Probe UP 1 sind die Klüfte mit Exsudatinit gefüllt, der eine stark orange Fluoreszenz aufweist. Die Exsudatinite werden als Liptinit gezählt. Die Macerale der Liptinitgruppe (16,5 Vol.%) sind meistens durch Liptodetrinit vertreten, der in der Grundmasse feinverteilt ist. Alginite sind selten. Typisch für diese Probe ist eine homogene Grundmasse mit vielen Klüften. Es finden sich praktisch keine Inertinite. Die Liptinite haben eine schwach orange Fluoreszenz. Typisch ist Liptodetrinit, konzentriert in Vitritstreifen und Exsudatinit. Kutinit ist sehr selten. Der Vitritinanteil beträgt 83,5 Vol.%. Die Probe stand unter tektonischem Druck; es hat aber keine Mylonitisierung stattgefunden. Diese permische Kohle aus dem Petchora Becken hat Vitritinreflexionswerte von 1,0 %R_r und befindet sich somit schon im Gaskohlenstadium. Trotz der erhöhten Reife ist es interessant, den Einfluß des Liptodetrinit auf die Geochemie abzuschätzen.

Perm – Antarktis

Die Vitritinreflexion der Probe UP 2 ist mit 0,41 %R_r (Hartbraunkohlenstadium) sehr gering und lässt in der Geochemie eine gute Erhaltung indikativer Biomarker erwarten. Nach bisher veröffentlichten Daten (z.B. ROSE & MCELROY, 1987) ist die Vitritinreflexion an dieser Lokalität niedriger als bei allen anderen permischen Kohlevorkommen der Antarktis. Die Maceralgruppenanteile verteilen sich wie folgt: 63 Vol.% Vitritin, 17,5 Vol.% Liptinit (Sporen überwiegen), 14,5 Vol.% Inertinit, 4,5 Vol.% Ton und 0,5 Vol.% Karbonat. Die Probe enthält viele Tonpartikel und zeigt einen hohen Anteil von Desmocollinit (Densinit). Der hohe Inertinitgehalt ist typisch für permische Gondwana-Kohlen (HOBDA, 1987). Im Vergleich mit anderen Gondwana-Kohlen (STACH *et al.*, 1982) ist allerdings hier der Liptinitgehalt relativ hoch. Oxidationssäume und -risse an Vitritinkörnern sind vereinzelt sichtbar. Die Oxidationssäume sind vermutlich durch Verwitterung bedingt und zeigen eine verminderte Reflektivität gegenüber den inneren Bereichen der Körner, die bei der Reflektionsmessung

berücksichtigt werden müssen. Eine krautartige Vegetation, wie sie sich in kalten Klimaten entwickelt, erklärt das Vorkommen sehr dünner Telinitmacerale und die Seltenheit von Vitritlagen, die auf größere Bäume zurückzuführen sind. Der hohe Anteil von Inertinitmaceralen, insbesondere Degradofusinit und Makrinit, ist typisch für Oxidationsprozesse auf temporär trockengefallenen Sumpfoberflächen (siehe auch Kapitel 3.3.1.3.).

Huminit- Reflexion [%R _r]	Maceralgruppen			Minerale		
	Huminit [Vol.%]	Liptinit [Vol.%]	Inertinit [Vol.%]	Ton [Vol.%]	Karbonat [Vol.%]	Pyrit [Vol.%]
0,41 +/-0,02 (N=55)	63,0	17,5	14,5	4,5	0,5	./.

Tabelle 4: Huminitreflexion, Maceralgruppenzusammensetzung und Mineralgehalt der Probe UP 2

Perm – Tansania

Auch Probe UP 3 weist ähnlich wie UP 2 eine geringe Reife auf. Dies ermöglicht einen reifeunabhängigen Vergleich zwischen diesen beiden Gondwana-Proben. Es kann interessant sein, zu überprüfen, ob petrographische Besonderheiten und geochemische Verteilungsmuster der reinen Glossopterisprobe in der Gondwana-Kohle (UP 2) wiederzufinden sind. Ansonsten ist die permische Probe aus der Glossopterisflora (Tansania) sehr interessant, weil sie sich – wie schon gesagt – im Bereich der späten Diagenese mit an Huminit (Gelinit) gemessenen Reflexionswerten von 0,45 %R_r befindet. Zusammengesetzt ist die Probe aus 30,0 Vol.% Huminit/Vitrinit, 15,0 Vol.% Liptinit (überwiegend Kutinit, Sporinit und seltener Alginit) und 44 Vol.% Inertinit. Es dominiert Fusinit/Semifusinit und Inertodetrinit.

Perm – China

Probe UP 4 weist eine Reife von 0,65 %R_r auf. Die Reflexionswerte, die nach der Extraktion des Materials gemessen wurden, liegen zwischen 0,5 und 0,75 %R_r. Der Vitrinitanteil beträgt 63,5 Vol.%, der Liptinitanteil 12,5 Vol.% und verteilt sich wie folgt auf die einzelnen Macerale: Sporinit 5,5 Vol.%, Alginit 0,5 Vol.%, Kutinit 2,0 Vol.% und Resinit 4,5 Vol.%. Der Inertinitanteil beträgt 15,0 Vol.%, der Tonanteil 5,5 Vol.%. Pyrit ist mit 3,5 Vol.% vertreten. Die Macerale der Vitrinit- und Liptinitgruppe sind kaum alteriert. Die Liptinite weisen eine dunkelorange Fluoreszenz auf. Auch Megasporen sind zu sehen.

Trias – China

Die folgenden organisch-petrologischen Daten und ihre Interpretation gehen auf Dr. B. Ligouis (unveröffentlicht) zurück.

Bei den Kohlen des Flözes, aus dem diese beiden Proben stammen, handelt es sich bei Probe OT 2 um eine Streifen-Mattkohle und bei Probe OT 1 um eine homogene fettigmatte Kohle.

Probe OT 2 gehört zum unteren Teil des Flözes, während Probe OT 1 ca. 15 cm vom Hangenden entfernt liegt.

Probe OT 2 enthält kaum Minerale (0,2 Vol.% tonige Grundmasse), setzt sich dafür aber zum großen Teil aus Inertinit-Maceralen zusammen (60,0 Vol.%). Die Anteile an Vitrit und Liptinit sind ungefähr gleich (Vitrit 19,0 Vol.%; Liptinit 20,8 Vol.%). Der Inertinitanteil besteht zumeist aus Teilchen und größeren Fragmenten von oxydiertem Holzgewebe (28,0 Vol.% Intertodetrinit; 25,8 Vol.% Semifusinit, Degradofusinit und Pyrofusinit), oxydierten Gelen (1,4 Vol.% Macrinit) sowie oxydierten Harzkörpern (2,2 Vol.% Secretinit). Die Grundmasse aus humosem Detritus (8,8 Vol.% Collodetrinit) bildet zusammen mit Fragmenten von Holzgeweben (3,8 Vol.% Telinit und Collotelinit; 3,2 Vol.% Vitrodetrinit) und Korkgeweben (2,4 Vol.% Corpocollinit) den Hauptteil der Vitritgruppe. Die Liptinitgruppe ist hauptsächlich durch unfigurierten Liptinit repräsentiert (16,6 Vol.% Bituminit). Dieser bildet Bereiche von Grundmasse, die ihrerseits liptinitischen Detritus und auch Linsen in Collodetrinit enthalten. Darüberhinaus sind liptinitische pflanzliche Teile aus Blättern und Wurzeln sowie Pollen und Sporen (einige Megasporen) – allerdings in sehr kleinen Mengen – zu beobachten. Auffallend an dieser Kohle ist das Vorhandensein von Alginit des Botryococcus-Typs, welcher subaquatisches Ablagerungsmilieu anzeigt. Eine weitere Auffälligkeit ist das unterschiedliche Reflexionsvermögen der Gewebe innerhalb der Inertinitgruppe. Die Mikroschichtung in dieser Probe ist mäßig bis gut ausgeprägt.

Probe OT 1 enthält 12,6 Vol.% Minerale in Form von bituminöser toniger Grundmasse (12,0 Vol.%), die auch etwas Quarz (0,6 Vol.%) enthalten. Ansonsten besteht die Probe aus 60,0 Vol.% Liptinit, 24,2 Vol.% Intertinit und 3,2 Vol.% Vitrit. Der insgesamt sehr hohe Liptinitgehalt wird durch den sehr hohen Bituminitgehalt (52,8 Vol.%) verursacht, der die Grundmasse dieser Kohle bildet und der häufig mit der tonigen Grundmasse vermischt ist. Für diese Fazies sind der schlechte Erhaltungsgrad (Zerstückelung) der Pollen und die regelmäßige Verteilung von liptinitischem Detritus (2,8 Vol.% Liptodetrinit) typisch. Liptinitische pflanzliche Teile aus Blättern und Wurzeln sind in sehr geringen Mengen vorhanden. Die Inertinitgruppe (22,8 Vol.%) setzt sich zusammen aus Detritus und Fragmenten von oxydierten Holzgeweben. Der Fragmentierungsgrad (die meisten Teilchen sind kleiner als 5µm) dieser Gewebe ist sehr hoch (Intertodetrinit 17,0 Vol.%). Die Vitritgruppe besteht fast ausschließlich aus Bruchstücken von Wurzelgeweben. Charakteristisch für diese Kohle ist die Abwesenheit von Pyrit sowie einer Mikroschichtung. Die petrographische Zusammensetzung dieser Kohle weist auf ihren hohen sapropelitischen Charakter hin.

Die Einzelkomponenten der Kohle OT 2 stammen zum Großteil aus einem „dry forest swamp“ (Degradofusinit, Semifusinit) und wurden über eine gewisse räumliche Distanz transportiert und schließlich subaquatisch in einem Moorsee abgelagert. Letzteres wird durch das Vorhandensein von Alginit-Maceralen bestätigt. Im Vergleich hierzu ist Probe OT 1 durch einen höheren Fragmentierungsgrad ihrer Komponenten sowie durch einen höheren Liptinitgehalt

gekennzeichnet. Aufgrund dieser beiden Eigenschaften liegt sie näher im Bereich der sapropelitischen Kohlen und könnte demnach auch als sapropelitisches Kohle bezeichnet werden.

Diese Kohle wurde vermutlich durch Hochwasser in Seen abgelagert (distalen Seen in einem sogenannten „braid-plain“ Ablagerungsraum). Es handelt sich hierbei um allochthone Bildungen (LIGOUIS, unveröff.).

Die Probe OT 4 stammt aus einem kohligem Tonhorizont, der zu 76,4 Vol.% aus mineralischem und zu 23,6 Vol.% aus kohligem Anteil besteht. Der mineralische Anteil ist aus bituminöser- und nicht bituminös-toniger Grundmasse gebildet (jeweils 66,2 Vol.% und 7,6 Vol.%), die auch geringfügig Quarz (2,6 Vol.%) enthält. Der kohlige Anteil besteht vorwiegend aus Vitrinit (12,6 Vol.%) und Liptinit (7,6 Vol.%). Inertinit tritt nur in kleinen Mengen von 3,4 Vol.% auf. Der Vitrinitanteil setzt sich hauptsächlich aus feinem Pflanzendetritus (Vitrodetrinit 7,4 Vol.%) und Bruchstücken von Kork-, Wurzel- und Blatt-Geweben zusammen. Der Anteil oxidiertes Pflanzengewebe ist mit 0,8 Vol.% sehr gering. Die meisten wurden durch den Transport fein zerstückelt (Inertodetrinit 2,4 Vol.%). Auch die Zusammensetzung der Liptinit-Gruppe zeigt erneut den detritischen Charakter dieser Horizonte (3,8 Vol.% Liptodetrinit und 2,0 Vol.% Bituminit). Zudem sind von Blättern sowie von Kork stammende Gewebe vorhanden (Kutinit, Fluorinit, Suberinit). Auffallend ist die hohe Fragmentierung der Pollen (Sporinit) und besonders das Vorhandensein von Alginit des Botryococcus-Typs, welcher auf subaquatische Bedingungen hinweist. Weiterhin zeigt dieser kohlige Ton eine relativ grobe Mikroschichtung des pflanzlichen Detritus bzw. von Bruchstücken, die in der tonigen Grundmasse gleichmäßig verteilt sind. In der Grundmasse wurden seltene mikrokristalline Pyritkristalle und nicht bestimmbar Mineralien (Feldspäte?) sowie rundliche fein heterogene Körper (fecal pellets?) beobachtet.

Durch die Nähe dieser Probe zu den Bereichen „upper delta/alluvial plain“ sowie „flood plain“ liegt die Annahme nahe, dass der kohlige Ton in einem Flutbecken („flood basin“) abgelagert wurde. Ablagerungen in Flutbecken sind oft lakustrischen Ursprungs und enthalten somit viel organisches Material in Form von Algen und disperser organischer Materie, die aus benachbarten Moorböden umgelagert wurde (DIESEL, 1992).

Probe OT 3 (Clarain) besteht hauptsächlich aus Maceralen der Vitrinit- (81,6 Vol.%) und Liptinitgruppe (13,2 Vol.%). Inertinitmacerale sind mit 0,6 Vol.% kaum vorhanden. Der mineralische Anteil ist mit 4,6 Vol.% sehr gering.

Innerhalb der Vitrinitgruppe überwiegen Kork-, Wurzel- und Blattgewebe gegenüber Holzgewebe. Zusammengenommen bilden sie die Hauptkomponenten dieser Kohle. Der Collotelinit mit 13,6 Vol.% wird hauptsächlich durch Blattgewebe und zu einem kleinen Anteil aus Holzgeweben gebildet. Dies entspricht der Beobachtung, dass die 18,0 Vol.% an Corpocollinit hauptsächlich Zellfüllungen von Blattgeweben darstellen. Die Pflanzengewebe sind in eine vergelte Grundmasse aus humosem Detritus eingebettet (=Collodetrinit 13,6 Vol.%). Gelinite sind mit 7,0 Vol.% vertreten. Oxydiertes Holzgewebe der Inertinit-Gruppe sind sehr

selten (0,6 Vol.%) und nur als kleine Fragmente zu beobachten (0,4 Vol.%). In der Liptinit-Gruppe überwiegen die figurierten Liptinite (Cutinit, Suberinit, Resinit und Sporinit) mit zusammen 7,2 Vol.%. Unfigurierter Bitumininit als dünne Linsen (3,6 Vol.%) sowie liptinitischer Detritus (2,4 Vol.%) liegen in geringeren Konzentrationen vor. Diese Ergebnisse zeigen erneut den großen Einfluss der Blatt- und Korkgewebe bei der Kohlebildung und den schwach bis mäßigen sapropelitischen Charakter dieser Kohle. Minerale sind nur mit dispersen und dünnen nicht-bituminösen Linsen von Ton (4,4 Vol.%) und durch noch selteneren mikrokristallinen Pyrit vertreten. Dieses Sediment hat sich vermutlich bei einem hohen Wasserspiegel gebildet. Solche Bedingungen sind in der „lower delta plain“ vorhanden. Andere Untersuchungen zeigen, dass es sich hier um Hochwaldmoor-Kohlen handelt, die vorwiegend aus Holz- und Rinden-Collotelinit bestehen und nur geringfügig Minerale enthalten (McCABE, 1984; CALDER *et al.*, 1991; DIESEL, 1992).

Tertiär – Deutschland

Die Proben Ez 1 – 3 weisen, wie schon erwähnt, eine sehr niedrige Reife auf und sind deshalb für die Suche nach biologischen Vorläufern sehr gut geeignet. Diese Proben bieten von allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten die beste Möglichkeit, noch funktionalisierte Biomoleküle oder Teile davon zu detektieren. Alle Proben weisen einen erhöhten Liptinitgehalt und einen hohen Mineralgehalt auf. Innerhalb des Mineralanteils dominiert Ton, der wie schon bei einigen anderen Proben potentiell organisches Material in den Zwischenlagen eingelagert haben könnte. Der Huminitanteil ist bei diesen Proben von besonderem Interesse, da - wie schon gesagt - aufgrund der geringen thermischen Belastung die Defunktionalisierung und Aromatisierung nicht sehr weit fortgeschritten ist (SCHMITZ *et al.*, 2001). Deshalb bieten diese Proben insbesondere gute Voraussetzung für die Suche nach Cellulose- oder Ligninbestandteilen.

Probe Ez 1 besteht aus 60,5 Vol.% Huminit, der sich wiederum auf 60,0 Vol.% Humodetrinit (55,5 Vol.% Attrinit, 4,5 Vol.% Densinit) und 0,5 Vol.% Gelinit verteilt. Der Liptinitanteil beträgt 19,5 Vol.% und der Mineralgehalt liegt bei 20,0 Vol.%, Inertinit findet sich nur in Spuren. Der Liptinitanteil setzt sich aus Sporinit und Pollen (7,0 Vol.%), geringen Anteilen von Kutinit, Resinit und Alginit und einem großen Anteil von Liptodetrinit (11,5 Vol.%) zusammen. Der Mineralanteil verteilt sich auf 16,0 Vol.% Ton, 0,5 Vol.% Karbonat und 3,5 Vol.% Pyrit.

Probe Ez 2 ist der vorherbeschriebenen sehr ähnlich. Die Macerale der Vitritgruppe verteilen sich wie folgt: Humotellinit 6,5 Vol.% (Textinit 2,0 Vol.%, Ulminit 4,5 Vol.%), Humodetrinit 57,0 Vol.% (Attrinit 36,0 Vol.%, Densinit 21,0 Vol.%) und Humocollinit 13,0 Vol.% (Gelinit 4,5 Vol.%, Corpohuminit 8,5 Vol.%). Der Liptinitanteil (ges. 9,5 Vol.%) besteht aus Sporinit und Pollen (3,0 Vol.%), Spuren von Resinit, Suberinit (2,5 Vol.%), Alginit (0,5 Vol.%) und Liptodetrinit (3,5 Vol.%). Inertinit findet sich mit einem Anteil von 1,0 Vol.%, und der Mineralgehalt liegt mit 13,0 Vol.% bei dieser Probe am niedrigsten. Die Mengenanteile der verschiedenen Mineralkomponenten im Verhältnis zueinander entsprechen allerdings denen der Probe Ez 1: Ton mit 10,0 Vol.%, Karbonat mit 0,5 Vol.% und Pyrit mit 2,5 Vol.%.

Probe Ez 3 hat einen Anteil von 1,5 Vol.% Humotellinit (Textinit), 6,0 Vol.% Densinit, 52,5 % Attrinit und 0,5 Vol.% Gelinit. Der Liptinitanteil von 16,0 Vol.% besteht aus Sporinit und Pollen (6,0 Vol.%), Kutinit (0,5 Vol.%), Spuren von Resinit, Suberinit (1,5 Vol.%), Alginit (0,5 Vol.%) und Liptodetrinit (7,5 Vol.%). Inertinit hat einen Anteil von 1,5 Vol.%. Diese Probe weist mit 22,0 Vol.% einen hohen Mineralanteil auf, der sich von den anderen Proben durch einen erhöhten Tonanteil von 17,0 Vol.% auszeichnet. Daneben ist Pyrit mit 5,0 Vol.% ausgezählt worden.

Eine Analyse der Sporenvergesellschaftung dieser Kohlen findet sich in Anhang 1, Tabelle 4 und 5 (ERCEGOVAC, 2002, mündliche Mitteilung). Die folgenden Palynomorphen haben die größte Bedeutung: Toroisporis, Concavisporites, Spongiosporites, Echinatisporites, Polypodiaceosporites, Monocolpopollenites sp. (Palmae), Extratriporopollenites pompeckji, Triporopollenites und Triatriopollenites, Tricolpopollenites liblarensis, Tricolporopollenites cingulum, Tricolporopollenites (Aquifoliaceae) und Pilzreste. Detaillierte Studien von Palynomorphen in Geiseltalkohlen finden sich bei THOMSON & PFLUG (1953) sowie KRUTZSCH (1959). Als typische Faziestypen in den hier untersuchten Proben finden sich cingulum-, liblarensis- und megaexactus Formen mit hoher Fluoreszenzintensität. In der bituminitisch-mineralischen Grundmasse steigt der Anteil von liblarensis-, microhenrici-, cingulum- und ericius Formen. Vor allen die überwiegend allochthonen Sporen- und Pollenassoziationen sprechen für eine subtropische bzw. humide Flora außerhalb des Braunkohlenmoores.

Weiterhin wurde bei allen Proben sporadisch rote Fluoreszenz beobachtet, die für das Vorhandensein von Chlorophyll spricht.

Die Kohle mit dem höchsten Karbonatgehalt zeigt deutliche Degradationserscheinungen. Der hohe Anteil an bituminitisch-mineralischer Grundmasse belegt den hohen Zersetzungsgrad. Zuflüsse kalkreicher Lösungen führen zu einer Erhöhung des pH-Wertes der Moore, und damit verbunden ist eine deutliche Zunahme zersetzender Bakterientätigkeit. Besonders stark ist die Zersetzung, wenn der Einfluss des Kalkes durch den Zutritt von Sauerstoff verstärkt wird.

Die von PICKEL & WOLF (1989) durchgeführten Untersuchungen belegen, dass eine an mineralisch-bituminitischer Grundmasse und figurierten Liptinitmaceralen reiche Braunkohle auf intensive bakterielle Tätigkeit während des Torfstadiums hinweist. Die Förderung der bakteriellen Aktivität kann dabei von verschiedenen Einflüssen ausgehen und gesteuert werden. Sauerstoffreiches, also trockenes Milieu kann dabei den bakteriellen Einfluss genauso fördern wie subaquatische Ablagerungsbedingungen oder eine Erhöhung des pH-Wertes im Moorwasser. Neben dem Ausgangsmaterial hat also auch das Ablagerungsmilieu einen entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung der Kohle.

Rezent - Deutschland

Untersuchungen zur Organischen Fazies und Palynofazies wurden bisher an drei Proben (Rz 1, 2 und 4) durchgeführt. Alle Proben weisen einen hohen Gehalt an amorphem organischen

Material auf. Unstrukturiertes organisches Material wird auch als amorphes organisches Material bezeichnet (SENFTLE *et al.*, 1987).

Die Ausgangssubstanzen für das AOM können sowohl Phytoplankton, Zooplankton und Fäkalreste, als auch terrestrisches Material wie Holzsubstanzen, Pollen, Sporen und Kutikulen sein, die in einem aquatischen Milieu abgelagert werden. Alle diese Substanzen werden in einer oxischen Wassersäule zersetzt. Verläuft die Metabolisierung vollständig, sind die Endprodukte CO₂ und H₂O. Werden vor der vollständigen Metabolisierung anoxische Verhältnisse erreicht, kann das AOM und organisches Material generell erhalten werden.

Aufgrund der komplexen Herkunft des AOM variiert auch seine chemische Zusammensetzung (SENFTLE *et al.*, 1987). Fluviale Fazies, wie die hier vorliegende, sind durch einen geringen terrigenen Input gekennzeichnet. Das AOM zeigt in allen Proben die gleichen Eigenschaften in Bezug auf Morphologie und Fluoreszenz. Ferner ist zu erkennen, dass das AOM teilweise oxidiert ist (dunkel-orange oder braune Farbe). Algen (vermutlich vom Typ Botryococcus) sind selten. Aufgrund der fortgeschrittenen Biodegradation fluoresziert das AOM nicht. Der geringe Inertinitgehalt aller Proben, einhergehend mit dem niedrigen Pyritgehalt, kann eventuell durch bestimmte Sedimentationsbedingungen (ohne channel flows) erklärt werden. Fecal pellets finden sich sporadisch. Zooklasten finden sich in diesem aquatischen Environment nicht. Dies lässt auf ungünstige Lebensbedingungen für verschiedene faunistische Organismen schließen. Dagegen weisen alle Proben einen hohen Anteil an Diatomeen auf. Obwohl die meisten der vorkommenden Diatomeen in vielen Lebensbereichen vorkommen, zeigen einige eine Bevorzugung für flaches stehendes oder fließendes Süßwasser, von denen einige bis in Brackwasserbereiche vordringen (z.B. Cyclotella). Die Zusammensetzung der Diatomeen-Vergesellschaftungen lässt darauf schließen, dass die Gewässer zur Sedimentationszeit einen neutralen pH-Wert aufwiesen. Das häufige Vorkommen von Diatomeen ist auf günstige Lebensbedingungen für Phytoplankton zurückzuführen.

Einzeln vorkommende Schwammnadeln (gut erhalten) wurden als untergeordneter Anteil der kieseligen Mikrofossil-Vergesellschaftungen beobachtet. Die meisten der gefundenen Schwammnadeln gehören zum Monaxons Typ (Estilos, Acanthostilo und andere). Solche vom Tetraxons Typ sind selten. Schwammnadeln finden sich im Allgemeinen als Bewohner von neritischen Lebensbedingungen. Silicoflagellaten finden sich nur selten, während Foraminiferen nicht gesehen wurden. Interessant ist, dass Proben mit einem dominierenden Anteil von AOM durch niedrige Pyritgehalte gekennzeichnet sind (bei Betrachtung im Durchlicht).

Probe	AOM [Vol.%]	STPM [Vol.%]	BO [Vol.%]	Rest [Vol.%]	Palynomorphe	Diatomeen	Schwamm- nadeln
Rz 1	96,0	1,5	2,0	0,5	Rare	A	Rare
Rz 2	92,5	2,0	4,5	1,0	Rare	A	Rare
Rz 4	92,0	4,5	3,5	-	Rare	B	Common

Tab. 5: Petrographische Charakteristika rezenter Flusssedimente (nach ERCEGOVAC, 2002, mündl. Mitteilung)

AOM	Amorphes organisches Material (biodegradiert, liptinitischer und huminitischer Herkunft; schwache Fluoreszenz)
STPM	Strukturiertes terrestrisches Pflanzenmaterial (Kutikulen, Cortex Gewebe, holziges Tracheiden-Gewebe)
BO	Biochemisch oxidiertes Holz (opaque Fragmente: Inertodetrinit, Fusinit und Überreste von Pilzen)
Diatomeen	Vergesellschaftungen: A Cyclotella-Navicula-Pinnularia-Fragilaria-Melosira B Melosira-Cyclotella-Diploneis-Cocconeis-Navicula-Fragilaria-Synedra-Pinnularia

5.4. Thermische Degradation

Das Verfahren der Curie-Punkt-Pyrolyse wurde hier benutzt, um molekulare Verteilungsmuster der Abbauprodukte des makromolekularen organischen Materials für ein breites Spektrum unterschiedlicher Proben zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Analysenmethode ist es möglich, einen Einblick in die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffverbindungen, die bis zu einer Temperatur von 610 °C generiert werden, zu gewinnen.

Wie schon in Kapitel 4.6. beschrieben, werden im Rahmen dieser Studie zwei Arten der thermischen Degradation angewendet, und zwar die Curie-Punkt-Pyrolyse bei 610 °C mit und ohne *on-line*-Derivatisierung. Da diese beiden Techniken nahezu auf das gesamte Probenkontingent angewendet wurden, führt das zu einer großen Datenmenge und erfordert somit eine Anpassung der Auswertung, die dieser Datenmenge Rechnung trägt. Aus diesem Grunde wurde eine Übersichtstabelle erstellt, die die am häufigsten auftretenden Substanzgruppen enthält und untereinander ins Verhältnis setzt. Dies ermöglicht Aussagen über die relativen Anteile verschiedener Substanzklassen innerhalb einer Probe. Mittels dieser Daten ist es möglich, eine Korrelation zwischen den geochemischen und petrographischen Daten zu erstellen. Bei der Pyrolyse mit *on-line*-Derivatisierung werden die typischen, bei dieser Analysenart freigesetzten Substanzen beschrieben, wie z.B. verschiedene Säuren (aliphatische und aromatische) und unterschiedliche Substanzen, die auf Lignin zurückgeführt werden können. Alle Substanzen wurden über Vergleiche der Massenspektren und der relativen Retentionszeiten mit Spektrenbibliotheken und Literaturdaten identifiziert.

5.4.1. Curie-Punkt-Pyrolyse (Py-GC/FID; Py-GC/MS)

Die pyrolytischen Untersuchungen des vorliegenden Probenmaterials lieferten für alle Proben die bei dieser Probenart typischen Produkte in wechselnden Mengenanteilen. So wurden homologe Reihen von Alkanen und Alkenen, Benzole und Alkylbenzole, Phenole und Alkylphenole, Naphthalin und Alkyl-naphthaline sowie Phenanthren und Anthracen und Alkylphenanthrene/-anthracene detektiert. Weiterhin wurden in geringeren Anteilen Dibenzofuran und Methyl-dibenzofuran, Indan, Inden und Alkylindene und Hexadecansäure gefunden. Die aromatischen Hauptpyrolyseprodukte können in manchen Fällen Hinweise auf erhaltene aromatische Strukturen aus Biopolymeren - wie z.B. Lignin oder Tannin - geben. Die relativen Verhältnisse dieser Substanzen zueinander in den einzelnen Proben sind in Tabelle 8 im Anhang dargestellt. Die hier aufgeführten Komponenten decken einen Großteil der Substanzen ab, die bei der Pyrolyse entstehen. Zusätzlich finden sich ab und an noch Hopane, Methylbenzofurane und Biphenyle vereinzelt in den Pyrolysaten.

Zunächst findet sich im Folgenden eine kurze Beschreibung der Verteilung oben genannter Substanzgruppen bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen. Hieraus wird ersichtlich, warum standardmäßig für alle Proben eine Temperatur von 610 °C gewählt wurde. Danach werden die Besonderheiten der einzelnen Proben - in Verbindung zu den petrographischen Befunden -, die Ursachen dieser Besonderheiten beschrieben.

Unterschiedliche Curie-Punkt-Temperaturen

Vergleichsmessungen einer Probe wurden mit folgenden Curie-Punkt-Temperaturen durchgeführt: 358 °C, 480 °C, 510 °C, 610 °C und 770 °C. Grundsätzlich betrachtet liefert jede dieser Messung die ähnliche Substanzklassen, die auch in ihren relativen Anteilen zueinander weitgehend übereinstimmen. Unterschiede zeigen sich allerdings in der Effektivität der pyrolytischen Zersetzung, insbesondere im vorderen und hinteren Retentionszeitbereich, sowie bei Substanzklassen, die nicht zu den Hauptpyrolyseprodukten gehören. Bei den Messungen mit Temperaturen unter 510 °C zeigen sich deutliche Unterschiede gegenüber den Messungen mit 610 °C und 770 °C.

Bei Messungen bei höheren Temperaturen ist von der Intensität her eine gleichmäßige Verteilung aller Gruppen von Pyrolyseprodukten zu sehen. Im Gegensatz dazu sind bei den Messungen mit Curie-Punkt-Temperaturen unterhalb von 510 °C stark erniedrigte Konzentrationen im vorderen Bereich bei den *n*-Alkanen von C₇ bis C₁₂ sowie den C₂- und C₃-Benzolen und Phenol und den C₁-Phenolen zu beobachten. Im hinteren Bereich sieht man ab C₁₆ die Substanzen nicht mehr so deutlich. Die Messung bei 610 °C zeigt vom vorderen bis hinteren Retentionszeitbereich eine gleichmäßige Auflösung mit scharf abgetrennten Peaks und nicht eine solch schlechte Auflösung wie bei den niedrigeren Curie-Punkt-Temperaturen. Bei einer Curie-Punkt-Temperatur von 770 °C zeigen sich ebenfalls klare Verteilungen von Pyrolyseprodukten, jedoch ist hier der Untergrund aufgrund einer sehr viel höheren

Fragmentierung sehr unruhig und hoch und erschwert die Identifizierung von Substanzen mit einer geringeren Konzentration.

Es bleibt also festzustellen, dass niedrige Temperaturen die Evaporation einiger adsorbierter Komponenten vom makromolekularen Netzwerk bewirken, die keine primären Bestandteile des Makromoleküls sind. Im Gegensatz dazu verursachen zu hohe Temperaturen eine weitgehende Fragmentierung der Probe, die zu molekularen Bruchstücken mit einem niedrigen Molekulargewicht und zu sekundären Reaktionen führen. Um bei diesem Material eine möglichst vollständige Pyrolyse und nicht nur eine thermische Extraktion zu erreichen, aber auf der anderen Seite eine zu starke Fragmentierung zu vermeiden, die eine Identifikation von bestimmten Substanzen durch thermische Zersetzung unmöglich macht, wurde eine Pyrolysetemperatur von 610 °C als ideal befunden. Durch Reproduktivitätstests wurde ausgeschlossen, dass einer der oben genannten Befunde aufgrund unsachgemäßer Probenaufgabe oder fehlerhafter Geräteparameter entstanden ist.

Im Folgenden werden - nach dem Alter eingeteilt - für jede untersuchte Probe die typischen Verteilungsmuster der Pyrolyseprodukte beschrieben.

Devon – Rheinisches Schiefergebirge

Aufgrund der oben beschriebenen mikroskopischen Untersuchungen ist bei der Geochemie ein hoher Anteil an aromatischen Substanzen zu erwarten. Der Anteil an Aliphaten und lipidreichen Bestandteilen ist bei diesem Sediment als gering zu erwarten. Ein Teil der Algen könnte mit den Tonen oder der amorphen organischen Substanz verbunden sein und daher nicht ausgezählt werden. Ein Hinweis darauf wären erhöhte aliphatische Bestandteile in den geochemischen Verteilungsmustern. Bei der Auswertung der Geochemie ist also zu beachten, ob sich Hinweise auf Algenmaterial ergeben. Eine ausführliche Diskussion dieser Vermutung findet sich an den entsprechenden Stellen in den folgenden Kapiteln.

Die Probe UD 1 ist durch eine sehr starke Dominanz der homologen Reihe der *n*-Alkane gekennzeichnet (Abb. 63). Das Maximum der *n*-Alkane im Bereich der kurzkettigen Homologe deutet auf einen starken Beitrag von marinem Material hin. Alkene sind in deutlich geringeren Mengenanteilen relativ zu den *n*-Alkanen vorhanden. Neben den *n*-Alkanen treten nur noch C₁- bis C₃-Benzole und C₁- und C₂-Naphthaline in deutlichen Konzentrationen auf.

Petrographisch gesehen weist diese Probe mit 1,14 %R_r eine relativ hohe Reife auf, die zunächst auch eine fortgeschrittene Aromatisierung vermuten lassen würde. Dies lässt zusammen mit dem ebenfalls relativ hohen Vitrinitgehalt von 42,5 % auf eine von aromatischen Komponenten dominierte Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte schließen. Eine Erklärung für dieses – doch sehr gegenteilige - Bild würde der hohe Tonanteil liefern, in dessen Zwischenschichten organische Substanz eingelagert sein kann, die mikroskopisch nicht zu erkennen ist. Nach dem petrographischen und paläobotanischen Befund besteht dieser Brandschiefer zwar aus dem organischen Material früher Landpflanzen; da diese Pflanzengemeinschaften aber noch in ein

sehr feuchtes Milieu gebunden waren, könnte der pyrolytische Befund dafür sprechen, dass sich Algenmaterial bzw. niedermolekulare aliphatische Komponenten in den Zwischenschichten der Tonminerale eingelagert haben. Dies wird durch ein Maximum der *n*-Alkane im vorderen Kettenlängenbereich bestätigt.

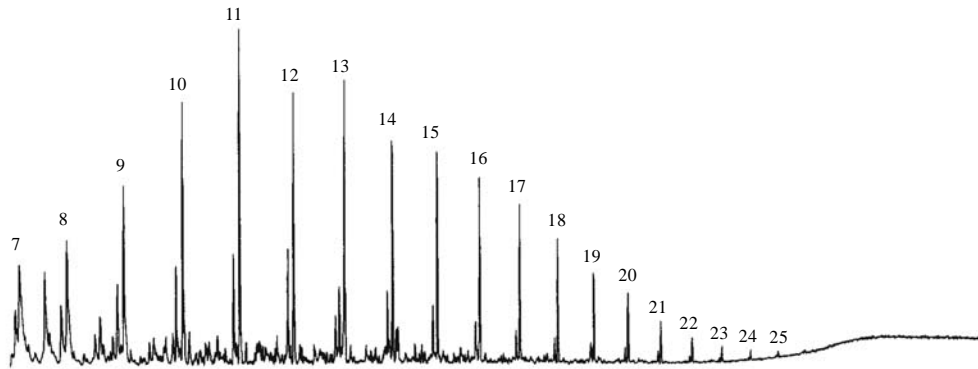


Abb. 63: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UD1
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Devon – Spitzbergen

Die Ergebnisse der Pyrolyse bei Probe OD 1 zeigen wieder eine klare Dominanz der *n*-Alkane und in deutlich geringerer Konzentration die homologe Reihe der Alkene (Abb. 64). Im Gegensatz zu Probe UD 1 zeigt sich jedoch ein deutlich höherer Anteil an aromatischen Strukturen. Insgesamt ist zwar der Vitrinitanteil im Vergleich zum Liptinitgehalt geringer als bei Probe UD 1, jedoch liegt hier kaum ein Beitrag von Tonmineralen vor.

Dies bestärkt die Vermutung, dass der höhere Anteil an aliphatischen Substanzen im Brandschiefer aus den Zwischenschichten der Tonminerale stammt. Jedoch liegt hier wieder das Maximum im kürzerkettigen Bereich der *n*-Alkane, was eigentlich gegen einen terrestrischen Eintrag sprechen würde, der jedoch deutlich im hohen Sporinitgehalt zu erkennen ist. Bestätigt wird dieser Befund durch die Messung der Pyrolyse mit TMAH on-line-Derivatisierung. Weiterhin zeigen sich deutliche Beiträge von C₀- bis C₃-Benzolen und C₀- bis C₃-Naphthalinen. Ebenfalls treten etwas geringere Anteile von C₀- bis C₃-Phenolen auf. Diese Substanzklassen stammen vermutlich aus dem Vitrinitanteil der Probe.

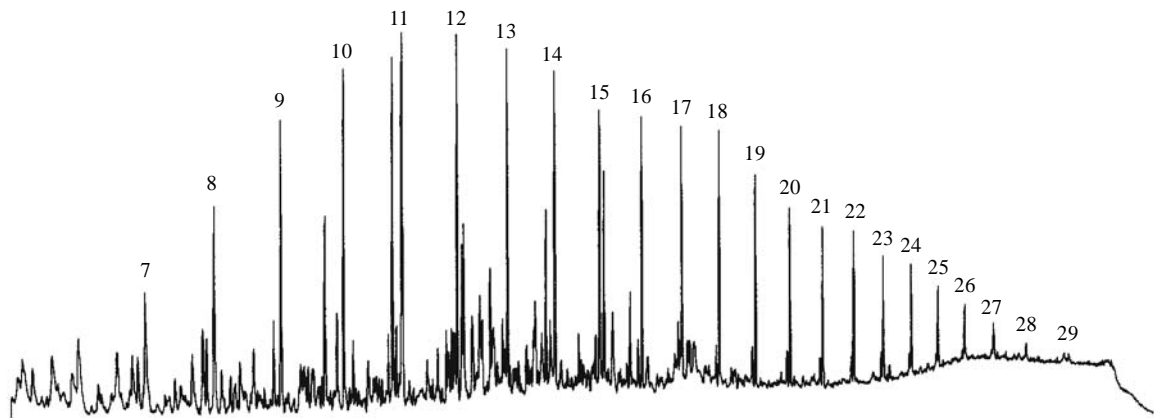


Abb. 64: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OD 1
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Karbon – Spitzbergen

Probe UK 1 ist durch ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen *n*-Alkanen, C₂-Benzolen, Phenol und Naphthalin gekennzeichnet. Weiterhin finden sich deutliche Beiträge von C₁- bis C₂-Phenolen, C₁- bis C₃-Naphthalinen sowie Inden und Methylinden. Diese Verteilung spiegelt ebenfalls die anteilmäßig sehr ausgeglichene Verteilung zwischen Vitrinit und Liptinit wieder.

Karbon - Sachsen

Diese Probe (UK 2) ist im Pyrogramm durch einen gegenüber den aliphatischen Bestandteilen sehr deutlichen Anteil an aromatischen Einheiten gekennzeichnet. Außerdem ist hier der Anteil der *n*-Alkene relativ zu den *n*-Alkanen stärker als bei den bisher beschriebenen Proben. So finden sich relativ starke Konzentrationen von C₁- und C₂-Benzolen, Phenol und C₁-Phenolen sowie Naphthalin und C₁-Naphthalinen. Diese Verteilung wird durch den sehr hohen Virinitgehalt von 65,5 Vol.% erklärt, da die Mehrzahl der in hohen Konzentrationen vorhandenen Substanzen auf Lignin zurückzuführen ist. Auffällig ist, dass die hohen Konzentrationen bei den Aromaten bevorzugt bei denen mit wenigen Methylgruppen auftreten. Dies sind aber auch die Substanzen, die deutliche Indikatoren für Lignin sind.

Karbon – Mokauer Becken

Die geochemischen Daten dieser Probe (UK 3) sollte man mit denen von Probe OD 1 vergleichen, um den Einfluss der Alginite auf die geochemischen Befunde abzuschätzen. Es kann aber auch sein, dass die Alginite in Probe OD 1 als Lamalginite bereits durch mikrobielle Zersetzung angegriffen sind.

Die Proben UK 3 bis UK 10 aus dem Moskauer Becken zeigen unterschiedliche Pyrogramme. Die beobachteten Unterschiede lassen sich sehr gut mit den petrographischen Besonderheiten korrelieren. Bei den Proben UK 3 bis UK 5 handelt es sich um Cannel-Boghead-Kohlen mit einem sehr hohen Liptinitgehalt, der sich in dem hohen Anteil an aliphatischen Bestandteilen

widerspiegelt. Auch hier haben die *n*-Alkane interessanterweise wieder eine marine Dominanz, d.h. eine Dominanz im kürzerkettigen Bereich. Auffällig ist weiterhin, dass bei diesen Proben die *n*-Alkene relativ zu den *n*-Alkanen die gleichen Konzentrationen aufweisen. Aber auch bei diesen Proben ist der Tonanteil wieder sehr hoch, so dass auch hier ähnlich wie bei dem Brandschiefer (UD 1) eine Einschwemmung von marinem Material in die Zwischenschichten der Tone stattgefunden haben könnte. Zusätzlich finden sich bei allen Proben deutliche Beiträge von C₀- bis C₂-Benzolen, bei Probe UK 5 findet sich kein Benzol, dafür aber ein deutlicherer Anteil von C₃-Benzolen. Auch Phenole und Naphthaline treten in deutlichen Anteilen auf, bei Probe UK 5 jedoch stärker relativ zu den anderen Substanzen als bei den Proben UK 3 und 4.

Probe UK 6 wird deutlich von aromatischen Komponenten dominiert. Besonders treten hier C₁- und C₂-Benzole sowie Phenol und C₁-Phenole hervor. Dies korreliert nicht so streng mit der Maceralgruppenverteilung, die ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Vitrit, Liptinit und Ton zeigt.

Bei Probe UK 7 ist die Korrelation zwischen der Maceralgruppenverteilung und den relativen Anteilen der Pyrolyseprodukte wieder sehr gut. Der hohe Anteil von Vitrit spiegelt sich in einer Dominanz der C₂-Benzole sowie Phenol und der C₁-Phenole wider. Für die niedrige Reife spricht, dass nur monoaromatische Komponenten vorliegen. Polyaromatische Komponenten treten bevorzugt bei höheren Reifen auf.

Probe UK 8 ist durch einen hohen Anteil von C₂-Benzolen und Phenol gekennzeichnet (Abb. 65). Ein ebenso hoher Anteil findet sich an *n*-Alkanen. Da diese Probe in der Hauptsache aus Kutikulen von *Eskdalia* besteht, ist auch ein deutlicher Alkananteil zu erwarten. Hierzu passt auch das Maximum in der Alkanverteilung bei C₁₉ bis C₂₂. Weiterhin gibt es aber auch ein zweites Maximum bei C₁₀ und C₁₁.

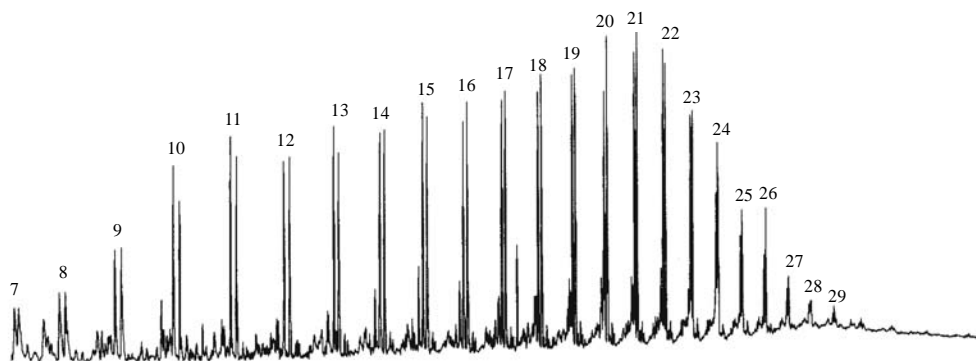


Abb. 65: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UK 8
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Auch bei Probe UK 9 korreliert wieder ein erhöhter Liptinitanteil mit einem deutlichen Beitrag von aliphatischen Substanzen. Wie bei Probe UK 8 finden sich monoaromatische Bestandteile (C₁- und C₂-Benzolen und Phenol) in deutlichen Anteilen, was auch wieder für eine niedrigere Reife spricht. Hier sind aber auch C₁- und C₂-Naphthaline in deutlichen Konzentrationen vorhanden.

Probe UK 10 zeigt ein sehr ungewöhnliches Bild. Hier liegt eine zwischen Vitrinit und Liptinit anteilmäßig ausgeglichene Maceralgruppenverteilung vor. Das Bild der Pyrolysefragmente korreliert damit aber nicht. Bei der Pyrolyse werden kaum Substanzen freigesetzt. In der Hauptsache finden sich C₁- bis C₃-Benzole und geringe Anteile von Phenol und C₁-Phenol sowie C₀- bis C₂-Naphthalin. Da ein großer Teil des Liptinit aus Sporinit besteht, ist es umso ungewöhnlicher, dass keine homologen Reihen von *n*-Alkanen und Alkenen freigesetzt werden.

Karbon – England

Die Proben OK 4 und OK 2 der Bohrung Dearham sind sich sehr ähnlich. Die Pyrolyse setzt auch hier nur sehr geringe Anteile von Substanzen frei. Es sind dies geringe Mengen von *n*-Alkanen, relativ dazu etwas größere Mengen von C₁- und C₂-Benzolen und C₁-Phenolen. Die Maxima der *n*-Alkane liegen bei Probe OK 4 bei längeren Kettenlängen als bei Probe OK 2.

Bei OK 5 handelt es sich um ein Fossil eines Mesocalamites aus England, das fast ausschließlich aus reinem Vitrinit besteht und eine relativ hohe Reife besitzt. In Korrelation mit der Maceralgruppenverteilung, bei der kein Liptinit gezählt wurde, zeigen sich im Pyrogramm keine *n*-Alkane. Dagegen wurden hohe Anteile von C₁- und C₂-Benzolen sowie C₁-Naphthalinen detektiert.

Die Proben der Bohrung Rowlands Gill zeigen ein unterschiedliches Bild. Probe OK 7 hat kaum *n*-Alkane, dafür aber C₁- und C₂-Benzole und C₀- bis C₂-Naphthaline. OK 9 hat einen deutlich höheren Anteil an Aliphaten und ebenfalls eine größere Bandbreite an aromatischen Komponenten, die aber nicht über die *n*-Alkane dominieren. An Aromaten wurden C₁- bis C₃-Benzole, Phenol und C₁- und C₂-Naphthaline detektiert.

Die Proben der Bohrung Potato Pot sind, wie schon die petrographische Analyse gezeigt hat, untereinander sehr ähnlich. Es lassen sich jedoch in den Pyrolysen einige Charakteristika feststellen, die sich mit der Zugehörigkeit der einzelnen Proben zu den Flözen der Bohrung korrelieren lassen:

Die Probe OK 15 (Rattler) wird zu gleichen Teilen von *n*-Alkanen und C₂-Benzolen dominiert. Weitere deutliche Anteile machen C₁- und C₃-Benzole sowie Phenol und C₁-Phenole aus. Außerdem treten C₁- und C₃-Naphthalin in nicht zu vernachlässigenden Konzentrationen auf.

Bei der Probe OK 16 (Bannock) sieht das Bild dahingehend anders aus, dass C₁- und C₂-Benzole deutlich stärker hervortreten. Ebenso treten gegenüber OK 15 Phenol und Naphthalin und vor

allen Dingen die C₁- und C₂-Naphthaline wesentlich stärker hervor. Dies könnte in dem bei dieser Probe deutlich höheren Vitrinitgehalt begründet liegen.

OK 17 (Yard) stimmt von den relativen Anteilen der Pyrolyseprodukte (Abb. 66) wieder weitgehend mit Probe OK 15 überein. Dies spiegelt sich auch in der Ähnlichkeit der Maceralgruppenverteilung wider.

Die im Teufenprofil darauf folgende Probe OK 20 gehört ebenfalls zum Flöz Yard, weist jedoch deutliche Unterschiede gegenüber der darüber liegenden Probe auf. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Proben teufenmäßig sehr weit auseinanderliegen und somit die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass sich diese beiden Proben aufgrund des größeren Teufenunterschiedes auch in der Maceralgruppenverteilung unterscheiden. Diese Probe hat im Gegensatz zu der darüber liegenden einen wesentlich höheren Vitrinitanteil. Die Unterschiede zeigen sich in der Hauptsache darin, dass bei Probe OK 20 die relativen Anteile der Pyrolyseprodukte ausgeglichener sind als bei der darüber liegenden Probe. Die Probe OK 21, die zum Flöz Half Yard gehört, ist der unteren Probe aus dem Flöz Yard sehr ähnlich. Die Maceralgruppenverteilung ist auch der der Probe OK 20 ähnlicher als die der Probe OK 20 zu der darüber liegenden OK 17 aus dem gleichen Flöz.

Probe OK 24 aus dem Flöz Little Main sieht dagegen ganz anders aus, obwohl die Maceralgruppenverteilung der der Probe OK 20 sehr ähnlich ist. Hier liegen relativ zu den anderen Substanzen sehr hohe Konzentrationen an Pristan und Phytan vor. Ebenso sind die C₀- bis C₃-Benzole sehr stark vertreten. Bis auf die Proben OK 16, OK 21 und OK 27 ist auch Hexadecansäure in allen Proben stark vertreten.

OK 26 (Eighteen Inch) ist die Probe mit dem stärksten Anteil an Aliphaten – relativ zu den restlichen Pyrolyseprodukten – innerhalb dieser Bohrung. Ansonsten sind auch hier die Konzentrationen von Pristan und Phytan relativ hoch. Weiterhin finden sich noch auffällige Peaks bei C₂- und C₃-Naphthalinen und Hexadecansäure.

Die Proben OK 27 und OK 29 stammen beide aus dem Flöz Sixquarters und zwar die eine aus dem oberen Teil und die andere aus dem unteren Teil. Obwohl auch die Maceralgruppenverteilung weitgehend übereinstimmt, ähneln sich die relativen Anteile der Pyrolyseprodukte deutlich. Der Unterschied besteht hier lediglich in den absoluten Werten der Skala. Relativ zueinander stimmen die Anteile überein. Dies beruht darauf, dass in diesem Fall bei der einen Probe mehr pyrolysiert wurde als bei der anderen, relativ zueinander sind die Inhaltstoffe aber identisch.

Probe OK 31 ist der Coal Ball aus England. Dieser setzt bei der Pyrolyse hauptsächlich aromatische Komponenten in geringen Mengen frei. Die Hauptausschläge liegen hier bei den C₁- und C₂-Benzolen. Ansonsten wurden noch C₃-Benzole, Phenol und C₁-Phenole sowie C₁- und C₂-Naphthaline detektiert. Daneben setzt diese Probe kaum Substanzen bei der Pyrolyse frei. Die

Knorria-Erhaltung des Lepidodendron (OK 32) setzt bei der Pyrolyse noch weniger Substanzen frei als die zuvor beschriebene Probe. Auffälligerweise finden sich hier im Gegensatz zu allen anderen Proben keine *n*-Alkane, sondern nur einige wenige Peaks von C₁- und C₂-Benzolen sowie Phenol und C₁-Phenole.

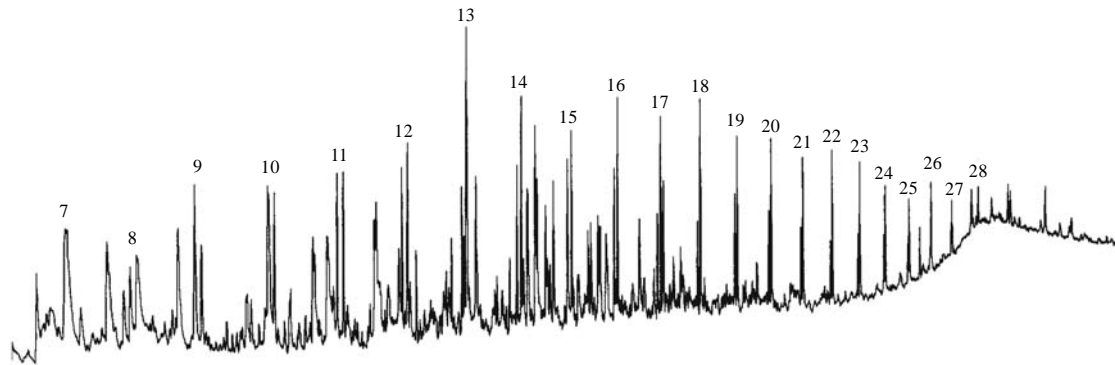


Abb. 66: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OK 17
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Karbon – Ruhrgebiet

Die Proben OK 33 bis 35 sind Fossilien aus dem Oberkarbon des Ruhrgebietes mit einer fortgeschrittenen Reife. Probe OK 35 zeigt ein ausgewogenes Verhältnis zwischen aliphatischen und aromatischen Komponenten, als da wären C₁- und C₂-Benzole, C₁- und C₂-Phenole und vermutlich aufgrund der etwas fortgeschrittenen Reife C₁- bis C₃-Naphthaline und C₁- und C₂-Phenanthrene/-Anthracene. OK 34 und OK 35 weisen die gleichen Charakteristika, nämlich das ausgeglichene Verhältnis zwischen Aliphaten und Aromaten auf, haben aber relativ zu den anderen Komponenten nicht so ausgeprägte Anteile von Alkylbenzolen und -phenanthrenen/-anthracenen. Probe OK 36 zeigt eine leichte Dominanz von C₁- und C₂-Benzolen und C₁- und C₂-Phenolen über die *n*-Alkane. Ansonsten sind die meisten anderen typischen Pyrolyseprodukte nur sehr schwach vorhanden.

Perm – Russland

Probe UP 1 aus permischen Gesteinsschichten Russlands zeigt eine sehr auffällige Verteilung der Pyrolyseprodukte. Aliphatische und aromatische Komponenten werden in gleichen Mengenanteilen freigesetzt. Hierbei zeigt sich eine starke Dominanz von Benzol und C₁-Benzolen, gefolgt von gleichen Anteilen von *n*-Alkanen, Phenol und C₁-Phenolen und ebenfalls gleichen Gehalt von C₂-Benzolen, C₂- bis C₄-Phenolen, Naphthalin und Alkyl-naphthalinen.

Perm – Antarktis

Probe UP 2 ist die zweite Probe, die durch ein auffälliges Fehlen von *n*-Alkanen gekennzeichnet ist (Abb. 67). Hier wird bei der Pyrolyse nur ein sehr kleines Substanzspektrum freigesetzt.

Deutliche Anteile finden sich lediglich von C₁- und C₂-Benzol, Phenol und Naphthalin sowie in geringeren Anteilen C₃-Benzole, C₁-Phenole und C₁-Naphthaline.

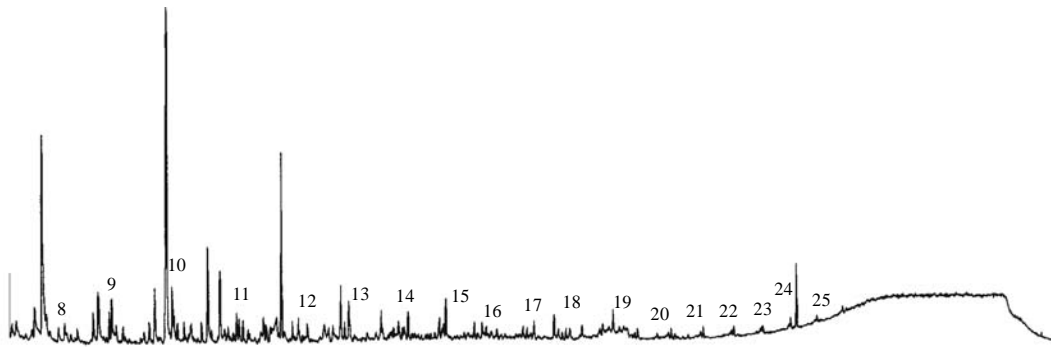


Abb. 67: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe UP 2
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Perm – Tansania

Auch Probe UP 3 ist durch einen relativ geringen Anteil von *n*-Alkanen gekennzeichnet. Deutliche Anteile finden sich von C₁- und C₂-Benzolen, Phenol und C₁-Phenolen sowie Naphthalin und C₁-Naphthalinen. Ansonsten finden sich die übrigen typischen Pyrolyseprodukte nur in Spuren.

Perm – China

Diese Probe (UP 4) weist ähnliche Charakteristika auf wie die vorangehende. Der einzige Unterschied liegt darin, dass in dieser Probe Naphthalin und C₁-Naphthaline relativ zu den anderen Komponenten deutlich geringer vertreten sind.

Trias – China

Die zu Vergleichszwecken untersuchten Proben aus der Trias liefern bei der Pyrolyse ein sehr einheitliches Bild, nämlich ein sehr ausgeglichenes Verhältnis zwischen aliphatischen und aromatischen Einheiten (Abb. 68). Die dominantesten Peaks liefern in allen vier Proben C₁- und C₂-Benzol sowie Phenol und C₁-Phenol. Einzige Probe OT 4 unterscheidet sich durch einen etwas höheren Naphthalingehalt. Bei diesen Proben liegt keine Überlagerung von Naphthalinen mit den *n*-Alkanen C₁₃ und C₁₄ vor. Polyaromaten fehlen fast ganz. Das könnte an der niedrigen Reife liegen. Hier zeigt sich keine Korrelation mit den Anteilen von Liptinit und Vitrinit.

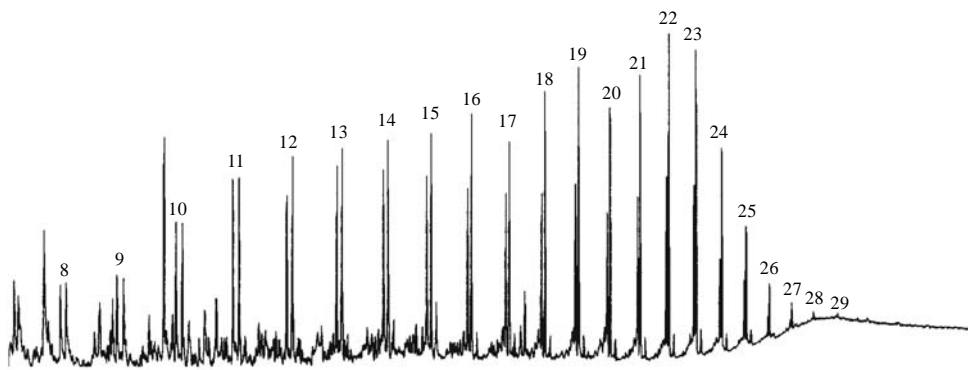


Abb. 68: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe OT 1
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Tertiär – Deutschland

Auch die Proben Ez 1 – 3 aus dem Geiseltal liefern ein sehr einheitliches Bild. Hier liegt ebenfalls ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen aliphatischen und aromatischen Bestandteilen vor (Abb. 69). Auch hier kommen kaum Polyaromaten vor, was mit einer durchgängig sehr niedrigen Reife korreliert. Einzig bei Probe Ez 2 treten höhere Gehalte an C₀- bis C₂-Naphthalinen auf. Erneut gibt es wieder keine Überlagerung zwischen Naphthalinen und C₁₃ und C₁₄. Die Anteile der Pyrolyseprodukte scheinen unabhängig von der Maceralgruppenverteilung zu sein. Dies könnte unter Umständen seinen Ursprung in der hohen Bituminisierung haben.

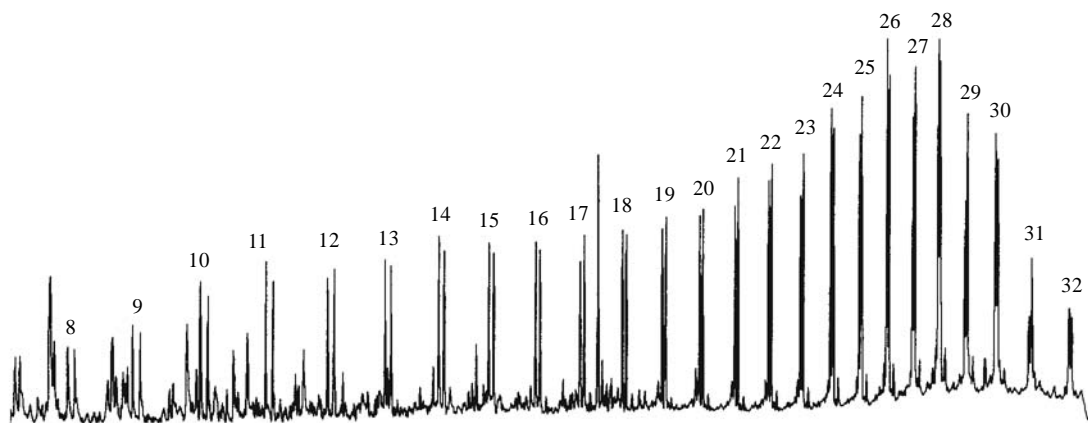


Abb. 69: Py-GC/MS – Aufnahme der Probe Ez 1
(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Zusammenfassung

Zusammenfassend gibt es einige interessante Besonderheiten bei den durchgeführten Pyrolysemessungen, auf die hier noch einmal zur Übersicht eingegangen werden soll.

Die Verteilungsmuster der Pyrolysen von Vitrinit-, Liptinit- und Inertinitkonzentraten zeigen, dass eine klare Unterscheidung zwischen diesen Maceralgruppen möglich ist und viele grundsätzliche Ähnlichkeiten innerhalb einer Maceralgruppe trotz großer Unterschiede im Ablagerungsmilieu, dem geologischen Alter, der Inkohlungsgeschichte, der Probenaufbereitung und –lagerung bestehen (MEUZELAAR *et al.*, 1984a). Bei anderen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass auch reine Macerale alle Substanzklassen bei einer Pyrolyse freisetzen. Dies induziert, dass – vermutlich während der Diagenese – eine „Vermischung“ der Macerale stattgefunden hat. Diese Prozesse verursachen entweder eine Migration definierter Makromoleküle oder eine Induzierung einer Reaktion verschiedener Teile von Makromolekülen miteinander, die mikroskopisch nicht identifizierbare Komponenten produziert. Nichtsdestotrotz sind die Verteilungsmuster so charakteristisch, dass eine Identifikation der Maceralgruppe möglich ist. Daneben gibt es aber deutliche Korrelationen der Pyrolyse-Verteilungsmuster von Kohlen mit Inkohlung, Ablagerungsmilieu und Maceralzusammensetzung (MEUZELAAR *et al.*, 1984b, HARPER *et al.*, 1984, DURFEE & VOORHESS, 1985). Unterschiede im Pyrolysemuster beruhen nicht nur auf der Inkohlung, sondern auch auf der Zusammensetzung, dem Ablagerungsmilieu und der geologischen Geschichte der Proben (MEUZELAAR *et al.*, 1984a). Eine Zuordnung und Interpretation erweist sich allerdings nicht als trivial, da sehr viele Faktoren zu berücksichtigen sind.

Eine wichtige Erkenntnis dieser Untersuchung ist, dass der Beitrag von aliphatischen Komponenten, die in Tonmineralen eingelagert sind, zum Gesamtpyrogramm bedeutend ist. Der Anteil an *n*-Alkanen korreliert mit dem Gehalt an Tonmineralen. Hierbei ist auch von Bedeutung, dass die Aufnahme sedimentärer Lipide in einem reduzierenden Environment, wie im Fall des unterdevonischen Brandschiefers (UD 1), sehr viel einfacher möglich ist. Unter relativ oxischen Ablagerungsbedingungen wird dieses Material bevorzugt abgebaut, während die resistenteren hölzernen Bestandteile vergleichsweise gut erhalten bleiben. Auch die Imprägnation oder Adsorption bituminöser Substanzen ist für einen erhöhten Anteil von Aliphaten in Pyrolysaten verantwortlich (TEICHMÜLLER, 1992).

Weitere Besonderheiten, die im Zusammenhang mit den homologen Reihen der Alkane und Alkene auftreten, finden sich bei den Proben OD 1, UK 3 – 5 und UK 8. Bei OD 1 ist auffällig, dass das Maximum der *n*-Alkane bei den kürzerkettigen Homologen auftritt, obwohl der Liptinitanteil dieser Probe zum größten Teil aus Sporinit besteht und somit ein für terrestrisches organisches Material typisches Maximum im längerkettigen Bereich erwarten lassen würde. Die Besonderheit bei den Proben UK 3 – 5 besteht darin, dass die Konzentrationen der *n*-Alkene fast denen der *n*-Alkane entsprechen. Zum einen sind *n*-Alkene oft geringer konzentriert, da sie instabiler sind. Zum anderen stammen sie auch oft aus Bottryococcus und der geringe Beitrag der *n*-Alkene kommt durch einen geringen Anteil von Algen zustande. Dies korreliert mit dem

höheren Anteil von *n*-Alkenen in den Proben UK 3 – 5, die einen relativ hohen Anteil von Alginen aufweisen.

Probe UK 8 weist eine bimodale *n*-Alkanverteilung auf. Die Herkunft der bei der Pyrolyse freigesetzten Alken/Alkan-Doublents kann sehr unterschiedlich sein. Zum einen können sie aus der thermischen Degradation von Estern stammen, bei der die *n*-Alkane aus den Säureeinheiten und die Alk-1-ene aus der Alkoholeinheit hervorgehen (VAN DE MEENT *et al.*, 1980). Diese Ester gehören zu erhalten gebliebenen Schutzgeweben höherer Pflanzen, wie z.B. Kutin oder Suberin (DE LEEUW & LARGEAU, 1993, MACKO *et al.*, 1993), sowohl von überirdischen als auch von unterirdischen Pflanzenteilen (NIEROP, 1998). Homologe Reihen von Alkenen und Alkanen in den Pyrolysaten von fossilisierten Kutikulen höherer Landpflanzen sind charakteristische Pyrolyseprodukte des hoch aliphatischen Biomakromoleküls Cutan (TEGELAAR *et al.*, 1991; COLLINSON *et al.*, 1994). SIMMONDS *et al.* (1969) haben gezeigt, dass Fette und Wachse bei thermischer Zersetzung *n*-Alkane und *n*-Alkene bilden.

Bei keiner der Proben konnte ein Anteil von *Sphagnum*-Torf (als Ausgangssubstanz) ausgemacht werden, bei dem die Maxima der *n*-Alkane bei C₂₃ oder C₂₅ liegen. Im Gegensatz dazu zeigen höhere Pflanzen Maxima bei C₂₉, C₃₁, C₃₃ (wie es auch bei einigen Proben der Fall war; Tabelle 8 in Anhang 1) und sind nur durch geringe Beiträge von C₂₃ und C₂₅ gekennzeichnet (EGLINTON & HAMILTON, 1967).

Pristan ist ein diagenetisches Transformationsprodukt von Phytol, das auf Chlorophyll zurückzuführen ist (BROOKS *et al.*, 1969). Unter relativ oxidierenden Bedingungen wird Phytol hauptsächlich zu Phytensäure oxidiert, die dann durch eine Decarboxylierung zu Pristen umgewandelt und dann schließlich zu Pristan reduziert wird. Im Gegensatz dazu wird unter relativ reduzierenden Bedingungen das Phytol zu Dehydrophytol reduziert, das dann durch eine Dehydrierung und eine weitere Reduktion zu Phytan konvertiert wird. Die höchsten Konzentrationen an Pristan und Phytan finden sich in den Proben OK 15 - 17, OK 24, 26 und OK 33. Dies sind alle Proben mit einer Vitrinitreflexion von über 0,8 %R_v. Auch die Proben UK 3, UK 5, 8, 9, OK 9, 29 weisen höhere Konzentrationen dieser beiden Substanzen auf. Es zeigt sich deutlich, dass die höher inkohlten Proben meistens auch einen höheren Gehalt dieser Substanzen aufweisen. Es lässt sich keine Korrelation mit der Maceralverteilung feststellen.

In Bezug auf die homologen Reihen der Alkene und Alkane ist – wie oben schon erwähnt – zu bemerken, dass sie nicht nur bei der pyrolytischen Zersetzung von Liptiniten und Tonmineralen freigesetzt werden, sondern auch bei der Pyrolyse von reinen Vitriniten (NIP 1988, 1992, HATCHER *et al.*, 1992, VELD *et al.*, 1994, HARTGERS *et al.*, 1994, STANKIEWICZ *et al.*, 1996). Die Anwesenheit dieser Substanzen beruht auf der Einbindung aliphatischer Komponenten aus anderen Materialien als Vitrinitvorläufern. Also ist die Einbindung aliphatischer Substanzen aus Mikroorganismen und Lipiden durch Migration während der Ablagerung und/oder der Frühdiagenese möglich (STACH *et al.*, 1982, ZHANG *et al.*, 1993, GENTZIS & GOORDARZI, 1994). Lipoides oder bituminöses Material kann auch während der Inkohlung von Vitriniten assimiliert

werden (HUTTON & COOK, 1980, NIP *et al.*, 1992, MASTALERZ *et al.*, 1993, GENTZIS & GOORDAZI, 1994). Es ist bekannt, dass liptinitisches Material während der Inkohlung primären Aufspaltungsreaktionen unterliegt. Die Substanzen werden thermisch degradiert und verflüssigen sich unter Abgabe einer Anzahl von Sekundärprodukten mehr oder weniger. Um genau zu sein, ist es die Mobilität der niedermolekularen Produkte, die in diesem Stadium generiert werden, die die Migration und nachfolgende Akkumulation in anderen Materialien - wie dem Netzwerk von Mikroporen im Huminit und Vitrinit in Kohlen oder anderen organischen Partikeln in Sedimenten - ermöglicht.

Die Zusammensetzung der aromatischen Komponenten ist der von HATCHER *et al.* (1988, 1989b, 1992) für die Zusammensetzung der Degradationsprodukte von inkohltem Gymnospermenholz beschriebenen sehr ähnlich. Alle Proben enthielten Phenol, 2-Methylphenol sowie 4-Methyl- und 3-Methylphenol. Bei allen untersuchten Proben wurden ferner 2,4- und 2,5-Dimethyl-Phenol, 4-Ethylphenol, 3-Ethyl- und 3,5-Dimethylphenol, 2,6-Dimethyl-Phenol, 3,4-Dimethylphenol und 2,6-Dimethylphenol in absteigenden Konzentrationen detektiert. HATCHER *et al.* (1988) interpretieren die Dominanz von 2,4-Dimethyl-Phenol - wie es auch bei diesen Proben auftritt - als einen Hinweis darauf, dass die Kohlenstoffverbindung an der C-4 Position verbunden mit der C₃-Seitenkette des Lignins erhalten bleibt. Auch *p*-Kresol und 4-Ethylphenol stammen aus diagenetisch verändertem Lignin. Phenole stammen jedoch nicht nur aus dem Lignin, sondern treten auch in marinem Material auf. Dort sind sie möglicherweise Bestandteile von Proteinen oder Kohlenhydraten. Auch diagenetisch verändertes Sporopollenin kommt als Vorläufer dieser Substanzen in Frage. Hierbei stammen die phenolischen Gruppen von den cyclischen Endgliedern des Antheraxanthin. Eine weitere Bildungsmöglichkeit ist das thermisch induzierte Aufbrechen von Etherbindungen, die zumindest in rezentem Sporopollenin auftreten. Die große Ähnlichkeit der Phenolverteilungsmuster in allen Pyrolysen lässt eine gemeinsame Herkunft dieser Komponenten vermuten, die z.B. auch in kondensierten Tanninen liegen könnte. Da aber auch die ältesten Proben die gleiche Phenolverteilung aufweisen und Tannine in der Hauptsache in modernen Pflanzen auftreten, ist diese Quelle wohl eher unwahrscheinlich.

Bei den Alkylbenzolen wurden Toluol, 2-Ethyl-Benzol, 1,3- und 1,4-Dimethyl-Benzol sowie 1,2-Dimethyl-Benzol detektiert. Weiterhin traten in allen Proben Propyl-Benzol, 1-Ethyl-3-Methyl-Benzol, 1-Ethyl-4-Methyl-Benzol, 1,3,5-Trimethyl-Benzol, 1-Ethyl-2-Methyl-Benzol, 1,2,4-Trimethyl-Benzol und 1,2,3-Trimethyl-Benzol auf. Die Alkylbenzole können ebenfalls von cyclischen Strukturen von Isoprenoid-Einheiten stammen, die in Sporopollenin und Harzen höherer Landpflanzen vorkommen. So kann z.B. *o*-Xylol von den cyclischen Endstrukturen des Sporopollenins stammen.

Eine mögliche Quelle ist eine Modifikation von Holzgeweben durch Paläofeuer für PAK's (KILLOPS & MASSOUD, 1992). Alkyl-naphthaline können aber auch als Resultat eines thermischen Breakdowns von Resiniten gebildet werden (VAN AARSEN & DE LEEUW, 1992). Bei den Alkyl-naphthalinen sieht die detektierte Verteilung wie folgt aus:

Naphthalin und 2-Methyl- sowie 1-Methylnaphthalin fanden sich in allen Proben, wobei die Konzentrationen von Naphthalin oft nur sehr gering waren, während die C₁-Naphthaline in allen Proben deutliche Konzentrationen aufwiesen. 1,3-Dimethyl- und 1,7-Dimethylnaphthalin, 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin, 2-Ethylnaphthalin, 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin, 1,2-Dimethylnaphthalin, 1-Ethylnaphthalin und 1,5-Dimethylnaphthalin traten in abnehmender Konzentration in allen Proben auf. Die relativen Anteile zu den anderen Pyrolyseprodukten sind Tabelle 8 im Anhang zu entnehmen.

Die C₃-Naphthaline verteilen sich wie folgt in abnehmender Konzentration:

1,3,6-Trimethyl-, 1,4,6- und 1,3,5-Trimethyl-, 2,3,6-Trimethyl-, 1,3,7-Trimethyl-, 1,2,7-Trimethyl-, 1,6,7-Trimethyl- und 1,2,6-Trimethyl-, 1,2,5-Trimethyl-, 1,2,3-Trimethyl- und 1,2,4-Trimethyl-Naphthalin.

Die C₄-Naphthaline sind meistens in relativ geringen Konzentrationen vorhanden, bei denen eine Betrachtung der einzelnen Isomere keine Interpretationen zugelassen hat. Erhöhte Anteile an polyaromatischen Komponenten in den Pyrolysaten sind auf zunehmende Aromatisierung im Verlauf der thermischen Reifung des organischen Materials zurückzuführen. Allerdings können Alkylnaphthaline sowie Alkylphenanthrene oder -anthracene auch von diagenetisch veränderten bicyclischen Sesquiterpenoiden und tricyclischen Diterpenoiden aus pflanzlichen Harzen abstammen. Diese Quelle liefert aber bei dem hier untersuchten Probenmaterial sicher keine Hauptbestandteile.

Zu bemerken ist weiterhin, dass sich in den hier untersuchten Proben kaum Schwefelverbindungen finden. Dies liegt daran, dass keines der Sedimente zum sogenannten „Natural Sulphurization Pathway“ gehört. Der Schwefel kommt in diesem Fall von H₂S oder anderem reduziertem Schwefel, der von sulfatreduzierenden Bakterien gebildet wird.

Im Allgemeinen ist die Ausbeute an Isoprenoiden bei der Pyrolyse sehr gering. Auch Alkohole kommen nur selten in Kohlen vor. Die am Häufigsten vorkommenden acyclischen Isoprenoide in Kohlen sind Pristan und Phytan. Alkohole bleiben bis zum Braunkohlenstadium der Inkohlung erhalten.

Eine Anzahl verschiedener Pyrolyseprodukte, die in den hier untersuchten Proben aber z.T. nur in sehr geringen Konzentrationen auftreten, können auf Aminosäuren zurückgeführt werden. Es sind dies z.B. Tyrosin (Phenol and Methylphenol), Tryptophan (Indol and Methyldole), Phenylalanine (Toluol) und Prolin (Pyrrol und Methylpyrrole). Biphenyle, die auch in geringen Konzentrationen auftreten, werden als Abbauprodukte des Lignins angesehen, die während der thermischen Beanspruchung im Laufe der Inkohlung gebildet werden. Dibenzofuran und Fluoren sind ebenfalls typische Produkte von Humuskohlen. Hohe Konzentrationen werden in verwittertem Probenmaterial angetroffen. (VLIEX *et al.*, 1995). Nach RADKE *et al.* (2000) können Dibenzofurane in sehr alten Sedimenten auch ein Hinweis auf Flechten sein, die im Sediment aufgrund schlechter Erhaltung oder mangelnder Identifikation nicht als Fossilierung erkannt

wurden. Bei Reifen über 1,0 %R_r ist aber eher davon auszugehen, dass ein thermochemischer/diagenetischer Bildungsweg zum verstärkten Auftreten von Methyl Dibenzofuranen geführt hat. Auffällig ist weiterhin, dass bei der Probe UK 6 Diskrepanzen zwischen der Korrelation der mikroskopischen Ergebnisse mit der Pyrolyse bestehen. Auch Probe UK 10 zeigt ein abweichendes Bild. Obwohl die Anteile der Vitrinite und Liptinite gleich sind, werden bei der Pyrolyse kaum Substanzen freigesetzt. Außerdem sind trotz des deutlichen Vitrinitanteils nur aromatische Pyrolyseprodukte zu beobachten. Auch die Proben OK 2 und OK 4 setzen extrem wenig Pyrolyseprodukte frei. Die Proben aus der Oberen Trias und dem Eozän zeigen auffälligerweise keine Korrelation zwischen Mikroskopie und Pyrolyse.

5.4.2. Curie-Punkt-Pyrolyse mit *in situ*-Derivatisierung (SPM-GC/FID; SPM-GC/MS)

Die SPM-Pyrolyse ermöglicht durch Methylierung von Carboxyl- und Hydroxylgruppen eine bessere Betrachtung der Carbonsäuren sowie der aromatischen Säuren, die bei der pyrolytischen Zersetzung freigesetzt bzw. durch Umlagerungsreaktionen gebildet werden. In der konventionellen Pyrolyse verhindert eine Decarboxylierung die Identifikation dieser Bestandteile. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier sowie in den folgenden Kapiteln eine zusammengefasste Form der Auswertung vorgelegt. Die typischen aliphatischen und aromatischen Pyrolyseprodukte wurden bereits im letzten Kapitel ausführlich beschrieben. Daher beschränkt sich die Darstellung der Ergebnisse in diesem Kapitel auf die durch die Derivatisierung besser detektierbaren bzw. thermochemolytisch erhaltenen Komponenten.

Auffällig ist, dass bei fast allen SPM-Pyrolysen die aliphatischen Bestandteile dominierend sind, auch wenn bei der konventionellen Pyrolyse ein höherer aromatischer Anteil vorlag.

Die Proben lassen sich aufgrund charakteristischer Fettsäureverteilungen in drei Gruppen einteilen: zum einen sind dies Proben, die a.) sehr deutliche homologe Reihen von Alken- und Alkansäuren aufweisen, und Proben, die b.) nur eine homologe Reihe von Alkansäuren freisetzen, sowie Proben, die c.) - wenn überhaupt - nur in Spuren Fettsäuren enthalten.

Zu der ersten Gruppen gehören die Proben UK 2, 3 – 6, 8, 9, UP 3 sowie die Proben OT 1- 4 und Ez 1 – 3. Hier zeigen sich homologe Reihen von Alken- und Alkansäuren mit Kohlenstoffzahlen von 6 bis 26. Die Proben UK 6 und UK 9 fallen – relativ zu den Alkansäuren – durch sehr starke Anteile von Alkansäuren auf, während die Proben UP 3, OT 1, 3 und 4 sowie Ez 2 äußerst geringe Anteile an Alkansäuren beinhalten.

Bei dem organischen Material der Kohlen UD 1, OD 1, UK 7, UK 10, OK 2 und 4 (Dearham) und bei den Proben OK 17, 24, 27 (Potato Pot), OK 33 – 35 (Fossilien aus dem Ruhrgebiet), der Probe aus der Antarktis (UP 2) und UP 4 aus Südchina finden sich lediglich Alkansäuren von C₆ bis C₂₆. Im Gegensatz dazu stehen die Proben UK 1, UK 7, OK 5, OK 15, OK 32, OK 36 und UP 1, die nur sehr sporadisch Fettsäuren in geringen Konzentrationen enthalten. Hierbei handelt es sich um Proben mit fortgeschrittener Reife und einem relativ zum Vitrinitgehalt niedrigeren Liptinitanteil. Bei einem Teil der Proben, die lediglich Alkansäuren enthalten, handelt es sich um

organisches Material, das zu einem Großteil aus aliphatischen Makromolekülen besteht. Diese Korrelation ist aber nicht durchgängig anwendbar. Auch bei den Proben, die bei der SPM-Pyrolyse Alken- und Alkansäuren freisetzen, besteht ein Großteil des organischen Materials aus aliphatischen Makromolekülen, jedoch ist auch hier wieder keine durchgängige Korrelation möglich.

Aliphatische Monocarbonsäuren sind Hauptlipidbestandteile der meisten lebenden Organismen. Sie sind geochemisch relativ stabil. Typischerweise sind die C₂₂ bis C₂₃ Homologen vorhanden und zeigen eine deutliche Bevorzugung der geradzahigen Homologen. In den Verteilungsmustern treten Maxima bei C₂₆, C₂₈ und C₃₀ auf. Die Verteilungen sind denen in lebenden höheren Pflanzen ähnlich bis auf die Tatsache, dass die kürzeren Homologen C₁₂ bis C₂₂ oft fehlen oder stark vermindert sind. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine Wiederverwendung durch Mikroorganismen in frühen Diagenesestadien stattfindet. In den hier untersuchten Proben ist eine solche verminderte Konzentration der kürzerkettigen Homologen nicht zu erkennen. Da die hier untersuchten Fettsäuren aus der makromolekularen Matrix freigesetzt werden, könnte es möglich sein, dass hier ein Hinweis auf eine bessere Erhaltung durch Einkapselung oder Anbindung an die Matrix besteht. Da die Fettsäuren in Pyrolysaten meistens aus der thermischen Spaltung von Esterfunktionen stammen, liegt der Schluss nahe, dass eine Anbindung an die Matrix die Zersetzung durch Mikroorganismen verhindert.

Charakteristische Pyrolyseprodukte von Lignin – einem Polymer mit einer dominanten Vernetzung durch β -O-4-Bindungen - sind Methoxyphenole (BRACEWELL *et al.*, 1980; SAIZ-JIMENEZ & DE LEEUW, 1986b). Jedoch kommt es während Frühdiagenese, Versenkung und fortschreitender thermischer Reifung zu einem systematischen Verlust dieser Komponenten des aromatischen Biomakromoleküls (HATCHER *et al.*, 1988). Dies führt zu steigenden Anteilen von Produkten, die auf der Grundstruktur von 1,2-Dihydroxy-Benzol basieren, im Vergleich zu den Methoxyphenolen (HATCHER *et al.*, 1988). Steigende thermische Reifung resultiert im völligen Verschwinden von Methoxyphenol und Catechol, einhergehend mit einem Zuwachs an Alkylphenolen und Alkylbenzolen (SENFLE *et al.*, 1986; HATCHER *et al.*, 1988). Dementsprechend können Alkylphenole und Alkylbenzole in Pyrolysaten als Produkte eines thermisch gereiften Lignins oder eines ligninähnlichen Biomakromoleküls angesehen werden.

Der Nachteil der herkömmlichen Pyrolysemethode für die strukturelle Beschreibung von Makromolekülen, die auf der Grundstruktur der Benzoesäuren basieren, ist, dass diese decarboxyliert werden und bei dieser Technik nicht freigesetzt werden. Durch die Behandlung mit Tetramethylammoniumhydroxid werden die Benzoesäuren als Methyl Ester freigesetzt. Näheres dazu findet sich bei MARTIN *et al.* (1994).

Bei den hier untersuchten Proben finden sich nur sehr geringe Anteile von Substanzen, die eindeutig auf Lignin zurückgeführt werden können. Es handelt sich hierbei um den Methyl Ester der Benzoesäure und verschiedene Substanzen, die eine oder mehrere Methoxygruppen enthalten. Es treten – wie schon erwähnt – der Methyl Ester der Benzoesäure, Methoxy-

Benzoessäure (Methyl Ester), Methoxy-, Dimethoxy- und Trimethoxybenzol, Methoxy-Methyl-Benzol und Hydroxyacetophenon sowie Hydroxybenzaldehyd auf. Diese Substanzen sind in allen Proben in leicht variierenden Anteilen vorhanden. Zu bemerken ist, dass sie in den Proben, die hohe Liptinitanteile aufweisen, geringer konzentriert sind, d.h. sie sind dort nur in Spuren zu detektieren. Eine Erklärung für diese geringen Konzentrationen ist die Tatsache, dass die Methoxygruppen bei Ligninphenolen bei diagenetischen Prozessen sehr leicht eliminiert werden. Auch das Verhältnis zwischen Guaiacyl- und Syringyleinheiten kann durch Demethylation der Syringyl-Einheiten verändert bzw. in Bezug auf die Interpretation verfälscht werden.

Aufgrund der relativ geringen Konzentrationen wird hier auf eine detailliertere Darstellung verzichtet. Aufgegriffen wird dieser Sachverhalt in Kapitel 4.8. bei der Diskussion der Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid.

Nach VAN BERGEN *et al.* (1994) sind 2-Methoxy- und 2,6-Dimethoxyphenol indikativ für Angiospermenlignin. In den hier vorliegenden Proben ist der Anteil von 2,6-Dimethoxyphenol (wird hier als Trimethoxybenzol detektiert) relativ gering. Da dies auch bei den eozänen Proben, die einen relativ hohen Anteil an Angiospermenholz haben dürften, der Fall ist, zeigt, dass der relative Beitrag dieser Einheiten in Angiospermenlignin in den verschiedenen Pflanzenteilen deutlich schwanken kann. Eine Erklärung dafür sind unterschiedliche physiologische Anforderungen in verschiedenen Pflanzenteilen oder Unterschiede in der Anfälligkeit für mikrobielle Zersetzung.

Die vorgenommenen Messungen zeigen, dass diese Analytik geeignet ist, Ligninderivate zu detektieren. Aufgrund verschiedener Sachverhalte liegen die detektierten Produkte allerdings leider nicht in Konzentrationen vor, die eine aussagekräftige Interpretation erlauben. Hinzu kommt, dass noch mehr Informationen über unerwünschte Nebenreaktionen bei diesen Messungen benötigt werden, wie z.B. die Bildung von Carbonsäuren bei der Behandlung mit Tetramethylammoniumhydroxid an der Luft. Hierzu sollten Versuche mit einer Behandlung mit Tetramethylammoniumhydroxid in inerter Atmosphäre, z.B. Helium, durchgeführt werden. Was für die identifizierten Ligninderivate gilt, hat auch für die identifizierten alpha-omega-Dicarbonsäuremethylester Gültigkeit. Es wird angenommen, dass diese Verbindungen teilweise durch Additionsreaktionen mit den verwendeten quarternären Ammoniumsalzen erzeugt werden.

5.5. Chemische Degradation

Die Methoden der chemischen Degradation bieten den Vorteil, dass sie im Gegensatz zur Pyrolyse selektive Bindungsbrüche ermöglichen und somit genauere Aussagen über die strukturellen Eigenschaften des makromolekularen Materials erlauben. Die hier sequentiell angewandten Methoden der chemischen Degradation geben somit einen Einblick in die strukturellen Charakteristika des untersuchten Probenmaterials. In den folgenden Kapiteln wird ein qualitativer Überblick über die Anteile der durch die verschiedenen Bindungsspaltungen gewonnenen Substanzen und die daraus abgeleiteten strukturellen Eigenschaften gegeben. Zusätzlich werden die aus den verschiedenen Analysen erhaltenen Aussagen über adsorptiv gebundene oder eingekapselte Substanzen vorgestellt. Auch hier wird die qualitative Betrachtung phenolischer Komponenten im Hinblick auf Eigenschaften des Lignins fortgesetzt. Da die Methoden der chemischen Degradation im Gegensatz zu den Thermischen Degradationsmethoden, die in der Hauptsache eine breit angelegte Charakterisierung des makromolekularen organischen Materials bieten sollen, eher dazu gedacht sind, speziellere Details zu beleuchten, wird die Auswertung in den folgenden Kapiteln diesem Umstand angepasst. Die speziellen qualitativen Ergebnisse, die diese Analysen liefern, werden mit den petrographischen Eigenschaften des Probenmaterials korreliert. Hierbei werden zunächst die Charakteristika der paläozoischen Proben behandelt und anschließend die der triassischen und tertiären Vergleichsproben.

5.5.1. Hydrolyse

Die Substanzen, die durch die alkalische Hydrolyse freigesetzt werden, lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: zum einen werden locker gebundene Substanzen der makromolekularen Peripherie und zum anderen Mono-*n*-Carbonsäuren, α,ω -di-*n*-Carbonsäuren, 2-Methyl- α,ω -di-*n*-Carbonsäuren und Phthalsäure (1,2-Benzoldicarbonsäure), die durch die Esterspaltung freigesetzt und als Methyl- bzw. Dimethylester detektiert werden, freigesetzt. Im Folgenden wird auf die Abhängigkeit zwischen den für die Hydrolyse typischen Verteilungsmustern und der petrographischen Charakterisierung des unterschiedlichen organischen Materials eingegangen.

Die absorbierten Komponenten setzen sich in der Hauptsache aus homologen Reihen von Alkanen, Naphthalin und Alkyl-naphthalinen sowie Phenanthrenen und Alkylphenanthrenen bzw. Alkylanthracenen zusammen. Es finden sich in keiner der untersuchten Proben Pristan und Phytan, Phenole und alkylierte Phenole oder Benzole und die entsprechenden alkylierten Benzole, die zu den typischen Bestandteilen von Kohleextrakten gehören. Offensichtlich werden diese Komponenten durch die vorangegangene Extraktion vollständig entfernt und liegen auch nicht in einer Bindungsform vor, die durch die Hydrolyse aufgelöst wird. Die absoluten Mengen der freigesetzten absorbierten Bestandteile werden durch zwei Faktoren beeinflusst: zum einen ist dies die Vollständigkeit der Extraktion und zum anderen die natürliche Extraktausbeute, die durch die Beschaffenheit des Probenmaterials bedingt wird. Da das Extraktionsverfahren für die untersuchten Proben einheitlich war, tritt dieser Faktor bei der nun folgenden Betrachtung in den

Hintergrund. Es darf aber nicht außer Acht gelassen werden, dass unter Umständen Proben mit einem hohen Anteil an extrahierbarem Material einen größeren Anteil an „Extraktrückständen“ im nicht-extrahierbaren Rückstand aufweisen können. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass bei der Extraktion immer die gleiche Menge an Lösungsmittel verwendet wird. Bei Proben mit einem hohen Bitumenanteil kann dies dazu führen, dass die Aufnahmekapazität dieser Lösungsmittelmenge überschritten wird und somit ein größerer Anteil von extrahierbaren Bestandteilen im makromolekularen Anteil zurückbleibt. Weiterhin ist es typisch für Kohlen, dass selbst nach mehrfacher Extraktion mit einem Lösungsmittelüberschuss immer noch extrahierbare Komponenten vorhanden sind.

Nahezu alle paläozoischen Proben weisen deutliche Anteile von adsorbierten Komponenten auf (Abb. 70). Die homologe Reihe der *n*-Alkane ist von C₁₃ bis C₂₇ vorhanden und weist Maxima im Bereich von C₁₆ bis C₁₉ mit einer deutlichen Dominanz von C₁₇ auf. Weitere deutliche Peaks sind Naphthalin, die beiden Isomere des Methyl-Naphthalins und Phenanthren. Auch Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethylnaphthaline und Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphenanthrene bzw. -anthracene sind in deutlichen Anteilen detektiert worden. Insgesamt liegen die aromatischen Bestandteile aber im Verhältnis zu den aliphatischen in geringen Konzentrationen vor. Ein abweichendes Bild von diesem „paläozoischen“ Grundmuster liefert die Probe UP 2 aus der Antarktis, bei der auch die absolute Menge an adsorbierten Komponenten geringer ist. Hier sind zwar ebenfalls die *n*-Alkane mit Kettenlängen von C₁₃ bis C₂₇ vorhanden, jedoch liegt das Maximum bei C₂₀ bis C₂₃ mit einer deutlichen Dominanz von C₂₃. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Liptinitanteil der Probe in der Hauptsache aus Sporen besteht und kaum marines Material enthält. Ein weiterer Unterschied gegenüber den anderen untersuchten Proben ist der sehr hohe Anteil an Phenanthren.

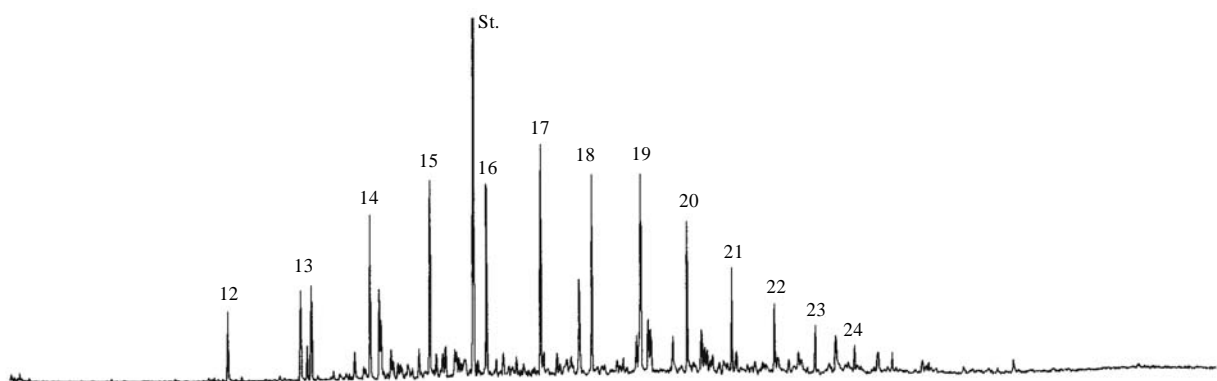


Abb. 70: Verteilung der adsorbierten Komponenten bei der Hydrolyse (hier: Probe OK 31) (die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Ein deutlich anderes Bild liefern die Hydrolysen der Proben OT 1 – 4 aus triassischen Gesteinen Südchinas. Diese Proben setzten außerordentlich geringe Mengen an adsorbierten Komponenten frei. Nach wie vor zeigt sich jedoch ähnlich wie bei den paläozoischen Proben eine Dominanz der aliphatischen Bestandteile gegenüber den aromatischen. Während bei den Proben OT 1 und 2

nahzu zu keine Substanzen identifiziert werden konnten, war dies bei den Proben OT 3 und 4 möglich, so dass in diesen beiden Fällen auch eine Beschreibung der Verteilungsmuster vorgenommen werden konnte. Probe OT 3 beinhaltet *n*-Alkane von C₁₁ bis C₂₈, jedoch im Gegensatz zu den paläozoischen Proben mit einer deutlichen Dominanz im Kettenlängenbereich von C₁₉ bis C₂₂. Die aromatischen Komponenten sind in dieser Probe sichtbar, haben aber keinen nennenswerten Anteil. Probe OT 4 liefert ein gänzlich anderes Bild: hier wurden keinerlei Substanzen im vorderen Kettenlängenbereich detektiert. Die *n*-Alkane beginnen bei C₁₅ und sind wie bei den anderen Proben bis C₂₇ vorhanden. Diese Probe ist auch die einzige, die bei den *n*-Alkanen eine deutliche Bevorzugung der ungeraden *n*-Alkane zeigt. Die Maxima liegen hier deutlich bei C₂₁, C₂₃ und C₂₅. Auch hier sind die aromatischen Bestandteile zu vernachlässigen.

Die Proben Ez 1 bis 3 weisen keinerlei absorbierte Komponenten auf.

Generell ist es nicht möglich, eine Korrelation zwischen den geochemischen Verteilungsmustern und der Reife und/oder der petrographischen Zusammensetzung zu erstellen.

Wie schon eingangs erwähnt, finden sich als Produkte der Esterspaltung Mono-*n*-Carbonsäuren, α,ω -di-*n*-Carbonsäuren, 2-Methyl- α,ω -di-*n*-Carbonsäuren und Phthalsäure (Abb. 71). Alkohole, die ebenfalls im Zuge der hydrolytisch bedingten Esterspaltung auftreten können, wurden in keiner der untersuchten Proben gefunden. Die relativen Anteile der einzelnen Hydrolyseprodukte schwanken stark. So weisen die untersuchten Kohleproben aus England nur Mono-*n*-Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₆ bis C₂₄ auf. Maxima liegen hier bei den Kettenlängen C₇, C₁₄, C₁₆ und C₁₈. Phthalsäure wurde in nicht nennenswerten Konzentrationen detektiert. Die homologen Reihen von α,ω -di-*n*-Carbonsäuren und 2-Methyl- α,ω -di-*n*-Carbonsäuren wurden hier nicht gefunden.

Ähnlich wie bei den absorbierten Komponenten liefert Probe UP 2 auch bei den durch Esterspaltung freigesetzten Komponenten ein deutlich anderes Bild. Hier finden sich die Mono-*n*-Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₆ bis C₂₈. Im Unterschied zu den vorher beschriebenen Proben sind die Konzentrationen geringfügig höher und die Maxima der Mono-*n*-Carbonsäuren liegen bei Kettenlängen von C₇, C₁₀, C₁₆, C₁₇ und C₁₈. Hinzu kommen hier als Produkte der Esterspaltung α,ω -di-*n*-Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₁₀ bis C₂₅. Deren Maxima liegen bei C₁₀/C₁₁, C₁₂/C₁₃ und C₁₅/C₁₆. Relativ zueinander weisen Mono-*n*-Carbonsäuren und α,ω -di-*n*-Carbonsäuren gleiche Konzentrationen auf, wobei die α,ω -di-*n*-Carbonsäuren mit 10 und 11 Kohlenstoffatomen eine deutlich erhöhte Konzentration gegenüber den anderen Substanzen aufweisen.

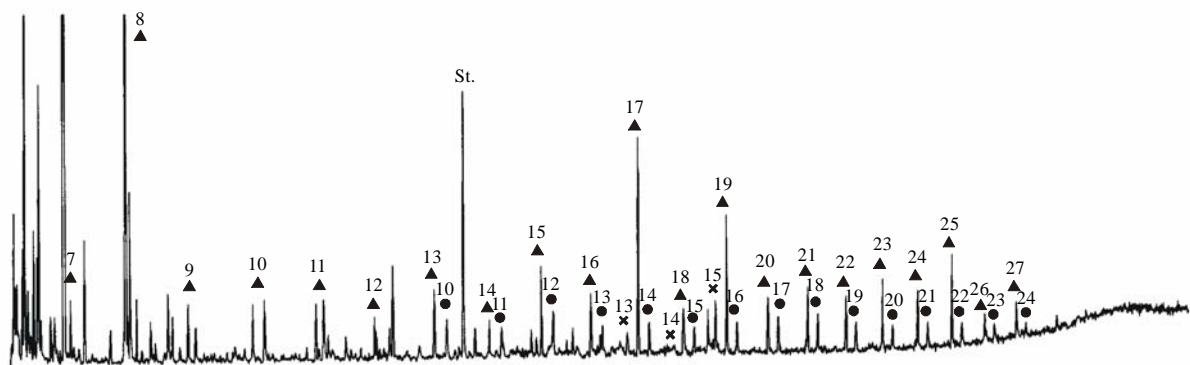


Abb. 71: Verteilung der verschiedenen Säuren in der Hydrolyse (hier: Probe OT 4)

- ▲ = Mono-n-Carbonsäuren
- = α,ω -di-n-Carbonsäuren
- = 2-Methyl- α,ω -di-n-Carbonsäuren

(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Die Hydrolyseprodukte der Proben OT 1 – 4 unterscheiden sich deutlich von den untersuchten paläozoischen Proben. In Probe OT 1 finden sich in relativ geringen Konzentrationen Mono-n-Carbonsäuren, die bis auf eine klare Dominanz der Mono-n-Carbonsäure mit 11 Kohlenstoffatomen eine deutliche Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen aufweist.

Die restlichen Proben dieses Vergleichsprobensatzes unterscheiden sich deutlich von der Ersten. Hier wurden sowohl Mono-n-Carbonsäuren, α,ω -di-n-Carbonsäuren, 2-Methyl- α,ω -di-n-Carbonsäuren sowie Phthalsäure detektiert. Die Mono-n-Carbonsäuren haben Kettenlängen von 6 bis 26 Kohlenstoffatomen. Die maximalen Konzentrationen liegen hier bei C₇, C₁₆ und C₁₈. Die α,ω -di-n-Carbonsäuren haben Kettenlängen von C₇ bis C₂₁, wobei hier die Maxima bei C₇, C₈ und C₁₂ liegen. Die 2-Methyl- α,ω -di-n-Carbonsäuren treten von C₁₂ bis C₁₅ auf. Phthalsäure weist äußerst geringe Konzentrationen auf. Probe OT 4 weist grundsätzlich das gleiche Substanzspektrum auf. Es treten jedoch einige Abweichungen auf, die kurz festgehalten werden sollen. Die maximalen Konzentrationen der Mono-n-Carbonsäuren liegen ähnlich wie bei den anderen Proben bei C₇, C₁₆ und C₁₈, treten jedoch wesentlich dominanter hervor. Das Bild der restlichen Bestandteile ist wesentlich ausgeglichener als bei den anderen Proben. Die α,ω -di-n-Carbonsäuren liegen mit Kettenlängen von C₉ bis C₂₃ vor und die 2-Methyl- α,ω -di-n-Carbonsäuren von C₁₂ bis C₁₄. Phthalsäure hat wieder nur eine geringe Konzentration.

Die Proben Ez 1 – 3 aus dem Geiseltal zeichnen sich im Vergleich zueinander durch ähnliche Verteilungsmuster sowohl in Bezug auf das Substanzspektrum als auch in Bezug auf die relativen Konzentrationen aus. Die Mono-n-Carbonsäuren wurden in Probe Ez 1 von C₆ bis C₃₀ und in den anderen Proben von C₆ bis C₂₈ gefunden. Deutliche Maxima finden sich im

Gegensatz zu allen anderen untersuchten Proben – insbesondere den paläozoischen - bei C_{16} und C_{22} , C_{24} , C_{26} und C_{28} . Die α,ω -di-n-Carbonsäuren finden sich mit Kohlenstoffanzahlen von 9 bis 27, während die 2-Methyl- α,ω -di-n-Carbonsäuren nicht auftreten. Hier liegen die Maxima bei $C_{24} - C_{27}$. Die Proben Ez 2 und 3 zeigen im Gegensatz zu Probe Ez 1 nur Mono-n-Carbonsäuren mit den bereits beschriebenen Kettenlängen. Die Dominanzen liegen hier bei C_7 , C_{15}/C_{16} und bei C_{24} , C_{26} und C_{28} .

Im Falle der durch hydrolytische Esterspaltung freigesetzten Komponenten zeigt sich eine Abhängigkeit von der Maceralverteilung. So korreliert ein erhöhter Anteil von Mono-n-Carbonsäuren und α,ω -di-n-Carbonsäuren mit einem erhöhten Vitrinitgehalt. Dieser Sachverhalt gilt unabhängig von der Reife. Das lässt sich am besten durch eine Betrachtung des Vergleichsprobensatzes aus China belegen. Da diese Proben sich alle im gleichen Reifestadium befinden, lässt sich dieser Faktor bei der Erstellung der Korrelation ausschließen. Es zeigt sich, dass die Änderungen lediglich von der Maceralgruppenverteilung abhängen. Die Tatsache, dass die Zunahme der durch Esterspaltung freigesetzten Säuren mit dem Vitrinitgehalt korreliert, lässt darauf schließen, dass diese periphere Bausteine des Vitrinitgerüsts sind. Es handelt sich bei diesen Komponenten vermutlich nicht um verbindende Elemente zwischen den aromatischen Einheiten des vitrinitischen Grundgerüsts, da die Hydrolyse nicht stark genug ist, um den makromolekularen Verband aufzulösen.

5.5.2. Bortribromiddegradation

Die Degradation mittels Bortribromid ermöglicht eine selektive Etherspaltung in Alkohole und Bromide. Diese Analytik wurde an den Rückständen der Hydrolyse durchgeführt.

Auch bei dieser Methodik lassen sich die detektierten Substanzen wieder in absorbierte oder eingekapselte niedermolekulare Bestandteile und in Komponenten, die durch das Aufbrechen von Etherbindungen entstehen, einteilen. Es ist festzustellen, dass der größte Teil der absorbierten Komponenten bereits durch die hydrolytische Behandlung entfernt wurde. Aus diesem Grund finden sich bedeutend weniger dieser Substanzen als bei der ersten Anwendung dieser sequentiellen Reihe. Außerdem unterscheidet sich die Art der freigesetzten niedermolekularen Komponenten von den bei der Hydrolyse freigesetzten. Es finden sich in beiden Fällen homologe Reihen von Alkanen. Während die restlichen absorbierten Komponenten bei der Hydrolyse, wie oben erwähnt, aus $C_0 - C_4$ Naphthalinen und $C_0 - C_3$ Phenanthrenen und Anthracenen bestehen, finden sich bei der Bortribromiddegradation neben den Alkanen ausschließlich verzweigte Alkane, homologe Reihen von Cyclohexanen und Hopane. Die Biohopanoide übernehmen in der bakteriellen Zellmembran die Rolle, welche das Cholesterin in der Membran der Eukaryoten hat: Sie verbessern die mechanischen Eigenschaften der Membran. Dieses veränderte Verteilungsmuster der absorbierten oder eingekapselten niedermolekularen Verbindungen erklärt sich durch folgende Sachverhalte. Die Verteilung ändert sich bei der zweiten Anwendung der sequentiellen Degradation dadurch, dass durch die Hydrolyse bereits ein großer Teil der absorbierten Substanzen entfernt wurde. Hinzu kommt, dass es sich bei der Hydrolyse um eine eher schwache Anwendung handelt. Dies bedeutet, dass

durch die hydrolytische Esterspaltung nur periphere Bestandteile gelöst werden können. Es findet also kein wesentliches „Aufbrechen“ der makromolekularen Struktur statt, d.h. dass hier kaum eingekapselte Substanzen freigesetzt werden können. Da die Bortribromiddegradation andere Bindungsarten angreift und auch gegenüber der Hydrolyse als etwas stärker zu betrachten ist, werden zum einen andere periphere Bestandteile gelöst und zum anderen auch unter Umständen ein größerer Anteil an eingekapselten Substanzen freigesetzt. Diese beiden Sachverhalte sind bei der Betrachtung der anderen Verteilung von absorbierten oder eingekapselten niedermolekularen Bestandteilen zu betrachten.

Aus der durch Bortribromid verursachten Etherspaltung gehen als Degradationprodukte Alkohole und Bromide (in der Hauptsache homologe Reihen von Brom-Alkanen) hervor. Es finden sich jedoch in keiner der untersuchten Proben Alkohole und nur in wenigen homologe Reihen von Brom-Alkanen. In allen Proben treten in deutlichen Anteilen mono-, di-, tri- und tetra-bromierte Propane, Butane und Pentane auf. Diese treten aber – wie ein Blindwert zeigt – als Nebenprodukte bei der Degradation auf und enthalten keine probenrelevanten Aussagen.

In Bezug auf die absorbierten Komponenten lassen sich die untersuchten Proben in drei Gruppen einteilen:

Der überwiegende Teil der Proben zeigt die oben beschriebenen Komponenten nur in sehr geringen Konzentrationen. Es zeigen sich Spuren von Alkanen und Cyclohexanen. Eine zweite Gruppe enthält zusätzlich geringe Konzentrationen von Brom-Alkanen, und bei einer dritten Gruppe wurden deutliche Konzentrationen von homologen Reihen von *n*-Alkanen und Cyclohexanen sowie Hopane detektiert.

In Bezug auf die Menge der absorbierten Komponenten ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Hydrolyse. Diejenigen Proben, die schon bei der Hydrolyse eine geringe Menge an absorbierten Komponenten aufwiesen, setzten nach der Bortribromidbehandlung ebenfalls kaum Substanzen frei. Dagegen finden sich bei Proben, die einen hohen Anteil an absorbierten Komponenten in der Hydrolyse aufwiesen, auch bei der Bortribromiddegradation deutliche Anteile an niedermolekularen peripheren Bestandteilen.

Wie schon erwähnt, befinden sich im größten Teil der Proben keine Substanzen, die peripher gebunden oder eingekapselt gewesen sind. Deutliche Anteile an absorbierten Komponenten finden sich bei den Proben OD 1, OK 17, OK 21, OK 26 und 27 und UP 1 und 3. Probe OD 1 setzt eine homologe Reihe von *n*-Alkanen von C₁₀ bis C₂₆ und eine homologe Reihe von Cyclohexanen von C₅ bis C₁₅ frei (Abb. 72). Die Maxima der *n*-Alkane liegen bei C₁₄ und ein noch Deutlicheres bei C₁₇ und das der Cyclohexane bei C₆ bis C₈. Hinzu kommen noch deutliche Anteile von verzweigten Alkanen. Außerdem sind größere Anteile von Hopanen zu sehen.

Die Proben OK 17, OK 21 und OK 26 und 27 aus der Bohrung Potato Pot zeigen ein relativ einheitliches Bild. In allen Proben reicht die homologe Reihe der *n*-Alkane von C₁₀ bis C₂₉. Die

Cyclohexane sind von C₆ bis C₁₃ vorhanden. Verzweigte Alkane und Hopane sind ebenfalls zu erkennen. Die Maxima entsprechen den oben Erwähnten.

Bei den Proben UP 1 und 3 sieht das Bild etwas anders aus: hier ist der Anteil der *n*-Alkane wesentlich dominanter, und es finden sich keine Cyclohexane. Die Maxima der *n*-Alkane bleiben auch hier gleich. Zudem ist der Beitrag der verzweigten Alkane deutlich dominanter.

Weitere absorbierte Komponenten, die oben noch nicht erwähnt wurden, sind verschiedenartige Säuren: Es sind dies Mono-*n*-Carbonsäuren mit Kettenlängen von C₁₄, C₁₆ und C₁₈ und außerdem eine α,ω -di-*n*-Carbonsäure mit einer Kettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen und eine „Octadecadienoic acid“. Diese Komponenten wurden als Methylester bzw. Dimethylester detektiert. Sie wurden in allen Proben gefunden, wobei ein deutliches Maximum bei der Mono-*n*-Carbonsäure mit 16 Kohlenstoffatomen zu verzeichnen ist.

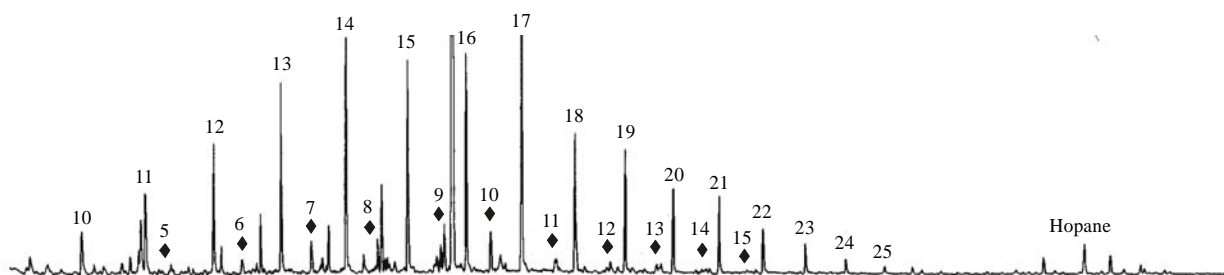


Abb. 72: Verteilung der *n*-Alkane und der Alkyl-Cyclohexane bei der BBr₃-Degradation
 10-25 = *n*-Alkane
 ◆ = Alkyl-Cyclohexane
 (die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Die Ausbeute an Substanzen, die durch eine Etherbindungsspaltung freigesetzt wurden, ist äußerst gering. Es finden sich in den Proben UD 1, UK 6 und 10, OK 17, UP 1 und 4 und OT 1 geringe Mengen 1-Dodecanol, die aus der Bindungsspaltung hervorgegangen sein könnten. Ansonsten finden sich lediglich in zwei Proben geringe Beiträge von Brom-Alkanen. Es ist dies zum einen die Probe UK 9, die Spuren von vereinzelt Brom-Alkanen (Abb. 73) enthält, und die Probe UK 5, die als einzige eine homologe Reihe von Brom-Alkanen mit Kettenlängen zwischen C₁₅ und C₂₆ enthält.

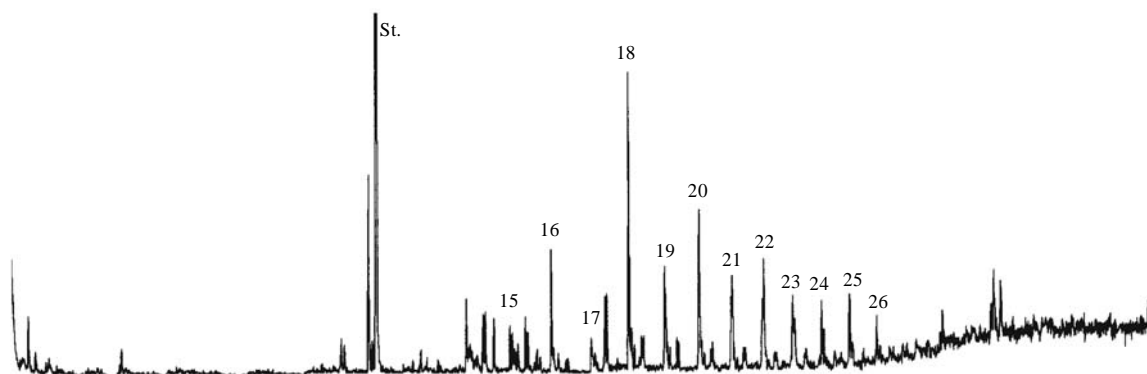


Abb. 73: Verteilung der Brom-Alkane in Probe UK 5

5.5.3. Rutheniumtetroxidoxidation

Auch bei der Auswertung der Messungen der Rutheniumtetroxidoxidation lassen sich die identifizierten Komponenten wieder in zwei Gruppen einteilen: zum einen die absorbierten Substanzen, die sich aus homologen Reihen von *n*-Alkanen und C₂- und C₃-Benzolen zusammensetzen, und zum anderen die durch Bindungsspaltung freigesetzten Mono-*n*-Carbonsäuren und α,ω -di-*n*-Carbonsäuren.

Die homologe Reihe der *n*-Alkane reicht von C₉ bis C₃₁ mit einem Maximum bei C₁₄ bis C₁₆, wobei die *n*-Alkane ab C₂₄ nur noch in Spuren auftreten. Mit der fortschreitenden sequentiellen Behandlung der Proben sinkt der Anteil an absorbierten Komponenten immer mehr. Bei den durch die Rutheniumtetroxidoxidation freigesetzten peripheren niedermolekularen Bestandteile sind allerdings im Gegensatz zu Hydrolyse und Bortribromiddegradation keine so gravierenden Unterschiede im mengenmäßigen Auftreten dieser Substanzen zu beobachten, die von Unterschieden im Bitumenanteil abhängen könnten. Es handelt sich sowohl bei den *n*-Alkanen als auch bei den C₂- und C₃-Benzolen um ein sehr ausgeglichenes Bild. Die *n*-Alkane sind nur sehr schwach vertreten, während die Alkylbenzole in allen Proben sehr ausgeprägt vorhanden sind (Abb. 74).

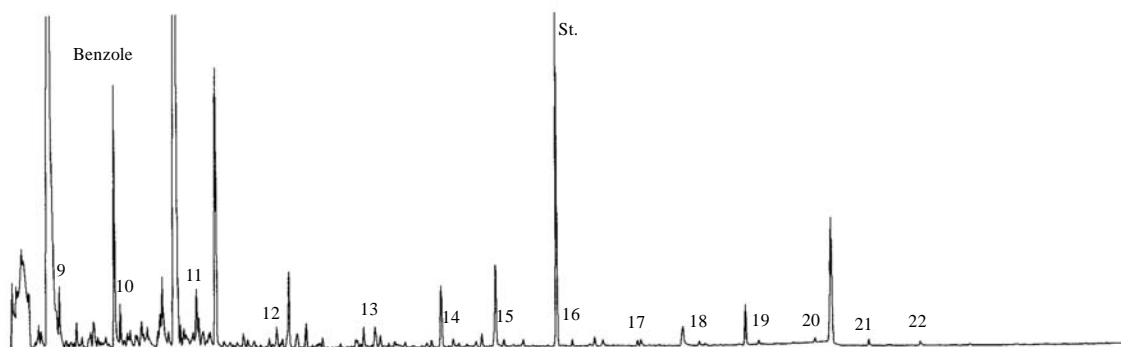


Abb. 74: Verteilung der *n*-Alkane und Benzole bei der RuO₄-Oxidation (die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Wie schon eingangs erwähnt, treten bei allen Proben Mono-n-Carbonsäuren als Produkte der Rutheniumtetroxidoxidation auf. Bei einigen Proben finden sich allerdings nur Spuren von Fettsäuren, bei anderen finden sich zusätzlich zu deutlichen Beiträgen an Mono-n-Carbonsäuren Anteile von α,ω -di-n-Carbonsäuren (Abb. 75).

Bei den Proben UK 8 und 9 wurde die homologe Reihe der Mono-n-Carbonsäuren von C_6 bis C_{20} als Methyl ester detektiert. Zusätzlich dazu finden sich bei Probe UK 8 Spuren von Dimethylestern von α,ω -di-n-Carbonsäuren und bei Probe UK 9 deutliche Beiträge von α,ω -di-n-Carbonsäuren. Bei Probe UK 9 reichen die Kettenlängen von 6 bis 22 Kohlenstoffatomen.

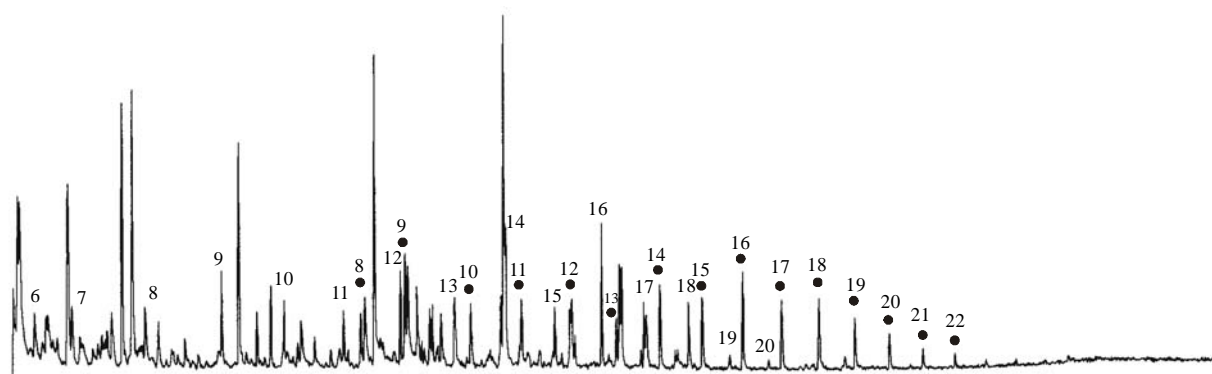


Abb. 75: Verteilung der Mono-n-Carbonsäuren und α,ω -di-n-Carbonsäuren in Probe UK 9
 6-20 = Mono-n-Carbonsäuren
 ● = α,ω -di-n-Carbonsäuren
 (die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Bei der Mehrzahl der Proben zeigt sich für die Verteilung der Mono-n-Carbonsäuren ein sehr typisches Bild. Die Kettenlängen reichen von C_6 bis C_{20} , wobei eine deutliche Bevorzugung der Homologen C_{14} , C_{16} und C_{18} zu erkennen ist. Dieses Bild zeigt sich durchgängig für Proben aller Alter. Die Proben UK 7, UP 1 und 2, OK 33 und OT 4 zeigen insgesamt geringere Konzentrationen. Bei den Proben UK 6, OK 2 und 4, UP3 und Ez 1 bis 3 treten die Mono-n-Carbonsäuren lediglich in Spuren auf.

5.6. Thermochemolyse

Die Methode der Thermochemolyse wird im Rahmen dieser Studie zur Identifikation von Ligninbausteinen eingesetzt. Ferner wird ein Vergleich der Ergebnisse dieser Analysenmethode mit denen der SPM-Pyrolyse insbesondere in Bezug auf Ligninbausteine angestrebt – da wie schon in Kapitel 4.6.2. beschrieben – nach Literaturangaben zu erwarten ist, dass beide Methoden - insbesondere in Bezug auf Ligninbestandteile - eine ähnliche Aussagekraft haben. Es

soll überprüft werden, ob diese beiden Methoden sich entweder gegenseitig ergänzen oder eine der beiden für die hier vorliegende Fragestellung vorteilhafter ist.

5.6.1. Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH)

Wie schon in Kapitel 5.4.2. erwähnt, wird von verschiedenen Autoren postuliert, dass die Thermochemolyse mittels Tetramethylammoniumhydroxid die gleiche, wenn nicht sogar eine bessere Aussagekraft hat als die SPM-Pyrolyse. Im folgenden Kapitel sollen nun die Ergebnisse dieser Analysenmethode insbesondere im Hinblick auf eine Bewertung dieser Hypothesen beleuchtet werden. CLIFFORD *et al.* (1995) erhielten bei der Pyrolyse ein nahezu identisches Chromatogramm wie bei der SPM-Pyrolyse bei 600 °C. Ein solcher Vergleich konnte in der hier vorliegenden Studie nicht nachvollzogen werden, da hier die Produkte der TMAH Thermochemolyse flüssigchromatographisch in Fraktionen unterschiedlicher Polarität aufgetrennt wurden.

Die TMAH Thermochemolyse ist laut Literaturangaben eine sehr effektive Methode, um eine Spaltung oder Elimination der β -O-4-Bindungen im Lignin zu erhalten und Ester- und Ethergebundene Strukturen zu charakterisieren. DEL RIO *et al.* (1996) und HATCHER & CLIFFORD (1994) nahmen an, dass die Methyl Ester der aliphatischen Säuren und die phenolischen Methyl Ether, die in der TMAH Thermochemolyse bei sub-pyrolyse-Temperaturen freigesetzt werden, über hydrolytische Spaltung der Ester-Bindungen zwischen phenolischen Einheiten und aliphatischen Carbonsäuren gebildet werden. Auch MCKINNEY *et al.* (1995) zeigen, dass die Thermochemolyse die gleichen Ergebnisse wie die konventionelle SPM-Pyrolyse gibt, aber den Vorteil bietet, dass ein Standard hinzugefügt werden kann. Schwierigkeiten sehen diese Autoren jedoch in der Quantifizierung, da authentische Standards für die methylierten Ligninderivate nicht erhältlich seien. Demgegenüber bietet die SPM-Pyrolyse den Vorteil einer einfachen, schnellen Analytik, die auch auf größere Probenkontingente problemlos angewendet werden kann. Diese beiden Methoden sind also laut Literaturquellen sehr gut dazu geeignet, Informationen über Ligninbausteine und das Ausmaß ihrer Degradation zu erhalten.

Eine weitere Methode, die eine ähnliche Aussagekraft wie die beiden oben beschriebenen hat, ist die CuO-Oxidation. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sie sehr zeitaufwändig ist und daher nur in wenigen Laboratorien als Standardmethode etabliert ist. Ein anderer nicht so offensichtlicher Nachteil besteht darin, dass mikrobiell demethylierte Ligninmonomere (Catechole) nicht analysiert werden können, weil diese Methode Catechole oxidiert. Dies führt wiederum zu Ringbrüchen, bei denen niedermolekulare aliphatische Säuren freigesetzt werden, die nicht mehr als Ligninderivate zu erkennen sind.

Die bei dieser Analysenmethode erhaltenen Ergebnisse lassen sich in drei Bereiche einteilen:

- 1) Zuerst werden die aliphatischen adsorbierten oder eingekapselten Bestandteile beschrieben, die aus *n*-Alkanen und verzweigten Alkanen bestehen. Alkohole wurden in den untersuchten Proben nicht detektiert.
- 2) Im zweiten Teil werden die aromatischen adsorbierten oder eingekapselten Komponenten aus Alkylbenzolen, Naphthalin und Alkyl-naphthalinen sowie Phenanthren und Alkylphenanthrene bzw. -anthracene behandelt.
- 3) Der dritte Bereich beinhaltet die Substanzen, die bei der Bindungsspaltung freigesetzt werden.

Bei der Betrachtung der ersten beiden Bereiche muss beachtet werden, dass die Analysen an den extrahierten Kohlen durchgeführt wurden. Deshalb gilt für die Betrachtung der Anteile der adsorbierten Komponenten die gleiche Betrachtung wie sie in Kapitel 5.5.1. (Hydrolyse) vorgenommen wurde. Bei den eingekapselten Substanzen muss beachtet werden, dass es sich bei der Thermochemolyse um eine wesentlich stärkere Degradation handelt und somit die Matrix auf eine andere Weise und wesentlich stärker aufgelöst wird, da andere Bindungen angegriffen werden. Dies äußert sich bei dem hier untersuchten Probenmaterial in einem erhöhten Anteil von Mono- und Polyaromatischen Bestandteilen, die – wie gesagt – entweder aus molekularen Hohlräumen freigesetzt oder durch Bindungsbrüche von der Matrix abgespalten werden.

In den hier untersuchten Proben sind dies homologe Reihen von Fettsäuren und verschiedene Substanzen, die eindeutig auf Lignin zurückgeführt werden können. Es sind dies Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxybenzole, die Methyl Ester von Benzoesäure, Methoxy- und Dimethoxybenzoesäure sowie verschiedene Derivate der Vanillyl-, Syringyl- und p-Hydroxy-Phenole. Einleitend kann hierzu festgestellt werden, dass im Vergleich zur SPM-Pyrolyse sowohl die Konzentrationen als auch die Anzahl der detektierten Komponenten höher sind. Dies kann ein erster Anhaltspunkt für die Bewertung der Effektivität der verwendeten Methoden zur Untersuchung von Ligninbausteinen sein.

Bei den adsorbierten aliphatischen Komponenten lassen sich Proben, die sehr hohe Anteile dieser Komponenten aufweisen, von Proben unterscheiden, die nahezu keine oder nur sehr sporadisch auftretende aliphatische Bestandteile aufweisen. Die Proben der Bohrungen Potato Pot und Dearham zeichnen sich mit Ausnahme der Probe OK 15 durch deutliche Anteile von *n*-Alkanen und verzweigten Alkanen aus. Die homologe Reihe der *n*-Alkane wurde von C₁₀ bis C₃₀ detektiert. Bei Probe OK 15 sind nur sehr geringe Konzentrationen von *n*-Alkanen vorhanden, wobei der vordere und der hintere Kettenlängenbereich stark erniedrigt sind. Alkohole wurden – wie schon erwähnt – in keiner der untersuchten Proben detektiert. Auch die Proben OD 1 und UP 1 weisen ein ähnliches Bild auf. Probe UP 2 weist bedeutend geringere Konzentrationen an aliphatischen Bestandteilen und kaum verzweigte Alkane auf. Bei den Proben UD 1 und Ez 1 sind die verzweigten Alkane nicht mehr vorhanden, und man sieht nur noch *n*-Alkane. Bei den Proben UK 7, UP 3, UK 10 und Ez 2 schließlich wurden keine adsorbierten Komponenten detektiert.

Die aromatischen Komponenten setzten sich aus C₂-, C₃- und C₄-Benzolen sowie Naphthalin, C₁- bis C₄-Naphthalinen und Phenanthren und C₁- bis C₄-Phenanthrenen/Anthracenen zusammen. Auch hier gibt es wieder Proben mit sehr deutlichen Anteilen von aromatischen Komponenten, solche mit wenigen und solche mit fast gar keinen. Die Proben, die deutliche Anteile an oben genannten Substanzen enthalten, sind OD 1, OK 15, OK 17, OK 21, OK 27, UP 1 und OT 2. Besonders deutlich sind in allen diesen Proben Methyl-, Dimethyl-, Trimethylnaphthaline sowie Methyl- und Dimethylphenanthrene vertreten. Bei den Proben UK 6 und 8, OK 26, UP 2 und 3 werden die gleichen Substanzen jedoch in deutlich verminderten Konzentrationen detektiert. Besonders stark ist diese Verminderung bei den polyaromatischen Substanzen zu sehen. Dies tritt besonders bei den Proben UD 1, UK 5, 7, 9 und 10, den Proben der Bohrung Dearham (OK 2 und 3), OK 32, UP 4 sowie denen der oberen Trias (OT 1 – 4) und dem Geiseltal (Ez 1 – 3) zutage.

Bei der Verteilung der geradkettigen Fettsäuren ist auffällig, dass bei allen Proben ein Pattern auftritt, das eine sehr deutliche Bevorzugung der Homologen mit 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen zeigt (Abb. 76), ähnlich wie dies bei den Fettsäureverteilungen der RuO₄-Oxidation der Fall gewesen ist. Diese Homologen sind laut biochemischer Literatur die physiologisch wirksamen bzw. gebundenen Fettsäuren. Diese Homologen gehören zu den sieben wichtigsten im Pflanzenreich und machen ungefähr 95 % von Blattgeweben und Samenölen aus. Nur bei den Proben der Bohrung Dearham (OK 2 und 3) und den Proben aus dem Geiseltal (Ez 1 – 3) sind Fettsäuren lediglich in Spuren vorhanden. Eine Ausnahme bei dieser Verteilung bildet Probe UK 8, die fast ausschließlich aus Kutikulen von *Eskdalia* besteht. Hier werden bei der TMAH Thermochemolyse homologe Reihen von Mono-n- und α,ω -di-n-Carbonsäuren freigesetzt (Abb. 77). Dies ist vermutlich ein Hinweis auf eine komplexe Vernetzung innerhalb eines speziellen Gewebes, welches in dieser Probe in einer sehr reinen Form vorliegt.

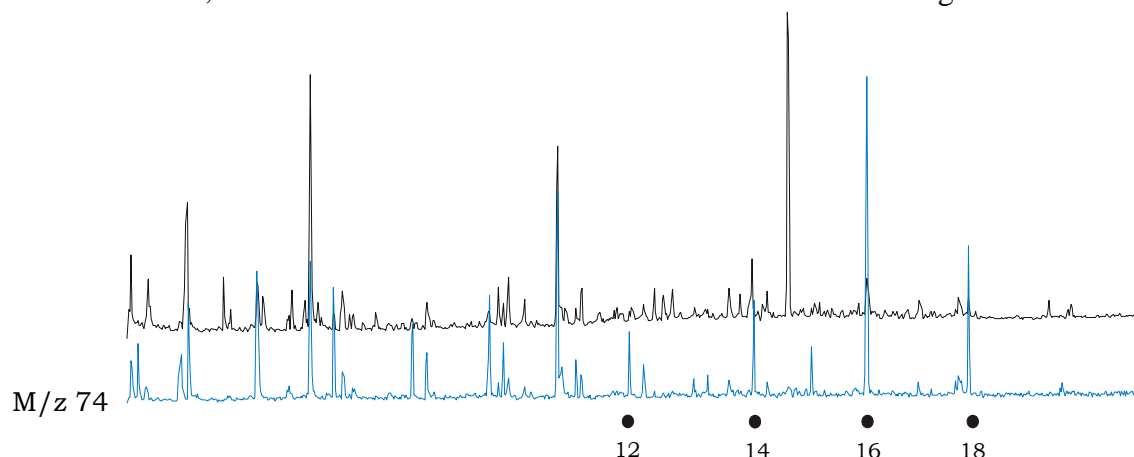


Abb. 76: Typische Verteilung der Mono-n-Carbonsäuren bei der TMAH Thermochemolyse
 ● = Mono-n-Carbonsäuren
 (die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

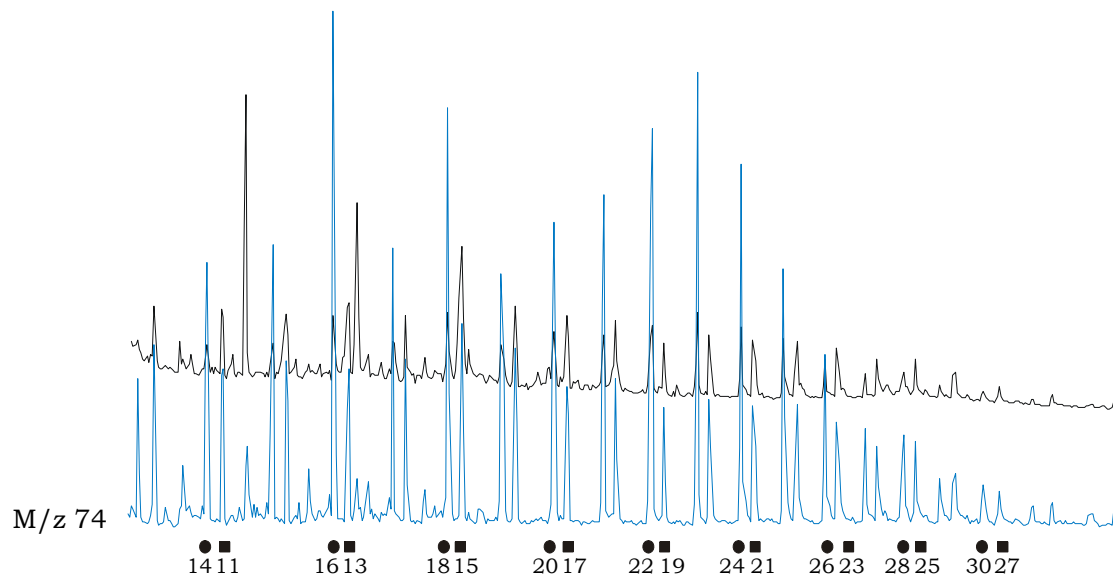


Abb. 77: Verteilung der Mono-n- und α,ω -di-n-Carbonsäuren in Probe UK 8

● = Mono-n-Carbonsäuren

■ = α,ω -di-n-Carbonsäuren

(die Zahlen stehen für die Anzahl der Kohlenstoffatome)

Wie schon eingangs erwähnt, treten in den Extrakten dieser Degradation Methoxy-, Dimethoxy-, Trimethoxybenzole, die Methyl Ester von Benzoesäure, Methoxy- und Dimethoxybenzoesäure sowie vereinzelt Methoxyacetophenon auf. Festzustellen bleibt hierbei, dass bei der TMAH Thermochemolyse und der SPM-Pyrolyse im Grunde genommen die gleichen Substanzen freigesetzt werden. Allerdings hat die TMAH Thermochemolyse den Vorteil, dass die Substanzen in höheren Konzentrationen vorliegen und chromatographisch wesentlich besser aufgelöst sind.

Aufgrund dieser Produktverteilung kann abgeleitet werden, daß die TMAH Thermochemolyse – wie erwartet – eine Spaltung der β -O-4-Bindungen im Lignin und den daraus entstandenen Geopolymeren induziert. Nachfolgende Methylierung von acidischen Hydroxyl-Gruppen resultiert in der Bildung einer Reihe von Dimethoxybenzolen, die eine Seitenkette mit ein, zwei oder drei Kohlenstoffatomen haben. Diese Seitenkettenkohlenstoffatome sind entweder methoxylierte Ethylene und Ethane oder Propene und Propane. Die Bildung der Aldehyd- und Methylketon-Derivate ist konsistent mit der Spaltung der β -O-4-Bindung, gefolgt von Eliminierungsreaktionen, die die Seitenketten mitbetreffen. Die Anwesenheit von Benzoesäure (Methyl Ester) Derivaten ist möglicherweise indikativ für Lignin, welches teilweise am α -Kohlenstoffatom oxidiert wurde. In der Tat zeigt sich in degradierten Proben, in denen α -Oxidation zu erwarten ist, ein erhöhter Anteil von 3,4-Dimethoxy-Benzoesäure (Methyl Ester).

Nichtsdestotrotz stammt ein Teil der 3,4-Dimethoxy-Benzoesäure (Methyl Ester) aus der Reaktion von TMAH mit nichtoxidierten Lignineinheiten, wie HATCHER & MINARD (1995) gezeigt haben.

Abgesehen von den großen Ähnlichkeiten, besteht der Unterschied zur CuO-Oxidation darin, dass CuO hauptsächlich Ligninmonomere produziert, die Säure-, Aldehyd- oder Methylketon Derivate sind. Keines dieser Derivate hat eine Seitenkette mit mehr als einem Kohlenstoffatom. Man erhält bei dieser Methode also eine größere Verteilung der Lignin-bürtigen Monomere. ERTEL & HEDGES (1985) zeigten, dass eine fortschreitende Ligninoxidation in Sedimenten zu einer Zunahme der acidischen Ligninphenole im Vergleich zu den entsprechenden aldehydischen Gegenstücken führt. HEDGES *et al.* (1988) zeigten, dass eine Degradation von Holz durch Pilze zu einer Zunahme der Acid/Aldehyd-Ratios (Ad/Al) bei der CuO-Oxidation führt. HATCHER *et al.* (1995) zeigten, dass dies auch bei der TMAH Thermochemolyse zu beobachten ist. Das erhöhte Ad/Al-Verhältnis spiegelt die Tatsache wieder, dass Lignin oxidiert wurde, am wahrscheinlichsten durch Spaltung der C- α – C- β -Bindung (KIRK, 1984; CRAWFORD, 1981).

Diese Spaltung führt zur Bildung eines Carbonyl-Kohlenstoffs an der C- α -Seite, die weiter zu einer acidischen funktionellen Gruppe konvertiert werden kann, und zwar durch weiteren mikrobiellen Abbau (HEDGES *et al.*, 1988) und/oder einer Reaktion mit TMAH. Beachtet werden muss bei dieser Methode allerdings, dass die Säuren und Aldehyde, die bei dieser Methode produziert werden, auch von demethylierten Lignineinheiten (Catecholen) und Tanninen der hydrolysierbaren Art stammen können. Catechole, die bei der mikrobiellen Degradation von Lignin gebildet wurden, werden während der TMAH Thermochemolyse re-methyliert. In hydrolysierbaren Tanninen würden die veresterten Gallussäureeinheiten 3,4,5-Trimethoxy-Benzoesäure (Methyl Ester) produzieren. Die Abwesenheit dieses speziellen Produkts in der vorliegenden Analyse deutet darauf hin, dass Tannine keinen Anteil am organischen Material haben.

Auch wenn der Trend in der Thermischen Degradation hin zu Anwendungen der Thermochemolyse bei niedrigeren Temperaturen geht, muss man bedenken, dass die Anwendung der analytischen Pyrolyse bei höheren Temperaturen unerlässlich ist, um fester gebundene aromatische Untereinheiten makromolekularen organischen Materials zu untersuchen. So muss bei der Interpretation der Ligninderivate beachtet werden, dass bei diesen niedrigen Temperaturen eine unvollständige Degradation der stärkeren C-C-Bindungen vorliegen könnte. Das wiederum könnte zu einer Überschätzung der dem Lignin zugeordneten Untereinheiten führen. Trotzdem sind sowohl thermochemolytische als auch pyrolytische Methoden geeignet, um Bindungseinheiten zwischen verschiedenen strukturellen Untereinheiten zu charakterisieren.

5.7. Exkurs: Problematik der Bound Residues am Beispiel der Einbindung anthropogener Schadstoffe in Sedimente

Seit Ende der 70er Jahre sind in den westlichen Industrienationen zunehmend Verunreinigungen durch organische Schadstoffe ein Problem. Solche Kontaminationen sind meistens schon relativ alt oder durch langfristigen Schadstoffeintrag entstanden. Dies hat zur Folge, dass die Schadstoffe Zeit genug hatten, in flüssiger Phase in größere Tiefen und über die molekulare Diffusion in gering permeable Bereiche, z.B. Ton- oder Schlufflagen, sowie in kleinste Poren poröser Partikel (Bodenaggregate, Sand- oder Kieskörner) vorzudringen. Das führt dazu, dass längerfristig angewendete Pestizide, die an sich biologisch gut abbaubar sind und unter Laborbedingungen Halbwertszeiten von wenigen Tagen aufweisen, unter Feldbedingungen z.T. sehr persistent sind.

Als Grund für diese außerordentliche Persistenz wird ihre langsame Desorption aus feinporösen Aggregaten angenommen, die – wie eingangs erwähnt - durch die molekulare Diffusion in Mikroporen limitiert wird („micropore entrapment“). Feldbeobachtungen und Laboruntersuchungen zeigen, dass die Entfernung organischer Schadstoffe aus kontaminiertem Erdreich prinzipiell zwar möglich ist, aber sehr lange Zeiträume erfordern kann. Bedingt durch eine langsame Desorptions- und Lösungskinetik bleiben während der Sanierung die Schadstoffkonzentrationen im Grund- und Sickerwasser – trotz verhältnismäßig hoher Schadstoffgehalte im Boden – nur gering. Solche Nichtgleichgewichtsbedingungen sind insbesondere bei alten Schadensfällen, wo die initiale Phase der Schadstofflösung bzw. -desorption weit zurückliegt, sowie während laufender Sanierungsmaßnahmen zu erwarten. Die Schadstoff-Freisetzungsraten und damit auch die Sanierungseffizienz hängen dann von der Diffusion der Schadstoffe und der effektiven Diffusionsstrecke ab.

Aus diesem Grund beschäftigt sich ein Teil der Untersuchung an den rezenten Sedimenten mit der Problematik der Bound Residues. Bound Residues sind wie folgt definiert (IUPAC-Definition): es handelt sich um chemische Verbindungen, die z.B. auf Pestizide des normalen landwirtschaftlichen Gebrauchs zurückgehen. Diese Verbindungen sind durch Extraktionsmethoden, die die chemische Struktur der Matrix nicht wesentlich verändern, nicht extrahierbar (s. a. NORTHCOTT & JONES, 2000).

Die Abbildung zeigt, dass ein großer Teil der Verbindungen über die Zeit abgebaut wird, wobei der Anteil des bioverfügbaren Materials zwar stark abnimmt, aber immer noch ein großer Teil an Substanzen als Rückstand im Boden zurückbleibt.

Die Bildung von Bound Residues senkt zwar die Bioverfügbarkeit, es bleibt aber die Frage, ob diese Rückstände reversibel oder irreversibel gebunden sind. Die Bandbreite der Einbindungsmöglichkeiten von Schadstoffen reicht über reversible Reaktionen wie Adsorption, Charge Transfer Bindungen bis hin zu irreversiblen Bindungsarten, wie z.B. der kovalenten Bindung (sehr schwache Wechselwirkung bis hin zu starken Umwandlungen). Hierbei stellt

Adsorption den wichtigsten Prozess der Interaktion zwischen Boden oder/und Mineralen und Pestiziden dar, der die Konzentration der letzteren in der soil liquid phase kontrolliert. Solche Adsorptionsprozesse können von kompletter Reversibilität zu totaler Irreversibilität reichen.

Das Ausmaß der Adsorption hängt von den Eigenschaften des Bodens und des betrachteten Schadstoffs ab. Dies beinhaltet Größe, Form, Konfiguration, molekulare Struktur, funktionelle Gruppen, Löslichkeit, Polarität, Polarisierbarkeit und die Ladungsverteilung von anderen beteiligten Parteien und der Säure-Basen-Natur des Pestizidmoleküls. Adsorption kann rein physikalischer Art sein, wie es unter Beteiligung von van-der-Waals-Kräften der Fall ist, oder chemischer Natur im Falle elektrostatischer Wechselkräfte. Chemische Reaktionen zwischen unveränderten Pestiziden oder deren Metaboliten führen aber auch oft zur Bildung stabiler chemischer Verbindungen, die zu einer Zunahme der Persistenz des entsprechenden Rückstands im Boden führen.

Vom toxikologischen Gesichtspunkt aus führt eine Bindung von Xenobiotika an Bodenbestandteile zu einer Abnahme solchen Materials, das mit Biota interagieren kann, und zu einer Reduktion der Toxizität und einer Immobilisierung der Komponente. Hierbei werden auch die Extraktions- und Transporteigenschaften reduziert (GEVAO *et al.*, 2000). Es ist also wichtig festzustellen, ob gebundene Xenobiotika permanent zurückgehalten werden oder ob sie freigesetzt werden können und eine Bedrohung für die Umwelt darstellen. Sie könnten ins Grundwasser freigesetzt oder in Pflanzen aufgenommen werden, aber auch komplett mineralisiert oder in Humus vollständig wieder eingebaut werden (Abb. 78). Die mikrobielle Freisetzung ist als relativ gering zu betrachten; ein Problem stellen Bound Residues hauptsächlich dar, wenn sie in hochkontaminierten Bereichen liegen.

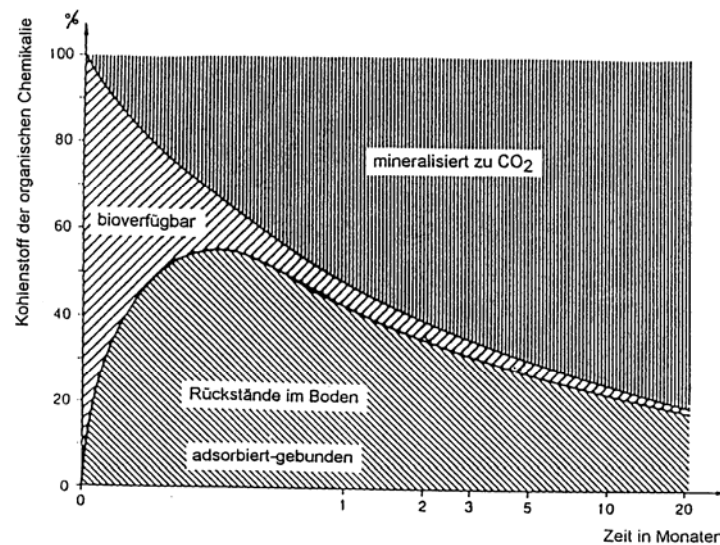


Abb. 78: Verbleib einer mineralisierbaren Chemikalie im Boden (nach RIPPEN, 1994)
Rückstände: die Substanz an sich und ihre organischen Metabolite

Der Bereich der chemischen Degradation wurde bei diesen Proben sehr aufwändig gestaltet, um die maximalen Informationen über die Einbindung niedermolekularer Schadstoffe in die makromolekulare Matrix zu untersuchen: So wurde hier jede Degradationstechnik (Hydrolyse, BBr_3 -Degradation, RuO_4 -Oxidation) am extrahierten Rückstand durchgeführt. Zusätzlich wurden BBr_3 -Degradationen und RuO_4 -Oxidationen jeweils am Hydrolyserückstand vorgenommen. Weiterhin liegen zu allen Proben GC/MS-Messungen des Extraktes vor. Dies ermöglicht einen Vergleich der Verteilung der niedermolekularen Substanzen im Extrakt und der Verteilung der gleichen Substanzen, die in der makromolekularen Matrix gebunden sind.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, sind die Hauptprodukte der Pyrolyse und der chemischen Degradation Transformations- oder Degradationsprodukte biogener Vorläufer. So ist z.B. der erste Teil der Pyrogramme von niedermolekularen Pyrolyseprodukten biogener Herkunft in hohen Konzentrationen dominiert: Furfural, Methylfurfural, die entsprechenden N-Analogen, Benzol und Sterol. Die ersten drei können zu Polysacchariden und Kohlenhydraten in Beziehung gesetzt werden, während Benzol und Sterol ihren Ursprung im Lignin haben können.

In den hinteren Bereichen treten eine Reihe von Komponenten auf, die strukturell mit Xenobiotica in Beziehung gesetzt werden können. Dieser Exkurs beschäftigt sich mit Dichlordiphenyltrichlorethan (1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan), besser bekannt unter der Abkürzung DDT. DDT ist ein nichtsystematisches Insektizid mit langanhaltender Kontakt- und Fraßgiftwirkung. DDT trat in der Nachkriegszeit einen regelrechten Siegeszug an. Mit seiner Hilfe wurden Malaria, Typhus und Fleckfieber nahezu ausgerottet. Es war jahrzehntelang das wichtigste Insektizid, geriet aber durch das Auftreten von Resistenzen, seine hohe Persistenz sowie die Verdünnung von Eierschalen und Lebertumoren bei Mäusen in Verruf. Dies führte zum Verbot der Anwendung und Herstellung in beinahe allen Industrieländern. In Deutschland ist dies durch das sogenannte DDT-Gesetz von 1972 und einem Zusatz von 1986 geregelt.

Die Eigenschaften, durch die DDT in Verruf geraten ist, haben sich jedoch etwas relativiert: Eierschalenverdünnung wird auch durch polychlorierte Biphenyle hervorgerufen. Lebertumore, die ohnehin nur bei Mäusen und sonst keiner weiteren Gattung auftreten, bilden sich wieder zurück, sobald die Tiere dem Schadstoff nicht mehr ausgesetzt sind. Menschen, die DDT ausgesetzt sind, erkranken in der Regel nicht. Die Weltproduktion wird immerhin noch mit 30.000t p.a. beziffert. DDT kommt vorwiegend in den Entwicklungsländern im Kampf gegen die Anopheles-Mücke zum Einsatz, da es vielfach an geeigneteren Alternativen fehlt.

Zur Persistenz ist zu sagen, dass DDT unter UV-Licht schnell zu CO_2 und HCl zerfällt, sich jedoch im Fettgewebe anreichern kann. Hauptmetabolit ist DDE, das keine insektizide Wirkung mehr hat. Man vermutet, dass die Resistenz bei Insekten darauf zurückzuführen ist, dass sie ein Enzym entwickelt haben, das DDT zu DDE abbaut. Der Gehalt in der Umwelt nimmt allerdings nicht zu, obwohl weiter produziert wird.

Abbildung 79 zeigt alle detektierten DDT-Metaboliten. Die in hohen Konzentrationen vorkommenden Metaboliten sind durch Kreuze gekennzeichnet. Wie ersichtlich, erhalten wir keine selektiven Degradationsprodukte in der schrittweisen Degradation. Die meisten der Metaboliten werden im ersten Degradationsschritt freigesetzt. Daraus kann geschlossen werden, dass diese Komponenten nicht durch kovalente Bindungen, sondern durch wesentlich schwächere Mechanismen, wie z.B. Adsorption, gebunden werden. Die in den weiteren Schritten detektierten Komponenten werden durch Aufbrechen der makromolekularen Matrix freigesetzt.

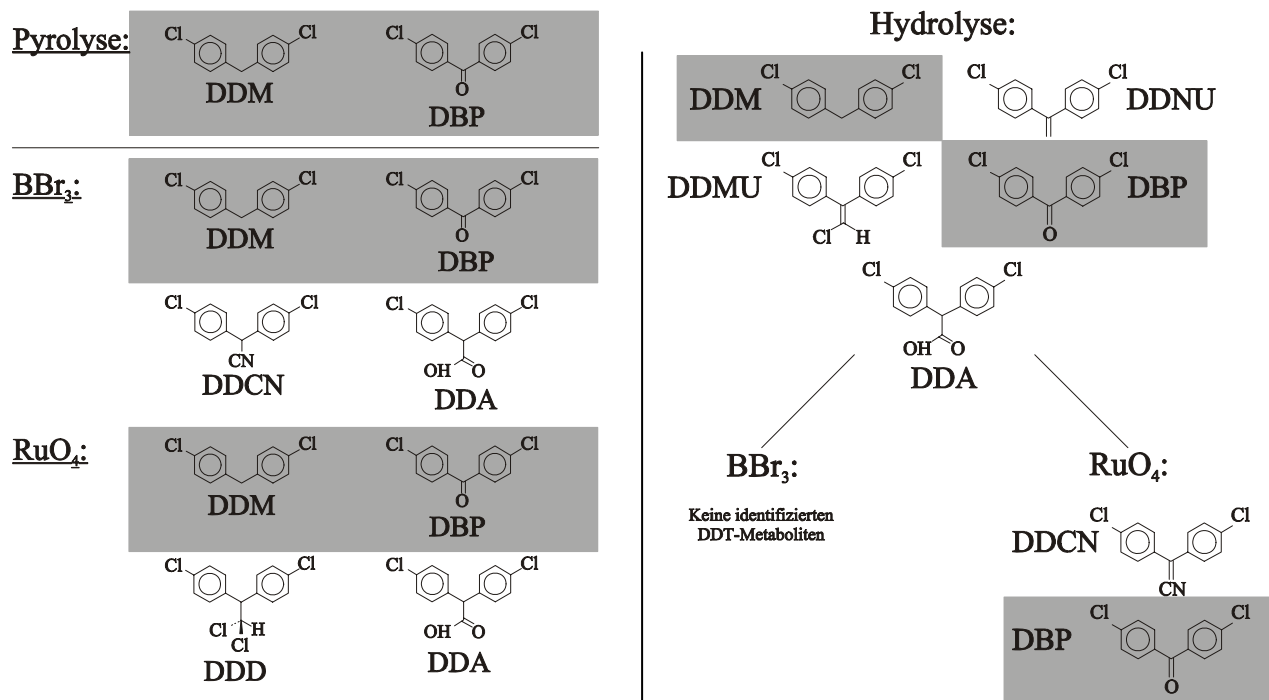


Abb. 79: Identifizierte DDT Metaboliten bei der thermischen und chemischen Degradation
 links: Ausführung am extrahierten Material
 rechts: sequenzielle Durchführung von BBr₃- und RuO₄-Oxidation am Hydrolyserückstand

DDA = Bis(chlorphenyl)essigsäure; DDM = Dichlordiphenylmethan; DDD = 2,2-Bis(chlorphenyl)-1,1-dichlorethan; DBP = Dichlorbenzophenon; DDCN = Bis(chlorphenyl)acetonitril; DDMU = 2,2-Bis(chlorphenyl)-1-chlorethan

Auf den Abbildungen ist immer nur die p,p-Stellung dargestellt. Wenn die Isomere in höheren Konzentrationen vorhanden sind, tritt auch das o,p-Isomer entsprechend der üblichen Isomerenverteilung auf.

Interessant waren bei dieser Studie nicht nur die Art der Bindung der einzelnen Komponenten an die makromolekulare Matrix, sondern auch die erhaltenen Strukturen selber. Die im nicht-extrahierbaren organischen Material dominierenden Metaboliten sind Dichlordiphenylmethan (DDM) und Dichlorbenzophenon (DBP). Im Vergleich dazu dominiert im extrahierbaren Anteil DDD (Abb. 80). Das stimmt mit dem Abbauweg von DDT überein. Dieser führt in der Hauptsache zu DDD und in einem zweiten Abbauweg zu DDE, wie es in der Verteilung der

DDT-Metaboliten im extrahierbaren Anteil an leicht erhöhten Konzentrationen von DDE zu sehen ist. Alle anderen Degradationsprodukte sind Sekundärprodukte, die in geringen Konzentrationen auftreten.

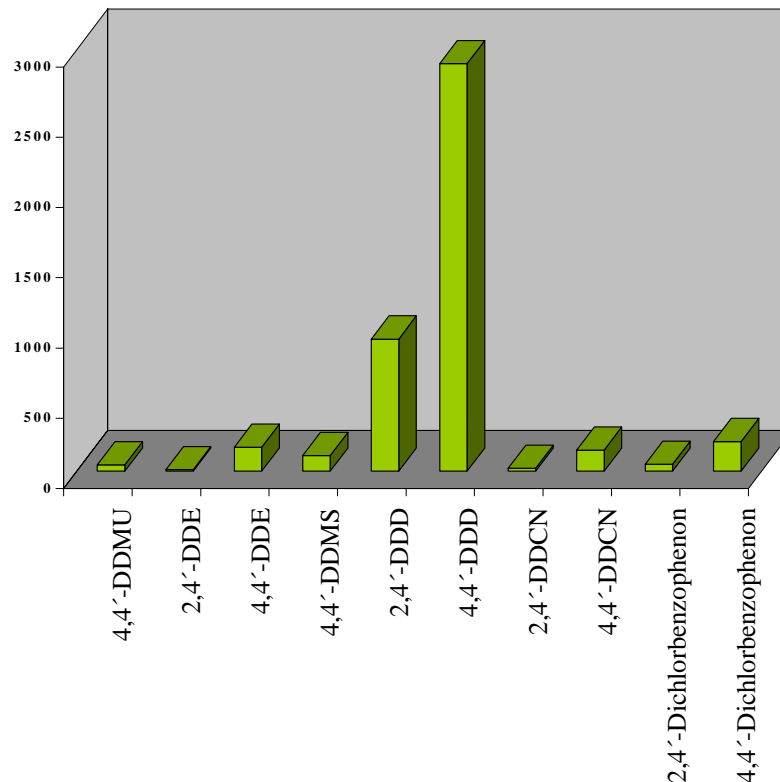


Abb. 80: Verteilung von DDT-Metaboliten im extrahierbaren Anteil (SCHWARZBAUER, 1997)

Diese Untersuchung zeigt, dass nicht die Hauptmetaboliten (DDD, DDE) von DDT an die makromolekulare Matrix gebunden werden, sondern DDM und DBP. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass diese nicht durch spezifische kovalente Bindungen gebunden werden. Hinzu kommt, dass die detektierten Strukturen eine bevorzugte Spaltung an aliphatischen C-C-Bindungen zeigen. Im Abbaupfad hintenstehende Metaboliten treten im makromolekularen Material häufiger auf. Dies kann entweder auf einen leichteren Einbau dieser Metaboliten oder auf einen anderen Abbauweg im makromolekularen Material als im extrahierbaren Anteil zurückzuführen sein. Die Anbindung an das makromolekulare Material kann also nicht auf spezifische Bindungen zurückgeführt werden. Im extrahierbaren Anteil spiegelt sich der Abbaupfad wieder, im makromolekularen Anteil demnach nicht.

REID *et al.* (2000) beschäftigten sich mit der Frage, durch welche Extraktionstechniken Bound Residues herausgelöst werden können und welche natürlichen Prozesse eventuell eine ähnliche Wirkung haben könnten. Wenn die Bioverfügbarkeit mit chemischen Hilfsmitteln überprüft werden muss, stellt sich die zwingende Frage, ob und welche Organismen durch diese Prozeduren imitiert werden sollen und können. Diese Autoren kommen zu dem Schluss, dass

Bioverfügbarkeit Organismus- oder Spezies-spezifisch ist, so dass ein einzelner chemischer Test zur Überprüfung der Bioverfügbarkeit eine Unmöglichkeit ist.

6. DISKUSSION

Die nun folgenden Kapitel geben einen Überblick über die bei den durchgeführten Analysen erhaltenen Ergebnisse. Die betrachteten chemischen Substanzklassen werden, zugeordnet zu verschiedenen biogenen Makromolekülen, vorgestellt. Informationen, die über strukturelle Eigenschaften Aussagen ermöglichen, werden im Kontext dieser Betrachtungen diskutiert.

6.1. Die evolutionäre Veränderung der Flora im Spätpaläozoikum

In den letzten Jahren wurden viele petrographische und geochemische Studien an gut erhaltenen Fossilresten durchgeführt. Im Zuge dieser Arbeiten kam es zur Entdeckung einiger resistenter Biomakromoleküle in fossilem und rezemtem organischen Material. Es wurde klar, dass der Grad der Erhaltung von Fossilien von der Resistenz der in ihnen enthaltenen Biomakromoleküle abhängt. Hierbei ist sowohl die Resistenz gegenüber Biodegradation als auch gegenüber diagenetischen Abbauprozessen bedeutsam. Im Allgemeinen können diese Biomakromoleküle in zwei Gruppen unterteilt werden: die hochaliphatischen und die aromatischen. Die erste dieser Gruppen wurde in Pflanzenresten gefunden, wie z.B. Kutikulen, Borke und Rinde, Algenzellwänden sowie Pollen und Sporen. Die zweite Gruppe findet sich im Allgemeinen in vertorften oder inkohlten Holzbestandteilen und wird zu einem sehr großen Prozentsatz durch Umwandlungsprodukte des Lignins repräsentiert. Im Folgenden werden nun die im Rahmen dieser Studie zu den beiden Gruppen gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst.

6.1.1. Aliphatische Biomakromoleküle

Die Substanzen, die Auskunft über aliphatische Biomakromoleküle oder aliphatische Vernetzungen in der makromolekularen Matrix geben, sind in der Hauptsache die Verteilungen von Mono-*n*- und α,ω -di-*n*-Carbonsäuren sowie 2-Methyl- α,ω -di-*n*-Carbonsäuren.

Die Verteilungen der Fettsäuren bei der Thermischen Degradation zeigen bei allen Proben homologe Reihen. Auch bei den *n*-Alkenen und *n*-Alkanen resultieren bei der Thermischen Degradation homologe Reihen. Ebenfalls wurden bei allen Chemischen Degradationen und bei der TMAH Thermochemolyse homologe Reihen von Alkanen freigesetzt. Die bei diesen Analysen detektierten Alkane sind in der Hauptsache absorbierte Komponenten, die nicht über spezifische Bindungen an die makromolekulare Matrix angegliedert wurden. Bei den aggressiveren Degradationstechniken kann es sich jedoch auch um eingekapselte Substanzen handeln, die durch die Zerstörung der Matrix freigesetzt werden. Bei den *n*-Alkanen zeigte sich jedoch keine Änderung in der Verteilung, die eine dahingehende Interpretation ermöglicht hätte. Im Gegensatz dazu zeigten sich bei den Fettsäuren einige signifikante Unterschiede, da Fettsäuren durch Esterifizierung eingebunden werden können. Dies geschieht durch

Vernetzungsprozesse während der Diagenese, in denen Fettsäuren - ungeachtet ihrer Quellen - über Esterbindungen an sedimentäres organisches Material gebunden werden. Bei den chemischen bzw. thermochemolytischen Methoden zeigt sich eine deutliche Bevorzugung der geradkettigen Homologen mit 12, 14, 16 und 18 Kohlenstoffatomen. Dicarbonsäuren und methylierte Dicarbonsäuren repräsentieren als Diester gebundene Alkylbrücken zwischen den Polymethylenketten. Zudem sind viele der aliphatischen Komponenten, insbesondere die *n*-Alkene und *n*-Alkane, die verzweigten Alkane und die Cyclohexane, in Hohlräumen im makromolekularen Netzwerk eingeschlossen.

Die Zuordnung zu biologischen Vorläuferorganismen kann bei *n*-Alkanen und Fettsäuren über ihre Verteilungsmuster geschehen. Lipide, die aus terrigenen Quellen, also von höheren Landpflanzen, d.h. von epikutikularen Wachsen stammen, sind in der Hauptsache durch die Verteilungen der *n*-Alkane von C₂₃ bis C₃₅ (Bevorzugung der ungeradzahigen Homologen) und die Verteilung der Fettsäuren von C₂₂ bis C₃₂ (Bevorzugung der geradzahigen Homologen) charakterisiert. Lipide, die von Mikrobiota aus marinen oder lakustrinen Environments stammen, sind dadurch charakterisiert, dass diese höhermolekularen Homologen (>C₂₅) fehlen. Die Anwesenheit der *n*-Alkane von C₁₃ bis C₂₃ ist durch ein Hauptmaximum bei C₁₇ und keiner signifikanten Bevorzugung gerad- oder ungeradzahiger Homologen gekennzeichnet. Die Fettsäuren liegen in diesem Fall von C₁₂ bis C₂₀ mit einem Hauptmaximum bei C₁₆ und einer Bevorzugung der geradzahigen Homologen vor.

Alkene und Alkane deuten also auf resistente aliphatische Biomakromoleküle hin, wie z.B. Kutan oder Suberan. Monocarbonsäuren mit Bevorzugung der geradzahigen Homologen können aus pflanzlichen Polyestern (Schutzgeweben) stammen (TEGELAAR *et al.*, 1989c,d). Nichtsdestotrotz sind die Daten unzureichend, um Aussagen über Unterschiede in den Verteilungen paläochemotaxonomische Aussagen zu treffen.

Studien, die sich mit der chemischen Zusammensetzung der Kutikulen höherer Gefäßpflanzen beschäftigten, zeigten, dass sich diese aus einer Wachsfraktion, die in organischen Lösungsmitteln löslich ist, und einer unlöslichen Matrix zusammensetzen. Diese Matrix besteht entweder aus dem Biopolyester Kutan oder aus dem unlöslichen, nicht-hydrolysierbaren Biomakromolekül Kutan. In den meisten Fällen findet sich jedoch eine Mischung aus den beiden Bestandteilen. Auch diese Studie hat gezeigt, dass es möglich ist, mittels verschiedener Degradationsverfahren, die nach Möglichkeit sequentiell angewendet werden sollten, Aussagen über die Zusammensetzung und Struktur dieser hochaliphatischen Bestandteile, die im Pflanzenreich von elementarer Bedeutung sind, zu treffen. Für die hier untersuchten Proben kann jedoch festgestellt werden, dass sich keine Änderung in der Zusammensetzung dieser Substanzen über die untersuchte Zeitspanne zeigt, die von Bedeutung für evolutionäre Entwicklungen ist. So zeigten auch ZODROW *et al.* (2000), dass sich bei karbonischen und rezenten Kutikulen kein chemotaxonomisches Potential festlegen lässt. Die Änderungen beruhen ausschließlich auf Einflüssen von Rang und Ablagerungsmilieu. So resultiert z.B. zunehmende Reife in der Abnahme von Carbonsäuren und phenolischen Hydroxylgruppen. Die Abnahme der

Hydroxylgruppen wird im nächsten Kapitel noch einmal aufgenommen. Zudem ist es sehr schwer, ein Verteilungsmuster eindeutig einem biogenen Vorläuferpolymer zuzuordnen, da es sich bei nahezu allen Proben um ein „Gemisch“ an organischem Material aus den vielfältigsten Quellen handelt. Hierbei hat sich vor allem gezeigt, dass hohe Anteile von Ton einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen haben. Der Anteil an organischen Substanzen in Tonen beträgt im Mittel 1,1 %, kann aber in Erdölmuttergesteinen auf über 30 % ansteigen (GEHMANN, 1962). Der organische Anteil in den Tonzwischenschichten besteht in diesen Fällen aus bituminösen Verbindungen, die aus Biopolymeren hervorgehen und als Kerogene I und II bezeichnet werden. Diese befinden sich vor allem in marinen und limnischen Schichten und entstehen vorwiegend aus Phytoplankton. Auch zusammengedrückte Sporen findet man nicht selten in dunklen Tongesteinen. In fluviatilen feinklastischen Gesteinen besteht der organische Anteil vorwiegend aus Pflanzendetritus. Dabei sammeln sich in Tonen die liptinitischen Bestandteile, d.h. Fragmente von Sporen, Pollen und Kutikeln (Blattoberhäuten), Algen sowie feiner Detritus von pflanzlichem Gewebe. Letzterer nimmt (in Siltsteinen) mit der Korngröße zu und überwiegt in den Sandsteinen stark. Der Anteil der nicht figurierten organischen Substanz der dunklen Tongesteine im Ruhrgebiet erreicht nahezu 30 %.

Während Pyrolysetechniken für die Detektion von Markerkomponenten, wie z.B. Guaiacyleinheiten im Lignin, sehr wichtig sind, muss aber immer noch beachtet werden, dass eine Reihe von Nebenreaktionen stattfindet. So können z.B. aliphatische Materialien in Verbindung mit molekularen Bewegungen innerhalb des Lösungsmittels aromatisiert werden, insbesondere wenn das aliphatische Material aus Alkadienen oder anderen ungesättigten Komponenten von Algendetritus besteht. Solche Aromatisierungsreaktionen im Verlauf einer Pyrolyse sind gut bekannt von Algenmaterial in Ölschiefern.

6.1.2. Ligninstrukturen und ligninähnliche Strukturen

Lignin besteht – wie schon erwähnt – aus verschiedenen Arylethern, die unregelmäßig über eine Vielfalt von Bindungen vernetzt sind. Die Struktur basiert auf drei verschiedenen Cinnamyl-Alkoholen als Vorläufern: p-Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol. Diese sogenannten Monolignole führen zu 4-Hydroxyphenyl-, Guaiacyl- (4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl) und Syringyl- (4-Hydroxy-3,5-Dimethoxyphenyl) Einheiten im Lignin. Hierbei muss allerdings betont werden, dass der Begriff Lignin nicht länger als eine Bezeichnung für eine einzelne definierte Komponente, sondern eher als ein Sammelbegriff für eine Gruppe ähnlicher, sehr großer, strukturell verwandter Moleküle verstanden werden muss. Auf jeden Fall beinhaltet Lignin einen Hauptteil des Methoxylgehaltes von Holz. Dabei ist das Pteridophyten- und das Gymnospermen-Lignin durch den ganz überwiegenden Anteil des Coniferylalkohols und geringe Anteile an den beiden anderen ausgezeichnet. Im Dikotyledonen-Lignin sind Coniferyl- und Sinapylalkohol in etwa gleichen Mengen, Coumarylalkohol nur in Spuren vertreten, während im Monokotyledonen-Lignin (vor allem bei Gräsern) neben den beiden anderen Komponenten auch p-Coumarylalkohol in größerer Menge eingebaut ist. Der die Bausteine charakterisierende Methoxylgruppen-Gehalt ist daher eine wichtige Kenngröße für die Herkunft eines Lignins. Allerdings können auch innerhalb einer Pflanze verschiedene Gewebe,

z.B. Rinde und Holz, verschieden methoxylreiche Lignine aufweisen. Auch hat z.B. das Spätholz der Eiche einen höheren Methoxylgehalt als das Frühholz. Erschwerend kommt hinzu, dass sich der Ligninaufbau im Verlauf der Kormus-Entwicklung verändert, sowohl in toto als auch partiell in Zellen und Geweben.

Lignin zersetzt sich im Vergleich zu Cellulose und Hemicellulose, die sehr schnell über einen engen Temperaturbereich abgebaut werden, über einen weiteren Temperaturbereich. Daraus resultiert die scheinbare thermische Stabilität des Lignins während der Pyrolyse. Während der Verrottung und Inkohlung werden die Methoxy-Gruppen von den Guaiacyl- und Syringyl-Einheiten abgespalten. Dies geschieht zunächst über eine Demethylierung, und die resultierenden alkylierten Catechole werden zu alkylierten Phenolen konvertiert. Im Allgemeinen überstehen Methoxyphenole das Stadium der Braunkohlen nicht (HATCHER & LERCH III, 1991). Nach DERBYSHIRE *et al.* (1989) ist es offensichtlich, dass Demethoxylationsprozesse sehr früh in der Inkohlung von Lignin auftreten, und die resultierenden Dihydroxyphenole sind anfällig für Oxidation und nachfolgende Aryl-Aryl-Bindungsspaltungen. Zudem geht die Inkohlung mit einem Verlust an Sauerstoff einher. Dies führt zu einem Verlust an phenolischen Gruppen, die auch noch im diagenetisch veränderten Lignin enthalten sind. Deshalb ist es gut möglich, dass man einen höheren Anteil an Gymnospermenlignin feststellt als es der Realität entspricht. Nach HEDGES *et al.* (1985) ist Gymnospermenholz auch gegenüber Abbauprozessen resistenter als Angiospermenholz. Daneben muss zusätzlich beachtet werden, dass die verwendeten Extraktions- und Bestimmungsmethoden keineswegs ein exaktes Monomer-Verhältnis geliefert haben. Hinzu kommt, dass verschiedene Studien gezeigt haben, dass in Gegenwart von Fe-Oxid und Al-Hydroxid oder Mineralphasen mit einer hohen Sorptionskapazität die Degradation von Lignin – gerade in den ersten Phasen – gehemmt wird; andere Mineralphasen können Lignin oxidieren.

Die unterschiedlichen Verteilungen, die die hier angewendeten Untersuchungsmethoden in Bezug auf ligninbürtige Substanzen geliefert haben, zeigen für alle untersuchten Proben nur Bestandteile, die typisch für Gymnospermenlignin sind. Auch die jüngsten, sehr unreifen Proben, die eigentlich einen deutlichen Anteil an Angiospermenmarkern aufweisen sollten, liefern keine dementsprechenden Ergebnisse. Die unterschiedlichen Verteilungen, die sich ergeben haben, resultieren mehr aus Unterschieden in der Gewebestruktur und dem Extraktgehalt als aus chemischen Unterschieden in Lignin und/oder Polysacchariden der beiden Holztypen. Auch für aliphatische Biomakromoleküle gibt es Belege (VAN BERGEN *et al.*, 1993), dass starke morphologische Unterschiede vorhanden sind, z.B. bei Sporen nur sehr geringe Variationen in der chemischen Zusammensetzung. Diese Autoren kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass diese Variationen zu gering für chemotaxonomische Unterscheidungen sind.

7. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Das Hauptproblem in der Gewinnung von detaillierten strukturellen Informationen über Kohle ist die analytische Unzugänglichkeit dieses Materials. Aus diesem Grund ist der Abbau der Kohlemakromoleküle in repräsentative Fragmente eine sehr gute Alternative zur Kohlenanalytik in solid state durch spektroskopische Methoden. Thermische, chemische und thermochemolytische Methoden bieten eine sehr gute Möglichkeit, Daten auf molekularer Ebene zu erheben und damit die generellen Informationen der spektroskopischen Analysen zu ergänzen. Nichtsdestotrotz ist die Kombination beider Anwendungen sehr nützlich. So kann über die Messung der Reife mittels Vitrinitreflexion und die Durchführung infrarotspektroskopischer Methoden eine generelle Charakterisierung des Probenmaterials vorgenommen werden, die dann eine Probenauswahl für weiterführende Untersuchungen ermöglicht bzw. erleichtert.

Aus den Ergebnissen folgt, dass lineare, verzweigte und cyclische Strukturbestandteile vorwiegend über Ester- und nur untergeordnet über Etherbindungen und aromatische Systeme an die makromolekularen Kohlestrukturen gebunden sind. Ferner konnte festgestellt werden, dass die Bedeutung von aliphatischen Komponenten im makromolekularen Material von Kohlen vielfach vernachlässigt wird. Zudem wird vielfach der Einfluss von Mineralphasen auf das Reaktionsgeschehen zwischen Biomolekülen und die Erhaltung verschiedenster organischer Substanzen unterschätzt. Die Bedeutung und der Einfluss von Tonmineralen auf die Einlagerung und Erhaltung von organischen Substanzen hat sich bei der hier durchgeführten Untersuchung an einigen Proben deutlich gezeigt. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass die im Sorptive Protection Modell postulierte Erhaltung von organischem Material an Mineraloberflächen oder in Zwischenschichten von Tonmineralen Gültigkeit hat. Dies lässt den Schluss zu, dass Minerale als Reaktionsoberflächen oder Mineralhöhlräume als „Schutzkammern“ für unterschiedlichste Reaktionen auch bei der Bildung der ersten organischen Makromoleküle in frühester geologischer Zeit eine Rolle gespielt haben könnten. Abschließend kann bemerkt werden, dass die Zusammensetzung des hier untersuchten Materials im Wesentlichen von zwei Faktoren abhängt: zum einen ist dies die ursprüngliche botanische Zusammensetzung und zum anderen das Ausmaß der Degradation von Biopolymeren.

Als Schlussfolgerung bleibt festzustellen, dass die große Vielfalt der Landpflanzen zwar nur durch die unendlichen Kombinationsmöglichkeiten der Makromoleküle ermöglicht werden konnte, dass aber eine Nachzeichnung der Evolution der Landpflanzen auf dieser Ebene nur begrenzt möglich ist, weil man hier nur die allgemeinen Grundbausteine der Makromoleküle detektieren kann. Diese Grundbausteine waren schon sehr früh in der Entwicklungsgeschichte der Pflanzen vorhanden und finden sich im Prinzip in allen Gattungen und Florenprovinzen. Die eigentliche Vielfalt beruht also auf den unendlichen Kombinationsmöglichkeiten dieser Grundbausteine. Demzufolge muss eine Betrachtung der Evolution der Landpflanzen auf makromolekularer Ebene sehr schnell an ihre Grenzen stoßen. Es ist sehr wohl möglich, Lignin und andere makromolekulare Bestandteile zu identifizieren und im Hinblick auf ihre strukturellen Eigenschaften zu untersuchen. Evolutionäre Trends lassen sich jedoch auf diese Weise nicht nachzeichnen. So sind die unterschiedlichen Zusammensetzungen des Lignins durch

diese Analysemethoden zwar sehr gut nachzuzeichnen, sie liefern jedoch keine Informationen über die Evolution. Die auf diese Weise beobachteten Modifikationen sind nicht als evolutionäre Prozesse im Sinne einer Weiterentwicklung aufzufassen. Es handelt sich hierbei um auf Mutationen beruhenden Variationen. In den unterschiedlichen Zusammensetzungen des Lignins von Gymnospermen und Angiospermen ist jedoch kein Fortschritt im Sinne eines Selektionsvorteils zu sehen. Es ist durchaus richtig, dass Angiospermen mehr Sauerstoff in ihr Lignin einbauen. Für den Einbau der zusätzlichen sauerstoffhaltigen Gruppe ist das Enzym Ferulate-5-Hydroxylase, das zur Familie der Cytochrome P450 Monooxygenasen gehört, verantwortlich. Um nachhaltig zu klären, wie es zur Entwicklung der für Angiospermen typischen sauerstoffhaltigeren Ligninbausteine gekommen ist, ist eine Untersuchung der Entwicklung der entsprechenden Biosynthesewege dieses Enzyms erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit kann im folgenden nur kurz aufgezeigt werden, wie Überlegungen zu Untersuchungen in dieser Richtung aussehen könnten: Die Ferulate-5-Hydroxylase (MEYER *et al.*, 1996) findet sich in *Arabidopsis thaliana* (Schotenkresse) und acht weiteren Angiospermen sowie einer Reisart (den Gräsern zugehörig). Das nächste verwandte Enzym bei den Gymnospermen, das eine ähnliche Reaktion katalysiert findet sich in einer *Pinus*-Art. Die beiden Enzyme unterscheiden sich aber von ihren Aminosäuresequenzen her sehr stark (SLUSARENKO, 2002; mündliche Mitteilung). Diese Betrachtungen lassen erkennen, dass die Unterschiede zwischen Angiospermen und Gymnospermen doch sehr groß sind und sich nicht ohne weiteres durch eine evolutionäre Entwicklung verbinden lassen. Eine Aufklärung über die Entwicklung hin zu den sauerstoffhaltigeren Bausteinen des Angiospermenlignins ist aber sicher auf der Ebene der Enzymsynthese bzw. der genetischen Grundlage für diese verschiedenen Enzyme zu suchen. Zwar mag bei dieser Entwicklung auch der Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffgehaltes eine Rolle gespielt haben, da elementare pflanzliche Stoffwechselfvorgänge direkt von der Verfügbarkeit molekularen Sauerstoffs abhängig sind (GOTTLIEB, 1989). Auch ist die Diversifizierung der Landpflanzen in Perioden mit hohem atmosphärischen Sauerstoffgehalt besonders stark. Ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck könnte darüber hinaus die Diffusion durch dickere Gewebestrukturen begünstigen und somit die Entwicklung des Größenwachstums (Entstehung der Bäume) beeinflussen (GRAHAM *et al.*, 1995). Bei diesen Beobachtungen handelt es sich allerdings nicht um eine wirkliche Evolution, sondern um einen Umwelteinfluss, der natürlich auf alle Lebewesen wirkt. Zudem wurde das Größenwachstum der Bäume maßgeblich durch die – in diesem Fall zweifellos – evolutionäre Entwicklung verschiedenartiger Stützgewebe ermöglicht. Nichtsdestotrotz hat der erhöhte Sauerstoffanteil im Lignin keinerlei Selektionsvorteile gebracht, da Gymnospermen weiterhin vorkommen. Es handelt sich hierbei wohl eher um eine neutrale Weiterentwicklung, die für die Landpflanzenevolution keinerlei Bedeutung hat. Dies ist auch daran zu erkennen, dass juvenile Pflanzen eine andere Ligninzusammensetzung haben als die entsprechenden Altersformen. Die Unterschiede, die bei der Entwicklung von Samen- zu Blütenpflanzen auftreten, beruhen auf genetischen Unterschieden, die eine morphologische Änderung bewirken. Diese kann allerdings nicht auf makromolekularer Ebene beobachtet werden. Die morphologische Änderung ist es auch, die den Selektionsvorteil der Angiospermen gegenüber den Gymnospermen bezüglich der Fortpflanzung ausmacht. Belegt wird das auch dadurch, dass sich das Substanzspektrum bei den hier

verwendeten Analysemethoden durch die geologische Zeit nicht wesentlich ändert. Es ändern sich die relativen Anteile zueinander, aber die prinzipiellen Bestandteile bleiben gleich. Bedeutend für die Entstehung und Diversifizierung der Angiospermen war also nicht eine molekulare Neuerung, sondern eine morphologische, die genetisch gesteuert wird, aber nach wie vor die gleichen makromolekularen Bausteine wie die Gymnospermen benutzt. Einzig die Evolution hin zu einer neuen Art der Fortpflanzung ist für den Siegeszug der Angiospermen verantwortlich. Demnach erscheint es sinnvoller, die Evolution der Pflanzen anhand von Genanalysen vorzunehmen. So können z.B. Gensequenzen dazu benutzt werden, die Zeitpunkte festzulegen, zu denen sich die Entwicklungsäste der Pflanzen aufgespalten bzw. weiter verzweigt haben.

Die beobachteten Unterschiede im makromolekularen Material der untersuchten Proben beruhen auf verschiedenen Reifestadien, unterschiedlichem Ausgangsmaterial (marin oder terrigen), verschiedenen Anteilen von Mineralen, die unterschiedliche Adsorptionseigenschaften haben, oder unterschiedlichen Abbauprozessen, die das Material angegriffen haben.

Eine Schwierigkeit, die gerade bei der Untersuchung von Ligninbestandteilen, aber auch bei der Strukturaufklärung an Makromolekülen in Kohlen durch degradative Techniken auftritt, sind die vielfältigen Abbau- und Umwandlungsprozesse, denen das Material unterlegen ist. Zudem sind viele Substanzen, die bei diesen Methoden entstehen, nicht in den Spektrenbibliotheken zu finden. Deshalb ist es durchaus sinnvoll, alle diese Degradationstechniken zunächst bei Modellsubstanzen anzuwenden. Hierbei sollte mit sehr einfachen Substanzen begonnen werden und in langsamen Schritten bis hin zu sehr komplexen gegangen werden. Der Erfolg einer solchen grundlegenden Forschung hängt natürlich stark von der Auswahl dieser Komponenten ab. Dennoch ist es unerlässlich, diese Arbeitsschritte durchzuführen, um die sehr komplexen Vorgänge bei diesen Techniken und ihre Wirkung auf die verschiedensten biogenen Substanzen zu verstehen. Dementsprechend sollten solche Untersuchungen zunächst eher an sehr reinem Material, wie z.B. isolierten Kutikulen, durchgeführt werden, da inhomogenes Material, wie es im Falle der Kohlen vorliegt, zu viele mögliche Quellen für biogenes Material enthält. Außerdem ist es unerlässlich, genaue Informationen über das Ablagerungsmilieu und damit über die verschiedenen Abbau- und Umlagerungsreaktionen, denen dieses Material unterlegen ist, zu erhalten. Biogenes Material ist sehr komplex, und gerade eine Untersuchung von verändertem organischen Material erfordert eine Beachtung sehr vieler Einflüsse. Weiterhin sollte beachtet werden, dass die hier durchgeführte Kombination von Analysemethoden kein Standardverfahren darstellt, das auf ein größeres Probenkontingent schnell angewendet werden kann. Um aber evolutionäre Prozesse in geologischen Zeiträumen nachzeichnen zu können, bedarf es eines sehr großen Probenkontingentes. Dies wäre mit dieser Analytik nicht zu bewältigen.

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen muss also geschlossen werden, dass die Anwendung dieser Analysemethoden in dieser Kombination nur bedingt geeignet ist, die Evolution der Landpflanzen nachzuzeichnen. Zudem muss aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass eine Nachzeichnung der Evolution der Landpflanzen auf makromolekularer Ebene

nur begrenzt möglich ist. Eine Nachzeichnung der Besiedlung des Landes ist in groben Schritten sehr gut nachzuvollziehen. Jedoch waren die wesentlichen Baueinheiten des Pflanzenreiches schon sehr früh vorhanden. Eine detailliertere Nachzeichnung evolutionärer Prozesse ist dann – wie gezeigt - nur noch auf morphologischer Ebene oder durch Untersuchungen des Erbgutes möglich, da alle weiteren evolutionären Entwicklungen, die einen Selektionsvorteil mit sich brachten, auf morphologischen Änderungen beruhten, die durch codierte Bauanleitungen auf den Genen ermöglicht wurden, jedoch nur die Grundbausteine des makromolekularen Material benutzten, die schon seit dem Erdaltertum existierten.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- Adler, E., 1977. Lignin chemistry. Past, Present and future. *Wood Sci. Technol.*, 11, 169 – 218.
- Alpern, B., Teichmüller, M., 1971. Classification et corrélation des constituants de la Vitrinite (Houilles) et de l'Huminite (Lignites). *C.R. Acad. Sc. Fr.* 272, série D 16, 775 - 778.
- Alpern, B., Durand, B., Espitalié, J., Tissot, B.P., 1972. Localisation, caractérisation et classification pétrographique des substances organiques sédimentaires fossiles. In: H. R. Gaertner, H. Wehner (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1971*, Pergamon Press, Oxford-Braunschweig, pp. 1 - 28.
- Anderson, K.B., Winans, R.E., 1991. Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere 1. Evaluation of Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Analysis of Natural Resins and Resinites. *Analytical Chemistry* 63, 2901 - 2908.
- Arthur, M.A., Dean, W.E., 1986. Cretaceous palaeoceanography. In: B. Tucholke, P. Vogt (Eds.) *Decade of North American Geology, Western North Atlantic synthesis*, Geol. Soc. Amer., pp. 617 - 630.
- Barghoorn, E.S., Schopf, J.W., 1966. Microorganisms. Three billion years old from the precambrium of South Africa. *Science*, 152, 758 – 763.
- Barnes, R.P., Young, B., Frost, D.V., Land, D.H., 1988. *Geology of Workington and Maryport*, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.
- Baskin, D.K., Peters, K.E., 1992. Early generation characteristics of a sulfur-rich Monterey kerogen. *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 76, 1 - 13.
- Bateman, R.M., Crane, P.R., DiMichele, W.A., Kenrick, P.R., Rowe, N.P., Speck, T., Stein, W.E., 1998. Early Evolution of land plants: Phylogeny, Physiology, and Ecology of the Primary Terrestrial Radiation. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 263 – 292.
- Bates, A.L., Hatcher, P.G., 1992. Quantitative solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectrometry of wood xylem: effect of increasing carbohydrate content. *Org. Geochem.* 18, 407 - 416.
- Bauer, W., Hagemann, H.W., Poscher, G., Sachsenhofer, R.F., Spaeth, G., 1997. Permian Coals from Western Dronning Maud Land – Composition, Environment, and the Influence of Jurassic Magmatism on their Maturity. *The Antarctic Region: Geological Evolution and Processes*, 945 – 951.
- Béhar, F., Vandenbroucke, M., 1987. Chemical modelling of kerogens. *Org. Geochem.* 11 (1), 15 - 24.
- Bellone, E. (Hrsg.), 1999. Darwin. Ein Leben für die Evolutionstheorie. *Biographie 2/1999*, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg, 105 pp.
- Berkowitz, E., 1979. *An Introduction to Coal Technology*, Academic Press, New York.
- Bernstein, M.P., Sandford, S.A., Allamandola, L.J., 1999. Kamen die Zutaten der Ursuppe aus dem All? *Spektrum der Wissenschaft* 10, 26 - 35.
- Bhatt, M.V., Kulkarni, S.U., 1983. Cleavage of Ethers. *Synthesis* 1983, 249 - 282.
- Bianchi, G., 1987. Chemical genetics of plant surface lipid biosynthesis. *Gaz. Chim. Italiana* 117, 707 - 716.

- Blanc, P., Albrecht, P., 1990. Molecular markers in bitumen and macromolecular matrix of coal. In: H. Charcosset (Ed.) *Advance methodologies in Coal characterization*, Coal Science and Technology Series, Elsevier, pp. 37-66.
- Blei, I. & Odian, G., 2000. *Organic and Biochemistry, Connecting chemistry to your life*. W.H. Freeman and Company, New York, 551 pp.
- Blom, L., Edelhausen, L., van Krevelen, D.W., 1957. Chemical structure and properties of coal XVIII - Oxygen groups in coal and related products. *Fuel* 36, 135 - 153.
- Botsch, W., 1975. *Entwicklung zum Lebendigen – Die chemische Evolution*. Kosmos Bibliothek, Band 288, Kosmos Gesellschaft der Naturfreunde, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart.
- Boucher, R.J., Standen, G., Patience, R.L., Eglinton, G., 1990. Molecular characterization of kerogen from the Kimmeridge Clay Formation by mild selective chemical degradation and solid state ¹³C NMR. In: B. Durand, F. Behar (Ed.) *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, Oxford, pp. 951 - 958.
- Boucher, R.J., Standen, G., Eglinton, G., 1991. Molecular characterization of kerogens by mild selective degradation - Ruthenium tetroxide oxidation. *Fuel* 70, 695 - 702.
- Bracewell, J.M., Robertson, G.W., Williams, B.L., 1980. Pyrolysis-mass spectrometry studies of humification in a peat and a peaty podzol. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2, 53 - 62.
- Brassel, S.C., 1993. Applications of Biomarkers for Delineating Marine Palaeoclimatic Fluctuations during the Pleistocene. In: Engel, H.M. & Macko, S.A.: *Organic Geochemistry*, Plenum Press, New York.
- Bremer, K., 2000. Early Cretaceous lineages of monocot flowering plants. *PNAS*, 97 (9), 4707 – 4711.
- Brenner, W., 1996. Mikro-Absorptionsphotometrie: neue Möglichkeiten der Faziesanalyse mit fossilen und rezenten Pollen. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 1996 (5), 257 - 278.
- Brinkmann, R., 1935. Lagerstättenstockwerke in den variszischen Massiven von West- und Südwestdeutschland. *Z. prakt. Geologie* 43, 81 - 86.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* 222, 257 - 259.
- Burgess, N.D., Edwards, D., 1988. A new Palaeozoic plant closely allied to *Prototaxites Dawson*. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 97, 189 – 203.
- Büker, C., 1996. Absenkungs-, Erosions- und Wärme-flußgeschichte des Ruhr-Beckens und des nordöstlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirges. In: Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4, Forschungszentrum Jülich, pp. 212.
- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting. Cumberland Basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 162, 283 - 298.
- Canfield, D.E., 1991. Sulfate reduction in deep-sea sediments. *Amer. J. Sci.* 291, 177 - 188.
- Carlsen, H.J., Katsui, T., Martin, V.S., Sharpless, K.B., 1981. A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalysed oxidations of organic compounds. *J. Org. Chem.* 46, 3936 - 3938.

- Challinor, J.M., 1989. A pyrolysis-derivatization-gas chromatograph technique for the elucidation of some synthetic polymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 16, 323 - 333.
- Challinor, J.M., 1991a. Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis/methylation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 18, 233 - 244.
- Challinor, J.M., 1991b. The scope of pyrolysis/methylation reactions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 20, 15 - 24.
- Chiavari, G., Torsi, G., Fabbri, G., Galletti, G.C., 1994. Comparative study of humic substances in soil using pyrolytic techniques and other conventional chromatographic methods. *Analyst* 119, 1141 - 1150.
- Choi, C., Wang, S.H., Stock, L.M., 1988. Ruthenium tetroxide catalized oxidation of maceral groups. *Energy & Fuels* 2, 37 - 48.
- Chyba, C.F., Thomas, P.J., Brookshaw, L., Sagan, C., 1990. Cometary delivery of organic molecules to the early earth. *Science* 249, 366 - 373.
- Cleal, C.J., Thomas, B.A., 1994. Plant fossils of the British Coal Measures. The Palaeontological Association, London, 222 pp.
- Clemens, A.H., Matheson, T.W., Lynch, L.J., Sakurovs, R., 1989. Oxidation studies of high fluidity coals. *Fuel* 68, 1162 - 1167.
- Clifford, D.J., Carson, D.M., McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Hatcher, P.G., 1995a. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: Thermolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Org. Geochem.* 23, 169 - 175.
- Clifford, D.J., Hatcher, P.G., 1995b. Maturation of class Ib (Polylabdanoid) resinites. In: K. B. Anderson, J. C. Crelling (Eds.) *Amber, Resinite and Fossil Resins*, ACS Symposium Series 617, American Chemical Society, Washington D.C., pp. 92 - 104.
- Collinson, M.E., van Bergen, P.F., Scott, A.C., de Leeuw, J.W., 1994. The oil-generating potential of plants from coal and coal-bearing strata through time: a review with new evidence from Carboniferous plants. In: Scott C., Fleet, A.J. (Eds.), *Coal and Coal-bearing Strata as Oil-prone Source Rocks*, Geological Society Special Publication, pp. 31 - 70.
- Cottle, W., Kolattukudy, P.E., 1982. Biosynthesis, deposition, and partial characterization of potato suberin phenolics. *Plant Physiol.* 69, 393 - 399.
- Crane, P.R., Kenrick, P.R., 1997. Problems in Cladistic Classification: Higher-level Relationships in Land Plants. *Aliso* 15 (2), 87-104.
- Crawford, R.L., 1981. *Lignin Biodegradation and Transformation*, Wiley.
- Darwin, C., 1859. Über die Entstehung der Arten durch natürliche Zuchtwahl oder die Erhaltung der begünstigten Rassen im Kampfe um's Dasein. Nach der letzten englischen Auflage wiederholt durchgesehen von J. Victor Carus, Parkland Verlag, Köln, 578 pp.
- De Leeuw, J.W., Largeau, C., 1993. A review of macromolecular organic compounds that comprise living organism and their role in kerogen, coal and petroleum formation. In: M. H. Engel, S. A. Macko (Eds.) *Organic Geochemistry Principles and Applications*, Plenum Press, New York, pp. 23 - 72.
- del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Martín, F., Verdejo, T., 1994. Characterization of humic acids from low rank coals by ¹³C-NMR and pyrolysis/methylation: formation of benzenecarboxylic acid moieties during coalification process. *Org. Geochem.* 22, 885 - 891.

- del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Martín, F., Verdejo, T., 1996. Chemical structural investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis/methylation. *Org. Geochem.* 23, 1009 - 1022.
- del Rio, J.C., Hatcher, P.G., 1998. Analysis of aliphatic biopolymers using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 29 (5 - 7), 1441 - 1451.
- Derbyshire, F., Marzec, A., Schulten, H.-R., Wilson, M.A., Davis, A., Tekely, P., Delpuech, J.-J., Jurkiewicz, A., Bronnimann, C.E., Wind, R.A., Maciel, G.E., Narayan, R., Bartle, K., Snape, C., 1989. Molecular structure of coals: A debate. *Fuel* 68, 1091 - 1106.
- Diessel, C.F.K., 1992. Coal-bearing depositional systems, Springer Verlag, Berlin.
- Dilcher, D.C., 2001. Paleobotany: some aspects of non-flowering and flowering plant evolution. *Taxon*, 50, 697 - 711.
- DIN 22020, T1-T5, 1986. Mikroskopische Untersuchungen an Steinkohlen, Koksen und Briketts.
- Doyle, J.A., 1998. Phylogeny of vascular plants. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 567 - 599
- Drozdowski, G., Wrede, V., 1994. Das Subvariscikum Nordwestdeutschlands. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, Band 38, Geologisches Landesamt (Hrsg.), Krefeld.
- Durand, B., Nicaise, G., 1980. Procedures for kerogen isolation. In: B. Durand (Ed.) *Kerogen. Insoluble organic matter from sedimentary rocks*, Edition Technip., Paris, pp. 35 - 53.
- Durand, B., Paratte, M., 1983. Oil potential of coals: a geochemical approach. In: J. Brooks (Ed.) *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe 12*, Geol. Soc. Spec. Publ., pp. 255 - 264.
- Durfee, S.L., Voorhees, K.J., 1985. Pyrolysis-mass spectrometry prediction of liquefaction reactivity and structural analysis of coals. *Anal. Chem.* 57, 2378 - 2384.
- Edwards, D., Feehan, J., 1980. Records of Cooksonia-type sporangia from late Wenlock strata in Ireland. *Nature*, 287, 683 - 685.
- Edwards, D., Selden, P.A., Richardson, J.B., Axe, L., 1995. Coprolites as evidence for plant-animal interaction in Siluro-Devonian terrestrial ecosystems. *Nature*, 377, 329 - 331.
- Edwards, D., Ewbank, G., Abbott, G.D., 1997. Flash pyrolysis of the outer cortical tissues in Lower Devonian *Psilophyton dawsonii*. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 124, 345 - 360.
- Eglinton, G., Hamilton, R.G., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322 - 1335.
- Eglinton, T., Fry, B.D., Freeman, K.H., Hayes, J.M., 1991. Carbon-isotopic compositions of products from flash pyrolysis of kerogens. In: D. A. C. Manning (Ed.), *Organic Geochemistry. Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*, Manchester University Press, pp. 411 - 416.
- Engel, M.H., Macko, S.A., 1993. *Organic Geochemistry and its applications*.
- Erben, H.K., 1990. *Evolution*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 179 pp.
- Erdman, J.G., 1965a. Petroleum - its origin in the earth. In: A. Young, J. E. Galley (Eds.) *Fluids in Subsurface Environments* 4, Am. Assoc. Petr. Geol. Memoir, pp. 20 - 52.
- Erdman, J.G., 1965b. The molecular complex comprising heavy petroleum fractions, *Hydrocarbon Analysis* 389, ASTM Spec. Tech. Publ., pp. 259 - 300.

- Ericsson, I., Lattimer, R.P., 1988. Pyrolysis nomenclature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 14, 219 - 221.
- Ertel, J.R., Hedges, J.I., 1985. Sources of sedimentary humic substances: vascular plant debris. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 2097 - 2107.
- Espelié, K.E., Davis, R.W., Kolattukudy, P.E., 1980. Composition, ultrastructure and function of the cutin- and suberin-containing layers in the leaf, fruit peel, juice-sac and inner seed coat of grapefruit (*Citrus paradisi* Macfed.). *Planta* 149, 498 - 511.
- Espitalié, J., Durand, B., Roussel, J.C., Souron, C., 1973. Etude de la matière organique insoluble (kerogène) des argiles du Toarcien du bassin de Paris: II, Etudes en spectroscopie infrarouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. *Rev. Inst. Fr. Pétr.* 28, 37 - 66.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Franc. Pétr.* 32, 23 - 42.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (première partie). *Rev. Inst. Franc. Pétr.* 40, 536 - 579.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985b. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (deuxième partie). *Rev. Inst. Franc. Pétr.* 40, 755 - 784.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1986a. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (troisième partie). *Rev. Inst. Franc. Pétr.* 41, 73 - 89.
- Espitalié, J., 1986b. Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter. Comparison with vitrinite reflectance. In: J. Burrus (Ed.) *Thermal modelling in sedimentary basins* 44, IFP Collection Colloques et Séminaires, Paris (Editions Technip), 475 - 496.
- Euteneuer-Macher, T., 1990. Morphologie und Chemie der Epikutikularwachse von *Picea abies* unter dem Einfluß von Klima und Immissionen. *Dissertationes Botanicae* 150 (Karsten Cramer, Berlin), 156 pp.
- Eve, R.A. & Harrold, F.B., 1991. *The Creationist Movement in Modern America*, Boston (Twayne Publishers), 234 pp.
- Fabbri, G., Chiavari, G., Galletti, G.C., 1996. Characterization of soil humin by pyrolysis (/methylation)/gas chromatography/mass spectrometry: structural relationships with humic acids. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 37, 161 - 172.
- Findekle, A., 1999. Aus eins mach vier – radikale Neuordnung des Pflanzenreichs. *Spektrum der Wissenschaft*, 10/1999, 21 – 23.
- Francu, J., Rudinec, R., Simánek, V., 1989. Hydrocarbon generation zone in the east Slovakian Neogene Basin: model and geochemical evidence. *Geologicky Zbornik - Geologica Carpathica* 40 (3), 355 - 384.
- Franke, W., Bortfeld, R., Brix, M., Drozdowski, G., Dürbaum, H.J., Giese, P., Janoth, W., Jödicke, H., Reichert, C., Scherp, A., Schmoll, J., Thomas, R., Thünker, M., Weber, K., Wiesner, M.G. & Wong, H.K., 1990. Crustal structure of the Rhenish Massif: results of deep seismic reflection lines DEKORP 2-North and 2-North-Q. *Geol. Rdsch.*, 79/3, 523 – 566.

- Fütterer, D.K. [Hrsg.], 1988. Die Expedition Antarktis VI mit FS „Polarstern“ 1987/1988. Ber. Polarforsch., 58.
- Ganz, H., Kalkreuth, W., 1987. Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen-types and the evaluation of source rock and oil shale potential. *Fuel* 66, 708 - 711.
- Garratt, M.J., Tims, J.D., Rickards, R.B., Chambers, T.C., Douglas, J.G., 1984. The appearance of Baragwanathia (Lycophytina) in the Silurian. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 89, 355 – 358.
- Gehmann, H.M., Jr., 1962. Organic matter in limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 885 – 897.
- Gensel, P.G. & Andrews, H.N., 1987. The evolution of early land plants. *American Scientist*, 75, 478 – 489.
- Gentzis, T., Goordazi, F., 1994. Reflectance suppression in some Cretaceous coals from Alberta, Canada. In: P. K. Mukhopadhyay, W. G. Dow (Eds.) *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations*, ACS Symp. Ser. No. 570, American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 93 - 110.
- Gevao, B., Semple, K.T., Jones, K.C., 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108, 3-14.
- Glennie, K.W. [Hrsg], 1998. *Petroleum Geology of the North Sea, Basic Concepts and Recent Advances*. 4th Edition, Blackwell Sciences, 551 pp.
- Gobé, V., Lemée, L., Amblès, A., 2000. Structure elucidation of soil macromolecular lipids by preparative pyrolysis and thermochemolysis. *Organic Geochemistry* 31 (5), 409 - 419.
- Goossens, H., De Leeuw, J.W., Rijpstra, W.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.
- Goth, K., De Leeuw, J.W., Püttmann, W., Tegelaar, E.W., 1988. Origin of Messel Oil Shale kerogen. *Nature* 336, 759 - 761.
- Gothan, W., Weyland, H., 1973. *Lehrbuch der Paläobotanik*. 3. Auflage, 384 Abb., 32 Taf., 4 Tab., BLV Verlagsgesellschaft, München, Bern, Wien, 677 pp.
- Gottlieb, O.R., 1989. Review article number 47 The role of oxygen in phytochemical evolution towards diversity. *Phytochemistry*, 28 (10), 2545 – 2558.
- Gottwald, W. & Wachter, G., 1997. *IR-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH, Weinheim, 294 pp.
- Graham, L., 1985. The origin and life cycle of land plants. *American Scientist*, 73, 178 – 186.
- Gray, R.J., Rhoades, A.H., King, D.T., 1976. Detection of oxidized coals and the effect of oxidation on the technological properties. *SME Transact.* 260 (4), 334 - 340.
- Gray, J., Shear, W., 1992. Early life on land. *American Scientist*, 80, 444 – 456.
- Gray, J., 1993. Major Paleozoic land plant evolutionary bio-events. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104, 153 – 169.
- Gubatz, S., Wiermann, R., 1993. Studies on sporopollenin biosynthesis in *Curcubita maxima* I: The substantial labeling of sporopollenin from *Curcubita maxima* after application of ¹⁴C-phenylalanine. *Z. Naturforsch.* 48, 10 - 15.

- Guilford, W.J., Schneider, D.M., Labovitz, J., Opella, S.J., 1988. High resolution solid state ^{13}C NMR spectroscopy of sporopollenin from different plant taxa. *Plant Physiol.* 86, 134 - 136.
- Gutjahr, C.C.M., 1983. Introduction to incident-light microscopy of oil and gas source rocks. *Geologie en Mijnbouw* 62, 417 - 425.
- Hagn, H., 1995. Die Entwicklung der Paläontologie und Geologie von den Anfängen bis ins 19. Jahrhundert. *Mitt. Bayer. Staatsslg. Paläont. hist. Geol.*, 35, 217 – 237.
- Haider, L., 1988. Der mikrobielle Abbau von Lignin und seine Bedeutung für den Kreislauf des Kohlenstoffs. *Naturwissenschaftliche Mikrobiologie, Forum Mikrobiologie*, 11, 477 – 481.
- Harper, A.M., Meuzelaar, H.L.C., Given, P.H., 1984. Correlations between pyrolysis mass spectra of Rocky Mountain coals and conventional coal parameters. *Fuel* 63, 793 - 802.
- Hartgers, W.A., Sinninghe Damsté, J.J., De Leeuw, J.W., Ling, Y., Dyrkacz, G.R., 1994. Molecular characterization of flash pyrolysates of two carboniferous coals and their constituting maceral fractions. *Energy & Fuels* 8, 1055 - 1067.
- Hatcher, P.G., Lerch III, H.E., Kotra, R.K., Verheyen, T.V., 1988. Pyrolysis g.c.-m.s. of a series of degraded woods and coalification logs that increase in rank from peat to subbituminous coal. *Fuel* 67, 1069 - 1075.
- Hatcher, P.G., Lerch III, H.E., Verheyen, T.V., 1989b. Organic geochemical studies of the transformation of gymnospermous xylem during peatification and coalification to subbituminous coal. *Int. J. Coal Geol.* 13, 65 - 97.
- Hatcher, P.G., Lerch III, H.E., 1991. Survival of Lignin-derived Structural Units in Ancient Coalified Wood Samples, *Coal Science II*, pp. 9 - 19.
- Hatcher, P.G., Faulon, J.-L., Wenzel, K.A., Cody, G.D., 1992. A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood). *Energy & Fuels* 6, 813 - 820.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Org. Geochem.* 21, 1081 - 1092.
- Hatcher, P.G., Nanny, M.A., Minard, R.D., Dible, S.D., Carson, D.M., 1995. Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23 (10), 881-888.
- Hatcher, P.G., Minard, R.D., 1995. Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies. *Org. Geochem.* 23 (10).
- Hatcher, P.G., Minard, R.D., 1996. Comparison of dehydrogenase polymer (DHP) lignin from gymnosperm wood by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 24 (6/7), 593 - 600.
- Heberer, T., Dünbier, U., 1999. DDT metabolite bis(chlorphenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2346 - 2351.
- Hedges, J.I., Cowie, G.L., Ertel, J.R., Barbour, R.J., Hatcher, P.G., 1985. Degradation of carbohydrates and lignins in buried woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 701 - 711.
- Hedges, J.I., Blanchette, R.A., Weliky, K., Devol, A.H., 1988. Effects of fungal degradation on the CuO oxidation products of lignin: A controlled laboratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2717 - 2726.

- Hedges, J.I., Prahl, F.G., 1993. Early Diagenesis: Consequences for Applications of Molecular Biomarkers. In: Engel, H.M. & Macko, S.A.: Organic Geochemistry, Plenum Press, New York.
- Heinen, V., Oncken, O. & Walter, R., 1995. Simulation der devonischen Krustenextension und Wärmegeschichte im Linksrheinischen Schiefergebirge. Terra Nostra, Schriften der Alfred Wegener-Stiftung, 3/94, 59 - 60
- Hellmund, M., Wilde, V., 2001. Neue wissenschaftliche Aktivitäten im Bereich des ehemaligen Tagebaues Mueheln-Westfeld (Geiseltal, Sachsen-Anhalt, Deutschland). In: M. Hellmund, V. Wilde (Hrsg.) Hallesches Jahrb. Geowiss., Reihe B, Beiheft 13, Halle (Saale), pp. 3 - 17.
- Heinrichs, J., Gradstein, S.R., Wilson, R. & Schneider, H., 2005. Towards a natural classification of liverworts (Marchantiophyta) based on the chloroplast gene rbcL. Cryptogamie Bryology 26, 131-150
- Henrichs, S.M., Reeburgh, W.S., 1987. Anaerobic mineralization of marine organic matter: Rates and the role of anaerobic processes in the oceanic carbon economy. Geomicrobiol. J.5, 191 - 237.
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., 1995. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. überarbeitete Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- Hobday, D.K., 1987. Gondwana coal basins of Australia and South Africa: tectonic setting, depositional systems and resources. In: Scott, A.C. (Ed.) Coal and Coal-bearing Strata: Recent Advances 32, Geological Society Special Publication, pp. 219 - 233.
- Hölder, H., 1989. Kurze Geschichte der Geologie und Paläontologie, Ein Lesebuch, Springer Verlag.
- Hohl, R. [Hrsg.], 1985. Die Entwicklungsgeschichte der Erde. 7. Auflage, Verlag Werner Dausien, Hanau, 508 pp., 24 Taf.
- Holloway, P.J., 1974. Intracuticular lipids of spinach leaves. Phytochemistry 12, 2913 - 2920.
- Holloway, P.J., 1982a. Structure and histochemistry of plant cuticular membranes: an overview. In: Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price, C.E. (Eds.) The Plant Cuticle, Academic Press, New York, pp. 1 - 32.
- Holloway, P.J., 1982b. The chemical constitution of plant cutins. In: Cutler, D.F., Alvin, K.L., Price, C.E. (Eds.) The Plant Cuticle, Academic Press, New York, pp. 45 - 85.
- Horsfield, B., Douglas, A.G., 1980. The influence of minerals on the pyrolysis of kerogens. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1119 - 1131.
- Horsfield, B., Yordy, K.L., Crelling, J.C., 1988. Determining the petroleum-generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology. In: Mattavelli, L., Novelli, L. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1987, Pergamon Journals, Oxford, pp. 121 - 129.
- Horsfield, B., 1989. Practical criteria for classifying kerogens: some observations from pyrolysis-gas chromatography. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 891 - 901.
- Hower, J., Scott, A.C., Hutton, A., Parekh, B.K., 1995. Coal availability mining and preparation. In: Bisio, A., Boots, S.G. (Eds.) Encyclopedia of Energy Technology and the Environment, Wiley, New York, pp. 603 - 684.

- Huc, A.Y., Durand, B., Roucachet, J., Vandenbroucke, M., Pittion, J.C., 1986. Comparison of three series of organic matter of continental origin. In: Leythaeuser, D., Rullkötter, J. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry 1985*, 10, Organic Geochemistry, pp. 65 - 73.
- Hutton, A., Cook, A., 1980. Influence of the alginite in the reflectance of vitrinite from Joadja, N.S.W. and some other coals and oil shales containing alginite. *Fuel* 59, 711 - 716.
- Ilsley, W.H., Zingaro, R.A., Zoeller Jr, J.H., 1998. The reactivity of ruthenium tetroxide towards aromatic and etheric functionalities in simple organic compounds. *Fuel* 65, 1216 - 1220.
- Ingber, D.E., 1997. Architectures of Life. *Annual Review of Physiology* 59, 575 - 599.
- Ittekkot, V., Degens, E.T., Brockmann, U., 1982. Monosaccharide composition of acid-hydrolyzable carbohydrates in particulate organic matter during a plankton bloom. *Limnol. Oceanogr.* 22, 770 - 776.
- Jenisch, A., Richnow, H.H., Michaelis, W., 1990. Chemical structural units of macromolecular coal components. *Organic Geochemistry* 16 (4 - 6), 917 - 929.
- Jorgenson, B.B., 1983. Processes at the sediment-water interface. In: Bolin, B., Cook, R.B. (Eds.) *The major biogeochemical cycles and their interaction*, 21, SCOPE Rep., pp. 477 - 515.
- Josten, K.-H., 1991a. Die Steinkohlen Floren Nordwestdeutschlands. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westfalen*, 36, Text-Bd., 434 pp, 232 Abb., 29 Tab., Krefeld.
- Josten, K.-H., 1991b. Die Steinkohlen Floren Nordwestdeutschlands. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westfalen*, 36, Tafel-Bd., 220 Taf., Krefeld.
- Josten, K.-H. & van Amerom, W.J., 1999. Die Pflanzenfossilien im Westfal D, Stefan und Rotliegend Norddeutschlands. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 39, 168 pp, 39 Abb., 4 Tab., 25 Taf., Krefeld.
- Juckles, L.M., 1972. The geology of north-eastern Heimefrontfjella, Dronning Maud Land. *British Antarctic Survey Scientific Reports* 65, 1 - 44.
- Katz, B.J., 1983. Limitations of "Rock-Eval" pyrolysis for typing organic matter. *Org. Geochem.* 4, 195 - 199.
- Kawase, M., Takahashi, M., 1995. Chemical composition of sporopollenin in *Magnolia grandiflora* (Magnoliaceae) and *Hibiscus syracus* (Malvaceae). *Grana* 34, 242 - 245.
- Kegel, W., 1950. Sedimentation und Tektonik in der rheinischen Geosynklinale. *Z. Dt. Geol. Ges.* 100, 267 - 289.
- Kenrick, P.R., Crane, P.R., 1997. The origin and early evolution of plants on land. *Nature* 389, 33-39.
- Kertz, W., 1992. Einführung in die Geophysik I. B.I.-Hochschultaschenbuch, Band 275, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 232 pp.
- Kidston, R. & Lang, W.H.: On Old Red Sandstone Plants showing Structure, from the Rhynie Chert Bed, Aberdeenshire.
- Part I. Rhynia Gwynne-Vaughani Kidston & Lang. *Transactions of the royal Society of Edinburgh* 51, 761-784, 1917
- Part II. Additional Notes on Rhynia Gwynne-Vaughani Kidston & Lang, with Descriptions of *Rhynia maior* n.sp. and *Hornea Lignieri* n.g., n.sp., *Ebenda* 52, 603-627, 1920
- Part III. *Asteroxylon Mackiei* Kidston & Lang. *Ebenda*, 52, 643-680, 1920
- Part IV. Restorations of the Vascular Cryptogams, and Discussion of their Bearing on the

- General Morphology of the Pteridophyta and the Origin of the Organisation of Land Plants, *Ebenda* 52, 831-854, 1921
- Part V. The Tallophyta occurring in the Peat Bed; the Succession of the Plants throughout a Vertical Section of the Bed, and the Conditions of Accumulation and Preservation of the Deposit. *Ebenda*, 52, 855-902, 1921
- Killops, S.D. & Killops, V.J., 1997. Einführung in die organische Geochemie. 98 Abb., 30 Tab., 23 Übersichten, Enke Verlag, Stuttgart, 230 pp.
- Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ancient sediments - evidence for Jurassic vegetation fires. *Org. Geochem.* 18, 1 - 7.
- King, L.H., Goodspeed, F.E., Montgomery, D.S., 1963. Study of sedimented organic matter and its natural derivatives. Mines Branch Report R 114, Dept. Mines Techn. Surv., Ottawa.
- Kirk, T.K., 1984. Degradation of lignin. In: Gibson, D.T. (Ed.) *Biochemistry of Microbial Degradation*, pp. 399 - 473.
- Klok, J., Cox, H.C., Baas, M., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1984. Carbohydrates in recent marine sediments-II. Occurrence and fate of carbohydrates in a recent stromatolitic deposit: Solar Lake, Sinai. *Org. Geochem.* 7, 101 - 109.
- Knicker, H., Hatcher, P.G., 1997. Survival of Protein in an Organic-Rich Sediment: Possible Protection by Encapsulation in Organic Matter. *Naturwissenschaften*, 84, 231 - 234.
- Kolattukudy, P.E., 1980. Cutin, Suberin, and Waxes *The Biochemistry of Plants*, 4, Academic Press, pp. 571 - 645.
- Kolattukudy, P.E., 1981. Structure, biosynthesis, and biodegradation of cutin and suberin. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 32, 539 - 567.
- Kolattukudy, P.E., Espelie, K.E., 1985. Biosynthesis of cutin, suberin, and associated waxes. In: Higuchi, T. (Ed.) *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, Academic Press, Orlando.
- Kögel-Knabner, I., De Leeuw, J.W., Tegelaar, E.W., Hatcher, P.G., Kerp, H., 1994. A lignin-like polymer in the cuticle of spruce needles: implications for the humification of spruce litter. *Org. Geochem.* 21, 1219 - 1228.
- Kralert, P.G., Alexander, R., Kagi, R.I., 1995. An investigation of polar constituents in kerogen and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with in situ methylation. *Org. Geochem.* 23, 627 - 639.
- Krutzsch, W., Lotsch, D., 1958. Übersicht über die paläogeographische Entwicklung des zentraleuropäischen Alttertiärs (ohne Tethys-Raum). *Berichte d. Geolog. Gesellschaft*, Bd. III, Heft 2/3, Berlin, 99 - 110.
- Krutzsch, W., 1959. Mikropaläontologische (sporenpaläontologische) Untersuchungen in der Braunkohle des Geiseltals. *Geologie*, BH. 21 - 22, Berlin, 5 - 327.
- Larsen, J.W., Lee, D., Schmidt, T., Grint, A., 1986. Multiple mechanisms for the loss of coking properties caused by mild air oxidation. *Fuel* 65, 595 - 596.
- Larsson, K., Lindström, S., Guy-Ohlson, D., 1990. An early Permian palynoflora from Milorgfjella, Dronning Maud Land, Antarctica. *Antarctic Science* 2, 331 - 344.

- Larter, S.R., 1984. Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterizations and fossil fuel exploration/exploitation. In: Voorhees, K.J. (Ed.), *Analytical Pyrolysis*, Butterworths, London, pp. 212 - 275.
- Larter, S.R., Horsfield, B., 1993. Determination of structural components of kerogens by the use of analytical pyrolysis methods. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) *Organic Geochemistry*, Plenum Press, New York, pp. 271 - 351.
- Lehmann, U., Hillmer, G., 1991. *Wirbellose Tiere der Vorzeit*. 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, 283 pp.
- Lethonen, T., Peuravouri, J., Pihlaja, K., 2000. Degradation of TMAH treated aquatic humic matter at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 55, 151-160.
- Littke, R. 1985. Flözaufbau in den Dorstener, Horster und Essener Schichten der Bohrung Wulfener Heide 1 (nördliches Ruhrgebiet). *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 33, 129 – 159.
- Littke, R., Klusmann, U., Krooss, B., Leythaeuser, D., 1991. Quantification of calcite-, pyrite-, and organic matter-loss due to weathering of Toarcian black shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 3369 - 3378.
- Macko, S.A., Engel, M.H., Parke, P.L., 1993. Early diagenesis of organic matter in sediments: assessment of mechanisms and preservation by the use of isotopic molecular approaches. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) *Organic Geochemistry Principles and Applications*, Plenum Press, New York, pp. 211 - 224.
- Mägdefrau, K., 1968. *Paläobiologie der Pflanzen*. 4. Auflage, 395 Abb., Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 549 pp.
- Mapes, G., Rohtwell, G.W., Haworth, M.T., 1989. Evolution of seed dormancy. *Nature*, 337 (6208), 645 – 646.
- Mapes, G., Gastaldo, R.A., 1986. Late Paleozoic Non-Peat Accumulating Floras. Notes for a short course, University of Tennessee,
- Martin, F., Saiz-Jimenez, C., Cert, A., 1977. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions. I. The low boiling point compounds. *Soil Sci. Amer. J.*41, 1114 - 1118.
- Martin, F., Saiz-Jimenez, C., Cert, A., 1979. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of soil humic fractions. I. The high boiling point compounds. *Soil. Sci. Amer. J.*43, 309 - 312.
- Martin, F., González-Vila, F.J., del Rio, J.C., Verdejo, T., 1994. Pyrolysis derivatisation of humic substances, 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28, 71 - 80.
- Martin, F., del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995a. Thermally assisted hydrolysis and alkylation of lignins in the presence of tetra-alkylammonium hydroxides. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 35, 1 - 13.
- Martin, F., del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Verdejo, T., 1995b. Pyrolysis derivatization of humic substances, 2. Pyrolysis of soil humic acids in the presence of tetramethylammoniumhydroxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 31, 75 - 83.
- Martin, W., Müller, M., 1998. Schweißte Wasserstoff den ersten Eukaryoten zusammen? *Spektrum der Wissenschaft* 7, 18 - 20.

- Mason, B., Moore, C.B., 1985. Grundzüge der Geochemie, Enke-Verlag, Stuttgart.
- Mastalerz, M., Wilks, K.R., Bustin, R.M., 1993. Variation in vitrinite chemistry as a function of associated liptinite content; a microprobe and FT-i.r. investigation. *Org. Geochem.* 20, 555 - 562.
- Mather, K., 1973. Genetical structure of populations, London.
- McCabe, P.J., 1984. Depositional environments of coal and coal-bearing strata. In: Rahmani, R.A., Flores, R.M. (Eds.) *Sedimentology of coal and coal-bearing sequences* 7, 1, Spec. Publs int. Ass. Sediment, pp. 13 - 42.
- McCartney, J.T., Teichmüller, M., 1972. Classification of coals according to degree of coalification by reflectance of the vitrinite component. *Fuel* 51, 64-68.
- McClendon, J.H., 1999. The origin of life. *Earth-Science Reviews* 47, 71 - 93.
- McKinney, D.E., Carson, D.M., Clifford, D.J., Minard, R.D., Hatcher, P.G., 1995. Off-line thermochemolysis versus flash pyrolysis for the in situ methylation of lignin: Is pyrolysis necessary? *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 34, 41 - 46.
- McKinney, D.E., Hatcher, P.G., 1996. Characterization of peatified and coalified wood by tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis. *Int. J. Coal Geol.* 32, 217 - 228.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., De Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: insights to its chemical structure. *Org. Geochem.* 24, 641 - 650.
- Meuter-Gerhards, A., Schwerdtfeger, C., Steuernagel, S., Wilmesmeier, S., Wiermann, R., 1995. Studies on sporopollenin structure during pollen development. *Z. Naturforsch.* 50, 487 - 492.
- Meuzelaar, H.L.C., Harper, A.M., Pugmire, R.J. & Karas, J., 1984a. Characterization of coal maceral concentrates by Curie-point pyrolysis mass spectrometry. *Int. J. Coal Geol.* 4, 143 - 171.
- Meuzelaar, H.L.C., Harper, A.M., Hill, G.R., Given, P.H., 1984b. Characterization and classification of Rocky Mountain coals by Curie-point pyrolysis mass spectrometry. *Fuel* 63, 640 - 652.
- Meyer, K., Cusumano, J.C., Somerville, C., Chapple, C.C.S., 1996. Ferulate-5-hydroxylase from *Arabidopsis thaliana* defines a new family of cytochrome P450-dependent monooxygenases. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 93, 6869 - 6874.
- Michaelis, W. & Albrecht, P., 1979. Molecular fossils of Archaeobacteria in kerogen. *Naturwissenschaften* 66, 420 - 421.
- Morrison, W.H.I., Mulder, M.M., 1994. Pyrolysis mass spectrometry and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of esters and ether-linked phenolic acids in coastal bermudagrass cell walls. *Phytochemistry* 5, 1143 - 1151.
- Müller, A.H., 1983. *Lehrbuch der Paläozoologie, Band 1: Allgemeine Grundlagen*, 4. Auflage, 261 Abb., 466 pp., VEB Gustav Fischer Verlag Jena.
- Mulder, M.M., van der Hage, E.R.E., Boon, J.J., 1992. Analytical in source pyrolytic methylation electrom impact mass spectrometry of phenolic acids in biological matrices. *Phytochemical Analysis* 3, 165 - 172.
- Mycke, B., Michaelis, W., 1986. Lignin-Derived Molecular Fossils from Geological Materials. *Naturwissenschaften* 73, 731 - 734.

- Neuy-Stolz, G., 1958. Zur Flora der Niederrheinischen Bucht während der Hauptflözbildung unter besonderer Berücksichtigung der Pollen- und Pilzreste in den hellen Schichten. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, Krefeld, 503 - 525.
- Nierop, K.G.J., 1998. Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Org. Geochem.* 29, 1009 - 1016.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1986a. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles. *Naturwissenschaften* 73, 579 - 585.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Brinkhus, H., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986b. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Org. Geochem.* 10, 769 - 778.
- Nip, M., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1988. The characterization of eight maceral concentrates by means of Curie point pyrolysis-gas chromatography and Curie point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 637 - 648.
- Nip, M., De Leeuw, J.W., Crelling, J.C., 1992. Chemical structure of bituminous coal and its constituting maceral fractions as revealed by flash pyrolysis. *Energy & Fuels* 6, 125 - 136.
- Northcott, G.L., Jones, K.C., 2000. Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment. *Environmental Pollution*, 108, 19 - 43.
- Oberlin, A., Boulmier, J.L., Villey, M., 1980. Electron microscopy study of kerogen microstructure. Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: Durand, B. (Ed.), *Kerogen, Technip.*, Paris, pp. 191 - 241.
- Oncken, O., 1995. The rise and fall of an orogen – fundamental aspects of the European Variscides and constraints for modellers. *Terra Nostra, Schriften der Alfred Wegener-Stiftung*, 3/94, 128.
- Ottenjahn, K., Teichmüller, M., Wolf, M., 1974. Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen. Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen, Krefeld, 1 - 36.
- Parkes, R., Cragg, B.A., Frey, J.C., Herbert, R.A., Wimpenny, J.U.T., 1990. Bacterial biomass and activity in deep sediment layers from the Peru margin. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A331, 139 - 153.
- Pearce, R.B., Rutherford, J., 1981. A wound-associated suberized barrier to the spread of decay in the sapwood of oak (*Quercus robur* L.). *Physiol. Plant Pathol.* 19, 359 - 369.
- Peng, P., Morales-Izquierdo, A., Hogg, A., Strausz, O.P., 1997. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy & Fuels* 11, 1171 - 1187.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 70 (3), 318 - 329.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide*. Prentice Hall, New Jersey, 363 pp.
- Petersen, J., 1934. *Erde und Mensch*, Columbus-Verlag Paul Oestergaard K.-G., Berlin - Lichterfelde.

- Petrology, I.C.o.C., 1963. International Handbook of Coal Petrography, CNRS, Paris.
- Petrology, I.C.o.C., 1971, 1975, 1993. International Handbook of Coal Petrography, CNRS, Paris.
- Pickel, W., Wolf, M., 1989. Kohlenpetrologische und geochemische Charakterisierung von Braunkohlen aus dem Geiseltal (DDR). *Erdöl & Kohle* 42, 481 - 484.
- Plumstead, E.P., 1975. A new assemblage of plant fossils from Milorgfjella, Dronning Maud Land. *British Antarctic Survey Scientific Reports* 83, 1 - 30.
- Poscher, G., 1988. Fazielle Untersuchungen in den jungpaläozoischen Sedimenten der Heimfrontfjella und der Kraulberge. *Berichte zur Polarforschung* 58, 180 - 183.
- Potonie, R., Rehnelt, K., Stach, E., Wolf, M., 1970. Zustand der Sporen in den Kohlen "Sporinit". *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 461 - 498.
- Potonie, R., Jacob, H., Rehnelt, K., 1972. Zustand des Blattgrüns in Böden, Saproliten, Torfen und sonstigen Kaustobiolithen. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 151 - 174.
- Potonié, R., Rehnelt, K., 1974. Das Chlorophyll als Faziesindikator in Kaustobiolithen (Brennsteinen). *Bull. Soc. Royale Sci. de Liège* 43, 68 - 77.
- Pryer, K.M., Schneider, H., Smith, A.R., Cranfill, R., Wolf, P.G., Hunt, J.S. & Sipes, S.D., 2001. Horsetails and ferns are a monophyletic group and the closest living relatives to seed plants. *Nature* 409, 618-621.
- Radke, M., Vriend, S.P., Ramanampisoa, L.R., 2000. Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* 64 (2), 275 - 286.
- Radke, M., Horsfield, B., Littke, R., Rullkötter, J., 1997. Maturation and Petroleum Generation. In: Welte, D.H., Horsfield, B., Baker, D.R. (Eds.) *Petroleum and Basin Evolution*, Springer, Heidelberg, pp. 171 - 229.
- Ramanampisoa, L., Radke, M., Schäfer, R.G., Littke, R., Rullkötter, J., Horsfield, B., 1990. Organic-geochemical characterization of sediments from Sakoa coalfield, Madagascar. In: Durand, B., Behar, F. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry* 16, Organic Geochemistry, Pergamon Press, Oxford, pp. 235 - 246.
- Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments - a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108, 103-112.
- Reif, W.-E., 1981. Struktur von Biomechanik und Knochen. In: Reif, W.-E. (Ed.), *Funktionsmorphologie, Paläontologische Kursbücher*, pp. 61 - 69.
- Reineck, H.-E., 1983. Sind die Klerfer Schichten Wattenablagerungen. *Natur und Museum* 113, 24 - 28.
- Remy, W., Remy, R., 1977. *Die Floren des Erdalters*. Verlag Glückauf GmbH, Essen, 468 pp.
- Richter, D., 1992. *Allgemeine Geologie*. 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 349 pp.
- Richter, G., 1996. *Biochemie der Pflanzen*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 522 pp.
- Richter, G., 1998. *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen*. 6. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 583 pp.

- Ricken, W., 1993. Sedimentation as a three-component system, Springer, Heidelberg.
- Riegel, W., 2001. Die Geiseltalkohle im Rahmen der Braunkohlenlagerstätten des mitteleuropäischen Tertiärs. In: Hellmund, M., Wilde, V. (Hrsg.) Hallesches Jahrb. Geowiss., Reihe B, Beiheft 13, Halle (Saale), pp. 41 - 47.
- Robin, P.L., 1975. Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge. In: Univ. Louvain.
- Robin, P.L., Rouxhet, P.G., 1976. Contribution des différentes fonctions chimiques dans les bandes d'absorption infrarouge des kérogènes situées à 1710, 1630 et 3430 cm⁻¹. Rev. Inst. Fr. Pétr. 31, 955 - 977.
- Rose, G., McElroy, C.T., 1987. Coal potential of Antarctica. Dpt. Resources & Energy, Resource Rep., Canberra, 1 - 19.
- Rothschild, L.J., Mancinelli, R.L., 1990. Model of carbon fixation in microbial mats from 3500 Myr ago to the present. Nature 345, 710 - 712.
- Rullkötter, J., Littke, R., Schäfer, R.G., 1990. Characterization of organic matter in sulfur-rich lacustrine sediments of Miocene age (Nördlinger Ries, southern Germany). In: Orr, W.L., White, C.M. (Eds.) Geochemistry of sulfur in fossil fuels, 429, Americ. Chem. Soc. Symp. Series, pp. 149 - 169.
- Rullkötter, J., Michaelis, W., 1990. The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. In: Durand, B., Behar, F. (Eds.) Advances in organic geochemistry 1989. Part II: Molecular geochemistry, Pergamon Press, Oxford, pp. 829 - 852.
- Saiz-Jimenez, C., Haider, K., Meuzelaar, H.L.C., 1979. Comparison of soil organic matter and its fractions by pyrolysis mass-spectrometry. Geoderma 22, 25 - 37.
- Saiz-Jimenez, C., De Leeuw, J.W., 1986a. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas-chromatography-mass spectrometry. J. Anal. Appl. Pyrolysis 9, 99 - 119.
- Saiz-Jimenez, C., De Leeuw, J.W., 1986b. Lignin pyrolysis products: their structure and significance as biomarkers. Org. Geochem. 10, 869 - 876.
- Saiz-Jimenez, C., Hermosín, B., Ortega-Calvo, J.J., 1993. Pyrolysis/methylation: a method for structural elucidation of the chemical nature of aquatic humic substances. Water Research 27, 1693 - 1696.
- Saiz-Jimenez, C., Ortega-Calvo, J.J., Hermosin, B., 1994a. Conventional Pyrolysis: A biased technique for providing structural information on humic substances? Naturwissenschaften 81, 28 - 29.
- Saiz-Jimenez, C., 1994b. Analytical pyrolysis of humic substances: Pitfalls, limitations and possible solutions. Environ. Sci. Technol. 28, 1773 - 1780.
- Saiz-Jimenez, C., 1994c. Pyrolysis/Methylation of Soil Fulvic Acids: Benzenecarboxylic Acids Revisited. Environmental Science & Technology 28, 197 - 200.
- San-Torcuato, A., 1993. Chemischer Kerogenabbau an Typ-II-Kerogenen des Posidonienschiefers der NW-deutschen Hilsmulde sowie des Pariser Beckens. In: Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4, Jülich, pp. 288.
- Sassen, R., Chinn, E.W., 1989. Effects of elemental sulfur during programmed pyrolysis of kerogen. Org. Geochem. 14, 475 - 477.

- Scheidt, G., Littke, R., 1989. Comparative organic petrology of interlayered sandstones, siltstones, mudstones and coals in the Upper Carboniferous Ruhr basin, Northwest-Germany, and their thermal history and methane generation. *Geol. Rundschau* 78, 375 - 390.
- Schmidt, W., 1951. Die paläogeographische Entwicklung des linksrheinischen Schiefergebirges vom Kambrium bis zum Oberkarbon.
- Schmidt, K., Walter, R., 1990. *Erdgeschichte*, 4. Auflage, Berlin.
- Schmitz, G., Gieren, B., Littke, R., 2001. Vorläufige Ergebnisse geochemischer und petrographischer Untersuchungen an Braunkohlen aus dem Geiseltal (Sachsen-Anhalt, Deutschland). In: Hellmund, M., Wilde, V. (Hrsg.) *Hallesches Jahrb. Geowiss., Reihe B, Beiheft 13, Halle (Saale)*, pp. 49 - 56.
- Schneider, H., Schuettpehl, E., Pryer, K.M., Cranfill, R., Magallón, S. & Lupia, R., 2004. Ferns diversified in the shadow of angiosperms. *Nature* 428, 553-557.
- Schulten, H.-R., Sorge, C., 1995. Pyrolysis/methylation-mass spectrometry of whole soils. *European Journal of Soil Science* 46, 567 - 579.
- Schulze, M., 1997. Patentanmeldung (Nr. 197 20 687.5-52). Deutsches Patentamt München.
- Schulze-Osthoff, K., Wiermann, R., 1987. Phenols as integrated compounds of sporopollenin from *Pinus* pollen. *J. Plant Physiol.* 131, 5 - 15.
- Schwarzbauer, J. 1997. Screening, Identifizierung und quantitative Analyse organischer Substanzen in Sediment und Schwebstoff der Elbe. Dissertation, Hamburg, 1997, 282 pp.
- Scotese, C.R. 1997. Paleogeographic Atlas, Paleomap Progress Report 90-0497, Department of Geology, University of Texas at Arlington, Arlington Texas, 37 pp.
- Seilacher, A., 1979. Constructional morphology of sand dollars. *Palaeobiology* 5, 191 - 221.
- Senftle, J.T., Larter, S.R., Bromley, B.W., Brown, J.H., 1986. Quantitative chemical characterization of vitrine concentrates using pyrolysis-gas chromatography. *Org. Geochem.*, 345 - 350.
- Senftle, J.T., Brown, J.H., Larter, S.R., 1987. Refinement of Organic Petrographic Methods for Kerogen Characterization. *International Journal of Coal Geology* 7, 105 - 117.
- Shaw, G., Apperley, D.C., 1996. ¹³C-NMR spectra of *Lycopodium clavatum* sporopollenin and oxidatively polymerised β-carotene. *Grana* 35, 125 - 127.
- Shinn, J.H., 1984. From coal to single stage and two stage products: A reactive model of coal structure. *Fuel*, 63, 1187 - 1196.
- Simmonds, P.G., Schulman, G.P., Stembridge, C.H., 1969. Organic analysis by pyrolysis gas chromatography-mass spectroscopy. A candidate experiment for the biological exploration of mars. *J. Chrom. Sci.* 7, 36 - 41.
- Sinninghe Damsté, J.J., Rijpstra, W.I.C., Kock-van Dalen, A.C., De Leeuw, J.W., Schenk, P.A., 1989. Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sulphur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 1343 - 1355.
- Siskin, M., Katritzky, A.R., Balasubramania, M., 1991. Aqueous organic chemistry, 4. Cleavage of diaryl ethers. *Energy & Fuels* 5, 770 - 771.
- Sitte, P., Ziegler, H., Ehrendorfer, F., Bresinsky, A., 1999. *Strasburger. Lehrbuch der Botanik*. 34. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Gustav Fischer, 1007 pp.

- Soma, Y., Tanaka, A., Soma, M., Kawai, T., 1996. Photosynthetic pigments and perylene in the sediments of southern basin of Lake Baikal. *Org. Geochem.* 24, 553 - 561.
- Stach, E., Pickhardt, W., 1964. Tertiäre und karbonische Pilzreste (Sklerotinit). *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 377 - 392.
- Stach, E., 1966. Der Resinit und seine biochemische Inkohlung. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 921 - 968.
- Stach, E. & Alpern, B., 1966. Inertodetrinit, Makrinit und Mikrinit. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 969 - 980.
- Stach, E., Mackowsky, M.-T., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebr. Borntraeger, Berlin - Stuttgart.
- Standen, G., Eglinton, T.I., 1992. A much modified and miniaturised chemical degradation procedure for the analysis of both simple organic compounds and biologically derived macromolecules: Ruthenium tetroxide oxidation. *Chemical Geology* 97, 307-320.
- Stankiewicz, B.A., Kruge, M.A., Mastalerz, M., 1996. A geochemical study of macerals from a Miocene lignite and an Eocene bituminous coal, Indonesia. *Organic Geochemistry* 24 (5), 531 - 545.
- Stanley, S.M., 1994. *Historische Geologie: eine Einführung in die Geschichte der Erde und des Lebens*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford.
- Stewart, W.N., 1990. *Paleobotany and the evolution of plants*, Cambridge University Press, 405 pp.
- Stock, L.M., Tse, K., 1983. Ruthenium tetroxide catalysed oxidation of Illinois No. 6 coal and some representative hydrocarbons. *Fuel* 62, 974 - 976.
- Stout, S.A., Boon, J.J., Spackman, W., 1988. Molecular aspects of the peatification and early coalification of angiosperm and gymnosperm woods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 405 - 414.
- Stout, S.A., Spackman, W., 1989. Peatification and early coalification of wood as deduced by quantitative microscopic methods. *Org. Geochem.* 14, 285 - 298.
- Summerhayes, C.P., 1987. Organic-rich sediments from the North Atlantic. In: Brooks, J., Fleet, A. (Eds.) *Marine Petroleum Source Rocks*, 26, Geol. Soc. Spec. Publ., London, pp. 301 - 316.
- Tarafa, M.E., Whelan, J.K., Farrington, J.W., 1988. Investigation on the effects of organic solvent extraction on whole-rock pyrolysis: Multiple-lobed and symmetrical P2 peaks. *Org. Geochem.* 12, 137 - 149.
- Taylor, B.J., 1961. The stratigraphy of exploratory boreholes in the west Cumberland coalfield. *Bulletin of the Geological Survey of Great Britain* 17, 1 - 74.
- Taylor, T.N., Remy, W., Hass, H., 1992. Parasitism in a 400-million-year-old green alga. *Nature*, 357, 493-494.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. *Organic Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Largeau, C., Derenne, S., Schulten, H.-R., Müller, R., Boon, J.J., Nip, M., Sprenkels, J.C.M., 1989a. Scope and limitations of several pyrolysis methods in the structural elucidation of macromolecular plant constituent in the leaf cuticle of *Agave americana* L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 15, 29 - 54.

- Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989b. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103 - 3106.
- Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1989c. Some mechanisms of flash pyrolysis of naturally occurring higher plant polyesters. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 15, 289 - 295.
- Tegelaar, E.W., De Leeuw, J.W., Saiz-Jimenez, C., 1989d. Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of the Total Environment* 81/82, 1 - 17.
- Tegelaar, E.W., Kerp, H., Visscher, H., Schenck, P.A., De Leeuw, J.W., 1991. Bias of the paleobotanical record as a consequence of variations in the chemical composition of higher vascular plant cuticles. *Palaeobiology* 17, 133 - 144.
- Teichmüller, M., Teichmüller, R., 1950. Das Inkohlungs bild des niedersächsischen Wealdenbeckens. *Z. Dt. Geol. Ges.* 100, 498 - 517.
- Teichmüller, M., Teichmüller, R., 1951. Zur Fazies und Metamorphose der "Kohlen" im Devon des Rheinischen Schiefergebirges. *Z. Dt. Geol. Ges.* 103, 219 - 232.
- Teichmüller, R., 1955. Das Karbon der subvariscischen Saumsenke. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld.
- Teichmüller, M., 1962. Die Genese der Kohle. In: C.R. 4th Congr. Int. Strat. Géol. Carbonifère, Maastricht, pp. 699 - 722.
- Teichmüller, M., Teichmüller, R., 1966. Die Inkohlung im saar-lothringischen Karbon, verglichen mit der im Ruhrkarbon. *Z. dtsh. Geol. Ges.* 11 (71), 243 - 279.
- Teichmüller, M., 1971. Das Inkohlungsprofil des flözführenden Oberkarbons der Bohrung Isselburg 3 nordwestlich von Wesel. *Geol. Mitt.*, 11, 181 - 184.
- Teichmüller, M., 1974. Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit. *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, Krefeld, 37 - 64.
- Teichmüller, M., Ottenjahn, K., 1977. Liptinite und lipoide Stoffe in einem Erdölmuttergestein. *Erdöl und Kohle, Leinfelden-Echterdingen*, 387 - 398.
- Teichmüller, M., Teichmüller, R., 1979. Diagenesis of coal (coalification). In: Larsen, G., Chilingar, G.V. (Eds.) *Diagenesis in sediments and sedimentary rocks*, pp. 207 - 246.
- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the Rock-Eval pyrolysis. *Int. J. Coal Geol.* 2, 197 - 230.
- Teichmüller, M., 1992. Organic petrology in the service of archaeology. *Int. J. Coal Geol.* 20, 1 - 21.
- Thenius, E. & Vávra, N., 1996. Fossilien im Volksglauben und im Alltag. *Kramer, Senckenberg-Buch*; 71, Frankfurt/M..
- Thomas, B.A., Cleal, C.J., 1993. Middle Westphalian plant fossils from the West Cumberland Coalfield, Great Britain. *Geological Journal* 28, 101 - 123.
- Thomson, P.W., 1951. Die Vegetationsänderung im Unter- und Mitteldevon und ihr Niederschlag in der fossilen Sporenflora, 13.09.1951, Vortrag, gehalten auf d. Jahresversammlung d. D. Geol. Ges. in Trier.
- Thomson, P., Pflug, H., 1953. Pollen und Sporen des mitteleuropäischen Tertiärs. *Palaeontographica*, 94, Abt., Stuttgart, 1 - 138.

- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, 4. Auflage. Springer Verlag, Berlin.
- Todorov, I., Schegg, R., Wildi, W., 1993. Thermal maturity and modelling of Mesozoic and Cenozoic sediments in the south of the Rhine Graben and Eastern Jura (Switzerland). *Eclogae geol. Helv.* 86 (3), 667 - 692.
- Trifilieff, 1987. Etude de la structure des fractions polaires de pétroles (résines, asphaltènes) par dégradations sélectives. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- van Aarssen, B.G.K., De Leeuw, J.W., 1992. High-molecular-mass substances in resinites as possible precursors of specific hydrocarbons in fossil fuels. *Org. Geochem.* 19, 315 - 326.
- van Bergen, P.F., Collinson, M.E., de Leeuw, J.W., 1993. Chemical composition and ultrastructure of fossil and extant salvinialean microspore massulae and megaspores. *Grana* 1, 18 - 30.
- van Bergen, P.F., Goni, M.A., Collinson, M.E., Barrie, P.J., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1994. Chemical and microscopic characterization of outer seed coats of fossil and extant water plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(18), 3823-3844.
- van de Meent, D., Brown, S.C., Philp, R.P., Simoneit, B.R.T., 1980. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography- mass spectrometry of kerogens and kerogen precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44, 999 - 1013.
- van Krevelen, D.W., 1961. *Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal-Typology, Physics, Chemistry, Constitution*, Elsevier, Amsterdam.
- Van Loon, A.J., 1999. A revolution in paleontological taxonomy. *Earth Science Reviews*, 48, 121 - 126.
- Veld, H., Fermont, W.J.J., Jegers, L.F., 1993. Organic petrological characterization of Westphalian coals from the Netherlands: a correlation between T_{max} , vitrinite reflectance and hydrogen index. *Org. Geochem.* 20 (6), 659 - 675.
- Veld, H., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.J., Fermon, W.J.J., 1994. Molecular characterization of vitrinite maturation as revealed by flash pyrolysis methods. In: Mukhopadhyay, P.K., Dow, W.G. (Eds.) *Vitrinite reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations*, ACS Symp. Ser. No. 570, American Chemical Society, Washington, DC.
- Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W., 1995. Rekonstruktion des Florensprungs an der Westfal/Stefan-Grenze im Saar-Nahe-Becken. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 197 (2), 225 - 251.
- Vogellehner, D., 1971. *Paläontologie – Grundlagen, Erkenntnisse, Geschichte der Organismen*. Herder Verlag, 110 pp.
- Voigt, E., 1935. Die Erhaltung von Epithelzellen mit Zellkernen von Chromatophoren und Chlorinen in fossiler Froschhaut aus der mitteleozänen Braunkohle des Geiseltals. *Nova Acta Leopoldina*, N.F.3, 339 - 360.
- Voigt, E., 1949. Mikroskopische Untersuchungen an fossilen tierischen Weichteilen. *Z. Dt. Geol. Ges.* 101, 99 - 104.

- Wagenbreth, O., 1999. Geschichte der Geologie in Deutschland. Enke, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 264 pp.
- Walter, R., 1995. Geologie von Mitteleuropa, 6. Auflage, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 566 pp.
- Wampler, T.P., Levy, E.J., 1987. Reproducibility in Pyrolysis - Recent Developments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 12, 75 - 82.
- Waples, D.W., Marzi, R.W., 1998. The universality of the relationship between vitrinite reflectance and transformation ratio. *Organic Geochemistry* 28 (6), 383 - 388.
- Warton, B., Alexander, R., Kagi, R.I., 1999. Characterization of the ruthenium tetroxide oxidation products from the aromatic unresolved complex mixture of a biodegraded crude oil. *Organic Geochemistry* 30, 1255 - 1272.
- Welte, D.H., Horsfield, B., Baker, D.R., 1997. *Petroleum and Basin Evolution*, Springer Verlag, 535 pp.
- Wilmesmeier, S., Steuernagel, S., Wiermann, R., 1993. Comparative FTIR and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopic investigation on sporopollenin of different systemativ origins. *Z. Naturforsch.* 48c, 697 - 701.
- Wilson, M., 1995. Mantle geodynamics and the late Variscan orogeny. *Zbl. Geol. Paläont. Teil 1*, 1994 (5/6), 443 - 446.
- Wolf, M., 1972. Beziehungen zwischen Inkohlung und Geotektonik im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* 141, 222 - 257.
- Wolf, M., Wolff-Fischer, E., 1984. Alginit in Humuskohlen karbonischen Alters und sein Einfluß auf die optischen Eigenschaften des begleitenden Vitrinites. *Glückauf-Forschungsheft*, Essen 45 (5), 243 - 246.
- Wolf, M., 1988. Torf und Kohle. In: Füchtbauer, H. (Hrsg.) *Sedimente und Sedimentgesteine*, Schweizerbart, Stuttgart, pp. 683 - 730.
- Wolmarans, L.G., Kent, L.E., 1982. Geological investigations in Western Dronning Maud Land, Antarctica - a synthesis. *South African Journal of Antarctic Research Supplement* 2.
- Wunderlich, H.G., 1968. Einführung in die Geologie, Bd. 1 Exogene Dynamik. Bibliographisches Institut, Mannheim, Zürich.
- Yen, T.F., 1972. Present status of the structure of petroleum heavy ends and its significance to various technical applications. *Am Chem Soc Div Petrol Chem Prepr* 17, F102 - 114.
- Zetsche, F., Vicari, H., 1931. Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. *Helv. Chim. Acta* 14, 58 - 78.
- Zhang, E., Hatcher, P.G., Davis, A., 1993. Chemical composition of pseudo-phlobaphinite precursors: implications for the presence of aliphatic biopolymers in vitrinite from coal. *Org. Geochem.* 20, 721 - 734.
- Ziegler, B., 1972. Einführung in die Paläobiologie Teil 1: Allgemeine Paläontologie. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 245 pp.
- Zimmermann: *Die Phylogenie der Pflanzen* (2. Auflage) Stuttgart, 1959

Zodrow, E.L., Mastalerz, M., Orem, W.H., Simunek, Z., Bashforth, A.R., 2000. Functional groups and elemental analyses of cuticular morphotypes of *Cordaites principalis* (Germar) Geinitz, Carboniferous Maritimes Basin, Canada. *International Journal of Coal Geology* 45, 1 – 19.

Anhang 1

			Teufe	R _r	TOC	TC	CaCO ₃	TS	S ₁	S ₂	S ₃	T _{max}		PI	S ₂ /S ₃	HI	OI	
			(m / ft)	%	%	%	%	%	mg HC/g Probe	mg HC/g Probe	mg CO2/g Probe	°C	S1+S2	S1 / (S1+S2)		mg HC/g TOC	mg CO2/g TOC	
Devon	U-Devon	UD 1		0,99	29,6	29,2	(-3,36)	-	0,83	31,08	4,04	437	32	0,03	7,69	105	14	
	O-Devon	OD 1		0,76+/-0,05	67,2	66,5	(-5,88)	0,39	19,80	333,25	3,41	440	353	0,06	97,73	496	5	
Karbon	Visé	UK 1		0,88+/-0,06	81,5	81,7	1,68	0,47	16,53	208,82	5,40	438	225	0,07	38,67	256	7	
		UK 2		0,57+/-0,03	58,1	61,45	28,14	0,81	0,57	88,78	10,27	430	89	0,01	8,64	153	18	
		UK 3		0,42+/-0,08	66,3	66,15	(-0,84)	4,47	7,72	457,07	12,88	437	465	0,02	35,49	690	19	
		UK 4		0,39+/-0,06	64,8	69,75	41,59	4,10	9,74	392,95	12,46	436	403	0,03	31,54	575	18	
		UK 5		0,32+/-0,004	69,7	70,6	7,56	3,53	5,23	489,78	12,62	437	495	0,01	38,81	703	18	
		UK 6		0,41+/-0,03	50,8	51,4	5,04	2,52	6,17	131,16	18,95	416	137	0,05	6,92	258	37	
		UK 7		0,37+/-0,03	54,6	55,45	7,56	2,75	4,74	81,98	24,14	412	87	0,06	3,40	150	44	
		UK 8		0,36+/-0,02					11,37	277,35	31,96	428	289	0,04	8,68			
		UK 9		0,40+/-0,04			0,00											
		UK 10		0,42+/-0,03	65,4	71,7	52,93											
Namur		OK 1	56,3		59,5	59,35	(-1,25)	2,08	6,72	121,81	5,62	440	129	0,05	21,67	205	9	
		OK 2	55,32	0,77+/-0,05	71,8	72,9	9,24	1,19	12,83	172,47	5,66	438	185	0,07	30,47	240	8	
		OK 3	45,11		45,8	47,70	15,83	0,837	3,22	131,18	4,26	437	134	0,02	30,79	286	9	
		OK 4	44,75	0,78+/-0,03	71,3	72,95	13,86	2,35	5,72	205,87	5,26	438	212	0,03	39,15	289	7	
		OK 5		1,81+/-0,09	77,9	80,67	23,27	0,94	6,20	40,22	4,03	494	46	0,13	9,98	52	5	
		OK 6	93,87		68,5	68,85	2,92	4,28	3,62	133,58	3,23	453	137	0,03	41,36	195	5	
		OK 7	93,80	1,26+/-0,07	57,4	58,3	7,98	4,48	5,49	122,25	3,05	457	128	0,04	40,15	213	5	
Westfal		OK 8	51,71	1,10+/-0,06	25,2	25,3	0,83	8,75	1,62	28,55	1,7	452	30	0,05	16,79	113	7	
		OK 9	51,61	1,23+/-0,09	62,2	63,65	12,18	7,76	1,47	71,25	5,06	456	73	0,02	14,08	115	8	
		OK 10	11,10	0,78+/-0,03	71,6	73,25	14,16	2,07	10,31	205,74	5,21	429	216	0,05	39,49	288	7	
		OK 11	13,02		72,5	73	4,17	0,856	10,37	234,06	4,76	431	244	0,04	49,17	323	7	
		OK 12	13,9		72,4	72,55	1,25	0,878	6,84	185,06	6,01	434	192	0,04	30,79	256	8	
		OK 13	16,50	0,74+/-0,03	73,5	73,65	1,66	1,61	6,05	189,49	5,16	434	196	0,03	36,72	258	7	
		OK 14	21,35		73,9	77,25	27,91	0,61	3,34	148,04	5,55	435	151	0,02	26,67	200	8	
		OK 15	24,70	0,80+/-0,04	74,6	75,9	11,34	1,39	6,18	189,77	5,93	432	196	0,03	32,00	255	8	
		OK 16	25,5	0,74+/-0,04	73,4	74,25	7,49	1,995	4,95	154,51	5,65	429	159	0,03	27,35	211	8	
		OK 17	29,50	0,79+/-0,04	74,7	76,85	18,48	1,12	6,83	190,66	5,67	433	197	0,03	33,62	255	8	
		OK 18	29,56		69,9	71,15	10,83	1,36	6,11	198,79	4,99	430	205	0,03	39,84	285	7	
		OK 19	29,7		71,8	72,3	4,58	1,04	5,99	182,03	5,36	434	188	0,03	33,96	254	7	
		OK 20	29,9	0,81+/-0,04	71,2	75,4	34,98	1,055	6,71	200,01	5,28	431	207	0,03	37,88	281	7	
		OK 21	49,3	0,76+/-0,03	41,0	42,3	11,25	6,04	3,5	77,17	3,12	430	81	0,04	24,73	188	8	

Tab. 1: Pauschalparameter

		Teufe	R _r	TOC	TC	CaCO ₃	TS	S ₁	S ₂	S ₃	T _{max}	S1+S2	PI	S ₂ /S ₃	HI	OI
		(m / ft)	%	%	%	%	%	mg HC/g Probe	mg HC/g Probe	mg CO2/g Probe	°C	S1 / (S1+S2)	S1 / (S1+S2)		mg HC/g TOC	mg CO2/g TOC
	OK 22	49,5	0,74+/-0,05	68,3	68,8	4,17	2,335	7,99	183,37	4,79	432	191	0,04	38,28	268	7
	OK 23	59,4		67,9	74,05	51,65	1,05	4,03	145,98	6,15	434	150	0,03	23,74	215	9
	OK 24	59,60	0,85+/-0,06	68,2	74,55	53,35	1,23	3,72	167,26	5,44	433	171	0,02	30,74	245	8
	OK 25	59,75		72,8	78,0	43,32	0,56	4,72	161,64	6,45	435	166	0,03	25,06	222	9
	OK 26	63,85	0,87+/-0,04	27,0	27,55	4,99	0,26	3,77	58,55	2,26	434	62	0,06	25,91	217	8
	OK 27	77,88	0,82+/-0,04	77,9	77,5	(-2,94)	0,84	4,45	186,40	5,74	435	191	0,02	32,47	239	7
	OK 28	78,00	0,83+/-0,03	78,6	78,45	(-0,83)	1,14	5,88	194,11	5,57	437	200	0,03	34,85	247	7
	OK 29	78,25	0,83+/-0,04	73,2	76,15	24,57	1,26	7,17	190,64	4,98	393	198	0,04	38,28	260	7
	OK 30	78,50	0,80+/-0,03	76,6	78,80	18,74	1,07	5,52	199,84	6,44	436	205	0,03	31,03	261	8
	OK 31		0,95+/-1,07	54,9	58,0	26,04		2,05	63,31	4,26	446	65	0,03	14,86	115	8
	OK 32		0,63+/-0,02	72,8	70,1	(-22,68)		3,65	39,48	31,59	427	43	0,08	1,25	54	43
	OK 33		1,21+/-0,04			0,00		1,79	112,90	3,08	454	115	0,02	36,66		
	OK 34		0,94+/-0,03			0,00		2,43	58,10	6,20	443	61	0,04	9,37		
	OK 35		0,82+/-0,04			0,00		8,20	43,50	13,74	440	52	0,16	3,17		
	OK 36			68,2	68,1	(-0,42)	0,87	2,67	184,65	7,84	421	187	0,01	23,55	271	12
Perm	UP 1		1,08+/-0,03	79,4	80,0	5,04	0,46	6,66	155,61	7,22	454	162	0,04	21,55	196	9
	UP 2		0,41+/-0,02	62,4	62,9	4,20		3,60	20,45	49,20	420	24	0,15	0,42	33	79
	UP 3		0,45+/-0,03	65,2	66,5	10,92		2,01	28,26	24,66	417	30	0,07	1,15	43	38
	UP 4		0,65+/-0,05	76,1	76,75	5,88	1,50	6,84	237,37	6,30	440	244	0,03	37,68	312	8
Obere Trias	OT 1		0,51	24,6		0,00		0,60	30,22	18,50	426	31	0,02	1,63	123	75
	OT 2		0,51	60,9		0,00		0,36	35,92	39,53	424	36	0,01	0,91	59	65
	OT 3		0,51	50,5		0,00		0,25	27,30	61,48	427	28	0,01	0,44	54	122
	OT 4		0,51	10,1		0,00		0,10	7,05	14,01	431	7	0,01	0,50	70	138
Eozän	Ez 1		0,27+/-0,05	45,3				19,31	175,76	17,08	417	195	0,10	10,29	388	38
	Ez 2		0,28+/-0,05	62,6	60,6	(-16,80)		4,56	76,90	26,75	414	81	0,06	2,87	123	43
	Ez 3		0,27+/-0,04	44,7	43,3	(-11,76)		9,62	120,83	17,27	417	130	0,07	7,00	270	39
Rezent	Rz 1					0,00										
	Rz 2			11,9	13,3	1,40										
	Rz 4					0,00										
	Rz 3					0,00										

Tab. 1: Pauschalparameter

	Huminit/Vitrinit	Liptinit	Ton	Liptinit/Ton	Inertinit	Pyrit	CaCO₃	Summe Inertinit	
	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	
UD 1	42,5	8,0	46,0	54,0	1,5	1,5	0,5	3,5	100,0
OD 1	22,0	77,0	0,5	77,5	0,0	0,0	0,5	0,5	100,0
UK 1	37,0	31,0	3,0	34,0	28,0	0,0	1,0	29,0	100,0
UK 2	65,5	13,0	1,5	14,5	19,0	1,0	0,0	20,0	100,0
UK 3	0,0	61,5	36,0	97,5	2,5	0,0	0,0	2,5	100,0
UK 4	2,0	65,5	27,5	93,0	5,0	0,0	0,0	5,0	100,0
UK 5	1,5	61,5	34,5	96,0	2,5	0,0	0,0	2,5	100,0
UK 6	28,0	29,5	25,0	54,5	17,5	0,0	0,0	17,5	100,0
UK 7	66,5	14,0	7,0	21,0	10,0	0,0	2,5	12,5	100,0
UK 8	25,0	64,0	11,0	75,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
UK 9	21,0	52,0	25,0	77,0	2,0	0,0	0,0	2,0	100,0
UK 10	35,5	41,5	12,0	53,5	10,5	0,0	0,5	11,0	100,0
OK 2	39,0	15,0	36,0	51,0	2,5	2,0	5,5	10,0	100,0
OK 4	64,0	12,5	0,5	13,0	13,5	5,0	4,5	23,0	100,0
OK 5	91,2	0,0	8,8	8,8	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
OK 9	18,5	0,0	38,0	38,0	2,5	10,0	31,0	43,5	100,0
OK 10	83,5	8,5	2,0	10,5	5,0	1,0	0,0	6,0	100,0
OK 13	67,0	17,5	1,0	18,5	14,5	0,0	0,0	14,5	100,0
OK 15	25,0	11,0	7,0	18,0	57,0	0,0	0,0	57,0	100,0
OK 16	43,5	15,0	1,5	16,5	38,0	2,0	0,0	40,0	100,0
OK 17	41,5	19,5	2,0	21,5	36,5	0,5	0,0	37,0	100,0
OK 20	76,5	11,0	2,5	13,5	10,0	0,0	0,0	10,0	100,0
OK 21	58,5	15,0	10,0	25,0	13,5	3,0	0,0	16,5	100,0

Tab. 2: Maceralgruppenverteilung

	Huminit/Vitrinit	Liptinit	Ton	Liptinit/Ton	Inertinit	Pyrit	CaCO₃	Summe Inertinit	
	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	Vol.%	
OK 22	71,5	11,5	1,5	13,0	12,5	2,5	0,5	15,5	100,0
OK 24	71,5	8,0	3,0	11,0	14,5	3,0	0,0	17,5	100,0
OK 26	30,0	9,0	24,5	33,5	30,5	1,0	5,0	36,5	100,0
OK 27	74,0	14,0	0,5	14,5	10,5	0,0	1,0	11,5	100,0
OK 28	80,5	12,0	0,0	12,0	7,5	0,0	0,0	7,5	100,0
OK 29	72,5	17,0	1,5	18,5	9,0	0,0	0,0	9,0	100,0
OK 30	80,0	8,0	0,5	8,5	11,5	0,0	0,0	11,5	100,0
OK 31	51,0	2,0	6,0	8,0	13,0	4,0	24,0	41,0	100,0
OK 32	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
OK 33	81,5	0,0	0,0	0,0	0,3	18,2	0,0	18,5	100,0
OK 34	76,8	0,4	0,0	0,4	2,4	20,4	0,0	22,8	100,0
OK 35	82,8	0,0	0,0	0,0	1,6	15,6	0,0	17,2	100,0
UP 1	83,5	16,5	0,0	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
UP 2	63,0	17,5	4,5	22,0	14,5	0,0	0,5	15,0	100,0
UP 3	30,0	15,0	9,0	24,0	44,0	0,0	2,0	46,0	100,0
OT 1	3,2	60,0	12,6	72,6	24,2	0,0	0,0	24,2	100,0
OT 2	19,0	20,8	0,2	21,0	60,0	0,0	0,0	60,0	100,0
OT 3	81,6	13,2	4,6	17,8	0,6	0,0	0,0	0,6	100,0
OT 4	12,6	7,6	76,4	84,0	3,4	0,0	0,0	3,4	100,0
Ez 1	60,5	18,5	16,0	34,5	0,0	4,5	0,5	5,0	100,0
Ez 2	76,5	9,5	10,0	19,5	1,0	2,5	0,5	4,0	100,0

Tab. 2: Maceralgruppenverteilung

Sporites sp. (? Protopteridium hostinense Krejčí)
Sporites sp. (? Barrandeina dusliana Krejčí)
Leiotriletes cf. simplex Naumova
Calamospora sp.
Punctatisporites cf. punctatus Ibrahim
Punctatisporites tortuosus Tschibrikova
Punctatisporites intrornatus Riegel
Lophozonotriletes sp.
Retusotriletes sp.
Retusotriletes rotundus Streel
Dibolisporites (Bullatisporites) bullatus Richardson
Dibolisporites cf. echinaceus (Eisenack) Richardson
Apiculiretusispora sp.
Apiculiretusispora cf. brandtii Streel
Emphanisporistes sp.
Dictyotriletes sp.
Geminospora cf. extensa Naumova
Cyclogranisporites cf. leopoldii (Kremp) Potonie et Kremp
Acanthotriletes sp.
Brochotriletes sp.
Rhabdosporites sp.
Leiosphaeridia cf. microgranifera Staplin
Leiosphaeridia acerscabrella Johnson

Tab. 3: Sporenzusammensetzung der Probe UD 1

Laevigatosporites palaeogenicus Kr.
Verrucatosporites secundus Kr.
Stereisporites steroides Th. und Pf.
Toripunctisporis cf. Granuloides Kr.
Toroisporis sp.
Leiotriletes adriensis Th. und Pf.
Punctatisporites sp.
Cicatricosisporites cf. Dorogensis R. Pot. And Gell.
Triplanosporites sinuosus Pflug
Concavisporites sp.
Spongiosisporites torrugulatus Kr.
Echinatisporites sp.
Verrucosisporites sp. (aff. quintus)
Cicatricosisporites dorogensis R. Pot. und Gell.
Polypodiaceoisporites sp.
Pityosporites microalatus R. Pot.
Inaperturopollenites dubius R. Pot.
Monocolpopollenites sp. (Palmae)
Gothanipollis sp.
Gothanipollis cf. gothani Kr.
Anacolosidites sp.
Oligopollis sp.
Triatriopollenites myricoides Th. und Pf.
Triatriopollenites quietus R. Pot.
Triatriopollenites excelsus R. Pot. (cf. Myricaceae)
Tripoporollenites robustus Pflug
Triatriopollenites excelsus R. Pot.
Triatriopollenites bituitus R. Pot.
Triatriopollenites coryphaeus R. Pot.
Tripoporollenites cf. Robustus Pf.
Subtripoporollenites sp. (cf. Juglandaceae)
Extratripoporollenites pompeckji R. Pot.
Intratripoporollenites rizophorus R. Pot.
Tricolpopollenites liblarensis Thoms. (Cupuliferae)
Tricolpopollenites microhenrici R. Pot. (Cupuliferae)
Tricolpopollenites iliacus Th. und Pf. (Aquifoliaceae)
Tricolporopollenites cingulum R. Pot.
Tricolporopollenites cf. Megaexactus R. Pot. (cf. Cyrillaceae)
Tetracolporopollenites sapotoides Pf. und Th. (Sapotaceae)
Tetracolporopollenites manifestus R. Pot. (Sapotaceae)
Tetradopollenites cf. Erius R. Pot. (Eriaceae)
Reticulataepollis sp.
Ovoidites microligneolus Kr.

Tab. 4: Sporenzusammensetzung der Proben Ez 1-3

			Teufe (m / ft)	R _r %	O-H Valenzschw. (Alkohole oder Phenole) N-H Valenzschw. (Amine oder Amide)	Aromatische C-H Valenzschw.	C-H Valenzschw. mit 2 Banden (CH ₂ , CH ₃)	C=O Valenzschw. (isoliert und konjugiert)	C-C Valenzschw. in arom. Ringen	C-C Valenzschw. in arom. Ringen
					3600 - 3200 cm ⁻¹	3100 - 3000 cm ⁻¹	2960 - 2850 cm ⁻¹	1760 - 1690 cm ⁻¹	ca. 1600 cm ⁻¹	ca. 1516 cm ⁻¹
Devon	U-Devon	UD 1		1,14 +/- 0,05	##	##	###	#	####	n.d.
				0,89 +/- 0,08						
	O-Devon	OD 1		0,76 +/- 0,05	####	###	#####	###	####	n.d.
Karbon	Visé	UK 1		0,88 +/- 0,06	###	###	####	##	####	n.d.
		UK 2		0,57 +/- 0,03	#####	##	###	#####	####	n.d.
		UK 3		0,42 +/- 0,08	####	##	#####	#####	####	n.d.
		UK 4		0,39 +/- 0,06	####	#	#####	#####	####	n.d.
		UK 5		0,32 +/- 0,004	####	#	#####	#####	####	n.d.
		UK 6		0,41 +/- 0,03	#####	#	####	#	###	n.d.
		UK 7		0,37 +/- 0,03	####	# - ##	###	#	###	n.d.
		UK 8		0,36 +/- 0,02	####	##	###	#	###	n.d.
		UK 9		0,40 +/- 0,04	####	##	#####	#	###	n.d.
		UK 10		0,42 +/- 0,03	####	##	###	#	###	n.d.
Namur		OK 2	55,32	0,77 +/- 0,05	###	###	#####	# - ##	####	n.d.
		OK 4	44,75	0,78 +/- 0,03	#	###	#####	###	####	n.d.
		OK 5		1,81 +/- 0,09	#	###	##	##	###	n.d.
		OK 7	93,80	1,26 +/- 0,07	###	###	#####	#	####	n.d.
Westfal		OK 8	51,71	1,10 +/- 0,06	##	###	##	#	###	n.d.
		OK 9	51,61	1,23 +/- 0,09	##	###	##	#	###	n.d.
		OK 10	11,10	0,78 +/- 0,03	####	##	###	#	###	n.d.
		OK 13	16,50	0,74 +/- 0,03	####	##	###	#	###	n.d.
		OK 15	24,70	0,80 +/- 0,04	####	###	#####	###	####	n.d.
		OK 16	25,5	0,74 +/- 0,04	##	##	###	###	####	n.d.
		OK 17	29,50	0,79 +/- 0,04	##	##	#####	###	####	n.d.
		OK 20	29,9	0,81 +/- 0,04	##	##	###	###	####	n.d.
		OK 21	49,3	0,76 +/- 0,03	####	###	###	###	####	n.d.
		OK 22	49,5	0,74 +/- 0,05	####	###	#####	###	####	n.d.
		OK 24	59,60	0,85 +/- 0,06	##	##	###	###	####	n.d.
		OK 26	63,85	0,87 +/- 0,04	##	##	#####	# - ##	####	n.d.
		OK 27	77,88	0,82 +/- 0,04	####	###	###	###	####	n.d.
		OK 28	78,00	0,83 +/- 0,03	####	###	###	###	####	n.d.
		OK 29	78,25	0,83 +/- 0,04	##	##	#####	###	####	n.d.
		OK 30	78,50	0,80 +/- 0,03	####	###	###	###	####	n.d.
OK 31		0,95 +/- 1,07	###	###	### - ###	###	###	n.d.		
OK 32		0,63 +/- 0,02	####	###	###	##	####	n.d.		
OK 33		1,21 +/- 0,04	####	###	###	# - ##	####	n.d.		
OK 34		0,94 +/- 0,03	####	###	###	##	####	n.d.		
OK 35		0,82 +/- 0,04	####	###	###	##	####	n.d.		
OK 36			####	##	###	##	####	n.d.		
Perm		UP 1		1,08 +/- 0,03	##	###	###	##	####	n.d.
		UP 2		0,41 +/- 0,02	####	##	#####	#####	####	n.d.
		UP 3		0,45 +/- 0,03	###	###	###	#	####	n.d.
Obere Trias		OT 1		0,51						
		OT 2		0,51						
		OT 3		0,51						
		OT 4		0,51						
Eozän		Ez 1		0,27						
		Ez 2		0,28						
		Ez 3		0,27						
Rezent		Rz 1			#####	n.s.	#	n.s.	####	n.d.
		Rz 2			#####	n.s.	#	n.s.	####	n.d.
		Rz 4			#####	n.s.	#	n.s.	####	n.d.
		Rz 3								

relative Häufigkeit des Auftretens: # = schwach bis ##### = sehr dominant

			Teufe	R _r	asymmetr.	symmetr.	C-O Valenzschw.	C-O Valenzchw.	C-O Valenzchw.
			(m / ft)	%	Deformationsschw.	Deformationsschw.	in Ethern	in Estern, Carbonsäuren	in Ethern
					von CH ₃ , CH ₂	von CH ₃	ca. 1240 cm ⁻¹	oder Ethern	ca. 1039 cm ⁻¹
					ca. 1440 cm ⁻¹	ca. 1375 cm ⁻¹		1170 cm ⁻¹	
Devon	U-Devon	UD 1		1,14 +/- 0,05	###	##	#	##	###
				0,89 +/- 0,08					
	O-Devon	OD 1		0,76 +/- 0,05	####	###	##	##	#####
Karbon	Visé	UK 1		0,88 +/- 0,06	####	##	##	##	##
		UK 2		0,57 +/- 0,03	###	###	##	##	#####
		UK 3		0,42 +/- 0,08	####	###	###	###	#####
		UK 4		0,39 +/- 0,06	####	###	###	###	#####
		UK 5		0,32 +/- 0,004	####	##	###	##	##
		UK 6		0,41 +/- 0,03	####	##	###	##	##
		UK 7		0,37 +/- 0,03	####	##	###	###	#####
		UK 8		0,36 +/- 0,02	####	##	###	###	###
		UK 9		0,40 +/- 0,04	####	##	###	###	###
		UK 10		0,42 +/- 0,03	####	##	###	###	###
Namur		OK 2	55,32	0,77 +/- 0,05	####	##	##	##	##
		OK 4	44,75	0,78 +/- 0,03	####	###	###	##	##
		OK 5		1,81 +/- 0,09	###	##	##	#	##
		OK 7	93,80	1,26 +/- 0,07	####	##	##	##	#####
Westfalen		OK 8	51,71	1,10 +/- 0,06	##	#	##	##	# - ##
		OK 9	51,61	1,23 +/- 0,09	##	#	###	##	# - ##
		OK 10	11,10	0,78 +/- 0,03	####	##	###	###	#####
		OK 13	16,50	0,74 +/- 0,03	####	##	###	###	#####
		OK 15	24,70	0,80 +/- 0,04	####	###	###	##	###
		OK 16	25,5	0,74 +/- 0,04	####	###	##	###	###
		OK 17	29,50	0,79 +/- 0,04	####	###	##	###	###
		OK 20	29,9	0,81 +/- 0,04	####	###	##	###	###
		OK 21	49,3	0,76 +/- 0,03	####	###	##	##	#####
		OK 22	49,5	0,74 +/- 0,05	####	###	##	##	#####
		OK 24	59,60	0,85 +/- 0,06	####	###	##	###	###
		OK 26	63,85	0,87 +/- 0,04	###	##	#	# - ##	#####
		OK 27	77,88	0,82 +/- 0,04	####	###	##	##	##
		OK 28	78,00	0,83 +/- 0,03	####	###	##	##	##
		OK 29	78,25	0,83 +/- 0,04	####	###	##	###	###
		OK 30	78,50	0,80 +/- 0,03	####	###	##	###	###
OK 31		0,95 +/- 1,07	####	###	##	###	###		
OK 32		0,63 +/- 0,02	####	###	##	##	###		
OK 33		1,21 +/- 0,04	####	###	##	##	# - ##		
OK 34		0,94 +/- 0,03	####	###	##	##	###		
OK 35		0,82 +/- 0,04	####	##	#####	#####	#####		
OK 36			####	##	#####	#####	#####		
Perm		UP 1		1,08 +/- 0,03	####	##	##	##	##
		UP 2		0,41 +/- 0,02	###	###	##	##	###
		UP 3		0,45 +/- 0,03	###	##	#	#	####
Obere Trias		OT 1		0,51					
		OT 2		0,51					
		OT 3		0,51					
		OT 4		0,51					
Eozän		Ez 1		0,27					
		Ez 2		0,28					
		Ez 3		0,27					
Rezent		Rz 1			###	####	n.s.	n.s.	#####
		Rz 2			###	####	n.s.	n.s.	#####
		Rz 4			###	####	n.s.	n.s.	#####
		Rz 3							

relative Häufigkeit des Auftretens: # = schwach bis ##### = :

Probennummer	Rr [%]	O-H (3400)	C-Harom (3100-3000)	C-H aliph (3000-2700)	C=O (1750-1640)	C=Carom (1600-1500)	(1300-1050)	(1050-950)	Berechnungsgrundlage (1800-600)	C=Carom/ C-Harom	C-Harom/ C-Haliph
OD 1	0,76	215,035	40,078	1170,805	106,33	1037,534	2081,175	1503,551	7358,676	25,888	0,0342
UK 1	0,88	0	38,19	359,93	87,958	569,581	1324,721	547,954	4277,264	14,914	0,1061
UK 2	0,57	67,101	5,406	72,118	137,185	455,787	652,805	406,977	2369,799	84,311	0,0750
UK 3	0,42	218,164	6,981	901,692	456,991	942,716	1479,793	853,162	5148,288	135,040	0,0077
UK 4	0,39	129,005	0	803,546	636,067	1009,887	1277,308	815,215	5325,822	0,000	0,0000
UK 5	0,32	75,491	0	464,781	263,637	621,589	687,248	414,876	2832,593	0,000	0,0000
UK 6	0,41	538,47	10,524	325,644	594,777	1653,737	1761,968	1125,036	6907,501	157,140	0,0323
UK 7	0,37	0	8,144	154,785	467,89	921,839	1044,555	503,643	4127,445	113,192	0,0526
OK 2	0,77	119,614	74,066	1277,999	231,214	1965,087	3909,341	1297,414	11859,869	26,532	0,0580
OK 4	0,78	0	19,791	246,419	93,407	518,417	670,992	423,728	3346,401	26,195	0,0803
OK 5	1,81	52,209	42,841	155,953	118,886	736,891	1869,905	846,78	5934,233	17,201	0,2747
OK 7	1,26	113,281	59,924	525,472	117,298	844,272	3212,187	2653,651	10492,375	14,089	0,1140
OK 15	0,80	264,705	22,379	284,032	76,623	637,529	1345,106	615,743	4095,661	28,488	0,0788
OK 16	0,74	108,215	21,272	248,902	90,087	897,296	2099,023	814,708	6061,491	42,182	0,0855
OK 17	0,79	43,496	40,706	671,146	227,731	2418,074	4272,935	1421,721	13131,241	59,403	0,0607
OK 20	0,81	72,965	27,494	727,94	138,558	1113,371	2303,236	993,664	7203,032	40,495	0,0378
OK 21	0,76	353,423	26,383	655,185	94,808	993,289	7019,221	560,96	10486,687	37,649	0,0403
OK 24	0,85	15,81	24,372	265,418	128,128	1224,789	2804,252	1027,546	8100,697	50,254	0,0918
OK 27	0,82	392,65	36,239	525,313	115,009	1308,543	2662,334	625,804	7414,604	36,109	0,0690
OK 29	0,83	140,435	40,985	521,018	108,628	911,281	1969,758	457,803	5297,504	22,235	0,0787
OK 33	1,21	256,106	49,008	525,019	101,386	1007,176	2311,289	721,22	6434,806	20,551	0,0933
OK 34	0,94	80,573	22,094	407,665	91,855	1032,991	2549,394	1479,35	7242,487	46,754	0,0542
OK 35	0,82	176,618	15,943	230,274	164,205	979,65	1799,004	724,715	5335,531	61,447	0,0692
UP 1	1,08	57,652	34,409	444,777	179,072	879,532	1251,021	409,358	4408,922	25,561	0,0774

Tab. 6: Integration zu den Messungen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Probennummer	Rr [%]	Gesamtadsorption= Berechnungsgrundl.+ C-Haliph.+C-Harom.+O-H	C-Haliph/ Gesamtad	C-Haromat/ Gesamtad	O-H/ Gesamtad
OD 1	0,76	8784,594	0,133	0,005	0,024
UK 1	0,88	4675,384	0,077	0,008	0,000
UK 2	0,57	2514,424	0,029	0,002	0,027
UK 3	0,42	6275,125	0,144	0,001	0,035
UK 4	0,39	6258,373	0,128	0,000	0,021
UK 5	0,32	3372,865	0,138	0,000	0,022
UK 6	0,41	7782,139	0,042	0,001	0,069
UK 7	0,37	4290,374	0,036	0,002	0,000
OK 2	0,77	13331,548	0,096	0,006	0,009
OK 4	0,78	3612,611	0,068	0,005	0,000
OK 5	1,81	6185,236	0,025	0,007	0,008
OK 7	1,26	11191,052	0,047	0,005	0,010
OK 15	0,80	4666,777	0,061	0,005	0,057
OK 16	0,74	6439,88	0,039	0,003	0,017
OK 17	0,79	13886,589	0,048	0,003	0,003
OK 20	0,81	8031,431	0,091	0,003	0,009
OK 21	0,76	11521,678	0,057	0,002	0,031
OK 24	0,85	8406,297	0,032	0,003	0,002
OK 27	0,82	8368,806	0,063	0,004	0,047
OK 29	0,83	5999,942	0,087	0,007	0,023
OK 33	1,21	7264,939	0,072	0,007	0,035
OK 34	0,94	7752,819	0,053	0,003	0,010
OK 35	0,82	5758,366	0,040	0,003	0,031
UP 1	1,08	4945,76	0,090	0,007	0,012

Tab. 6: Integration zu den Messungen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

	m/z	UD 1	OD 1	UK 1	UK 2
Alkane	71	####	####	###	###
Kettenlängenbereich		7 - 25	7 - 29	7 - 29	7 - 27
Maximum		10 - 12	9 - 11	10 - 12	12 - 14
verz. Alkane		tr	tr	tr	tr
Alkene	69	##	##	#	## - ###
verz. Alkene		tr	tr	tr	tr
Pristan		tr	##	#	tr - #
Phytan		tr	tr	tr	tr - #
Benzol		./.	###	#	tr
C ₁ -Benzol		##	###	##	###
C ₂ -Benzol		##	### - ####	####	## - ###
C ₃ -Benzol		#	##	#	tr
C ₄ -Benzol		tr - #	tr	tr - #	tr
Phenol		#	##	####	####
C ₁ -Phenol		#	## - ###	##	####
C ₂ -Phenol		tr - #	##	##	##
C ₃ -Phenol		tr	#	#	# - ##
C ₄ -Phenol		tr	tr	tr	tr - #
Naphthalin		tr	## - ###	### - ####	## - ###
C ₁ -Naphthalin		##	####	###	###
C ₂ -Naphthalin		##	##	##	tr - #
C ₃ -Naphthalin		tr	##	##	tr - #
C ₄ -Naphthalin		tr	tr - #	tr - #	tr
Dibenzofuran		tr	tr	tr - #	tr
Anthracen		tr	tr	tr	tr
Phenantren		tr	tr	tr	tr
Fettsäuren		./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren		./.	./.	./.	./.
Inden		tr - #	#	##	tr
Indan		tr - #	#	#	tr
Dibenzotiofen		./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran		tr	tr - #	#	tr
Methylinden		tr	##	##	tr
C ₂ -Inden		tr	#	tr	tr
C ₃ -Inden		tr	tr	tr	tr
Me-Phenantren		tr	tr	tr - #	tr
C ₂ -Phenantrene		tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene		tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure		tr	#	tr - #	tr
relative Häufigkeit des Auftretens: tr = Spuren bis #### = dominant					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	UK 3	UK 4	UK 5	UK 6	UK 7
Alkane	####	####	####	##	#
Kettenlängenbereich	7 - 29	7 - 29	8 - 22	7 - 29	7 - 29
Maximum	8 - 10	9 - 11	11 - 13	9 - 11	9 - 11
verz. Alkane	tr	tr	tr	tr	tr
Alkene	####	####	####	##	#
verz. Alkene	tr	tr	tr	tr	tr
Pristan	#	tr - #	#	tr	tr
Phytan	#	tr	#	tr	tr
Benzol	##	###	./.	#	tr
C ₁ -Benzol	###	###	###	####	#
C ₂ -Benzol	##	##	### - ####	####	###
C ₃ -Benzol	#	tr - #	###	##	#
C ₄ -Benzol	tr	tr - #	#	tr	#
Phenol	#	#	###	###	###
C ₁ -Phenol	#	#	##	###	###
C ₂ -Phenol	tr	#	##	#	#
C ₃ -Phenol	tr	#	#	tr	tr
C ₄ -Phenol	tr	tr	#	tr	tr
Naphthalin	#	#	#	##	tr - #
C ₁ -Naphthalin	###	###	###	##	#
C ₂ -Naphthalin	#	tr - #	###	tr - #	tr
C ₃ -Naphthalin	tr - #	tr - #	#	tr - #	tr
C ₄ -Naphthalin	tr - #	tr - #	#	tr - #	tr
Dibenzofuran	tr	tr	tr	tr	tr
Anthracen	tr	tr	#	tr	tr
Phenantren	tr	tr	#	tr	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	tr - #	tr	#	# - ##	tr - #
Indan	tr - #	tr	#	# - ##	tr - #
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr - #	tr	tr	tr	tr
Methylinden	tr - #	tr	tr - #	tr - #	tr
C ₂ -Inden	tr	tr	tr - #	tr	tr
C ₃ -Inden	tr	tr	tr - #	tr	tr
Me-Phenantren	tr - #	tr	tr	tr - #	tr
C ₂ -Phenantrene	tr - #	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene	tr - #	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	tr - #	tr	###	tr - #	#
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	UK 8	UK 9	UK 10	OK 2	OK 4
Alkane	###	###	tr	#	#
Kettenlängenbereich	7 - 27	8 - 28	8 - 27	8 - 28	8 - 28
Maximum	10-11/19-22	11-13/18-21	12 - 14	13 - 15	19 - 21
verz. Alkane	tr	tr	./.	tr	tr
Alkene	###	###	tr	#	#
verz. Alkene	tr	tr	./.	tr	tr
Pristan	#	#	tr	tr	tr
Phytan	#	#	tr	tr	tr
Benzol	./.	./.	./.	./.	./.
C ₁ -Benzol	#	##	###	##	#
C ₂ -Benzol	####	###	##	##	#
C ₃ -Benzol	tr	#	# - ##	tr	tr
C ₄ -Benzol	tr	tr - #	tr	tr	tr
Phenol	###	###	#	#	#
C ₁ -Phenol	tr - #	tr - #	#	# - ##	##
C ₂ -Phenol	tr	tr	tr	##	#
C ₃ -Phenol	tr - #	tr - #	tr	tr	tr
C ₄ -Phenol	tr	tr	#	tr	tr
Naphthalin	#	#	#	tr	#
C ₁ -Naphthalin	##	##	#	#	#
C ₂ -Naphthalin	##	##	#	#	#
C ₃ -Naphthalin	tr	tr	tr	#	tr
C ₄ -Naphthalin	tr	tr - #	tr	tr	tr
Dibenzofuran	tr	tr	tr	tr	tr
Anthracen	tr	tr	tr	tr	tr
Phenantren	tr	tr	tr	tr	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	tr	tr - #	tr	tr	tr
Indan	tr	tr - #	tr	tr	tr
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr	tr	tr	tr	tr
Methylinden	tr	tr	tr	tr	tr
C ₂ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
Me-Phenantren	tr	tr	tr	tr	tr
C ₂ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	tr	tr	tr	tr	tr
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	OK 5	OK 7	OK 9	OK 15	OK 16
Alkane	./.	#	###	###	###
Kettenlängenbereich		8 - 25	8 - 30	7 - 28	7 - 28
Maximum		13 - 14	18 - 21	11 - 14	12 - 14
verz. Alkane	./.	tr	tr	tr	tr
Alkene	./.	#	tr	##	##
verz. Alkene	./.	tr	tr	tr	tr
Pristan	tr	tr	#	##	##
Phytan	./.	tr	#	# - ##	#
Benzol	./.	./.	./.	tr	#
C ₁ -Benzol	#####	##	##	##	###
C ₂ -Benzol	###	##	##	###	###
C ₃ -Benzol	##	tr	##	##	##
C ₄ -Benzol	tr	tr	#	#	#
Phenol	# - ##	#	##	##	###
C ₁ -Phenol	tr	#	tr	##	##
C ₂ -Phenol	tr	tr	tr	#	##
C ₃ -Phenol	tr	tr	tr	tr	#
C ₄ -Phenol	tr	tr	tr	tr	tr
Naphthalin	#	# - ##	#	#	###
C ₁ -Naphthalin	###	##	##	##	#####
C ₂ -Naphthalin	##	##	##	##	#####
C ₃ -Naphthalin	#	#	#	##	###
C ₄ -Naphthalin	#	tr	#	#	##
Dibenzofuran	tr	tr	tr	#	##
Anthracen	tr	tr	tr - #	#	tr
Phenantren	tr	tr	tr - #	#	##
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	tr	tr	tr	#	#
Indan	tr	tr	tr	#	#
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr	tr	tr	#	###
Methylinden	tr	tr	tr	##	##
C ₂ -Inden	tr	tr	tr	#	#
C ₃ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
Me-Phenantren	tr	tr	tr	#	##
C ₂ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	##
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	tr	tr	tr	##	tr
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	OK 17	OK 20	OK 21	OK 24	OK 26
Alkane	###	##	##	###	####
Kettenlängenbereich	7 - 28	7 - 29	7 - 28	7 - 28	7 - 29
Maximum	10 - 12	13 - 15	13 - 15	15 - 17	14 - 16
verz. Alkane	tr	tr	tr	tr	tr
Alkene	## - ###	#	# - ##	###	##
verz. Alkene	tr	tr	tr	tr	tr
Pristan	##	tr	##	###	##
Phytan	##	#	tr - #	###	##
Benzol	#	tr	tr	###	tr
C ₁ -Benzol	###	##	###	####	#
C ₂ -Benzol	###	##	###	####	##
C ₃ -Benzol	##	#	#	##	#
C ₄ -Benzol	#	tr	tr - #	##	tr
Phenol	###	# - ##	##	###	##
C ₁ -Phenol	##	#	#	##	#
C ₂ -Phenol	##	#	#	##	#
C ₃ -Phenol	#	tr	tr	#	tr
C ₄ -Phenol	tr	tr	tr	tr	tr
Naphthalin	#	##	# - ##	#	##
C ₁ -Naphthalin	##	##	###	##	## - ###
C ₂ -Naphthalin	## - ###	##	###	## - ###	## - ###
C ₃ -Naphthalin	##	##	##	## - ###	##
C ₄ -Naphthalin	#	#	#	#	#
Dibenzofuran	tr	tr	tr - #	tr	tr
Anthracen	tr	tr	tr	#	#
Phenantren	tr	tr	tr	tr	#
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	#	tr	tr - #	#	tr
Indan	#	tr	tr - #	#	tr
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	#	#	tr - #	#	#
Methylinden	# - ##	#	#	# - ##	#
C ₂ -Inden	#	#	#	#	##
C ₃ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
Me-Phenantren	#	#	# - ##	# - ##	#
C ₂ -Phenantrene	#	#	# - ##	# - ##	#
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	#	tr	tr
Hexadecansäure	###	#	tr	###	## - ###
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	OK 27	OK 29	OK 31	OK 32	OK 33
Alkane	##	###	##	tr	###
Kettenlängenbereich	8 - 29	7 - 29	8 - 24	8 - 24	7 - 27
Maximum	13 - 15	11 - 14	13 - 14	13 - 14	14 - 16
verz. Alkane	tr	tr	tr	./.	tr
Alkene	##	## - ###	##	tr	#
verz. Alkene	tr	tr	tr	./.	tr
Pristan	tr	#	tr - #	tr	##
Phytan	tr	#	tr - #	tr	#
Benzol	./.	#	./.	./.	tr
C ₁ -Benzol	#	###	###	###	###
C ₂ -Benzol	##	###	###	##	### - #####
C ₃ -Benzol	#	##	##	tr	##
C ₄ -Benzol	tr	#	#	tr	#
Phenol	#	##	##	##	# - ##
C ₁ -Phenol	##	###	# - ##	##	###
C ₂ -Phenol	##	###	#	tr	###
C ₃ -Phenol	tr - #	##	tr	tr	#
C ₄ -Phenol	tr	#	tr	tr	#
Naphthalin	##	## - ###	#	tr	#
C ₁ -Naphthalin	##	###	# - ##	tr	###
C ₂ -Naphthalin	##	###	# - ##	tr	###
C ₃ -Naphthalin	tr - #	###	#	tr	###
C ₄ -Naphthalin	tr	##	tr	tr	##
Dibenzofuran	tr	#	tr	tr	tr
Anthracen	tr	#	tr	tr	tr
Phenantren	tr	#	tr	tr	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	tr	#	tr	tr	#
Indan	tr	#	tr	tr	#
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr	#	tr	tr	# - ##
Methylinden	tr	##	tr	tr	##
C ₂ -Inden	tr	##	tr	tr	##
C ₃ -Inden	tr	#	tr	tr	# - ##
Me-Phenantren	tr	##	tr	tr	###
C ₂ -Phenantrene	tr	##	tr	tr	###
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr - #
Hexadecansäure	tr	##	tr	tr	tr - #
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	OK 34	OK 35	OK 36	UP 1	UP 2
Alkane	##	##	##	###	tr
Kettenlängenbereich	7 - 28	7 - 29	7 - 30	7 - 25	8 - 25
Maximum	16 - 18	15 - 17	12 - 14	10-11/13-14	16 - 18
verz. Alkane	tr	tr	tr	tr	./.
Alkene	#	##	# - ##	#	tr
verz. Alkene	tr	tr	tr	tr	./.
Pristan	tr	#	tr	tr	tr
Phytan	#	tr	tr	tr	tr
Benzol	tr	tr	tr	####	./.
C ₁ -Benzol	##	##	###	####	###
C ₂ -Benzol	##	##	##	##	##
C ₃ -Benzol	#	#	#	#	#
C ₄ -Benzol	tr	tr	tr	#	tr
Phenol	##	##	##	###	###
C ₁ -Phenol	##	###	###	###	# - ##
C ₂ -Phenol	##	##	##	##	tr
C ₃ -Phenol	#	tr - #	#	##	tr
C ₄ -Phenol	tr	tr	tr	##	tr
Naphthalin	# - ##	##	###	##	##
C ₁ -Naphthalin	##	##	##	##	#
C ₂ -Naphthalin	##	#	#	##	tr - #
C ₃ -Naphthalin	# - ##	#	tr	##	tr
C ₄ -Naphthalin	#	tr	tr	##	tr
Dibenzofuran	tr	tr	#	#	tr
Anthracen	#	tr	tr	tr - #	tr
Phenantren	tr	tr	tr	tr - #	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	#	tr	tr	tr	tr
Indan	#	tr	tr	tr	tr
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	#	tr	tr	tr	tr
Methylinden	##	##	tr - #	#	tr
C ₂ -Inden	#	tr	# - ##	#	tr
C ₃ -Inden	tr	tr	tr	#	tr
Me-Phenantren	#	#	tr	tr	tr
C ₂ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	###	###	tr	# - ##	tr
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

	UP 3	UP 4	OT 1	OT 2	OT 3
Alkane	#	#	###	###	###
Kettenlängenbereich	8 - 26	8 - 29	8 - 29	8 - 28	8 - 29
Maximum	13 - 15	10 - 12	13-15/21-23	13 - 16	13-14/17-19
verz. Alkane	tr	tr	tr	tr	tr
Alkene	#	tr - #	###	###	##
verz. Alkene	tr	tr	tr	tr	tr
Pristan	tr	tr	tr	tr	tr
Phytan	tr	tr	tr	tr	tr
Benzol	./.	./.	./.	./.	./.
C ₁ -Benzol	###	###	####	####	#####
C ₂ -Benzol	###	##	###	###	#####
C ₃ -Benzol	#	##	##	##	##
C ₄ -Benzol	tr	#	#	#	#
Phenol	###	###	###	####	####
C ₁ -Phenol	##	###	###	###	###
C ₂ -Phenol	#	#	#	tr - #	#
C ₃ -Phenol	tr	#	#	tr	#
C ₄ -Phenol	tr	tr	tr	tr	tr
Naphthalin	###	#	tr - #	#	#
C ₁ -Naphthalin	###	#	#	#	#
C ₂ -Naphthalin	#	#	#	#	#
C ₃ -Naphthalin	tr	#	#	#	#
C ₄ -Naphthalin	tr	tr	#	tr	tr
Dibenzofuran	tr	tr	tr	tr	tr
Anthracen	tr	tr	tr	tr	tr
Phenantren	tr	tr	tr	tr	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.	./.
Inden	tr	tr	tr	tr	#
Indan	tr	tr	tr	tr	#
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr	tr	tr	tr	tr
Methylinden	tr	tr	tr	tr	#
C ₂ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Inden	tr	tr	tr	tr	tr
Me-Phenantren	tr	tr	tr	tr	tr
C ₂ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	tr	tr	tr	tr	#
relative Häufigkeit de:					

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

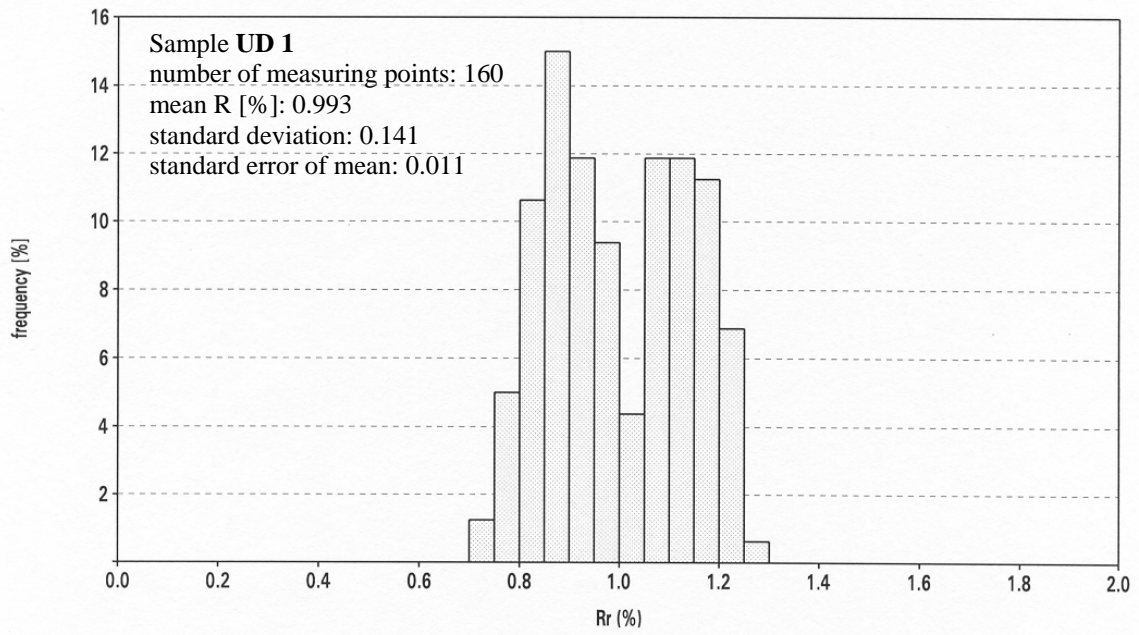
	OT 4	Ez 1	Ez 2	Ez 3
Alkane	###	#####	####	#####
Kettenlängenbereich	8 - 27	8 - 32	8 - 31	8 - 32
Maximum	10 - 13	26 - 28	25 - 29	24 - 28
verz. Alkane	tr	tr	tr	tr
Alkene	#	#####	####	#####
verz. Alkene	tr	tr	tr	tr
Pristan	#	#	#	#
Phytan	tr	#	#	#
Benzol	./.	./.	./.	./.
C ₁ -Benzol	#####	####	####	####
C ₂ -Benzol	####	####	####	####
C ₃ -Benzol	####	##	## - ###	###
C ₄ -Benzol	# - ##	#	##	###
Phenol	#####	####	####	####
C ₁ -Phenol	###	###	####	###
C ₂ -Phenol	##	###	###	###
C ₃ -Phenol	#	##	##	##
C ₄ -Phenol	tr	#	##	#
Naphthalin	##	#	## - ###	#
C ₁ -Naphthalin	#	#	## - ###	#
C ₂ -Naphthalin	#	#	## - ###	#
C ₃ -Naphthalin	#	#	##	#
C ₄ -Naphthalin	tr - #	#	##	#
Dibenzofuran	tr	tr	tr	tr
Anthracen	tr	tr	tr	tr
Phenantren	tr	tr	tr	tr
Fettsäuren	./.	./.	./.	./.
Dicarbonsäuren	./.	./.	./.	./.
Inden	tr	#	## - ###	#
Indan	tr	#	## - ###	#
Dibenzotiofen	./.	./.	./.	./.
Me-dibenzofuran	tr	tr	tr	tr
Methylinden	tr	tr	tr	tr
C ₂ -Inden	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Inden	tr	tr	tr - #	tr
Me-Phenantren	tr	tr	tr - #	tr
C ₂ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr
C ₃ -Phenantrene	tr	tr	tr	tr
Hexadecansäure	tr	tr	tr	tr
relative Häufigkeit de:				

Tab. 7: Übersicht zu den Pyrolyse-Messungen

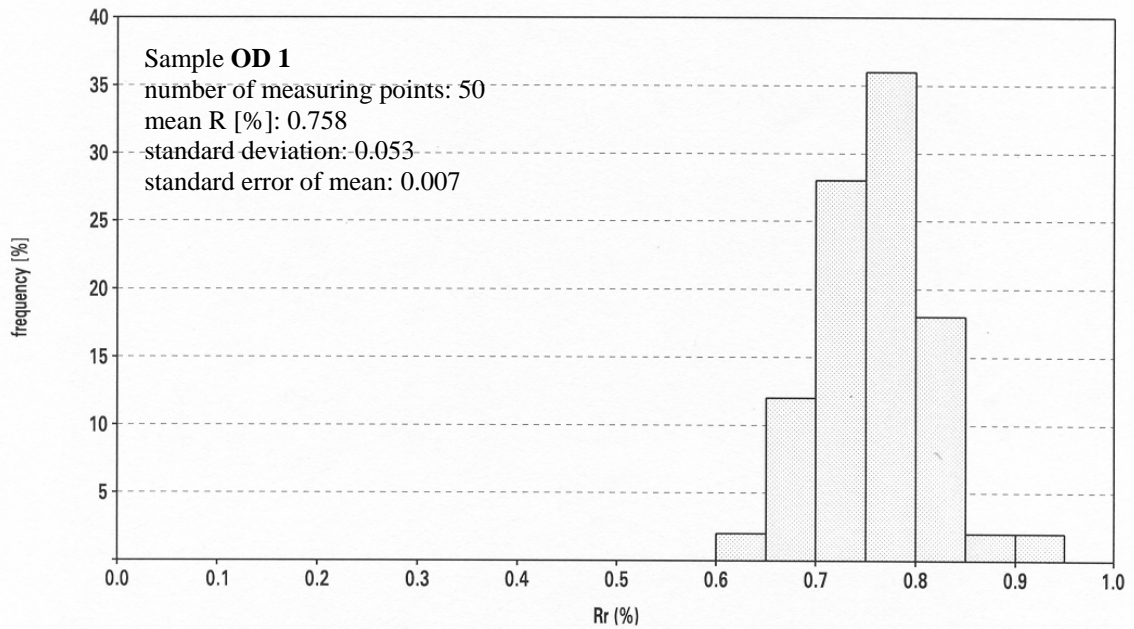
Anhang 2

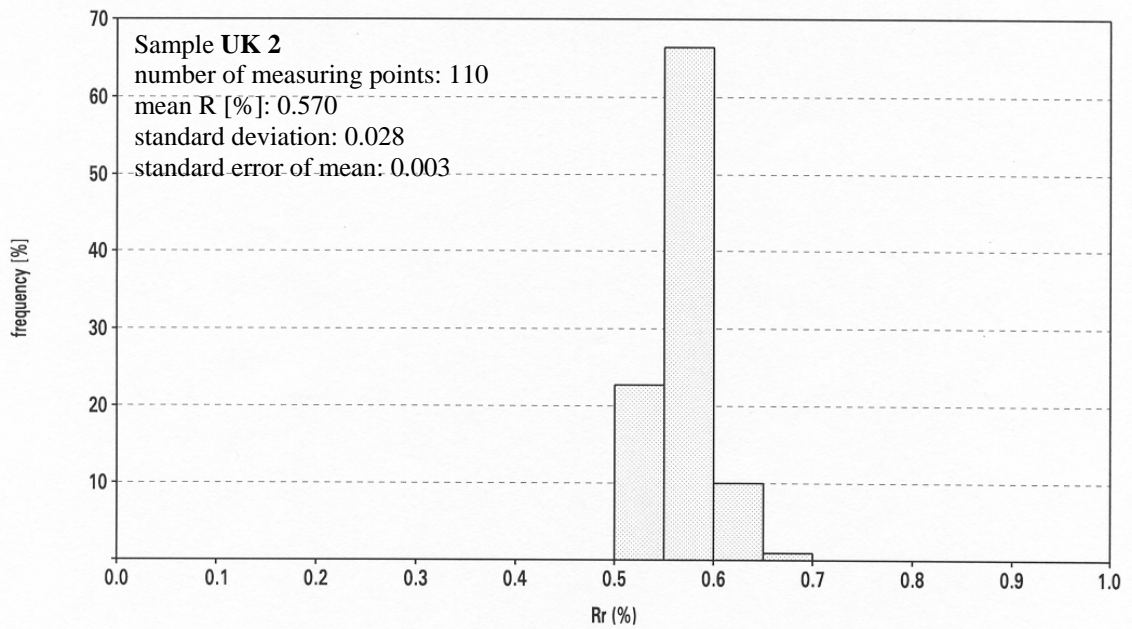
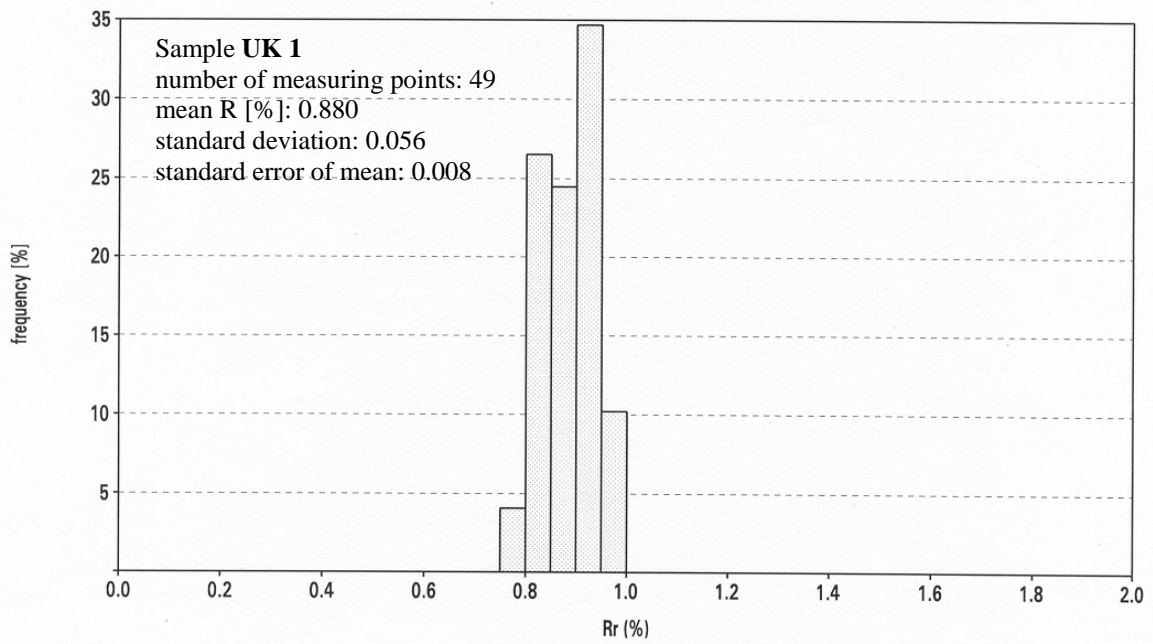
-

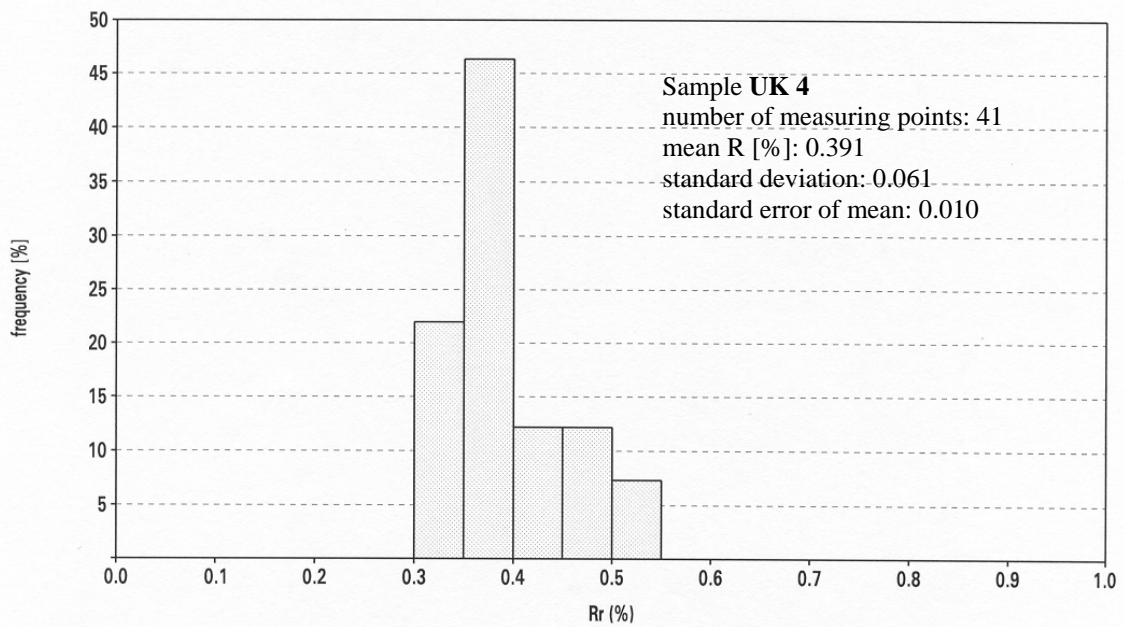
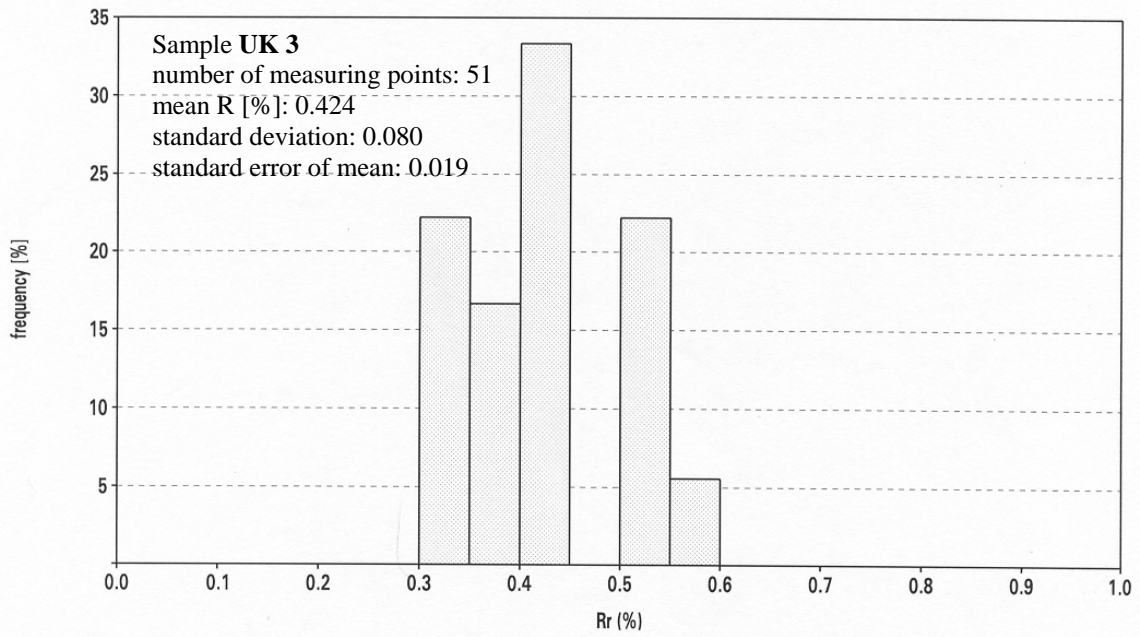
Histogramme zur Vitrinitreflexion

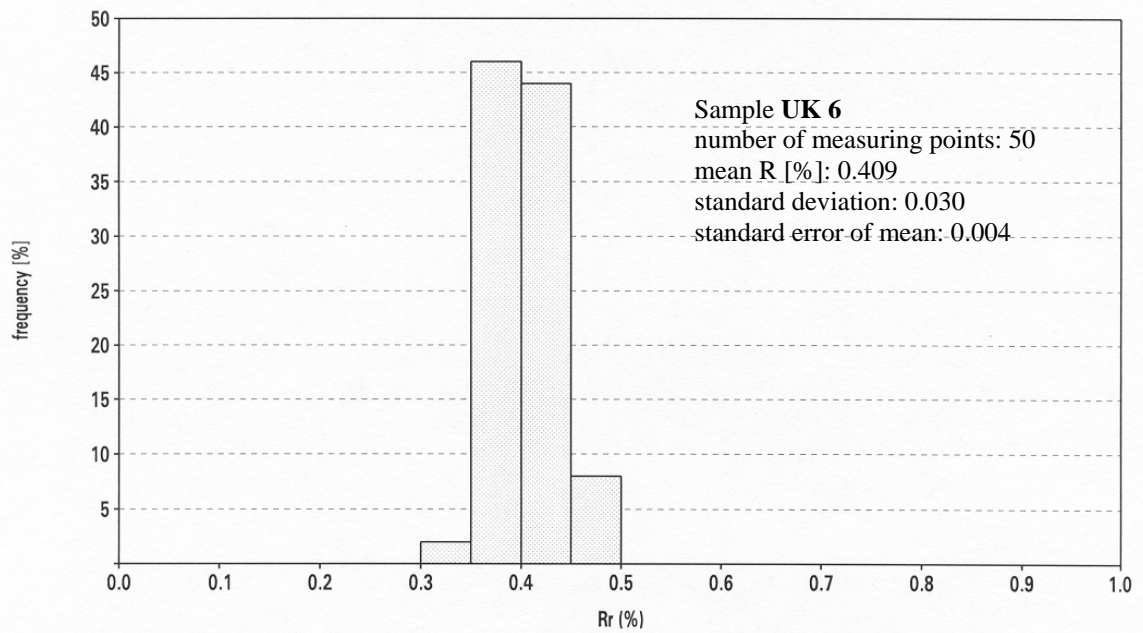
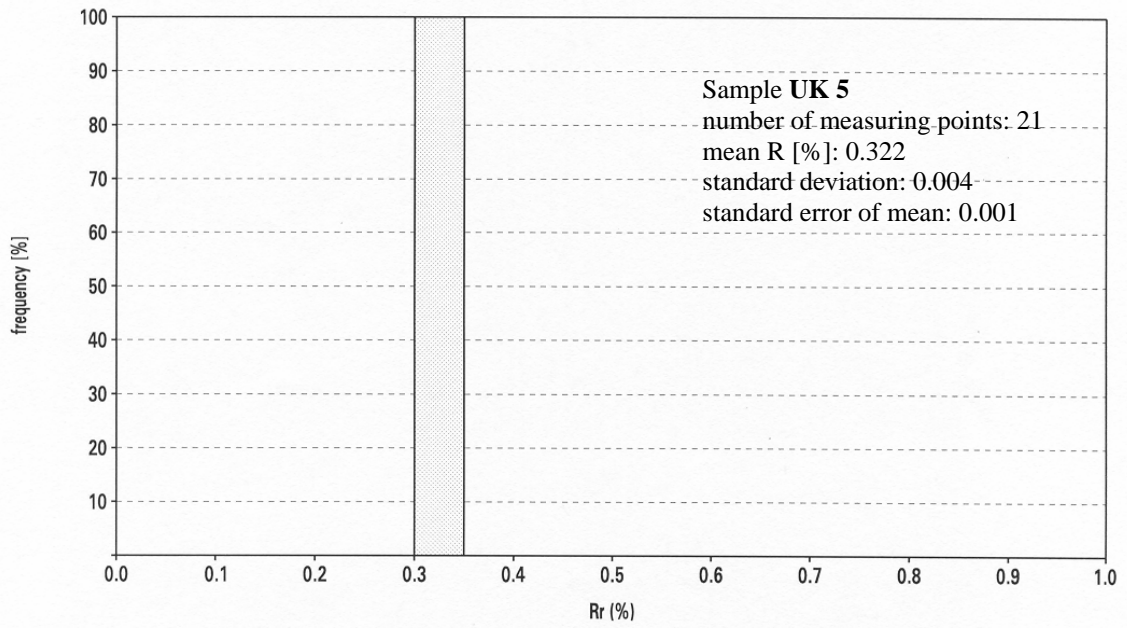


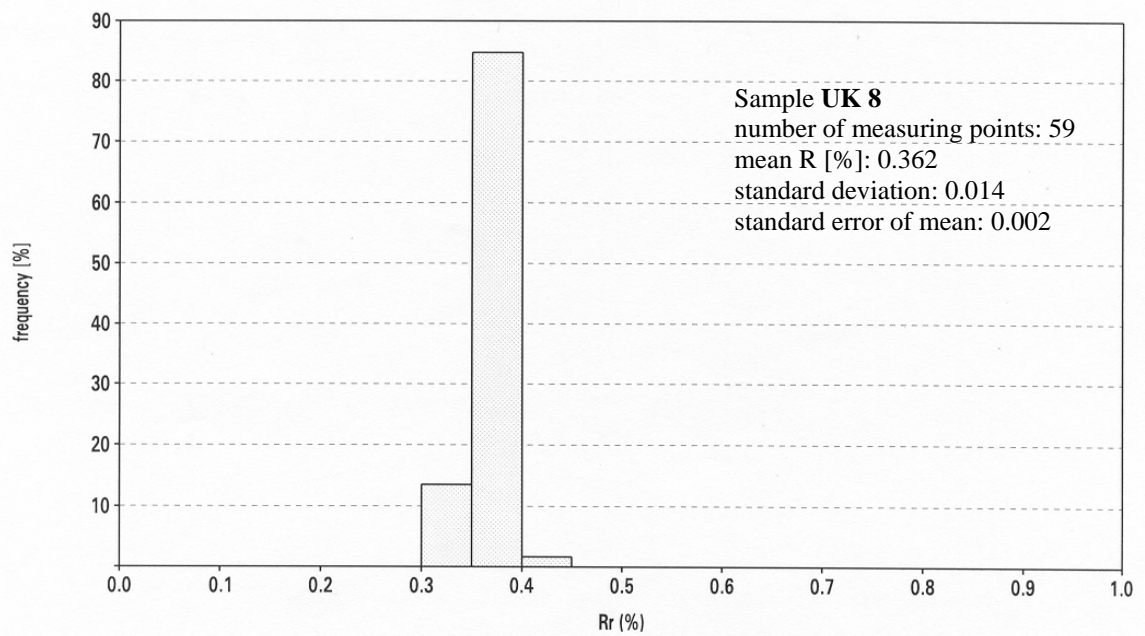
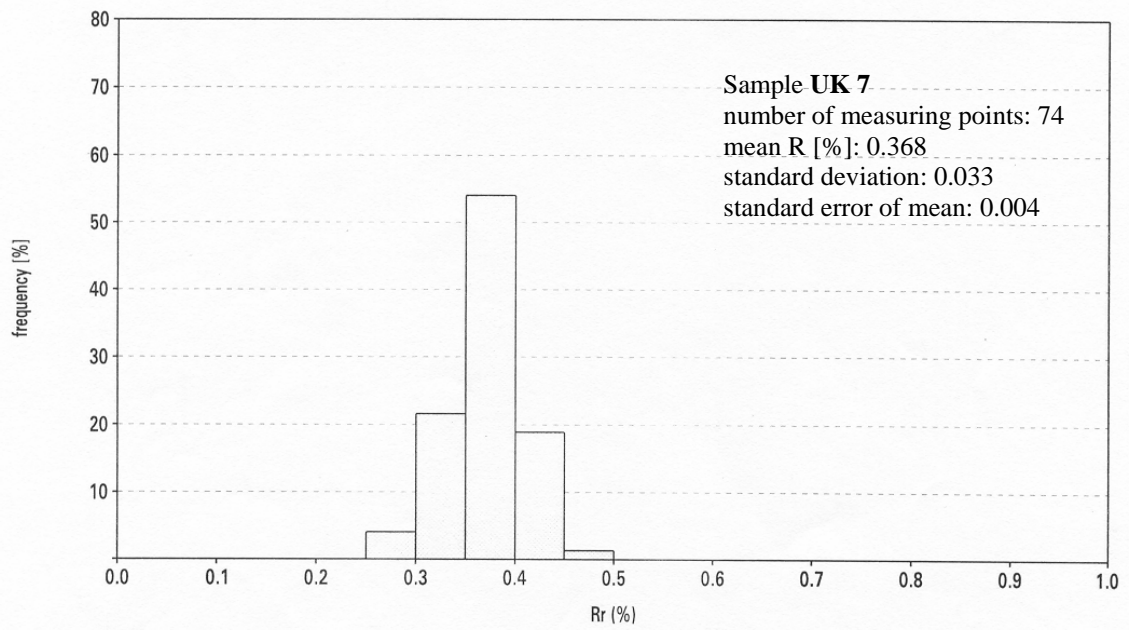
Vitrinit I: 0.75 – 1.05 % R_r : $x = 0.89 \pm 0.08$ (N=95)
 Vitrinit II: 1.05 – 1.30 % R_r : $x = 1.14 \pm 0.05$ (N=64)

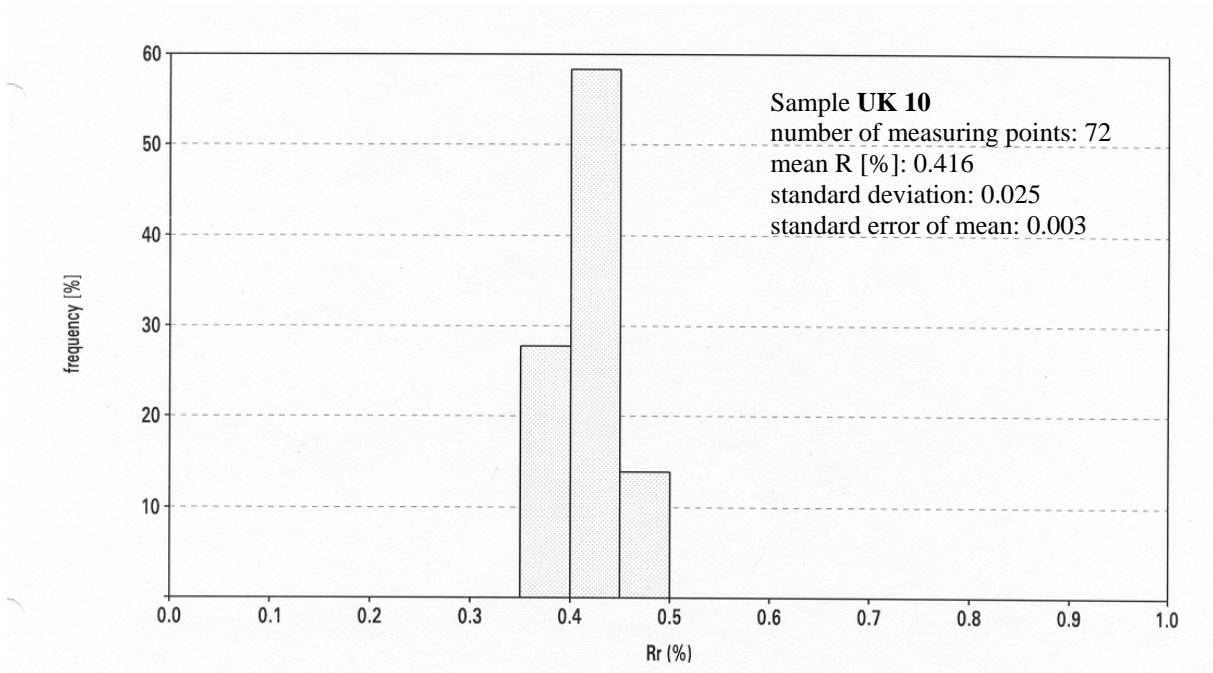
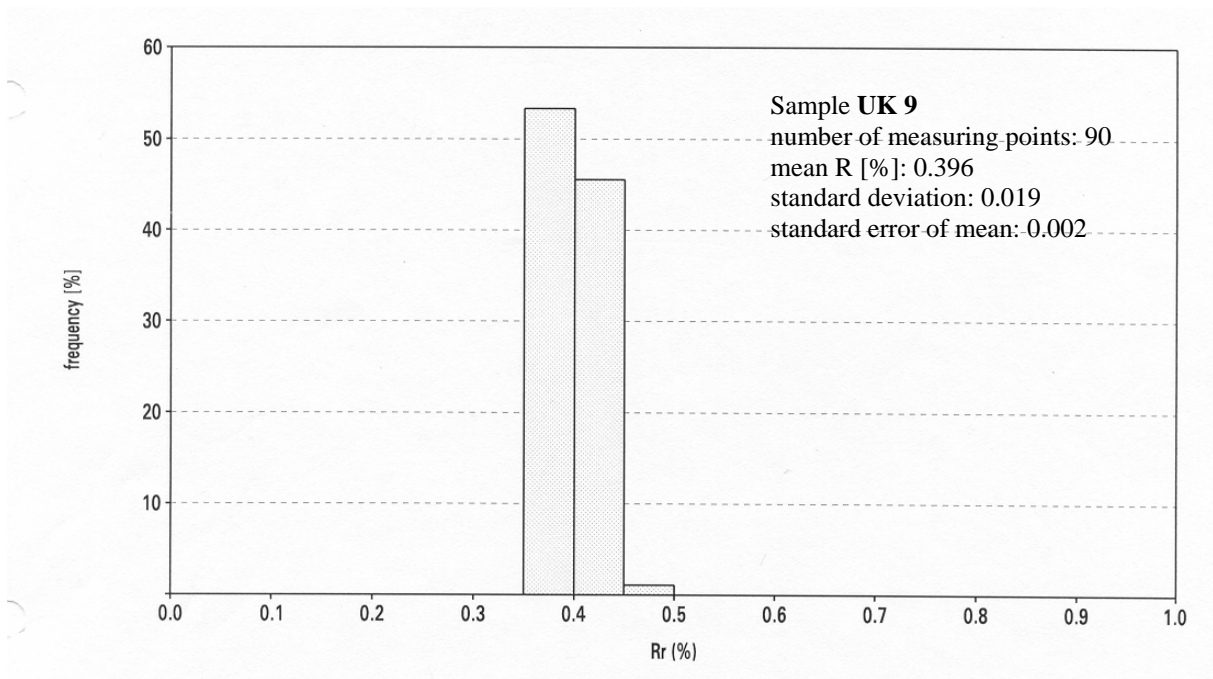




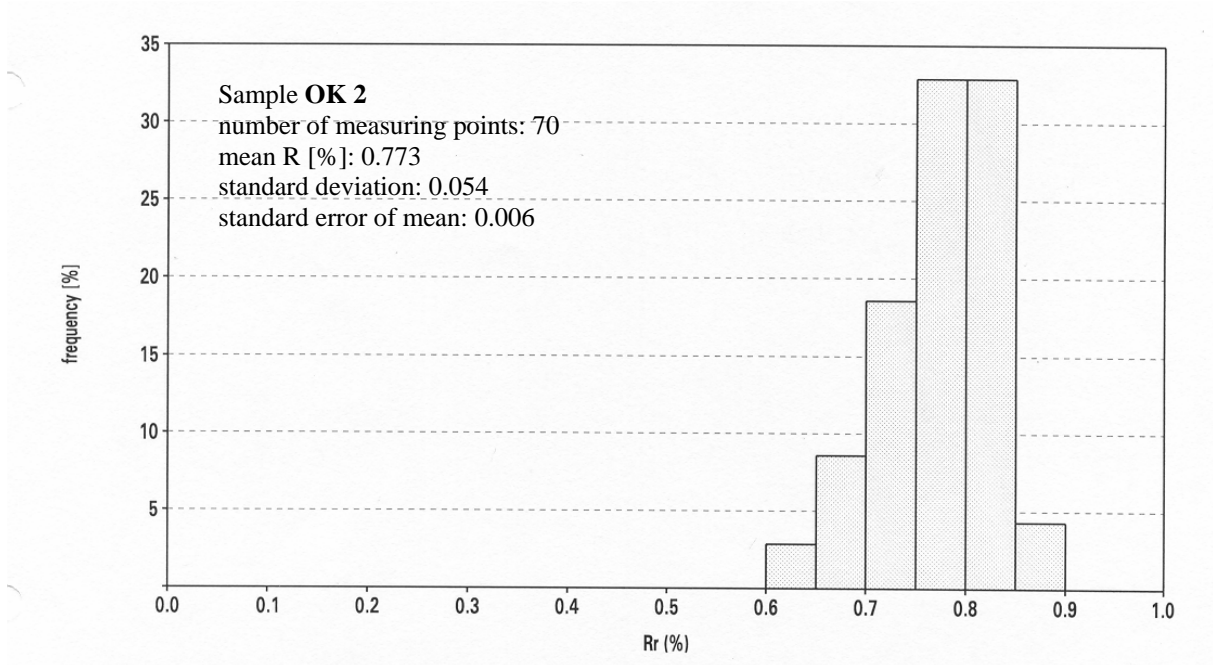




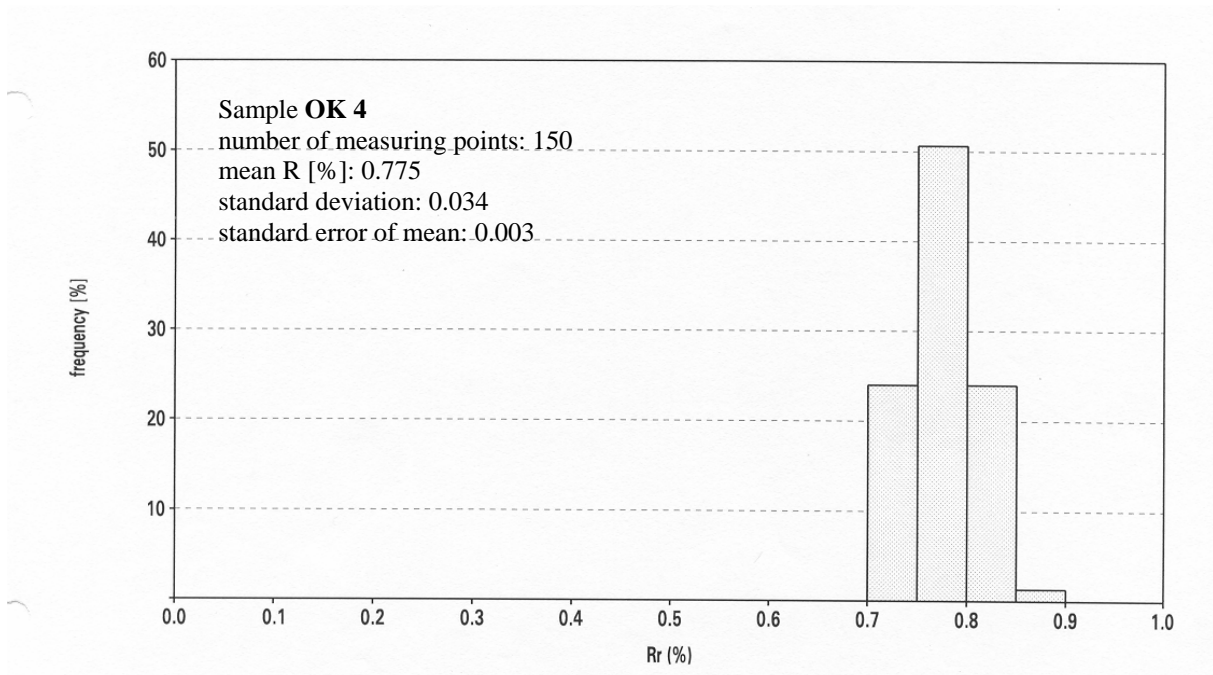


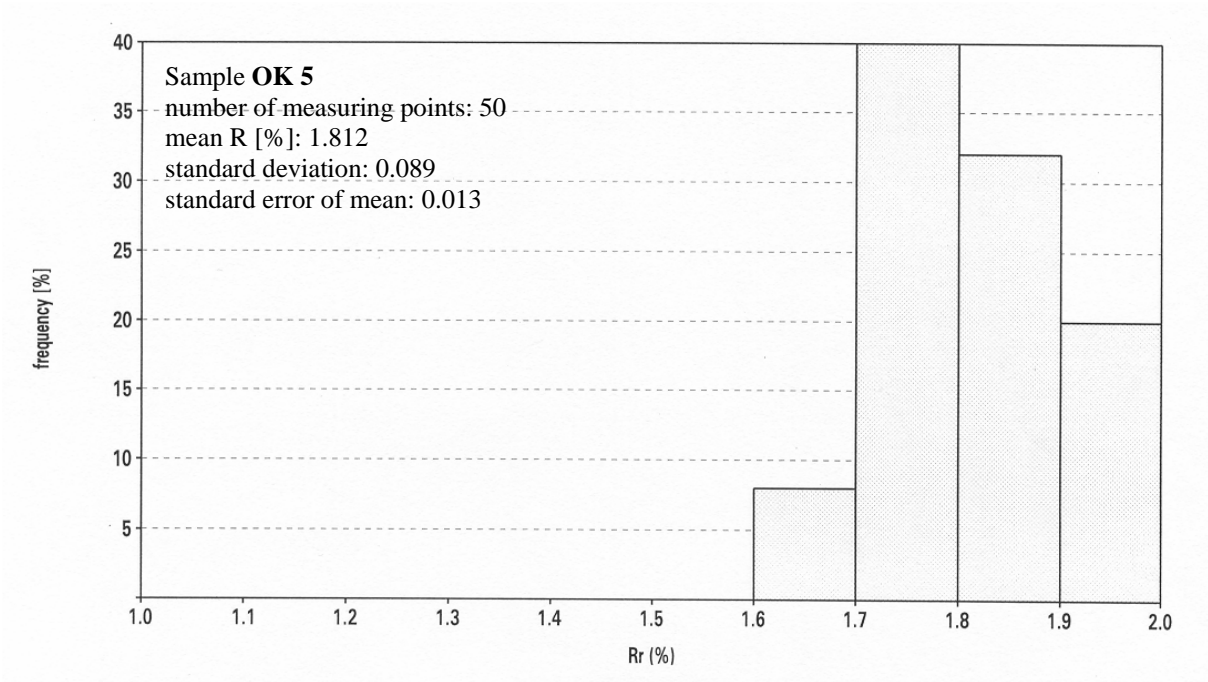


Sample **OK 1**: keine Messung

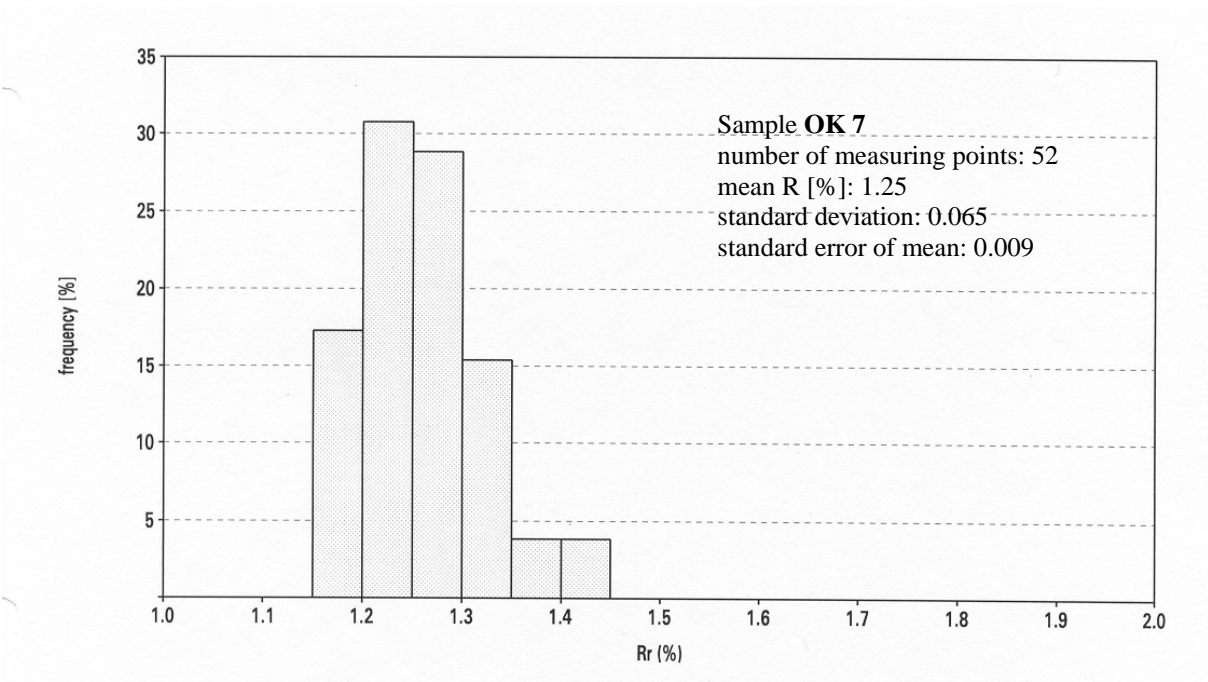


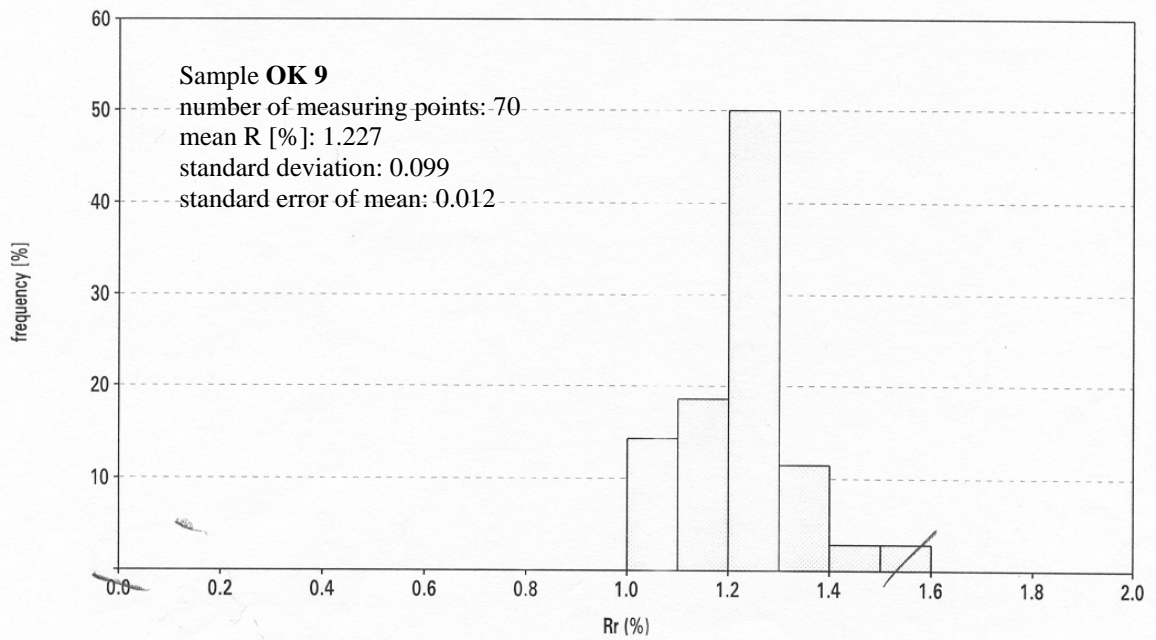
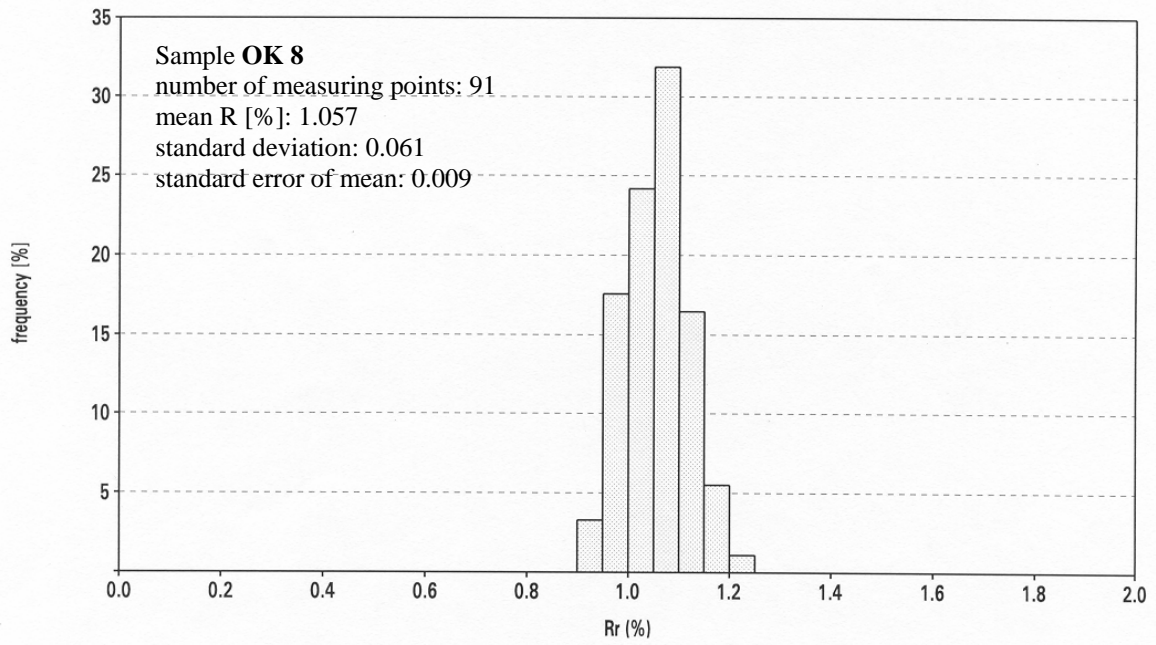
Sample **OK 3**: keine Messung

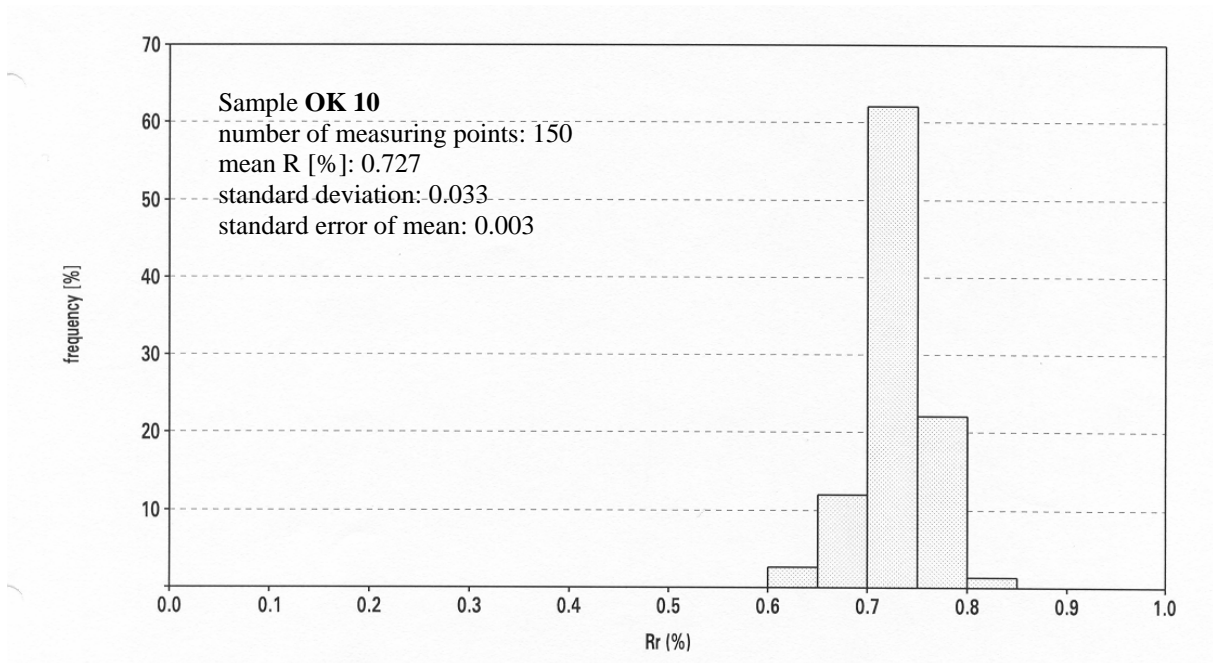




Sample OK 6: keine Messung

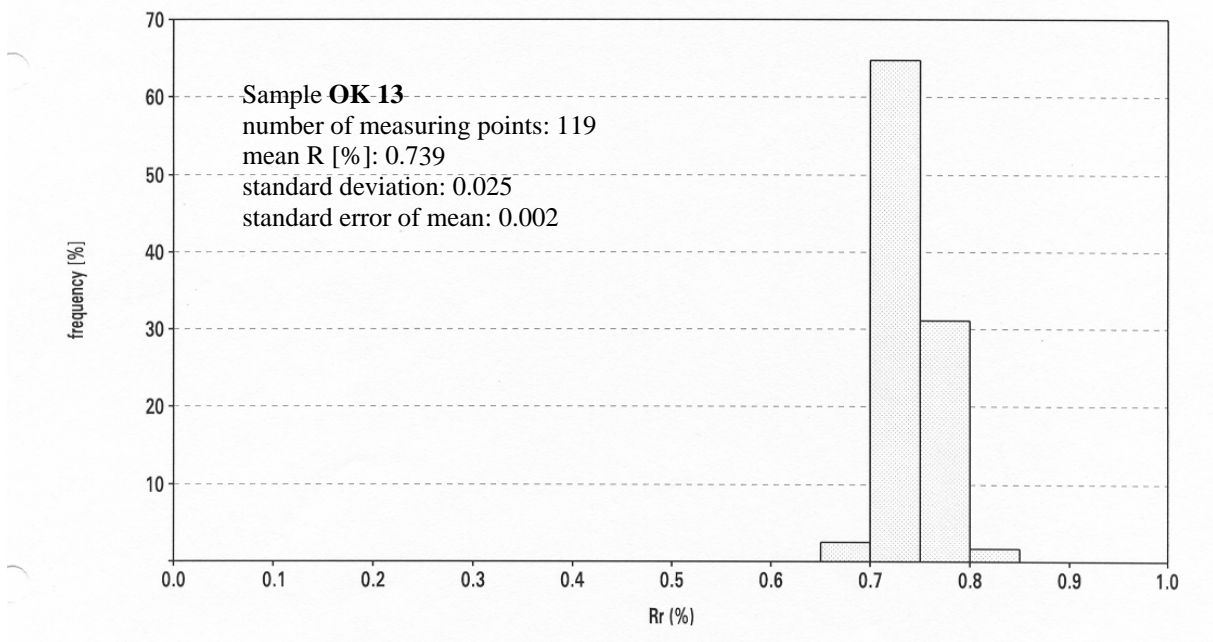




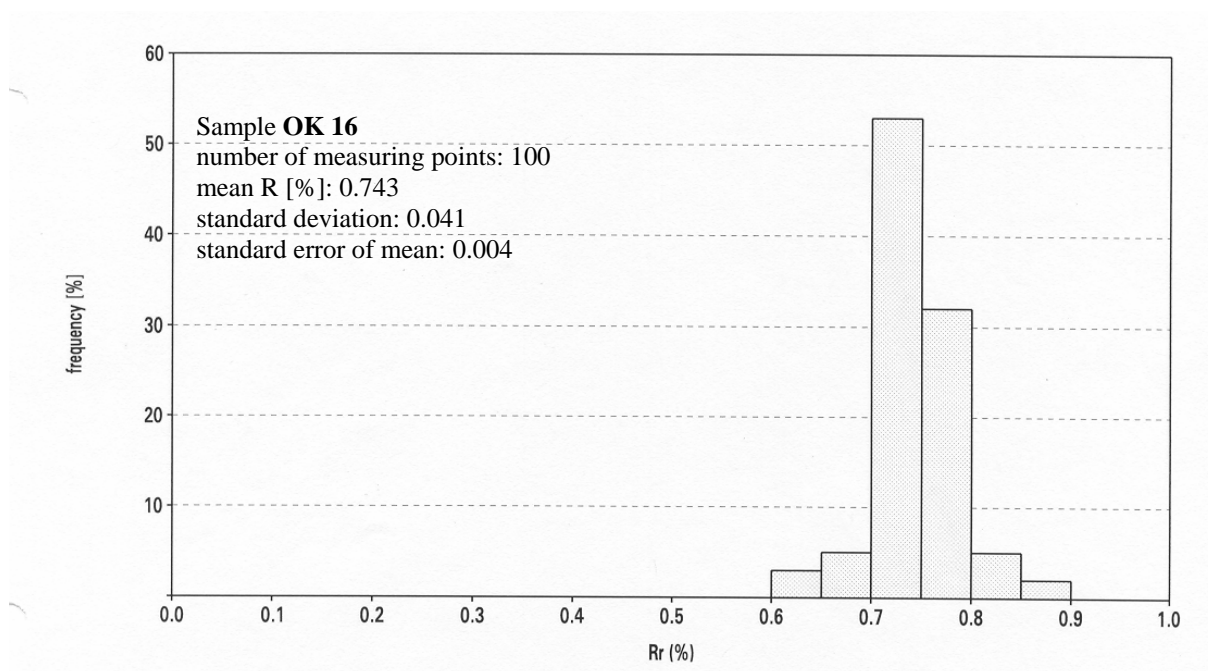
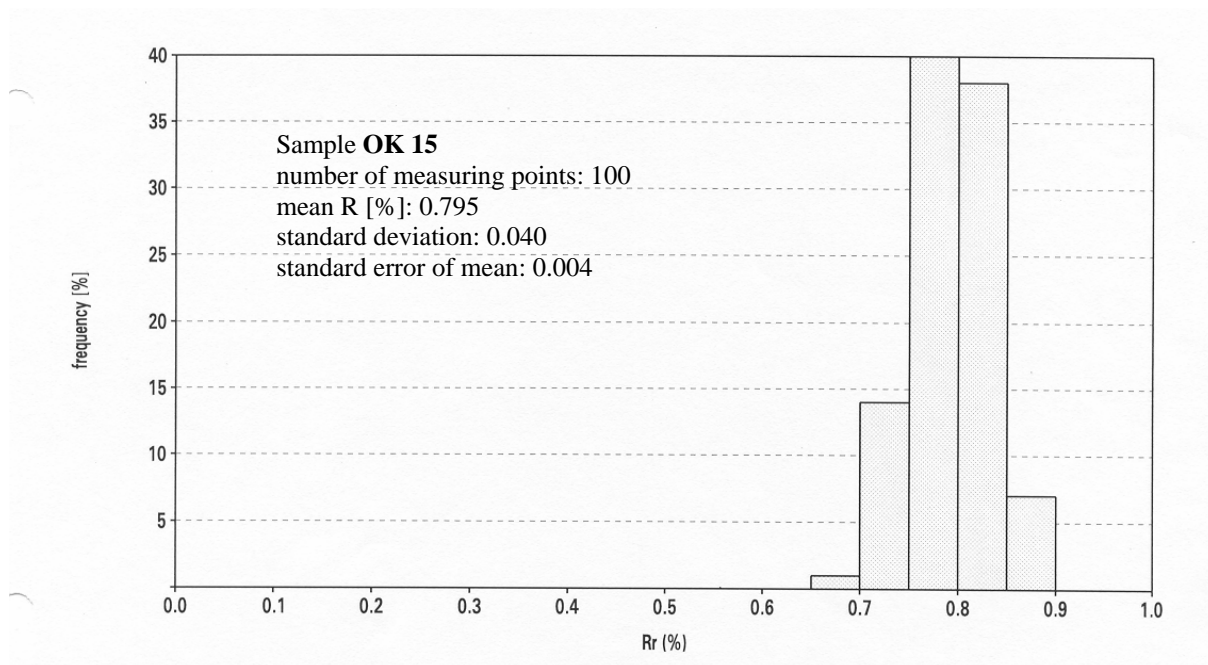


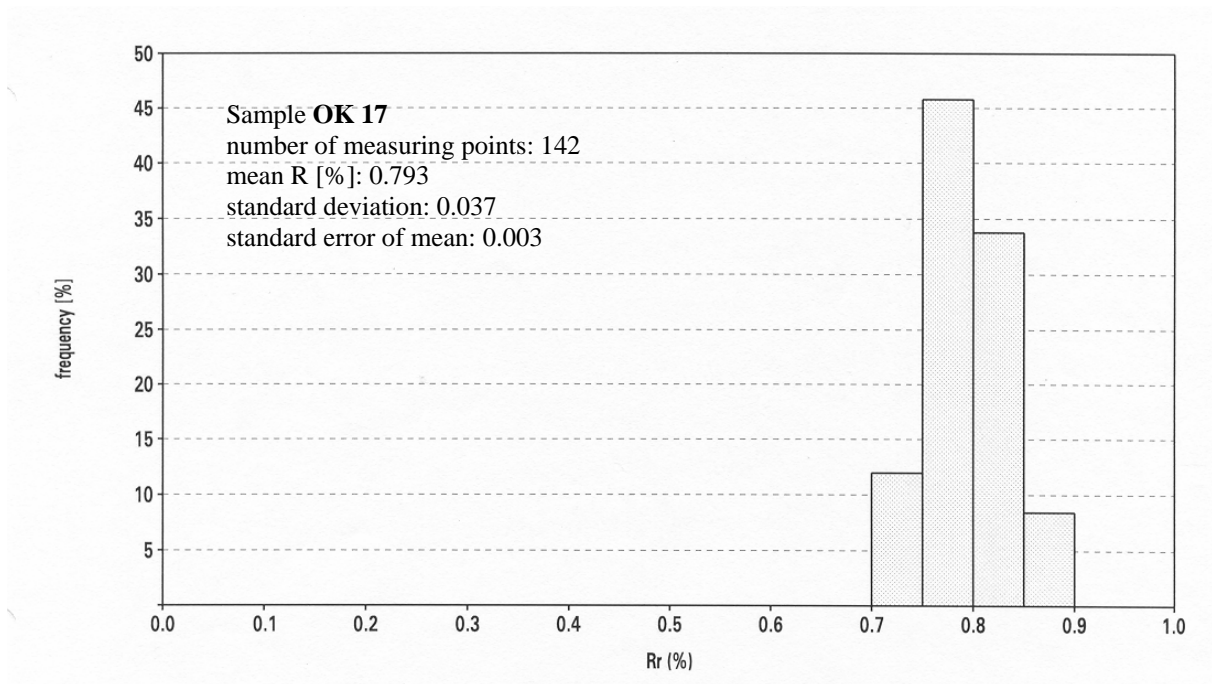
Sample **OK 11**: keine Messung

Sample **OK 12**: keine Messung



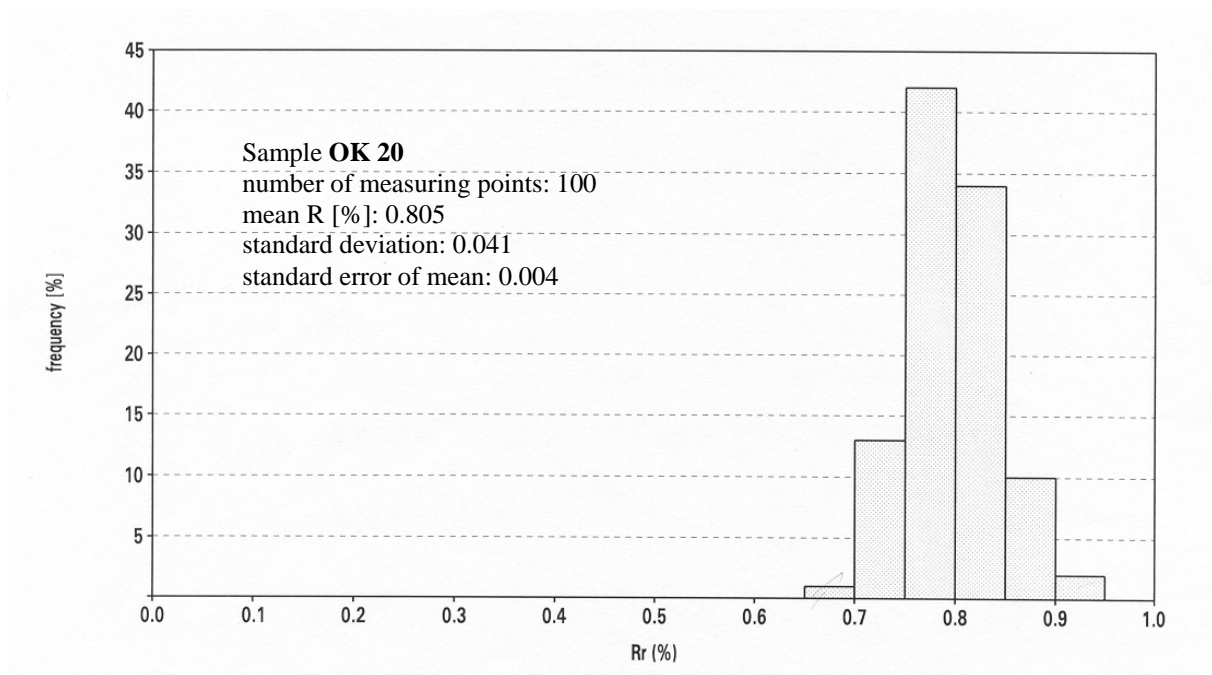
Sample **OK 14**: keine Messung

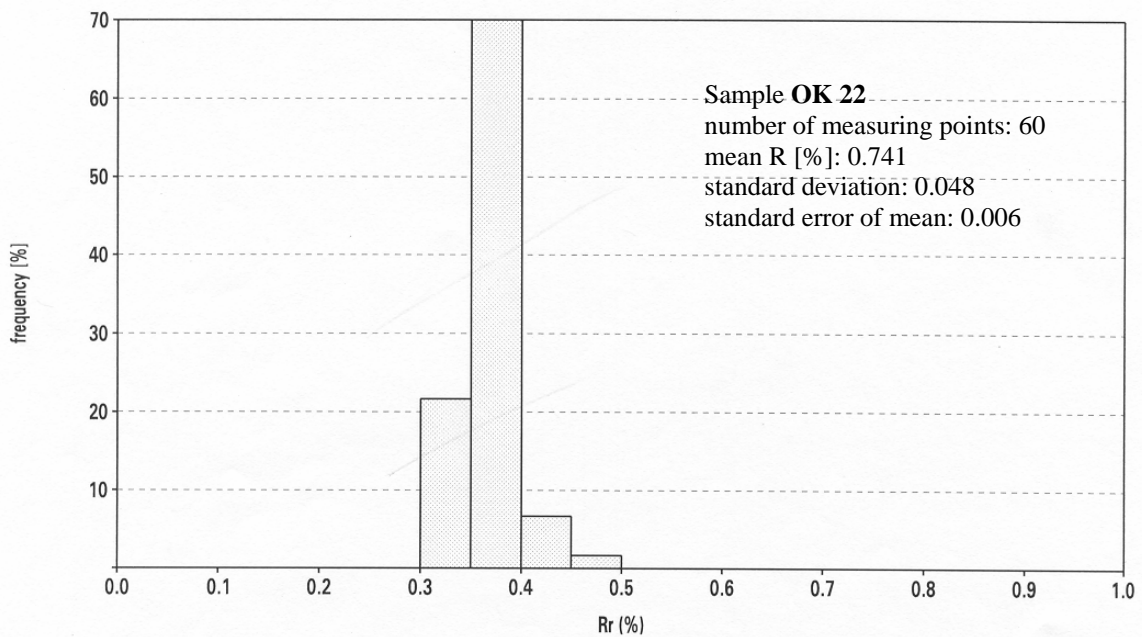
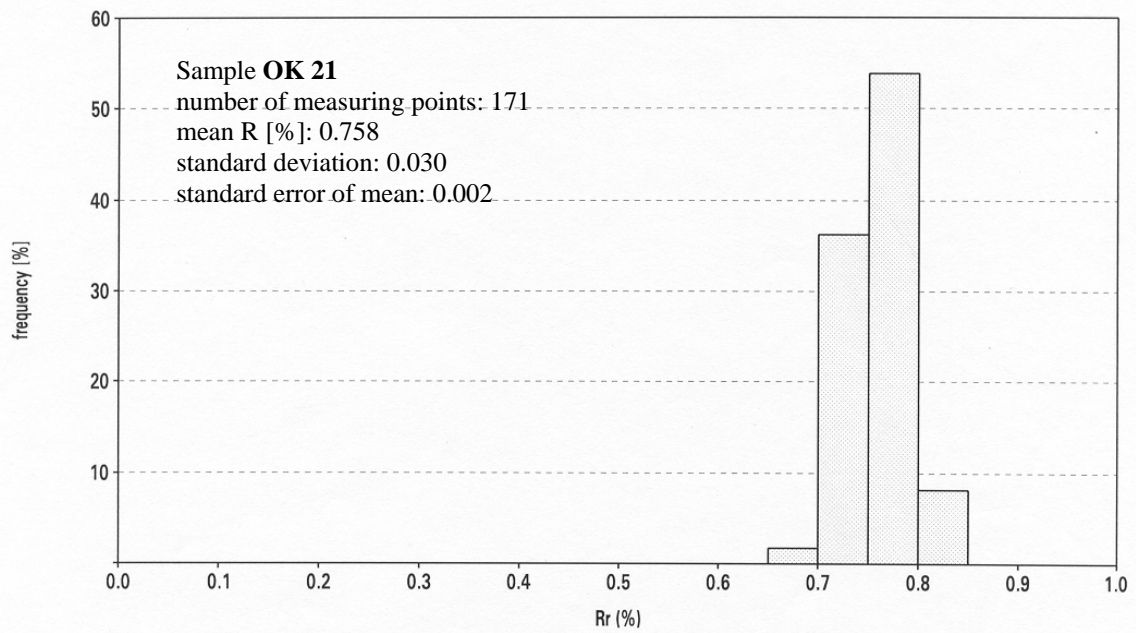




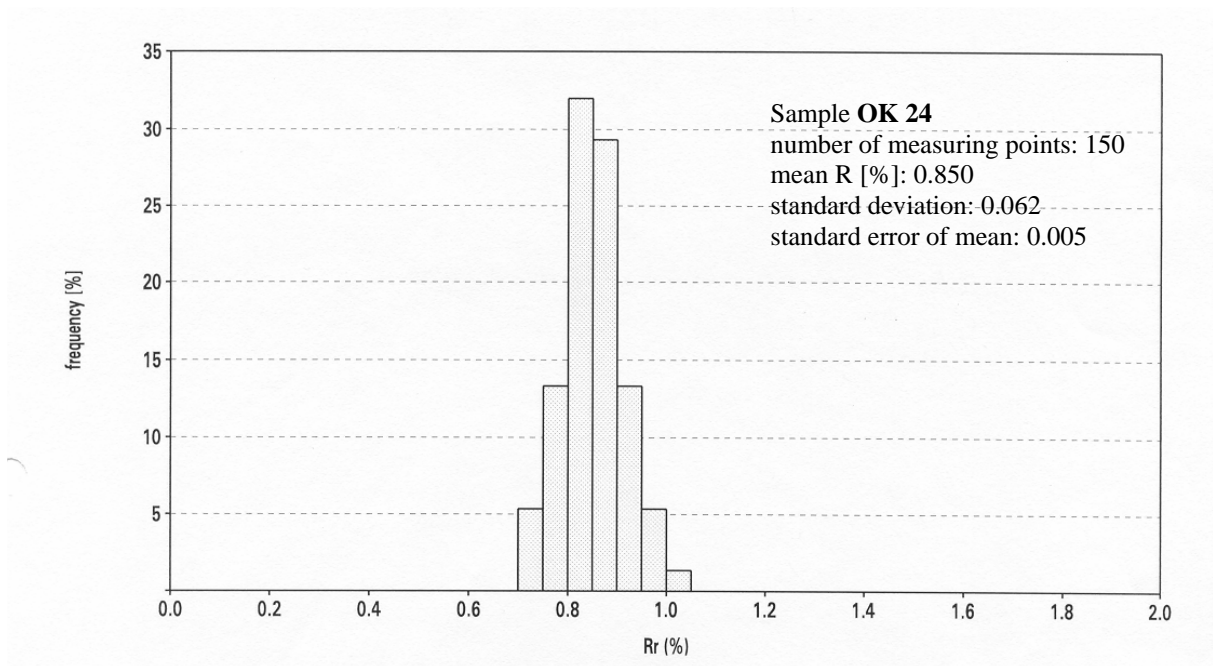
Sample **OK 18**: keine Messung

Sample **OK 19**: keine Messung

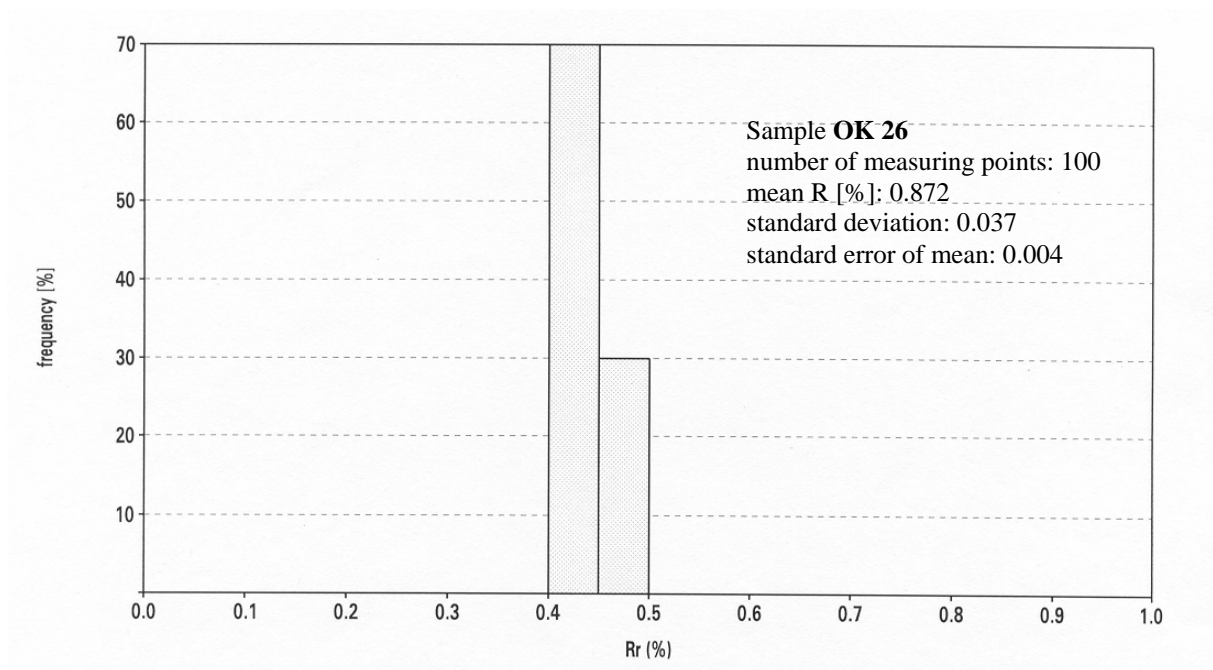


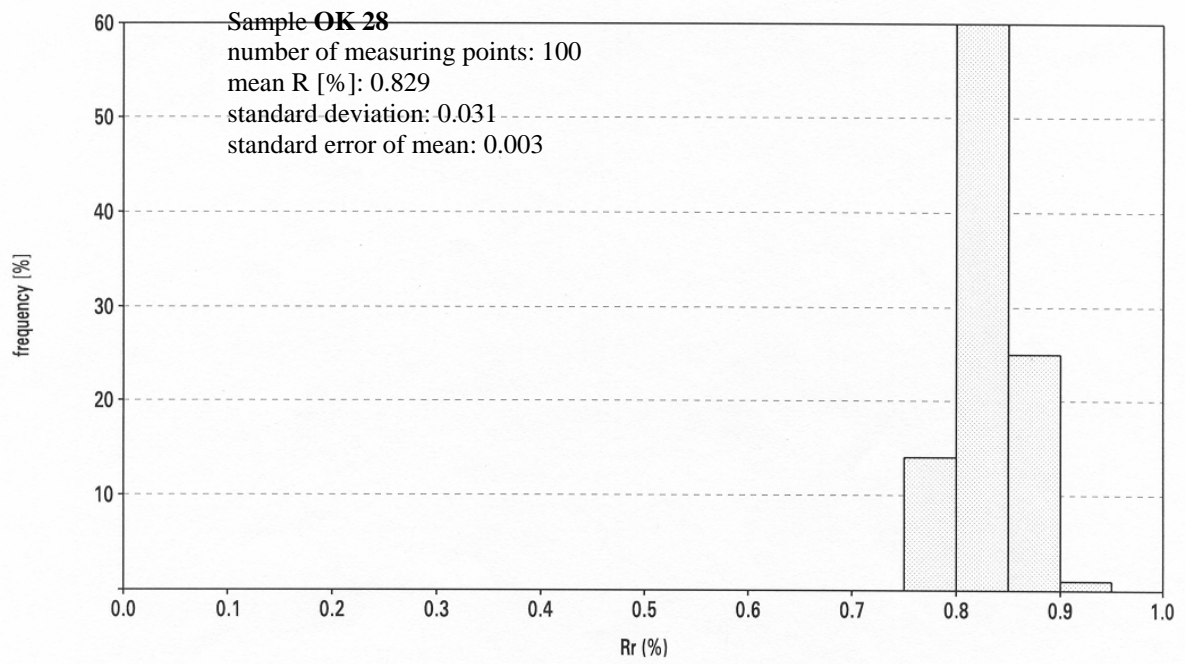
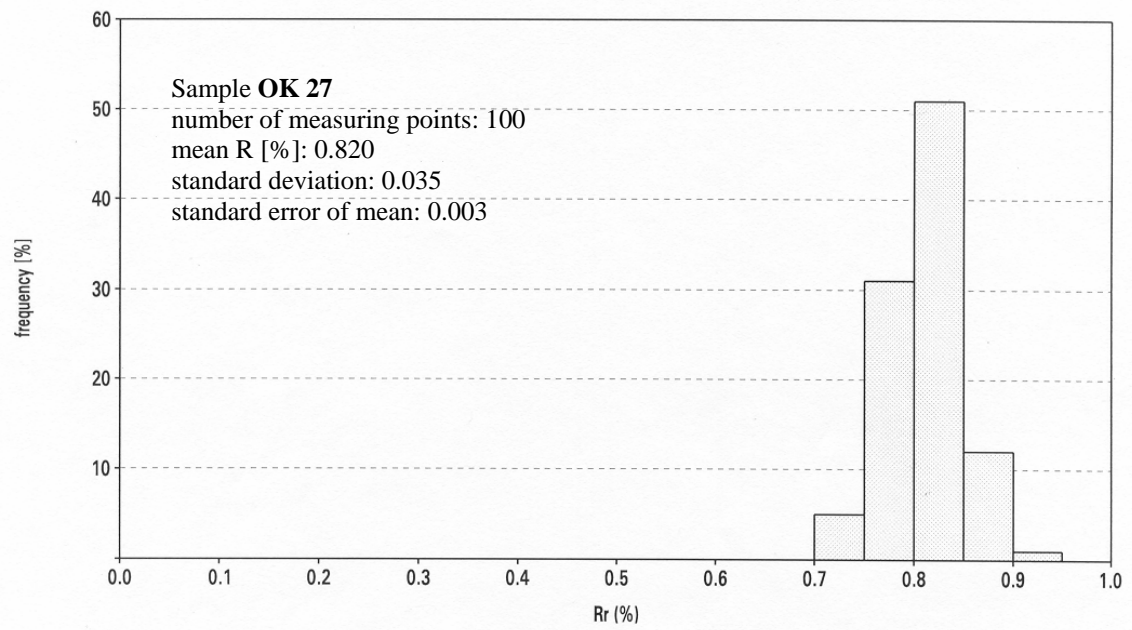


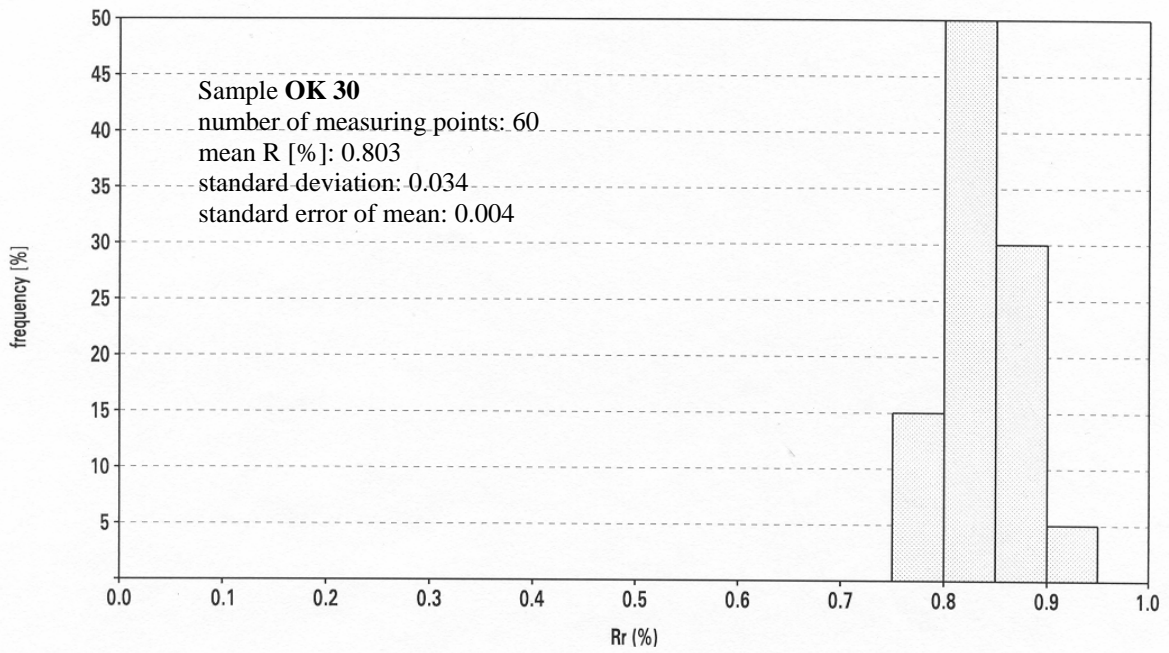
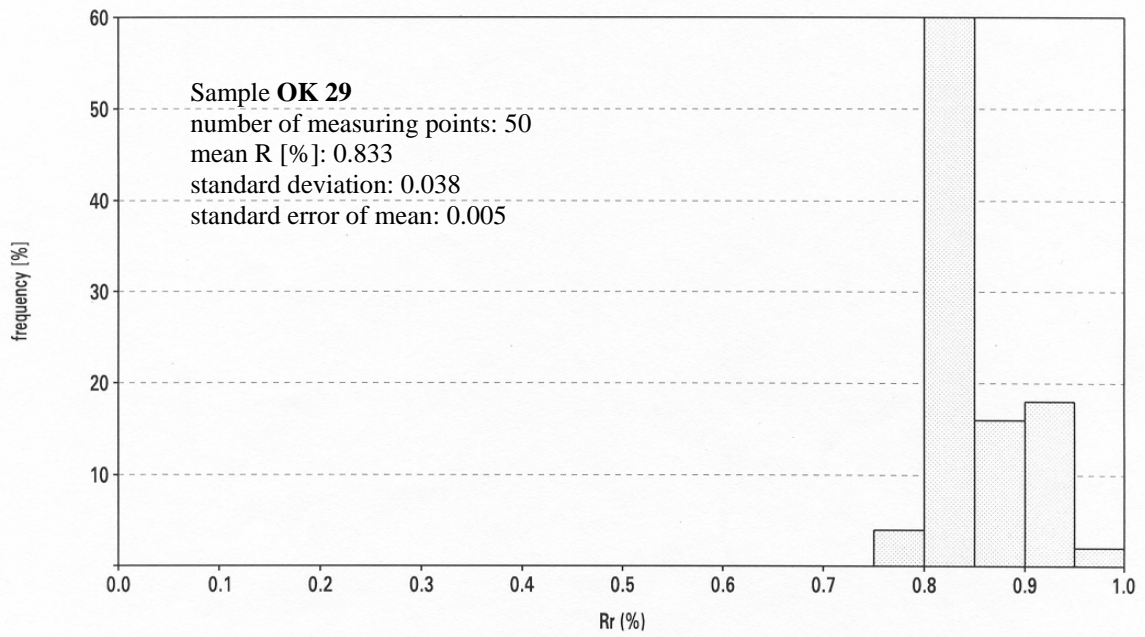
Sample **OK 23**: keine Messung

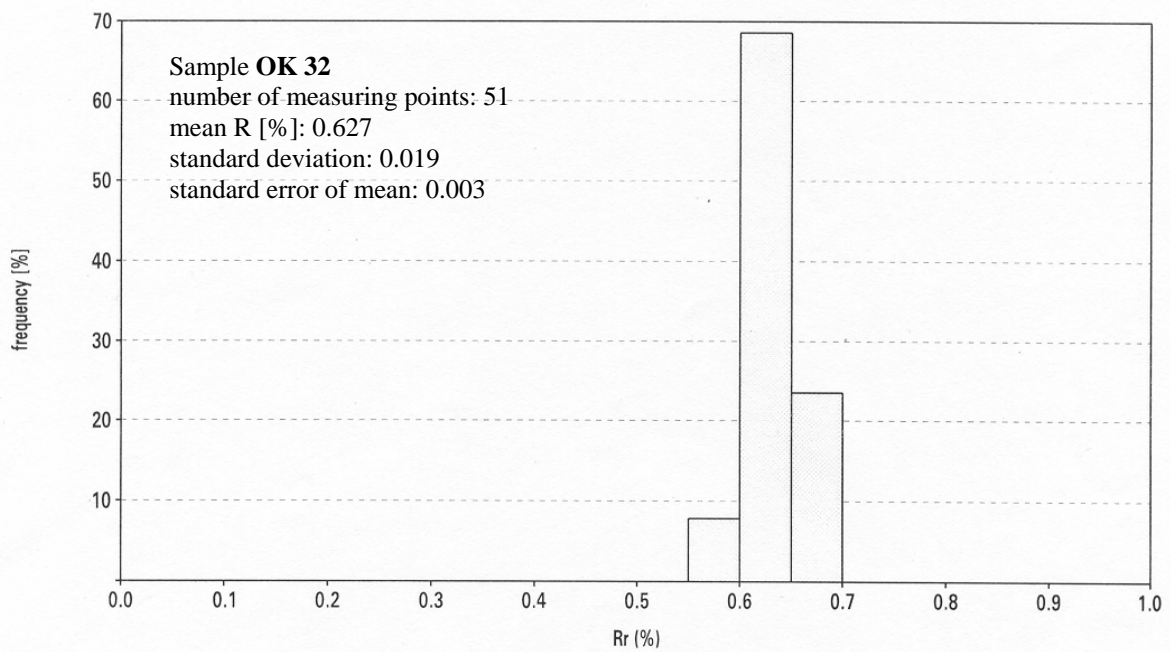
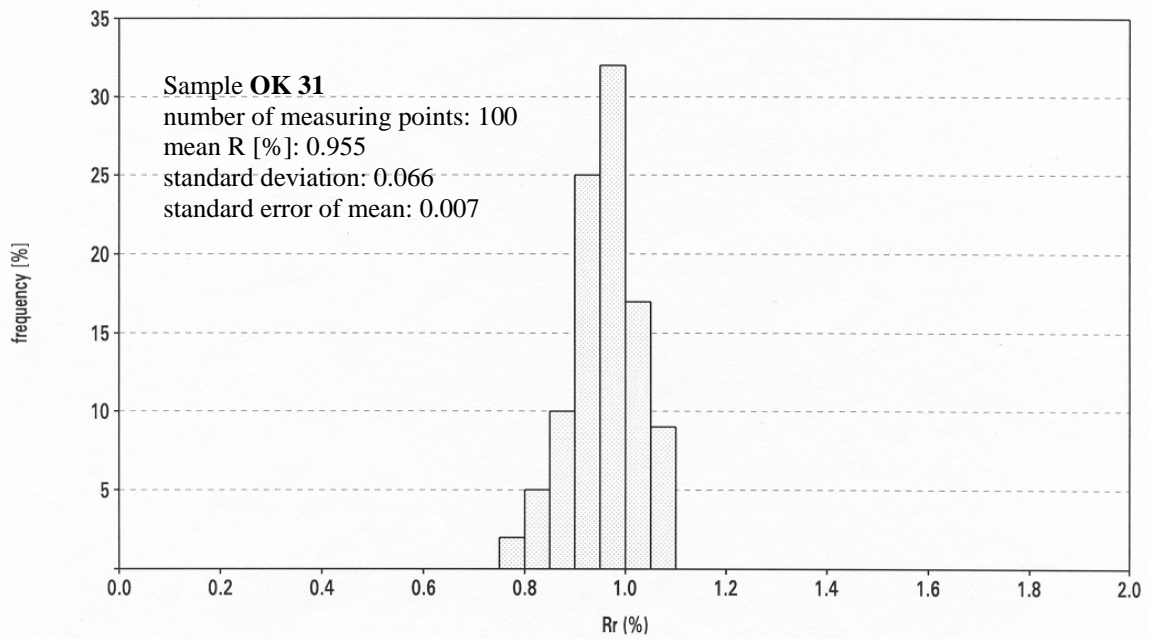


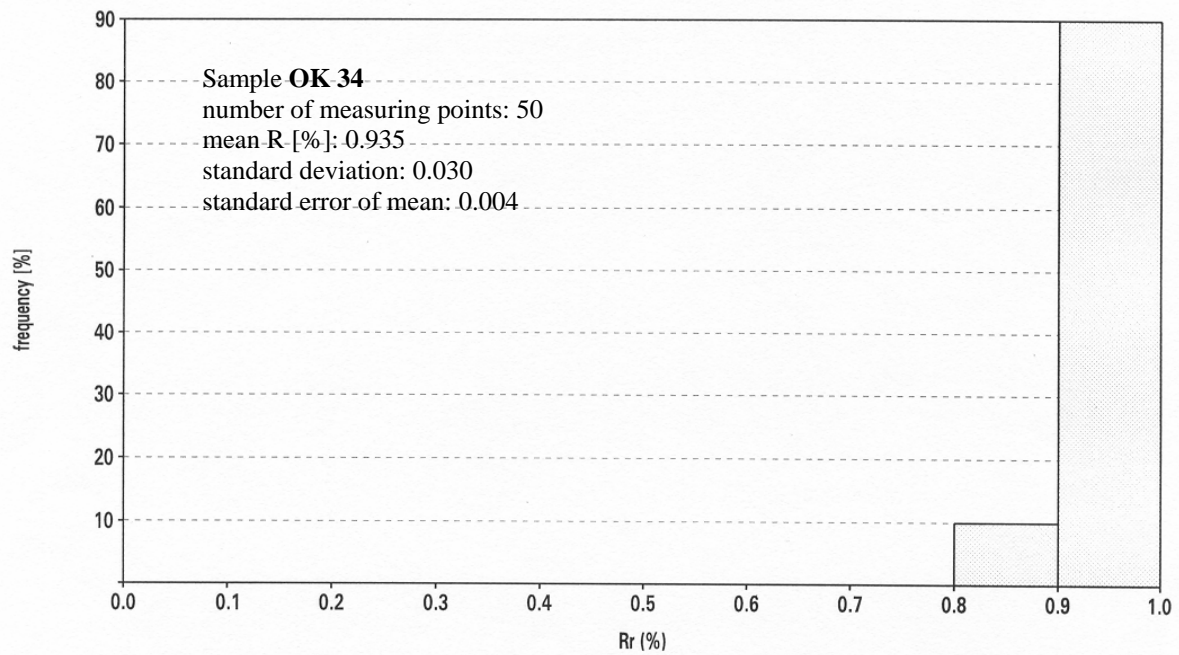
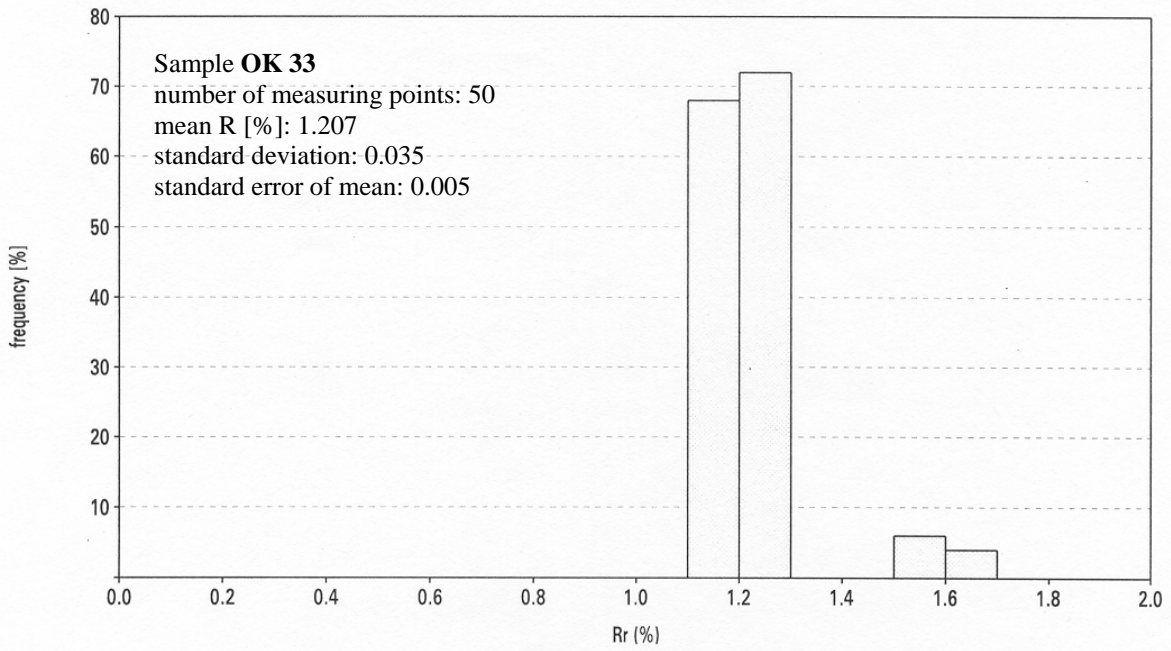
Sample **OK 25**: keine Messung

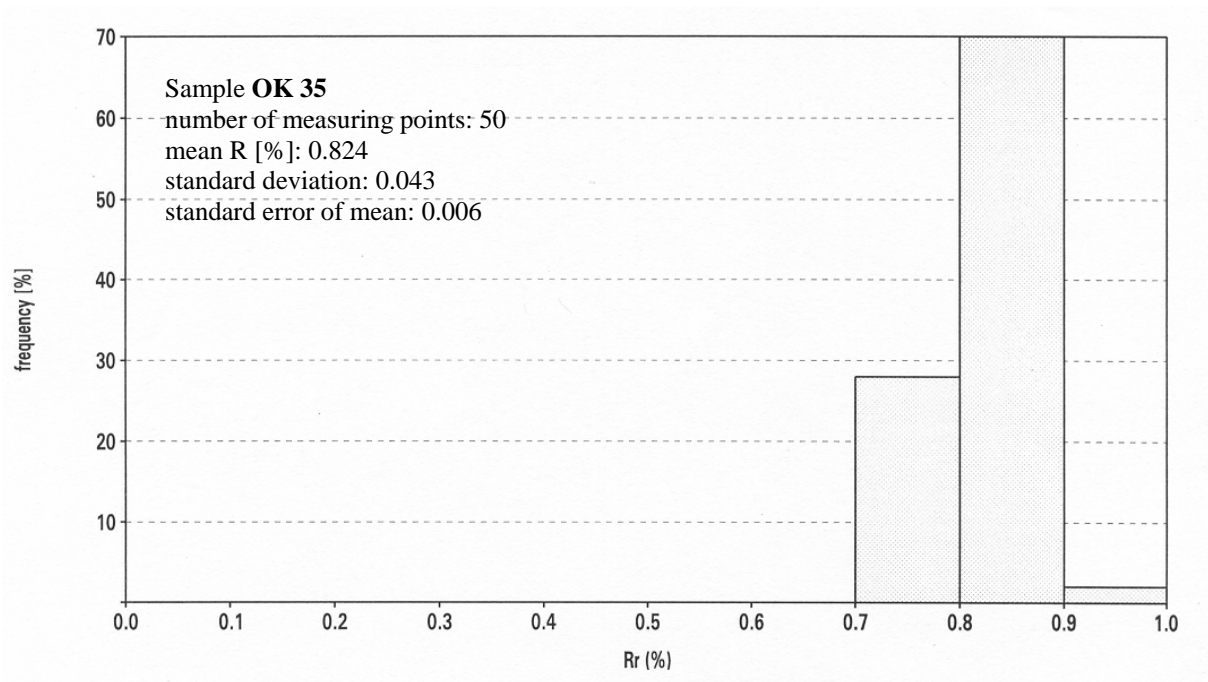




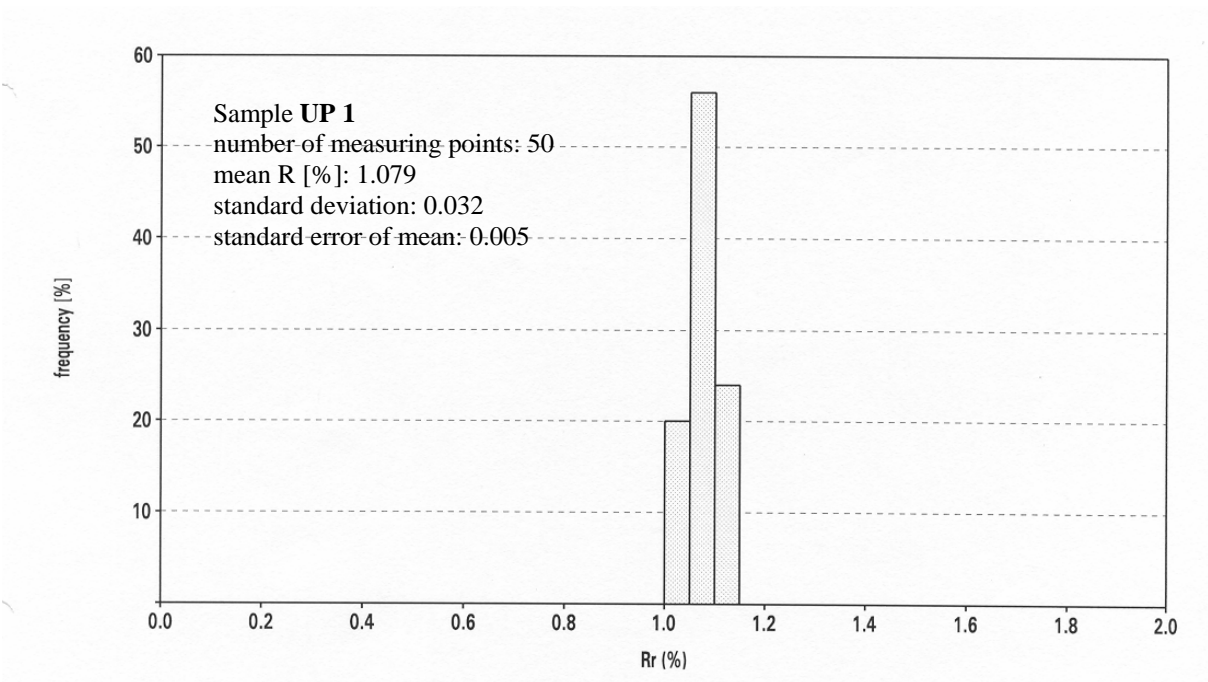


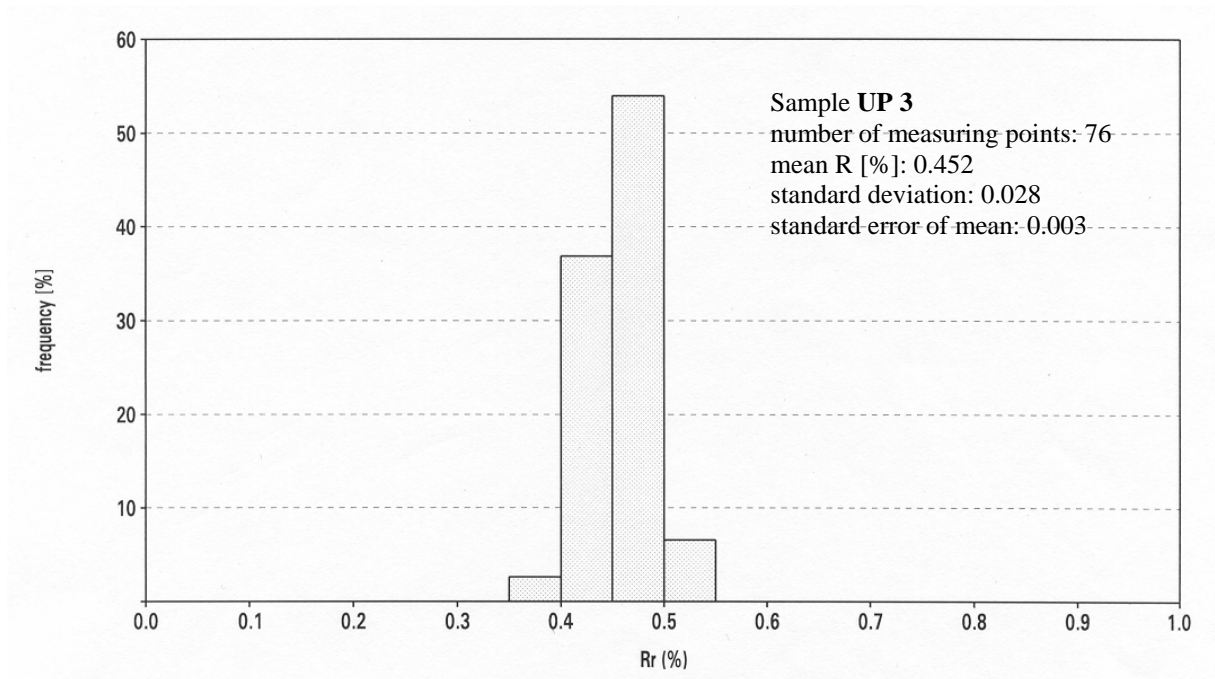
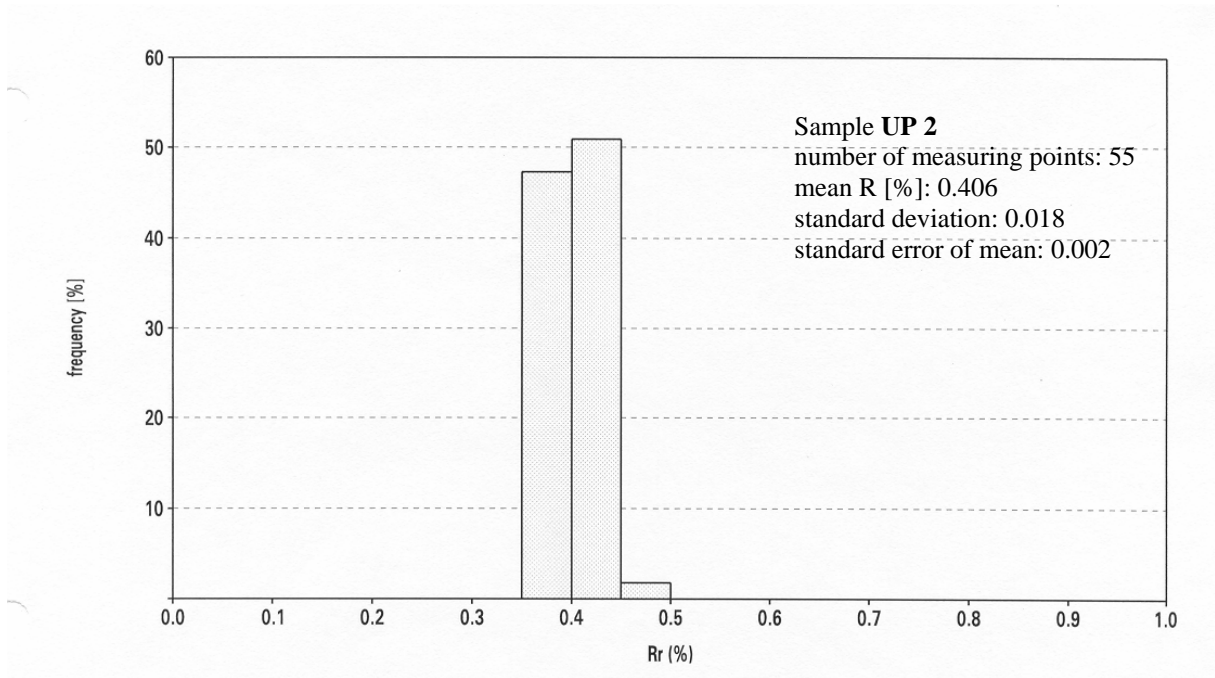


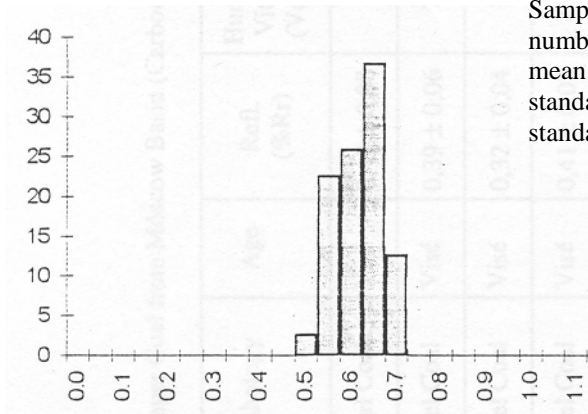




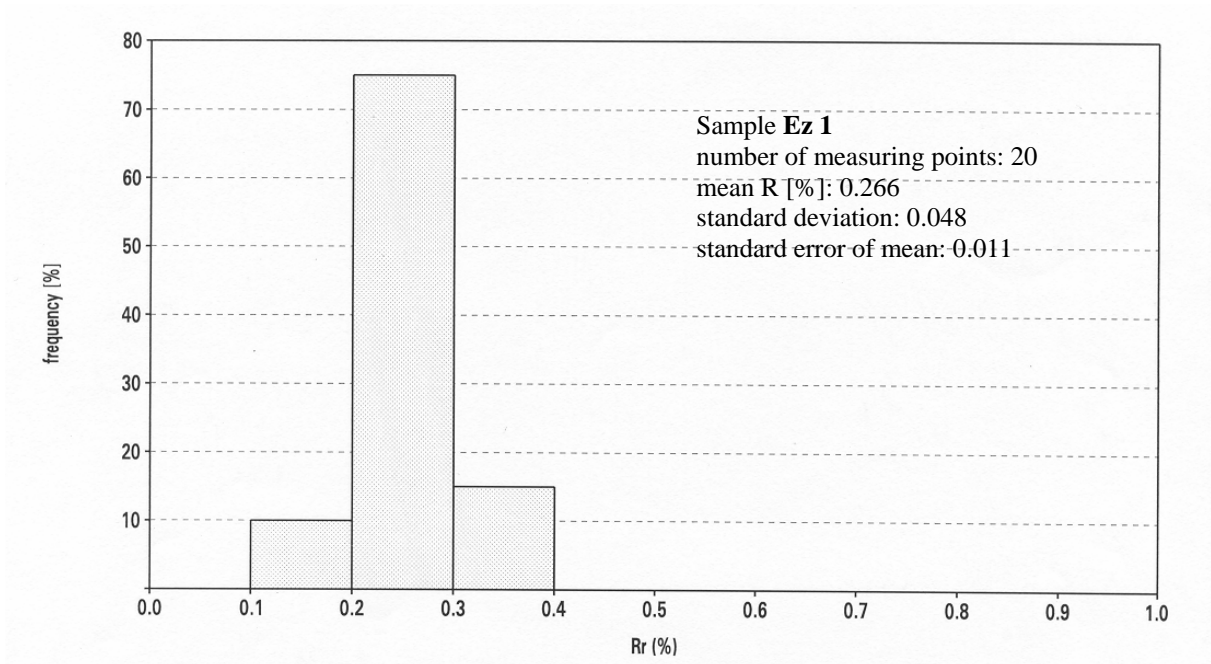
Sample OK 36: keine Messung

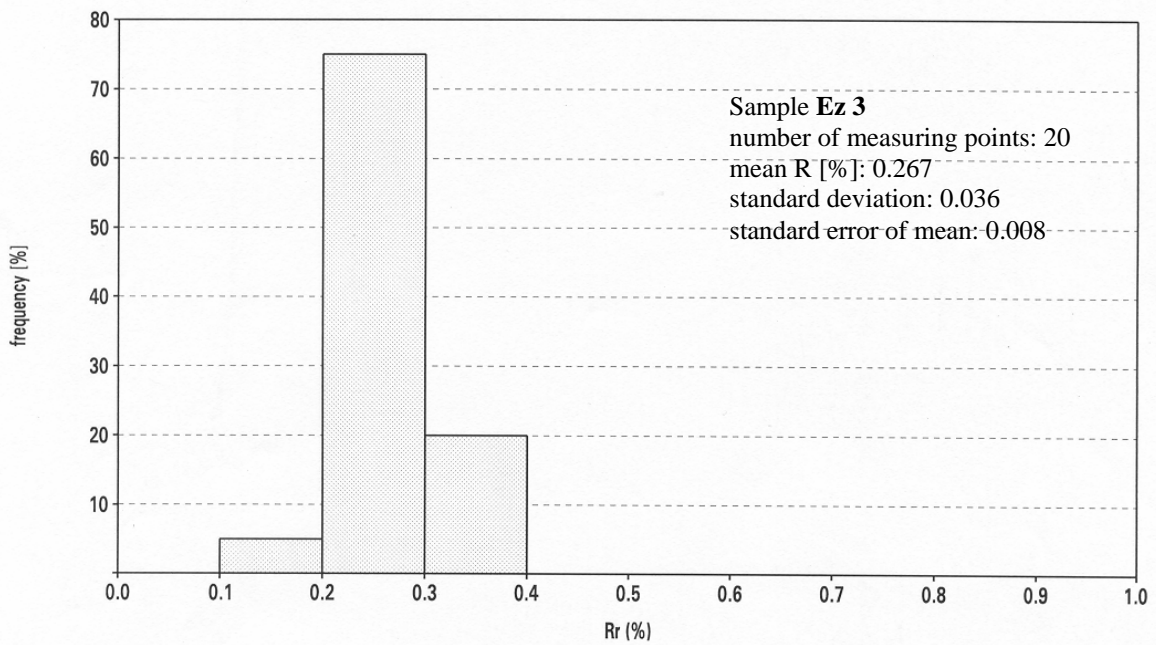
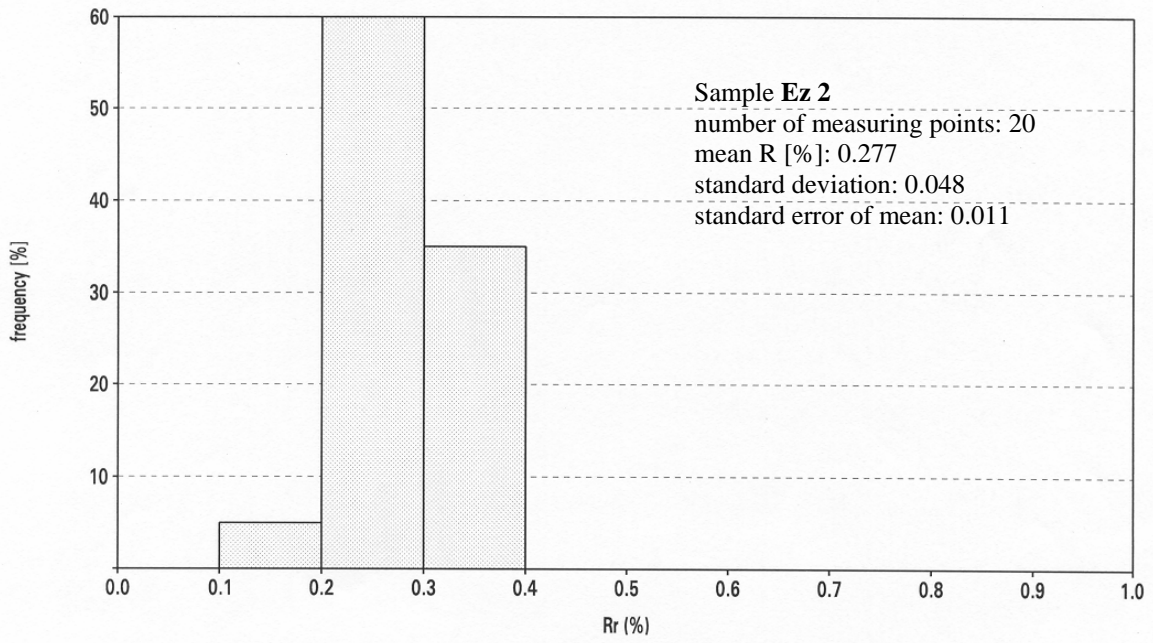






OT 1 – 4: alle Werte von B. LIGOUIS





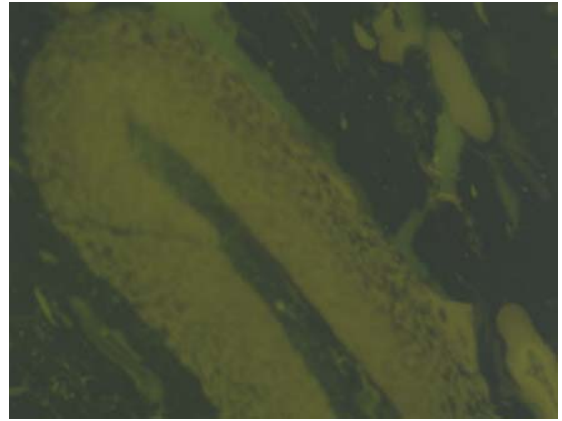
Anhang 3

-

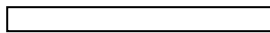
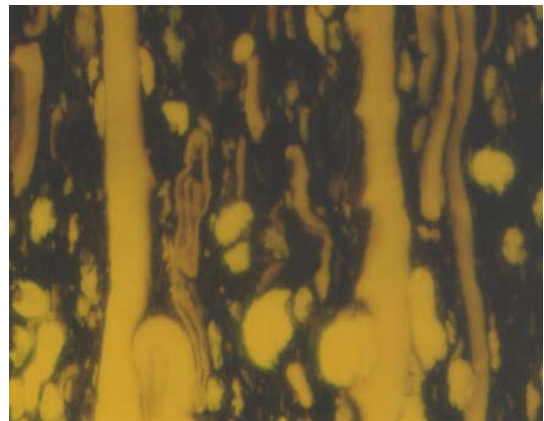
Phototafeln



a

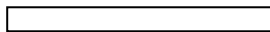
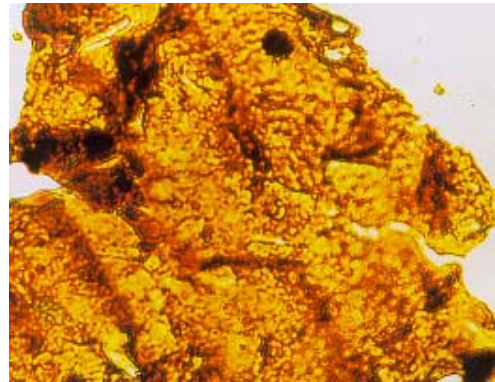
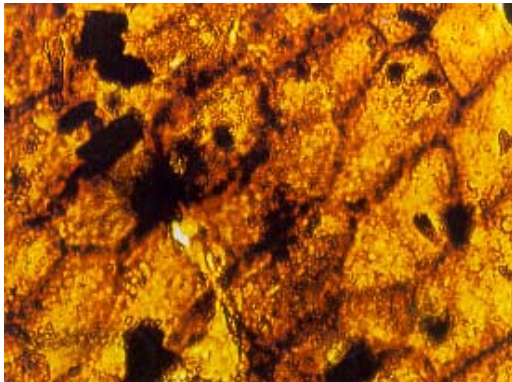


b



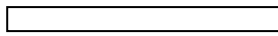
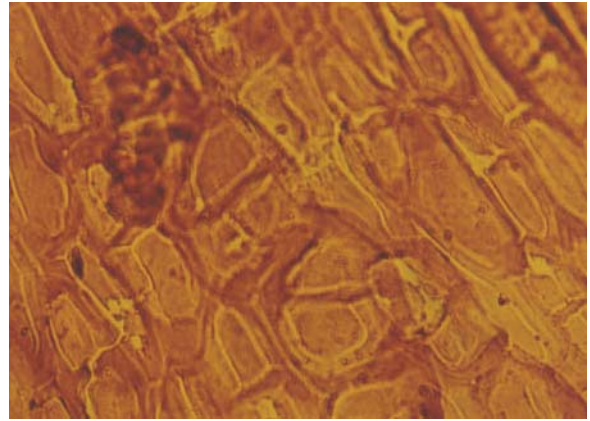
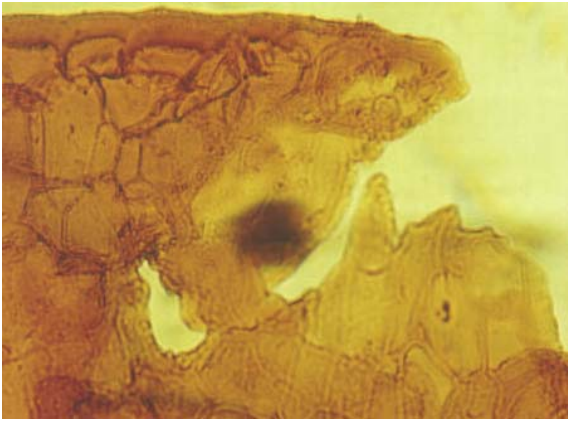
50 μ m

Tafel 1: Unterkarbonische Cannel-Kohle (UK3)
a. Auflicht; 50x
b. Fluoreszenz; 50x

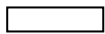
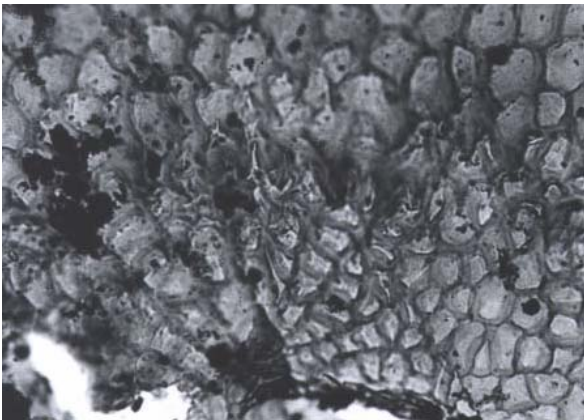


50µm

Tafel 2: Unterdevonischer Brandschiefer UD1 (Durchlicht;50x)

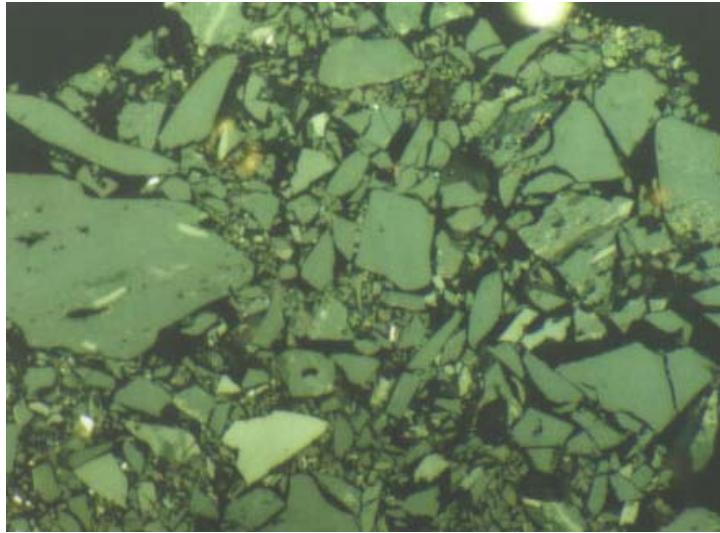


50 μ m

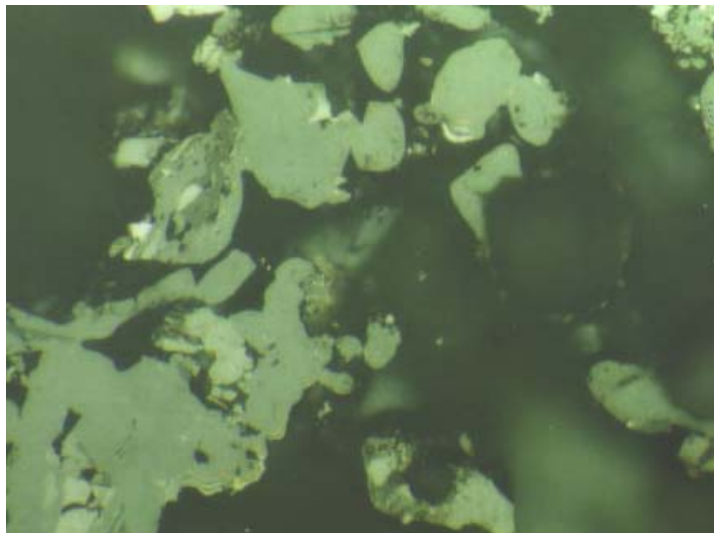


50 μ m

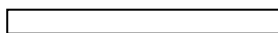
Tafel 3: Gewebestrukturen in einer unterkarbonischen Blätterkohle (UK9)
(Durchlicht; 50x)



a



b



50µm

Tafel 4: Unterpermische Kohle (UP1) aus dem Petchora Becken (Russland)
(Auflicht; 50x)
a. vor der Pyrolyse
b. nach der Pyrolyse (mit Viroplasten)

NAME Gieren
VORNAME Birgit
ANSCHRIFT 52223 Stolberg-Dorff
Fuchskauler Weg 4a

GEBURTSORT UND -DATUM Aachen - 08. September 1973
FAMILIENSTAND verheiratet

BERUFSTÄTIGKEIT

01/2003 – heute Umweltschutz- und Umweltmanagementbeauftragte bei der
Philips Industriepark Rothe Erde GmbH
06/2002 – 12/2002 Ausbildung zur Qualitätsmanagerin (DGQ)
11/2001 – 06/2002 Weiterarbeit an der Promotion
09/1998 – 10/2001 Wissenschaftliche Angestellte an der RWTH Aachen
1999 Heitfeld-Reisestipendium 1999

HOCHSCHULAUFBILDUNG

10/1993 – 07/1998 RWTH Aachen, Studium der Geologie
mit Abschluss als Diplom-Geologin (Dipl.-Geol.)
1998 Heitfeld-Preis 1998 für die Diplomarbeit
12/1997 – 04/1998 Diplomarbeit „Verteilung von Biomarkern in neogenen
Sedimenten des Kontinentalhanges vor Costa Rica (ODP Sites
1039 und 1040)“ am Forschungszentrum Jülich
06/1997 – 12/1997 Diplomkartierung „GIS-gestützte ingenieurgeologische
Kartierung des Stadtgebietes Düren - Blatt Lendersdorf-
Krauthausen –“ an der RWTH Aachen in Zusammenarbeit mit
der Stadt Düren

STUDIENBEGLEITENDE AKTIVITÄTEN UND PRAKTIKA

10/1998 – 01/1999 Programmtester für das geologische Simulationsprogramm
PetroMod bei der Gesellschaft für integrierte
Explorationssysteme mbH (IES),
Prof. Dr. (em.) Dr. h.c. D.H. Welte, Jülich
03/1996 – 04/1996 Marin-geologisches Praktikum am Alfred-Wegener-Institut für
Polar- und Meeresforschung
11/1995 – 07/1997 Studentische Hilfskraft am Lehr- und Forschungsgebiet
Allgemeine und Historische Geologie der RWTH Aachen
04/1995 – 03/1996 Studentische Hilfskraft für die Geologischen Übungen am
Geologischen Institut und Lehrstuhl für Geologie und
Paläontologie der RWTH Aachen
10/1994 – 10/1996 Tutorenschaft für Erstsemester in den Fächern Geologie und
Mineralogie an der RWTH Aachen
1991 – 1995 Aktives Mitglied beim Jugendwerk für internationale
Zusammenarbeit e.V.: Durchführung von Sprach- und
Studienaufenthalten und internationalen Begegnungen im In- und
Ausland

SCHULAUFBILDUNG

1984 – 1993 Städtisches Gymnasium Würselen mit Abschluss Abitur
1980 – 1984 GGS Würselen