

**„Variation von Chemofossilien und stabilen Isotopen in Kohlen
und Pflanzenresten aus dem Bereich der Westfal/Stefan-Grenze
im euramerischen Karbon“**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von Diplom-Chemiker
Stefan Auras
aus Wiesbaden

Frankfurt 2004
(DF 1)

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Harald Schwalbe

Gutachter: Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen
Prof. Dr. Wilhelm Püttmann
PD Dr. Volker Wilde

Datum der Disputation: 24. Februar 2005

Inhaltsverzeichnis

Danksagung

Verzeichnis der Abkürzungen.....	I
Verzeichnis der Abbildungen.....	II
Verzeichnis der Tabellen.....	VII
1 Einleitung.....	1
2 Der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze (Oberkarbon).....	6
2.1 Ausgewählte Pflanzengesellschaften des Oberkarbons.....	6
2.2 Der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze in den Kohlensämpfen der Euramerischen Florenprovinz.....	10
2.3 Klimaänderungen als Ursache für den Florenwechsel an der Westfal-/Stefan- Grenze.....	16
2.4 Biomarkeruntersuchungen zur Beschreibung eines Florenwechsels auf molekularer Basis.....	21
2.5 Die Arboran-/Fernanderivate – Ursprung der biologischen Vorläufer- moleküle und Entstehung im Rahmen der Diagenese.....	27
2.6 Korrelationen zwischen der Biomarkerzusammensetzung oberkarbonischer Kohlen und Sedimente aus dem Saar/Nahe-Becken und den Ergebnissen einer palynologischen Studie.....	31
3 Zielsetzung.....	35
4 Probenmaterial.....	37
4.1 Kohlen und Sedimente aus dem Saar/Nahe-Becken.....	37
4.2 Fossile Pflanzenreste aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken.....	43
4.2.1 Saar/Nahe-Becken.....	43
4.2.2 Blanzky-Montceau-Becken (Frankreich).....	45
4.2.3 Mitteldeutsche Kohlenbecken.....	46

5	Organisch-geochemische Analytik.....	52
5.1	Probenaufbereitung.....	52
5.1.1	Kohle- und Sedimentproben.....	53
5.1.2	Pflanzenfossilien.....	53
5.2	Kohlenstoffbestimmung.....	53
5.3	Bestimmung der Kohlenstoffisotopie.....	55
5.4	Extraktion des organischen Materials.....	56
5.4.1	Extraktion der Kohlen- und Sedimentproben.....	56
5.4.2	Extraktion isolierter Pflanzenfossilien.....	57
5.5	Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS).....	57
5.5.1	Derivatisierung der Gesamtextrakte.....	57
5.5.2	GC/MS-Methode.....	57
6	Ergebnisse.....	59
6.1	Organische Geochemie der Kohlen- und Sedimentproben.....	59
6.1.1	Bohrung Wemmetsweiler-Nord.....	59
6.1.1.1	Kohlenstoffbestimmung.....	59
6.1.1.2	Kohlenstoffisotopie.....	61
6.1.1.3	Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte.....	62
6.1.1.3.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	62
6.1.1.3.2	Arboran-/Fernanderivate.....	71
6.1.1.4	Besonderheiten der Sedimentprobe aus 432,1 Metern Teufe.....	75
6.1.2	Bohrung Meisenheim.....	78
6.1.2.1	Kohlenstoffisotopie.....	79
6.1.2.2	Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte.....	79
6.1.2.2.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	80
6.1.2.2.2	Arboran-/Fernanderivate.....	83
6.1.3	Bohrung Nußbach.....	84
6.1.3.1	Kohlenstoffisotopie.....	85
6.1.3.2	Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte.....	85
6.1.3.2.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	85
6.1.3.2.2	Arboran-/Fernanderivate.....	88
6.2	Organische Geochemie der isolierten Pflanzenfossilien.....	89
6.2.1	Kohlenstoffisotopie.....	89

6.2.2.	Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte.....	93
6.2.2.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	93
6.2.2.2	Auftreten der Arboran-/Fernanderivate.....	97
6.2.2.2.1	Schachtelhalmgewächse.....	98
6.2.2.2.2	Bärlappgewächse.....	99
6.2.2.2.3	Farne.....	100
6.2.2.2.4	Nadelbäume (Koniferen).....	101
6.2.2.2.5	Farnsamer (Pteridospermen).....	102
6.2.2.2.6	Cordaiten.....	106
7	Diskussion.....	113
7.1	Organische Geochemie der Kohlen- und Sedimentproben.....	113
7.1.1	Einfluß des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze auf die Kohlenstoff- isotopie von Kohlen- und Sedimentproben am Beispiel der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Saar/Nahe-Becken).....	113
7.1.2	Vergleich der Kohlenstoffisotopie von Kohlen- und Sedimentproben aus dem Oberkarbon und Unterperm des Saar/Nahe-Beckens.....	116
7.1.3	Die Verbreitung geochemischer Fossilien im Profil der Bohrung Wemmetsweiler- Nord.....	118
7.1.3.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	118
7.1.3.2	Arboran-/Fernanderivate.....	125
7.1.3.3	MASH.....	128
7.1.4	Die Verbreitung ausgewählter geochemischer Fossilien in Kohlen- und Sediment- proben aus dem Unterperm des Saar/Nahe-Beckens (Bohrungen Meisenheim und Nußbach) im Vergleich zur Biomarkerzusammensetzung des Oberkarbons (Bohrung Wemmetsweiler-Nord).....	129
7.1.5	Die Bedeutung der Arboran-/Fernanderivate zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze.....	133
7.2	Organische Geochemie der Pflanzenfossilien.....	136
7.2.1	Die Bedeutung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs verschiedener fossiler Pflanzengruppen (Schachtelhalmgewächse, Bärlappgewächse, Farne, Nadel- bäume, Farnsamer, Cordaiten).....	136
7.2.1.1	Vergleich der Kohlenstoffisotopien fossiler Pflanzenreste mit der Kohlenstoff- isotopie des unmittelbar benachbarten Sedimentgesteins.....	139

7.2.2	Die Verbreitung geochemischer Fossilien in der extrahierbaren organischen Substanz fossiler Pflanzenreste.....	140
7.2.2.1	Allgemeine Biomarkerzusammensetzung.....	140
7.2.2.2	MASH.....	144
7.3	Die Arboran-/Fernanderivate – mögliche Biomarker für Cordaiten.....	146
7.3.1	Arboran-/Fernanderivate in Makrofossilien verschiedener Pflanzengruppen.....	146
7.3.1.1	Cordaiten.....	148
7.3.1.2	Farnsamer.....	151
7.3.1.3	Nadelbäume (Koniferen).....	153
7.4	Mögliche Ursachen für das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in Extrakten von Cordaitenfossilien aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken.....	155
7.4.1	Bedeutung der Ablagerungsbedingungen für die Bildung der Arboran-/Fernanderivate aus den biologischen Vorläuferverbindungen.....	155
7.4.2	Degradation der Arboran-/Fernanderivate.....	156
7.5	Sekundärer Befall durch Pilz- bzw. Bakterienkulturen – eine alternative Quelle für die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate?.....	159
7.6	Zusammenfassung.....	163
8	Literaturverzeichnis.....	167
9	Anhang.....	188

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Wilhelm Püttmann in Zusammenarbeit mit dem Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn und der Abteilung Paläobotanik des Forschungsinstitutes Senckenberg angefertigt. Herr Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main und Herr PD Dr. Volker Wilde vom Forschungsinstitut Senckenberg, Abteilung Paläobotanik, haben die Mitbetreuung der Arbeit übernommen und sich bereit erklärt, die Koreferate durchzuführen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wilhelm Püttmann für die Bereitstellung des Themas und die zahlreichen wertvollen Anregungen im Bereich der organischen Geochemie. Seine intensive Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft waren Grundlage für die Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn PD Dr. Volker Wilde vom Forschungsinstitut Senckenberg, Abteilung Paläobotanik danke ich herzlich für die Einführung in das für mich neue Feld der Paläobotanik und die Unterstützung bei der Auswahl, Identifizierung und fotografischen Dokumentation der fossilen Pflanzenreste.

Frau Dr. habil. Angelika Otto, zur Zeit am Department of Physical and Environmental Sciences der University of Toronto at Scarborough, danke ich besonders für die ständige Diskussionsbereitschaft, die wertvollen Tipps beim Umgang mit dem GC/MS sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein Dank gilt allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Instituts für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik, für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt Frau Krapp für die Unterstützung bei der Laborarbeit. Dipl.-Chem. Axel Kolb danke ich für die vielen fachlichen und weniger fachlichen Diskussionen und seine hervorragende Kameradschaft während des gesamten Studiums und der Promotion.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hoernes sowie Herrn Dipl.-Geol. Kay Scheffler (Mineralogisch-Petrologisches Institut, Universität Bonn) für die Durchführung der Kohlenstoffisotopiemessungen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Sachsenhofer (Montanuniversität Leoben) für die Durchführung der Auflicht- und Fluoreszenzmikroskopie,

sowie Herrn Prof. Dr. Michaelis (Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg) für die Durchführung der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopmessungen.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Kerp (Forschungstelle für Paläobotanik, Geologisch-Paläontologisches Institut der Westfälischen Wilhelms Universität Münster), der Deutschen Steinkohle AG (Herr Schäfer, Herr Horstmann), dem Museum für Naturkunde Chemnitz (Herr Dr. Rößler), dem Landesamt für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz (Herr Dr. Haneke), der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Institut für Geowissenschaften (Herr Stapf) sowie dem Geologischen Dienst NRW (Herr Dipl.-Geol. Hartkopf-Fröder) für die Bereitstellung von Probenmaterial. Außerdem danke ich Herrn Dr. Haneke und Herrn Dr. Rößler für die Bereitstellung von Kartenmaterial.

Bedanken will ich mich auch bei meinen Freunden in Vreden/Westf. und in Eltville am Rhein für die Unterstützung und die Motivationshilfen während meiner Promotion.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die mir die Promotion durch ihre ständige Unterstützung und Rückenstärkung ermöglichten.

Das Projekt wurde freundlicherweise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1054 „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie“ finanziell unterstützt.

Verzeichnis der Abkürzungen

BBOT	2.5-Bis-(5-tert.-butyl-2-benzo-oxazol-2-yl)thiophen
BSTFA	Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid
C _{org.}	organischer Kohlenstoffgehalt
C _{ges.}	Gesamtkohlenstoff
Δ^x	C=C-Doppelbindungsposition, hier C _x
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoff-Isotopenverhältnis
DAHP 1	24,25-Dinorarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen (diaromatic pentacyclic hydrocarbon 1)
DAHP 2	Iso-25-Norarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen (diaromatic pentacyclic hydrocarbon 2)
DCM	Dichlormethan
DMN	Dimethylnaphthalin
DMP	Dimethylphenanthren
DNR	Dimethylnaphthalin-Verhältnis
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
M ⁺	Molekülion (in der Massenspektrometrie)
m/z	Masse/Ladungsverhältnis
MAPH	25-Norarbora(ferna)-5,7,9-trien (monoaromatic pentacyclic hydrocarbon)
MATH	5-Methyl-10(4-methylpentyl)-des- <i>A</i> -25-norarbora(ferna)-5,7,9-trien (monoaromatic tetracyclic hydrocarbon)
MN	Methylnaphthalin
MNR	Methylnaphthalin-Verhältnis
MP	Methylphenanthren
MPI	Methylphenanthren-Index
n.b.; n.d.; n.q.	nicht bestimmbar; nicht nachweisbar; nicht quantifizierbar
Norpristan	2,6,10-Trimethylpentadecan
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Phytan	2,6,10,14-Tetramethylhexadecan
ppm	parts per million
Pristan	2,6,10,14-Tetramethylpentadecan
Pri./Phy.	Pristan/Phytan-Verhältnis

R _c	berechnete Vitritreflexion
R _r	mittlerer Reflexionsgrad des Vitrits (random reflectance)
TMP	Trimethylphenanthren

Verzeichnis der Abbildungen

Kapitel 1

- Abb. 1.1 Korrelation der stratigraphischen Systeme der USA, Europas und Rußlands (PHILLIPS & PEPPERS, 1984)
- Abb. 1.2 Zeitskala für das Karbon (basierend auf der STD 2002)

Kapitel 2

- Abb. 2.1 Rekonstruktion eines Steinkohlenwaldes (aus RAVEN et al., 1987; bearbeitet)
- Abb. 2.2 Relative Feuchtigkeit (links) und Anteile verschiedener Pflanzengruppen an der Biomasse der Vegetation (rechts) oberkarbonischer Kohlensümpfe im Osten der USA (aus: STEWART & ROTHWELL, 1993)
- Abb. 2.3 Paläogeographische Karten des Unter- bzw. Oberkarbons, Landmassen grau (SCOTESE, 1997)
- Abb. 2.4 Geneseschema zur Bildung von 1,2,5- und 1,2,7 Trimethylnaphthalin [4,5] aus β -Amyrin [1]
- Abb. 2.5 Strukturformeln verschiedener tetracyclischer Diterpene und Diterpane
- Abb. 2.6 Evolution der Koniferen (nach STEWART & ROTHWELL, 1993)
- Abb. 2.7 Geneseschema der Arboran-/Fernanderivate ausgehend von Isoarborinol/Fernenol (aus: VLIEX, 1994)
- Abb. 2.8 Verbreitung verschiedener geochemischer Fossilien und Anteile dreier Palynomorphengruppen im Westfal und Stefan des Saar/Nahe-Beckens (aus: VLIEX, 1994)
- Abb. 2.9 Evolution der Koniferen (nach STEWART & ROTHWELL, 1993) und Auftreten der Arboran/Fernanderivate im Saar/Nahe-Becken (aus: VLIEX, 1994)

Kapitel 4

- Abb. 4.1 Die Zeit- und Schichtenlücke im Bereich der Westfal/Stefan-Grenze des Saar/Lothringen-Oberkarbons (entnommen aus: BURGER et al., 1997)

- Abb. 4.2 Geologische Übersichtskarte des Saar/Nahe-Beckens mit den Probenloktionen:
Wem ≡ Bohrung Wemmetsweiler-Nord; Meis ≡ Bohrung Meisenheim;
Nus ≡ Bohrung Nußbach; Od ≡ Bohrung Odernheim; Cal ≡ Bohrung Callbach;
Ens ≡ Bergwerk Ensdorf; War ≡ Grube Warndt; Reis ≡ Grube Reisbach (bearbeitet,
aus: LORENZ & HANEKE, 2004)
- Abb. 4.3 Gesamtschichtenfolge des Saar/Nahe-Beckens (aus: LGR Rheinland-Pfalz
(2005 i.V.): Geologie von Rheinland-Pfalz. - Schweizerbart Verlag)
- Abb. 4.4 Schichtenfolge der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (aus: VLIEX, 1994)
- Abb. 4.5 Schichtenfolgen der Bohrungen Meisenheim und Odernheim (aus: HABICHT, 1963)
- Abb. 4.6 Übersichtskarte des Massif Central (Frankreich). Das Blanzky-Montceau Becken
befindet sich im nordöstlichen Teil, östlich der Stadt Moulins (entnommen aus:
DOUBINGER et al., 1995)
- Abb. 4.7 Stratigraphie und geographische Lage des Döhlen-Beckens (aus: RÖBLER &
BARTHEL, 1998; nach GEBHARDT & SCHNEIDER, 1993)
- Abb. 4.8 Stratigraphie des Thüringer Wald-Beckens (aus: SCHNEIDER, 2001)
- Abb. 4.9 Geographische Lage und Stratigraphie des Erzgebirge-Beckens (aus: RÖBLER &
DUNLOP, 1997)
- Abb. 4.10 Permo-karbonische Regionen und Becken in der Tschechischen Republik (aus:
PŠENIČKA, 1999)
- Abb. 4.11 Stratigraphie des Kladno-Beckens und Querschnitt der Radnice-Formation (aus:
OPLUŠTIL & VÍZDAL, 1995)

Kapitel 5

- Abb. 5.1 Analysengang zur geochemischen Bearbeitung von Kohlen, Sedimentgesteinen und
fossilen Pflanzenresten

Kapitel 6

- Abb. 6.1 Chromatogramme zur Bestimmung des Gesamt- bzw. organischen Kohlenstoff-
gehaltes
- Abb. 6.2 Gesamtkohlenstoffgehalt ($C_{ges.}$) und organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) von
Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Abb. 6.3 Kohlenstoffisotopien von Kohlen und Sedimentgestein aus der Bohrung
Wemmetsweiler-Nord

- Abb. 6.4 Charakteristische Alkan-Ionenspuren (m/z 57) der Gesamtextrakte der Proben aus 699 m und 662 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.5 Vorkommen bicyclischer Sesquiterpane in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord am Beispiel der Probe aus 699 m Teufe (Stefan)
- Abb. 6.6 Vorkommen von Hopanen in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord am Beispiel der Probe aus 699 m Teufe (Stefan)
- Abb. 6.7 Berechnete Vitrinitreflexion (R_c) für Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Abb. 6.8 Strukturformeln der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2
- Abb. 6.9 Vergleich der hochsiedenden Bereiche zweier Chromatogramme von Gesamtextrakten aus dem Westfal (1204,8 m) und dem Stefan (699 m)
- Abb. 6.10 Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH und DAPH 1 in Gesamtextrakten aus dem Westfal (1204,8 m) und dem Stefan (699 m)
- Abb. 6.11 Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen (links) und Auflichtmikroskopie-Aufnahmen (rechts) eines Anschliffes einer Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe; Bildlängen: 0,22 mm)
- Abb. 6.12 Mögliche Degradationspfade für Isoarborinol (Arboran-/Fernanderivate) (BORREGO et al., 1997)
- Abb. 6.13 Vorkommen von 1,2,8-Trimethylphenanthren, 1,2,8,8-Tetramethyl-tetrahydrophenanthren und des-E-D:C-friedo-25-nor-hopa-5,7,9-trien im Gesamtextrakt der Sedimentprobe aus 432,1 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.14 Vorkommen von Tetrahydrochrysen und des-A-arbora(ferna)-5,7,9-trien im Gesamtextrakt der Sedimentprobe aus 432,1 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.15 Vorkommen bicyclischer Sesquiterpane in Gesamtextrakten von Proben aus der Bohrung Meisenheim am Beispiel der Probe aus 336 m Teufe (Rotliegendes)
- Abb. 6.16 Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und H 17 in der Bohrung Meisenheim am Beispiel der Probe aus 524 Metern Teufe
- Abb. 6.17 Kohlenstoffisotopien der Proben aus der Bohrung Nußbach
- Abb. 6.18 Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 und H 17 in der Bohrung Nußbach am Beispiel der Probe aus 208,3 Metern Teufe
- Abb. 6.19 Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Schachtelhalm-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Schachtelhalmes (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

- Abb. 6.20 Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Siegelbaum-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes des Siegelbaumes (*Sigillaria*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.21 Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit *Pecopteris*-Resten und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Pecopteris* (Westfal; Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.22 Foto einer Spaltfläche mit einem Koniferen-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Koniferen-Wedels (Odernheim)
- Abb. 6.23 Foto einer Spaltfläche mit einem Koniferen-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Koniferen-Holzes (Odernheim)
- Abb. 6.24 Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit *Alethopteris*-Resten und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Alethopteris* (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.25 Foto einer Spaltfläche mit einem *Odontopteris subcrenulata*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Odontopteris subcrenulata* (Blanzy)
- Abb. 6.26 Vergleich der charakteristischen Ionenspuren von MATH und MAPH in den Gesamtextrakten von *Odontopteris subcrenulata* (Blanzy) und einer Sediment-Vergleichsprobe
- Abb. 6.27 Foto einer Spaltfläche mit einem *Lescuropteris genuina*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Lescuropteris genuina* (Blanzy, Autun-Becken)
- Abb. 6.28 Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. 6.29 Vergleich der charakteristischen Ionenspuren von MATH und MAPH in den Gesamtextrakten eines Cordaiten (Bohrung Wemmetsweiler-Nord) und einer Sediment-Vergleichsprobe
- Abb. 6.30 Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Bergwerk Ens Dorf)
- Abb. 6.31 Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Blanzy)

- Abb. 6.32 Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Tuff über dem 3. Flöz, Döhlen-Becken, Unterrotliegend)
- Abb. 6.33 Foto einer Spaltfläche mit einem *Cordaites principalis*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Radnice-Formation, Kladno, Westfal C, Bolsovium)

Kapitel 7

- Abb. 7.1 Bildung von Pristan und Phytan in Sedimenten (DIDYK et al., 1978)
- Abb. 7.2 Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Pristan/Phytan-Verhältnis am Beispiel von Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Abb. 7.3 Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Pristan/Phytan-Verhältnis am Beispiel von Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung Nußbach
- Abb. 7.4 Mögliche Degradationspfade für Isoarborinol (Arboran-/Fernanderivate) (BORREGO et al., 1997)

Anhang

- Abb. A-01 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan (Teufe: 699 m; Retentionszeit: 10-26 min)
- Abb. A-02 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan (Teufe: 699 m; Retentionszeit: 26-55,5 min)
- Abb. A-03 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan (Teufe: 699 m; Retentionszeit: 51-69 min)
- Abb. A-04 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 10-26 min)
- Abb. A-05 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 26-50,5 min)
- Abb. A-06 Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 51-69 min)
- Abb. A-07 Massenspektrum von MAPH
- Abb. A-08 Massenspektrum von MATH
- Abb. A-09 Massenspektrum von DAPH 1
- Abb. A-10 Massenspektrum von DAPH 2
- Abb. A-11 Massenspektrum von H 17

- Abb. A-12 Massenspektrum von MASH
- Abb. A-13 Massenspektrum von Methylethylpentanochrysen
- Abb. A-14 Hochsiedender Bereich des Chromatogramms des Gesamtextraktes eines Schuppenbaumes (*Lepidodendron*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
- Abb. A-15 Strukturformeln verschiedener pentacyclischer Triterpane des Hopantyps

Verzeichnis der Tabellen

Kapitel 6

- Tab. 6.1 Hopane in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Tab. 6.2 Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 und H 17 in Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Tab. 6.3 Kohlenstoffisotopien und organische Kohlenstoffgehalte der Proben aus der Bohrung Meisenheim
- Tab. 6.4 Berechnete Vitrinitreflexionen (R_c) für Proben aus der Bohrung Meisenheim
- Tab. 6.5 Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten und ihrem Nachbargestein (Saar/Nahe-Becken)
- Tab. 6.6 Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten aus dem Saar/Nahe-Becken
- Tab. 6.7 Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken
- Tab. 6.8 Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten verschiedener fossiler Farnsamer-Reste (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. 6.9 Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten verschiedener fossiler Cordaiten-Reste aus dem Saar/Nahe-Becken (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. 6.10 Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten verschiedener fossiler Cordaiten-Reste aus Blanzky und Lally (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)

Kapitel 7

- Tab. 7.1 Durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener fossiler Pflanzengruppen

- Tab. 7.2 Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten verschiedener Pflanzengruppen
- Tab. 7.3 Konzentration von 1,2,8-Trimethylphenanthren (1,2,8-TMP) und Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten ausgewählter fossiler Pflanzenreste (n.q. \equiv nicht quantifizierbar)

Anhang

- Tab. A-01 Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. A-02 Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Meisenheim (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. A-03 Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Nußbach (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. A-04 Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitrinit-reflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord
- Tab. A-05 Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitrinit-reflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für Proben aus der Bohrung Meisenheim (n.d. \equiv nicht nachweisbar)
- Tab. A-06 Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitrinit-reflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für Proben aus der Bohrung Nußbach (n.d. \equiv nicht nachweisbar)
- Tab. A-07 Arboran-/Fernanderivate in fossilen Pflanzenresten (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)
- Tab. A-08 Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitrinit-reflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für fossile Pflanzenreste (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.b. \equiv nicht bestimmbar)
- Tab. A-09 Identifizierte Komponenten in den derivatisierten Gesamtextrakten von Kohlen, Sedimentgesteinen und fossilen Pflanzenresten

1. Einleitung

Das späte Paläozoikum stellt das beste vorpleistozäne Erdzeitalter dar, um die Reaktion der Vegetation auf kurz- bzw. langfristige Klimavariationen zu beobachten (GASTALDO et al., 1996). Insbesondere das Oberkarbon¹ war eine Zeit des klimatischen Übergangs. Zum einen erreichte die kontinentale Vereisung im Westfal, als die Gletscher bis etwa 35° südlicher Breite reichten, einen ersten Höhepunkt für das späte Paläozoikum, zum anderen wurde das kontinentale Klima im Laufe des Oberkarbons insgesamt trockener (ZIEGLER et al., 1979; ROWLEY et al., 1985; FRAKES et al., 1992). So herrschte zum Beispiel im mitteleuropäischen Teil Euramerikas zu Beginn des Oberkarbons (Westfal) noch ein feuchtheißes tropisches Regenwaldklima (SCHÄFER, 1989). Während des Stefan und Rotliegenden bildeten sich dann in diesem Bereich semihumide bis semiaride Verhältnisse aus, so daß für diesen Zeitabschnitt ein tropisches Savannenklima mit saisonalen Regen- und Trockenzeiten anzunehmen ist (VLIEX, 1994).

PENNSYLVANIAN					SYSTEM	
LOWER	MIDDLE			UPPER	SERIES	
MORROWAN	ATOKAN	DESMOINESIAN	MISSOURIAN	VIRGILIAN	MID-CONTINENT SERIES	
CASEYVILLE	ABBOTT	CARBONDALE	MODESTO	BOND	MATTOON	ILLINOIS FORMATIONS
POTTSVILLE		ALLEGHENY	CONEMAUGH	MONON-GAHELA	APPALACHIAN FORMATIONS	
UPPER CARBONIFEROUS					SYSTEM	
WESTPHALIAN			STEPHANIAN		EUROPEAN SERIES	
A	B	C	D			
MIDDLE CARBONIFEROUS			UPPER CARBONIFEROUS		U.S.S.R. SYSTEMS	
BASHKIRIAN		MOSCOVIAN		KASIMOVIAN	GZELIAN	U.S.S.R. DIVISIONS

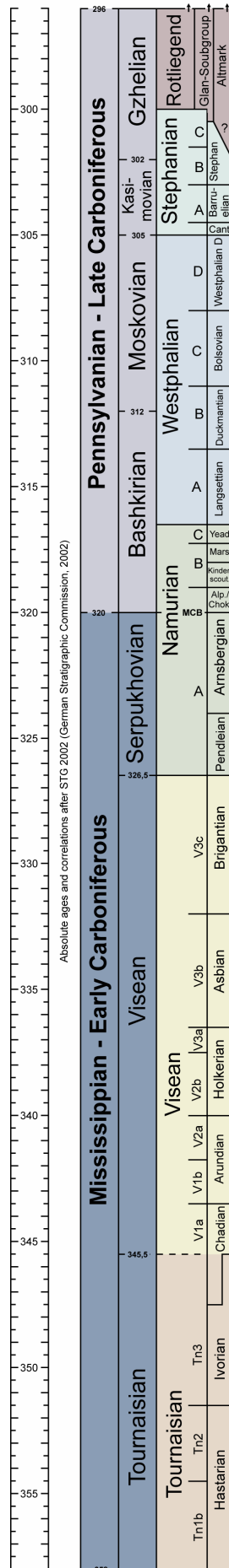
Abb. 1.1: Korrelation der stratigraphischen Systeme der USA, Europas und Rußlands (PHILLIPS & PEPPERS, 1984)

Palynologische Studien an Kohlen aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken lassen im Laufe des Oberkarbons parallel zu diesem Klimawechsel auch einen Wechsel in der Florenzusammensetzung der Kohlensümpfe erkennen. Der deutlichste paläobotanische Wechsel ist an der Grenze vom Westfal zum Stefan (Desmoinesian/Missourian bzw. Moscovian/Kasimovian; Abb. 1.1, 1.2) vor rund 300 Millionen Jahren zu beobachten, bei dem etwa zwei Drittel der für die euramerischen Kohlensümpfe typischen Arten, davon 87 % der baumförmigen Arten, ausstarben (PHILLIPS et al., 1974; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; KERP, 1996a,b; EDWARDS, 1998; DI MICHELE, 2000; DI MICHELE et al., 2001).

¹ In der Literatur finden sich auch andere Bezeichnungen für diese Epoche der Erdgeschichte, da zum Beispiel in den USA oder in Rußland im Vergleich zu Mitteleuropa eine andere Schichtung der Sedimente anzutreffen ist. So wird das Oberkarbon zum Beispiel in den USA im allgemeinen als Pennsylvanian bezeichnet (Abb. 1.1, 1.2).

Abb. 1.2: Zeitskala für das Karbon (basierend auf der STD 2002)

1 Ma = 0.5 cm



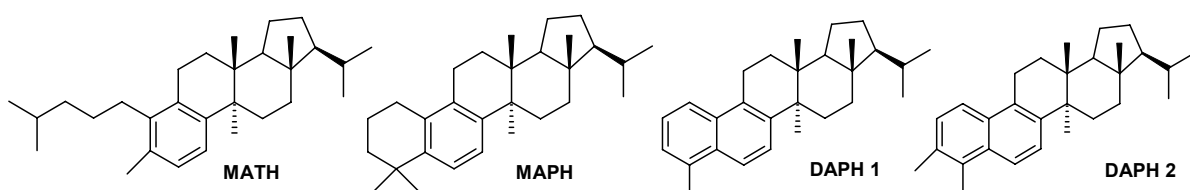
Dabei starben insbesondere baumförmige Bärlappe und andere Pflanzen der hydrophilen Assoziationen, die die Kohlensümpfe des Westfal dominierten und sehr stabile ökologische Bedingungen benötigten, aus oder wurden in ökologische Nischen zurückgedrängt, da sie sich der ab dem Ende des Westfal herrschenden deutlich höheren Sedimentations- und Klimadynamik nicht anpassen konnten. Gleichzeitig gewannen Samenpflanzen wie Cordaiten, Farnsamer und erste Koniferen, die besser an die trockeneren Klimabedingungen des Stefan angepasst waren, an Bedeutung (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1995; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000). Dieser weitgehend klimatisch gesteuerte Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze, der aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken bekannt ist (DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000; DI MICHELE et al., 2001), konnte in Mitteleuropa beispielsweise im Saar/Nahe-Becken (VLIEX, 1994) oder in den USA im Illinois-Becken beobachtet werden (PHILLIPS et al., 1974; PHILLIPS & PEPPERS, 1984).

Eine Möglichkeit, den palynologisch nachweisbaren Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auch auf molekularer Basis zu beschreiben, stellt die Untersuchung von sogenannten „geochemischen Fossilien“ oder „Biomarkern“ dar. Als Biomarker werden Moleküle bezeichnet, deren Kohlenstoffgerüst im Sediment weitgehend unverändert erhalten geblieben ist bzw. nur so geringe diagenetische Veränderungen erfahren hat, daß die Strukturen der Moleküle noch Hinweise auf ihren biologischen Ursprung liefern (ALBRECHT & OURISSON, 1971; MACKENZIE et al., 1982; ALBRECHT, 1986). Da die Signifikanz von Biomarkern in der Regel mit der maximalen Temperaturbelastung, die häufig in direktem Zusammenhang mit dem Alter steht, abnimmt, muß jedoch immer auch die thermische Belastung des untersuchten Materials beachtet werden. Daher ist die organisch-geochemische Analytik von Biomarkern bisher insbesondere bei jüngeren Kohlen und Sedimenten zur Untersuchung von Florenwechseln verwendet worden. Es gibt einige Arbeiten, in denen am Beispiel des erstmaligen Auftretens von Angiospermen (Blütenpflanzen) in der Kreide gezeigt werden konnte, daß sich ein Florenwechsel tatsächlich nicht nur durch palynologische Untersuchungen, sondern auch durch Biomarker-Analysen erkennen läßt (STRACHAN et al., 1988; TEN HAVEN & RULLKÖTTER, 1988). So sind beispielsweise die Oleanane, Diageneseprodukte von pentacyclischen Triterpenoiden wie den Amyrinen, zur Beschreibung dieser Änderung in der Paläoflora geeignet, da Oleanane und verwandte Terpenoide (Ursane) auf Angiospermen zurückzuführen sind. Pentacyclische Triterpene des Hopan- und Lupantyps finden sich dagegen in zahlreichen verschiedenen Pflanzengruppen sowie Mikroorganismen

und sind somit als Biomarker für das Auftreten der Angiospermen weniger geeignet (HOLLERBACH, 1980).

Vergleichbare Biomarkeruntersuchungen zur Rekonstruktion von Florenwechseln im Karbon sind in der Literatur weniger dokumentiert. Die meisten Arbeiten zur organischen Geochemie von karbonischen Pflanzenfossilien beschäftigen sich im wesentlichen mit der Pyrolyse von Kutikulen (VAN BERGEN et al., 1994; COLLINSON et al., 1994) und Harzen bzw. Resiniten (VAN BERGEN et al., 1995). Darüberhinaus sind aber auch vereinzelt Untersuchungen der Biomarkerzusammensetzungen von karbonischen Kohlen aus dem Ruhrgebiet, dem Saar/Nahe-Becken, aus Oklahoma und der Ukraine (SCHULZE & MICHAELIS, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a; STEFANOVA et al., 1995) sowie eine Analyse der Biomarker eines Holzes aus dem schottischen Karbon (RAYMOND et al., 1989) dokumentiert. Im Rahmen solcher Untersuchungen konnten beispielsweise Phyllocladane und verwandte tetracyclische Diterpenoide, die von NOBLE et al. (1985a) als Biomarker für Gymnospermen (Nacktsamer) postuliert worden waren, bis ins Oberkarbon des Saar/Nahe-Beckens und des Ruhrgebietes zurückverfolgt werden (SCHULZE & MICHAELIS, 1990). Die Autoren schlossen daraus, daß bereits frühe Koniferen die Fähigkeit zur Biosynthese dieser Verbindungen besaßen. Diese entwickelten sich ab dem Oberkarbon und breiteten sich im Laufe des Stefan und Rotliegenden immer weiter aus (SCOTT, 1974; STEWART & ROTHWELL, 1993).

Weitere Untersuchungen an Kohlen und Sedimenten aus dem Saar/Nahe-Becken zeigten, daß verschiedene Gruppen geochemischer Fossilien, wie zum Beispiel die bicyclischen Sesquiterpane oder aber auch die tetracyclischen Diterpane, zur Beschreibung des palynologisch erkennbaren Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze ungeeignet sind, obwohl sie als charakteristisch für höhere Pflanzen gelten, die im Oberkarbon den Großteil der Biomasse bildeten. Mit MATH (5-Methyl-10(4-methylpentyl)des-*A*-25-norarbora(ferna)-5,7,9-trien), MAPH (25-Norarbora(ferna)-5,7,9-trien), DAPH 1 (24,25-Dinorarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen) and DAPH 2 (Iso-25-norarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen), Diagenese-Produkten der pentacyclischen Triterpenoide Isoarborinol bzw. Fernen/Fernenol, konnten aber auch Verbindungen identifiziert werden, die offenbar dazu geeignet sind, den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis zu beschreiben (VLIEX, 1994).



Anders als die erstgenannten Biomarkergruppen, die im Oberkarbon des Saar/Nahe-Beckens durchgängig nachweisbar waren, traten die Arboran-/Fernanderivate erst beginnend mit dem obersten Westfal D auf (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995). Durch die Korrelation dieses Befundes mit palynologischen Untersuchungen konnten Cordaiten, Farnsamer (Pteridospermen) sowie frühe Koniferen als mögliche Bioproduzenten dieser Verbindungen erkannt werden (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995). Allerdings gelang es bislang nicht, die Arboran-/Fernanderivate einer der genannten Pflanzengruppen zuzuordnen.

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es daher, neben der Erfassung des klimatisch gesteuerten Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis, erstmals zu erkunden, welche der genannten Pflanzengruppen die tatsächlichen Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate sind. Dazu sollten neben den Biomarkerzusammensetzungen von Kohlen und Sedimentproben aus verschiedenen Bohrungen des Saar/Nahe-Beckens, auch die Biomarker und insbesondere das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in der kohligen Substanz isolierter Makrofossilien verschiedener Pflanzengruppen untersucht werden. Um sicherzustellen, daß die Ergebnisse nicht nur lokale, auf das jeweilige Kohlenbecken begrenzte Erscheinungen widerspiegeln, sollten dabei Pflanzenfossilien aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken analysiert werden und sowohl an den isolierten Pflanzenfossilien als auch an den Bulk-Proben Messungen der Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}\text{C}$) vorgenommen werden. Ein Vorteil dieses Parameters besteht darin, daß der Inkohlungsgrad im Gegensatz zu den chemischen Strukturen von Biomarkern, die sich mit zunehmender thermischer Belastung erheblich ändern können, auf die Isotopensignatur des organischen Materials keinen nennenswerten Einfluß hat (SCHOELL, 1984; BUCHARDT et al., 1986; CLAYTON & BOSTICK, 1986; FAURE, 1986; HOEFS, 1997). Außerdem läßt die Analyse der Kohlenstoffisotopie von gaschromatographisch isolierten Biomarkern Rückschlüsse auf deren Ursprung zu (HAYES et al., 1987, 1990). SIMONEIT et al. (1995) nahmen zum Beispiel aufgrund der Ergebnisse komponentenspezifischer Isotopenuntersuchungen höhere Landpflanzen als Ursprung für n-Alkane, Isoprenoide, Sesqui- und Diterpenoide an, die sie im Extrakt einer bituminösen Kohle aus dem Karbon der Ukraine identifizierten. Die deutlich negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ebenfalls enthaltenen Hopane deuteten sie dagegen als Hinweis auf einen teilweise mikrobiellen Ursprung der Verbindungen.

2. Der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze

2.1 Ausgewählte Pflanzengesellschaften des Oberkarbons

Die Vegetation zur Zeit des Karbons läßt sich grob in drei paläogeographische Provinzen unterteilen, die tropische oder Euramerische Provinz, die nördliche gemäßigte Zone oder Angara Provinz sowie die südliche gemäßigte Zone oder Gondwana Provinz. Zwischen den Floren dieser drei Provinzen lassen sich deutliche Unterschiede feststellen, obwohl an einigen Stellen auch Überlappungen beschrieben worden sind (DI MICHELE et al., 2001).

Im Bereich der Angara Provinz dominierten zu Beginn des Oberkarbons Farnsamer (Pteridospermen). Daran anschließend folgten nacheinander Floren, die durch cordaitenähnliche Gymnospermen (Nacktsamer), die sogenannten Ruflorien, gekennzeichnet waren. Obwohl diese Floren (Rufloria Flora 1 und 2) etwa 120 Spezies umfaßten, unterschieden sie sich in der systematischen Zusammensetzung völlig von den tropischen Floren der Euramerischen Provinz. Überschneidungen gab es lediglich auf Gattungsebene, zum Beispiel bei *Sphenophyllum*, *Annularia*, *Neuropteris* oder *Pecopteris* (CHALONER & MEYEN, 1973; DI MICHELE et al., 2001).

Die Flora des Oberkarbons der Gondwana Provinz, die einheitlich über den gesamten damaligen Südkontinent (30-60° südl. Breite) entwickelt war und sich durch eine vergleichsweise geringe Artenvielfalt, im wesentlichen Farnsamer und Bärlappgewächse, auszeichnete, wurde unter anderem von ARCHANGELSKY (1990) detailliert beschrieben. Als charakteristische Pflanzen der Flora des Perms in Gondwana, die sich vollständig von der Flora des Oberkarbons unterschied, sind die zu den Farnsamern gestellte Gattung *Glossopteris* und ihr verwandte Pflanzen anzusehen, daneben dominierten in einigen Regionen aber auch Koniferen und Farne (CHALONER & MEYEN, 1973; GASTALDO et al., 1996; DI MICHELE et al., 2001; zur *Glossopteris*-Flora siehe PLUMSTEAD, 1973).

Große Teile der Euramerischen Provinz, in der Feuchtgebiete aber auch saisonal trockene Regionen anzutreffen waren, lagen während des Karbons in äquatorialer Position. Neben ausgedehnten Sumpfwäldern, die sich in den feuchten Tiefländern der Festlandränder entwickelten, gab es auch auf den Festländern verschiedene, meist kleinere intramontane Sedimentationsbecken, wie zum Beispiel das Saar/Nahe-Becken, in denen sich ebenfalls eine charakteristische Moorvegetation entwickeln konnte. In diesen Sumpfgebieten des Oberkarbons, in denen mächtige Torfpakete abgelagert wurden, die im Laufe der Zeit zu Steinkohle wurden, waren im wesentlichen fünf Pflanzengruppen anzutreffen: Bärlappgewächse (Schuppen- und Siegelbäume), Schachtelhalmgewächse, Farne, Farnsamer und Cordaiten. Jede dieser Pflanzengruppen war dabei durch baumartige Formen vertreten

(PHILLIPS et al., 1974; KERP, 1996a; DI MICHELE, 2000; DI MICHELE et al., 2001). Abb. 2.1 zeigt die Rekonstruktion eines karbonischen Steinkohlenwaldes, in der Vertreter der fünf genannten Pflanzengruppen dargestellt sind (aus: RAVEN et al., 1987; bearbeitet).

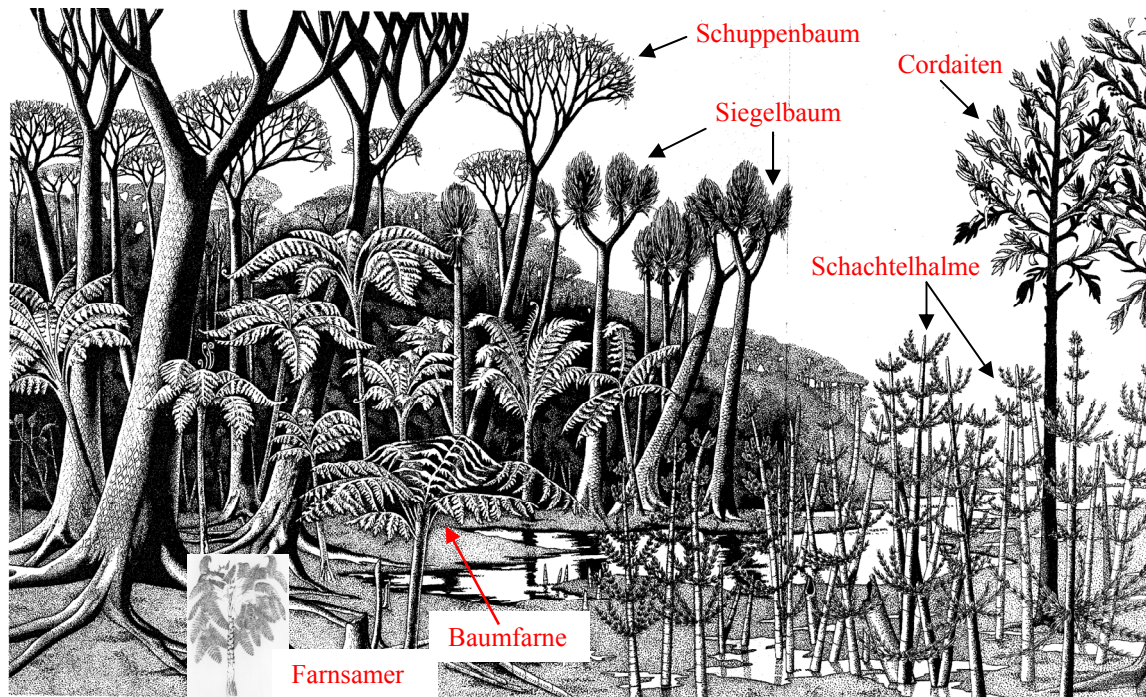


Abb. 2.1: Rekonstruktion eines Steinkohlenwaldes (aus RAVEN et al., 1987; bearbeitet)

Die am weitesten verbreiteten Pflanzen waren mit den Schuppenbäumen (Lepidodendren) und Siegelbäumen (Sigillarien) zwei baumförmige Vertreter der Bärlappgewächse, die sehr feuchte Lebensräume besiedelten. Im Vergleich zu den heute vorkommenden meist krautigen Formen konnten diese Bärlappgewächse des Oberkarbons Höhen von bis zu 40 Metern (Schuppenbäume) bzw. von bis zu 30 Metern (Siegelbäume) bei Stammdurchmessern von bis zu zwei Metern erreichen. Auffällig war zudem, daß die Stämme nur sehr kleine Holzkörper besaßen und die Stabilität sowie das Dickenwachstum im Gegensatz zu anderen Bäumen durch die Rinde gewährleistet wurde (STEWART & ROTHWELL, 1993; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000). Die Rinde der Lepidodendren beispielsweise war dick, extrem fäulnisresistent und wahrscheinlich mit wasserabweisenden Substanzen imprägniert (DI MICHELE & PHILLIPS, 1994). Der größte Teil der Biomasse in den Sümpfen des Oberkarbons war kein Holz, sondern Rinde der Bärlappgewächse. Die lichten Kronen der Schuppenbäume bestanden aus mehrfach verzweigten Ästen mit langen, schmalen Blättern, die beim Abfallen auf der Rinde charakteristische in Schrägzeilen angeordnete Narben hinterließen. Die Blätter der nur gering verzweigten Siegelbäume hingegen hinterließen geradzeilige Narben. Beide Pflanzen waren Sporenpflanzen und besaßen ähnliche Wurzelsysteme aus flachen, gabelig verzweigten Wurzeln, typisch für Pflanzen, die feuchte, moorige Standorte besiedeln. Aufgrund der flachen Wurzeln konnten diese großen

Sumpfpflanzen allerdings leicht vom Wind zu Fall gebracht werden. Weitere Vegetationselemente der Steinkohlensümpfe waren die Schachtelhalmgewächse: zum einen die baumartigen Calamiten und zum anderen die buschigen Sphenophyllen, von denen auch kletternde Formen bekannt sind. Die baumförmigen Verwandten der heutigen Schachtelhalme (Calamiten) besiedelten ähnlich wie die Bärlappgewächse sehr feuchte Standorte sowohl in den Steinkohlensümpfen als auch in den Uferbereichen der Gewässer und konnten Höhen von bis zu 20 Metern sowie Stammdurchmesser von bis zu einem Meter erreichen. Ihre Stämme waren wie die Halme der modernen Vertreter segmentiert, allerdings waren die oberkarbonischen Schachtelhalme im Gegensatz zu den heutigen Formen holzig (RAVEN et al., 1987; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000).

Die Farnsamer (Pteridospermen), eine im Oberkarbon in den Tiefländern weit verbreitete Gruppe von Gymnospermen (Nacktsamer), hatten farnähnliche Wedelblätter, die bei einigen Arten bis zu vier Meter lang werden konnten. Neben kleineren Bäumen mit bis zu fünf Metern Höhe gab es auch lianenartige Wuchsformen. Die Farnsamer bildeten einerseits die zweite Vegetationsschicht in den eher offenen Bärlappwäldern, andererseits besiedelten sie aber auch trockenere Standorte der oberkarbonischen Tiefländer wie zum Beispiel die sandigen Uferwälle von Flüssen. Sie wurden erst 1904 als selbständige Gruppe von Samenpflanzen erkannt, da sie allein aufgrund ihrer Blattoorgane nur schwer von den echten Farnen, die zu den Sporenpflanzen gehören, zu unterscheiden sind. Von den echten Farnen sind aus dem Oberkarbon ebenfalls sowohl baumförmige als auch kletternde Formen bekannt. Der wichtigste Vertreter der Farne im Oberkarbon war *Psaronius*, der mehr als 10 Meter hoch werden konnte. Der Stamm, der hauptsächlich aus Luftwurzeln aufgebaut war, verzügte sich zur Spitze hin und endete in einem Schopf von großen gefiederten Wedeln (RAVEN et al., 1987; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000).

Die Cordaiten, heute ausgestorbene, frühe Verwandte der Koniferen, bildeten eine wichtige Gruppe der spätpaläozoischen Landvegetation und zeichneten sich durch sehr charakteristische bandförmige Blätter aus, die mehr als 70 cm lang werden konnten. Sie gehörten zur Gruppe der Gymnospermen (Nacktsamer), zu denen auch die heutigen Nadelgehölze gehören und bildeten wahrscheinlich große Bestände, die am ehesten Ähnlichkeit mit heutigen Kiefernwäldern hatten. Obwohl die immergrüne Beblätterung aller Vertreter der Cordaiten ähnlich war, sind verschiedene Wuchsformen, von bis zu 45 Meter hohen Bäumen bis zu niedrigen, kriechenden Sträuchern, belegt. Es wird angenommen, daß

die baumförmigen Cordaiten zu den am langsamsten wachsenden Bäumen der oberkarbonischen Wälder gehörten. Darüberhinaus kamen Cordaiten auch an den unterschiedlichsten Standorten vor. Einige Vertreter besiedelten die höher gelegenen Standorte der trockeneren Hinterländer, während andere Formen Teil der oberkarbonischen Sumpfvegetation waren. Außerdem gab es wahrscheinlich auch Arten, die heutigen Mangroven entsprechende Lebensräume besiedelten. Häufigster Begleiter der Cordaiten waren im allgemeinen Calamiten, an einigen Standorten aber auch Baumfarne und Bärlappbäume (RAVEN et al., 1987; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000; ZODROW et al., 2000; RAYMOND et al., 2001). Da bei den Cordaiten die Samenanlagen und Pollensäcke zu lockeren „Zapfen“ vereint waren und saccater Pollen entwickelt war, wurden sie immer wieder als mögliche Vorläufer der Koniferen diskutiert, insbesondere da Cordaiten und Koniferen auch ähnliches Holz besaßen. Allerdings gibt es bezüglich der genauen Beziehung verschiedene, zum Teil gegensätzliche Hypothesen. Während FLORIN (1950, 1951) die Cordaiten als mögliche direkte Vorfahren der Koniferen interpretierte, gehen andere Arbeiten davon aus, daß sich beide Pflanzengruppen ausgehend von einem gemeinsamen Vorläufer entwickelt haben. So zeigte ein Vergleich der Reproduktionsmechanismen, daß die für Koniferen typische Gymnospermen-Biologie bereits im Westfal nicht nur bei Cordaiten, sondern auch bei einigen Farnsamern entwickelt war. Es wäre folglich denkbar, daß sich sowohl Cordaiten als auch Koniferen ausgehend von bestimmten Farnsamern entwickelt haben (ROTHWELL, 1982, 1988).

Neben den genannten fünf Pflanzengruppen spielten die Koniferen im Oberkarbon noch eine untergeordnete Rolle, auch wenn mit den Voltziales Vertreter dieser Pflanzengruppe ebenfalls bereits im Oberkarbon anzutreffen waren. Die Voltziales, die bis zur Kreide nachzuweisen sind, gelten als direkte Vorläufer anderer Koniferengruppen wie zum Beispiel der Taxales oder Coniferales (STOCKEY, 1981). Der älteste Nachweis fossiler Koniferenreste in Form von etwa ein bis fünf Millimeter langen, nadelähnlichen Blättern stammt aus dem Unteren Westfal B in der Nähe von Wakefield, Yorkshire (SCOTT, 1974; ROTHWELL, 1982).

Abschließend soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß sich ausgeprägte Hinterlandfloren erst im Laufe des Oberkarbons, als Folge der klimatischen Veränderungen (siehe Kapitel 2.3), entwickelten. Die Vegetation dieser Bereiche wurde durch Samenpflanzen (Koniferen, Peltaspermen, Ginkgogewächse, Cycadeen, Farnsamer und Cordaiten) dominiert, von denen viele Gattungen und Arten in den typischen Feuchtgebieten des Oberkarbons fehlten. Farne und Schachtelhalmgewächse traten hingegen in den Hinterländern lediglich in

untergeordnetem Umfang auf, während Bärlappbäume wahrscheinlich nicht vertreten waren (CHALONER, 1958; KERP, 1996a; FALCON-LANG & SCOTT, 2000; DI MICHELE et al., 2001).

2.2 Der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze in den Kohlensümpfen der Euramerischen Florenprovinz

Waren die Floren weiter Teile der nördlichen und südlichen Hemisphäre im Unterkarbon noch weitgehend als einheitlich anzusehen, so kam es während und zum Ende des Oberkarbons mit Beginn der Gondwana-Vereisung zu einer fortschreitenden Differenzierung der Floren. Am Übergang vom Oberkarbon zum Perm existierten mindestens vier Florenprovinzen: die *Glossopteris*-Flora Gondwanas, die Euramerische Flora, die Angara-Flora sowie die Cathysia- oder *Gigantopteris*-Flora (CHALONER & MEYEN, 1973). Im folgenden soll nun ausschließlich die Entwicklung der Flora der Kohlensümpfe Euramerikas im Laufe des Oberkarbons, insbesondere an der Westfal/Stefan-Grenze, näher beleuchtet werden.

PHILLIPS et al. (1974) untersuchten erstmals anhand von „Coal Balls“ sowie Sporen und Pollen die Flora in den oberkarbonischen Kohlensümpfen des Illinois Becken (USA). Als „Coal Balls“ werden Karbonatkonkretionen bezeichnet, die sich bereits in einem frühen Stadium im Torf bilden können. Dabei wird das Zellwandgerüst der Pflanzen durch Ausfällung von Calcit oder Dolomit zunächst stabilisiert und dann ausgefüllt, wobei die organische Substanz der Zellwände gut erhalten bleibt. Somit bildet das Pflanzenmaterial in den „Coal Balls“ einen direkten Beleg für die jeweilige Vegetation des entsprechenden Kohlensumpfes (DI MICHELE & PHILLIPS, 1994). Die zusätzliche Korrelation der Pflanzenreste mit isolierten Sporen und Pollen stellt darüberhinaus ein geeignetes Mittel zur Analyse der Pflanzenverteilung dar. Auf dieser Basis konnten PHILLIPS et al. (1974) folgende Wechsel in den oberkarbonischen Floren der Kohlensümpfe des Illinois Becken beschreiben. Zu Beginn des Oberkarbons dominierten dort die *Lycospora*-liefernden Bärlappbäume sowie krautige *Densosporites*- und *Cirratriradites*-liefernde Bärlappgewächse. Während des Atokan entwickelten sich dann im Illinois Becken Floren bestehend aus Bärlappen, Cordaiten und Schachtelhalmgewächsen. Gleichzeitig fanden sich auch weiter westlich, in Kansas und Iowa, Cordaiten-dominierte Floren, was vermutlich auf lokale Faktoren wie etwa die Nähe zum Meer zurückzuführen ist. Im späten Atokan sowie zu Beginn des Desmoinesian nahm der Anteil von *Lycospora* ab, während Baumfarne an Bedeutung gewannen und die Calamiten das Maximum ihres Auftretens erreichten. Im weiteren Verlauf des Desmoinesians dominierten dann wieder die Bärlappbäume mit Cordaiten, Farnsamern

und Baumfarne als weiteren, subdominanten Vegetationselementen. An der Grenze zwischen Desmoinesian und Missourian, die der Westfal/Stefan-Grenze in Europa entspricht, kam es schließlich im Illinois Becken zu einem abrupten Verschwinden der *Lycospora*-liefernden Bärlappbäume. In der Folge dominierten dann Baumfarne die Flora der Kohlensämpfe mit Farnsamern und Calamiten als subdominanten Elementen.

In einer weiteren Studie kamen PHILLIPS et al. (1985) auf Basis der quantitativen Analyse des Auftretens von Pflanzenfossilien in 32 Kohleflözen aus dem Oberkarbon der USA und Europas sowie der Untersuchung der palynologischen Zusammensetzung von mehr als 150 Kohleflözen aus dem Osten der USA zu ähnlichen Ergebnissen. Grundlage für ihre Schlussfolgerungen waren dabei zum einen für die feuchteren Standorte das Auftreten der verschiedenen Arten baumförmiger Bärlappgewächse sowie zum anderen für die trockeneren Standorte das Auftreten von Baumfarne und Cordaiten. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse zwischen Nordamerika und Europa erwies sich allerdings mitunter als schwierig, da das obere Westfal und das Stefan in Europa keine „Coal Balls“ enthalten. Die jüngsten „Coal Balls“ finden sich dort schon am Ende des Westfal B. Ein weiteres Problem bestand darin, daß das Westfal und das Stefan ursprünglich in verschiedenen Sedimentbecken definiert worden sind und daß es nur wenige Abfolgen gibt, in denen der Übergang zwischen Westfal und Stefan lückenlos belegt ist. Das Westfal wurde anhand des nordwesteuropäischen parialischen Kohlenbeckens definiert, während das Stefan anhand des intramontanen Beckens von St. Etienne in Frankreich definiert wurde. Da beide Bereiche jedoch unterschiedliche Lebensräume darstellen, sind auch ihre Floren nur bedingt miteinander vergleichbar (PHILLIPS et al., 1985; KERP, 1996 a,b).

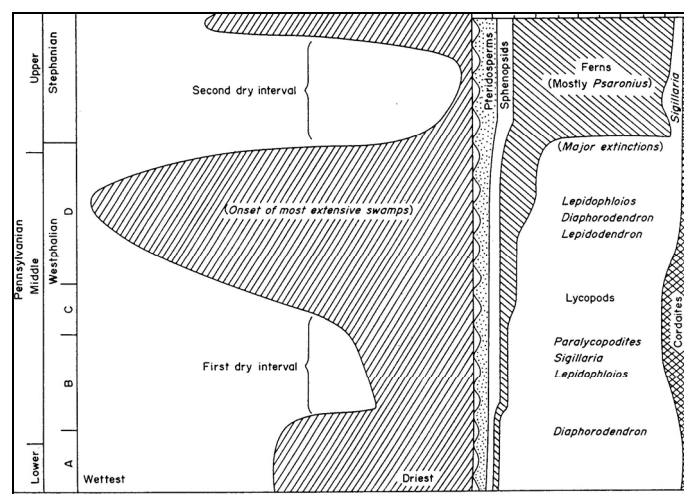


Abb. 2.2: Relative Feuchtigkeit (links) und Anteile verschiedener Pflanzengruppen an der Biomasse der Vegetation (rechts) oberkarbonischer Kohlensämpfe im Osten der USA (aus: STEWART & ROTHWELL, 1993)

PHILLIPS et al. (1985) konnten im Rahmen ihrer Untersuchungen fünf aufeinander folgende Phasen, drei feuchtere und zwei trockenere Intervalle, feststellen (Abb. 2.2). Die deutlichsten Änderungen in der Flora der Kohlensümpfe zeigten sich dabei zu Beginn des ersten trockeneren Intervalls im frühen Westfal B (Early Middle Pennsylvanian) sowie insbesondere an der Westfal/Stefan-Grenze (Middle/Upper Pennsylvanian transition), dem zweiten trockeneren Intervall (siehe auch PHILLIPS & PEPPERS, 1984; STEWART & ROTHWELL, 1993).

Die europäischen Kohlensümpfe wurden am Beginn des ersten trockeneren Intervalls überwiegend von Bärlappbäumen dominiert. Baumfarne wie *Psaronius* oder Gymnospermen wie beispielsweise Cordaiten und Farnsamer waren dagegen eher selten anzutreffen. So wurde im Union-Flöz des Lancashire Coalfields in England (Westfal A) mit einem Anteil von etwa 91 bis 95 Prozent an der Biomasse die stärkste Dominanz von Bärlappgewächsen im gesamten Oberkarbon beobachtet (PHILLIPS et al., 1985). Darüberhinaus fanden sich in diesem Flöz noch Calamiten, lianenartige Farnsamer und kleine Baumfarne. Betrachtet man verschiedene Fundpunkte im Bereich des Union-Flözes, so zeigen sich Unterschiede in der Vegetation lediglich in Bezug auf die verschiedenen Bärlapparten. Auch im Flöz Katharina (Ruhrgebiet, Deutschland, Westfal A/B) dominieren zu dieser Zeit die Bärlappe mit einem Anteil von 64,9 % an der Biomasse. Cordaiten (9,7 %), Farnsamer (9,8 %) und Calamiten (10,8 %) erreichen hier allerdings mit ihren annähernd gleichen Anteilen im Vergleich zum Union-Flöz schon eine größere Bedeutung, während Baumfarne auch hier kaum eine Rolle spielen (PHILLIPS et al., 1985). Dieser größere Anteil von Gymnospermen und Calamiten kann als frühester Hinweis, basierend auf „Coal Ball“-Torfen, für einen beginnenden signifikanten Vegetationswechsel in den Kohlensümpfen des frühen Westfal gedeutet werden (siehe auch PHILLIPS, 1981). Palynomorphen-Untersuchungen an weiteren Kohlen gleichen Alters aus Europa und den USA bestätigten ebenfalls die zunehmende Bedeutung von Cordaiten und Calamiten bei gleichzeitig sinkender Bedeutung der Bärlappe. So setzt sich die gewachsene Bedeutung der Cordaiten, wie sie im Flöz Katharina nachgewiesen wurde, ebenso wie das eher seltene Auftreten von *Psaronius* auch in den Lagerstätten des Lower Middle Pennsylvanians der Zentralen Appalachen (USA) fort (PHILLIPS et al., 1985). Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den Ergebnissen der Palynomorphen-Untersuchungen von PHILLIPS & PEPPERS (1984) an Kohlen aus dem Lower Middle Pennsylvanian des Illinois Beckens und dem Osten Tennessee bestätigt die aufgezeigten interregionalen Parallelen in Bezug auf die wechselnden Anteile der dominierenden Sporen baumförmiger Bärlappe (*Lycospora*) und den zwischenzeitlichen Anstieg des Sporenteils krautiger Bärlappe

insbesondere am Übergang vom Lower zum Middle Pennsylvanian (Westfal A/B-Grenze). Ebenso lassen sich die zwischenzeitliche stärkere Ausdehnung von Cordaiten im frühen Westfal B, die Zunahme der Anteile und Artenvielfalt von Farnsamern sowie die generelle Erhöhung der Pflanzendiversität bestätigen. Allgemein waren Cordaiten in den Kohlensämpfen immer dann reichlich vertreten, wenn die physiologischen Bedingungen trockener oder brackisch wurden, die Verdunstung den Niederschlag überwog oder ein saisonales Klima mit Schwerpunkt auf der trockeneren Jahreszeit herrschte. Zum Ende des Middle Pennsylvanians, während des Lower Desmoinesians (frühes Westfal D), konnte dann wieder eine Abnahme der Anteile von Cordaiten an der Vegetation beobachtet werden. Gleichzeitig erreichten die Bärlappe wieder ihre absolut dominierende Position (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985).

Während des zweiten trockeneren Intervalls, dem Übergang vom Desmoinesian zum Missourian (Westfal/Stefan-Grenze), fand dann der stärkste Florenwechsel statt. Die einst dominierenden *Lycospora*-produzierenden Bärlappbäume starben weitgehend aus und traten nachfolgend nur noch gelegentlich in ökologischen Nischen auf. Stattdessen wurde die Vegetation der Kohlensämpfe nun von Baumfarnen dominiert: *Psaronius* bildete beispielsweise in den Kohlensämpfen des Illinois Coal Fields zwischen 65 und 83 % der Biomasse der untersuchten Lagerstätten. Daneben waren auch die Farnsamern wie etwa *Medullosa* von Bedeutung, die in den Kohlensämpfen des Illinois Coal Fields zwischen 12 und 24 % der Biomasse bildeten. Schachtelhalmgewächse und Cordaiten spielten dagegen meist nur eine untergeordnete Rolle, obwohl es auch einzelne Sämpfe gab, in denen sie die größten Anteile der Biomasse bildeten. Insgesamt wurden also die stefanischen Kohlensämpfe überwiegend nicht mehr von überlebenden Spezies der Sämpfe des Westfal besiedelt, sondern viel mehr von Spezies, die ursprünglich außerhalb der Kohlensämpfe angesiedelt waren (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985).

Aufgrund regionaler Unterschiede in den tektonischen Gegebenheiten, in der Nähe zu entstehenden orographischen Barrieren oder den Umweltbedingungen weichen die Schemata des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze in den einzelnen euramerischen Kohlegebieten im Detail durchaus voneinander ab. So finden sich zum Beispiel im europäischen Stefan im Gegensatz zu den Gebieten westlich der Appalachen, in denen die Bärlappe an der Westfal/Stefan-Grenze vollständig ausstarben, noch *Lycospora*-produzierende Bärlappbäume. Im Perm waren diese dann allerdings auch in Europa weitgehend verschwunden (PHILLIPS, 1981; PHILLIPS et al., 1985). So ist aus dem Rotliegenden nur noch ein einziger Bärlappbaum, *Sigillaria brardii*, bekannt, eine relativ

anspruchslose Pflanze, die immer an feuchten Stellen wuchs (KERP, 1996a). Außerdem gab es im Süden Europas (zum Beispiel im sogenannten Cantabrium Spaniens) Überschneidungen zwischen Floren von Westfal- und Stefancharakter. Insgesamt gesehen läßt sich aber der massive Florenwechsel in der Vegetation der Kohlensäumpfe an der Westfal/Stefan-Grenze im gesamten Euramerischen Raum wieder finden. So ist zum Beispiel auch im Donetz-Becken (Ukraine), in dem das größte Vergleichspotential zwischen Nordamerika und Europa besteht, an der Westfal/Stefan-Grenze ein Wechsel von einer Bärlapp-dominierten Flora hin zu einer Flora bestehend aus Farnen und Farnsamern zu beobachten (PHILLIPS et al., 1974; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985). Für das Saar/Nahe-Becken, in dem der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze ebenfalls nachgewiesen werden konnte, wurde zusätzlich das Ausmaß des Florenwechsels auch quantitativ bestimmt. Bezüglich der Makroflora wurden für Westfal und Stefan 128 typische Arten angegeben, von denen an der Basis des Holzer Konglomerats (Westfal/Stefan-Grenze) 37 Leitarten des Westfal aussetzen, während oberhalb des Horizontes 11 Leitarten des Stefan neu auftreten (GERMER & KNEUPER, 1970; VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995). Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß in der Schichtenfolge des Saar/Nahe-Beckens am Ende des Westfal eine Schichtlücke festzustellen ist (siehe Kapitel 4.1).

Größere Unterschiede sind dagegen zwischen den euramerischen Kohlegebieten und der angrenzenden Cathysia-Florenprovinz festzustellen. Bärlappbäume, wie zum Beispiel *Lepidodendron* und *Sigillaria*, wuchsen auch noch im Stefan und frühen Perm Nordchinas sowie im späten Perm Südchinas und waren dort sowohl in Kohlensäumpfen als auch in Gebieten mit klastischen Ablagerungsbedingungen anzutreffen. So erreichte *Lycospora* im Gegensatz zu der kräftigen Verminderung seiner Anteile an der Westfal/Stefan-Grenze des euramerischen Raumes in den Kohlensäumpfen Nordchinas seine stärkste Verbreitung erst im Stefan. Zusätzlich fanden sich in den chinesischen Kohlensäumpfen auch Schachtelhalmgewächse und Cordaiten. Die typische Vegetation der tropischen Kohlensäumpfe Euramerikas zur Zeit des Westfal war folglich in der Cathysia-Florenprovinz noch bis zum Ende des Perm anzutreffen (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985). Auch westlich der Rocky Mountains zeigen sich Unterschiede zum restlichen Euramerischen Raum. Aufgrund der orographischen Aktivitäten in diesem Gebiet breiteten sich trockenere Hochländer aus, während gleichzeitig die feuchteren Lebensräume zurückgedrängt wurden. Daher fanden sich in der Flora dieser Gebiete anstelle der kaum anzutreffenden baumförmigen Bärlappe häufig Koniferen der Art *Walchia* (CHALONER & MEYEN, 1973).

Insgesamt sollte der beschriebene Florenwechsel in den Kohlensümpfen aber nicht isoliert von den Veränderungen in der Vegetation der übrigen Lebensräume des Tropengürtels gesehen werden. Zu Beginn des Oberkarbons, im Westfal, dominierten wie erwähnt Bärlappe die Kohlensümpfe sowie Bärlappe und Calamiten die klastischen Sümpfe. Farnsamern prägten die feuchteren Tiefländer, während Cordaiten das bestimmende Element der trockeneren Tiefländer waren, in denen sich im Laufe des Oberkarbons auch die Koniferen zu entwickeln begannen. Im Gegensatz dazu wurden die stefanischen Kohlensümpfe von Baumfarnen sowie die trockeneren Bereiche von Farnsamern geprägt (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994).

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der fossilen Floren ist die Analyse von Pflanzenfossilien, bei denen Reste der ursprünglichen organischen Substanz inkohlt erhalten geblieben sind. Pflanzenreste dieser Erhaltung sind unter anderem in klastischen Schichten, die auch als Teil kohleführender Sequenzen auftreten, anzutreffen. Sie repräsentieren die Vegetation fluvialer und deltaischer Bereiche, in denen klastische Deposition stattfand. Torfbildende Lebensräume, die sich oft durch niedrige pH-Werte, längere Perioden der Überflutung bzw. hoher Wasserstände sowie durch geringen Nährstoffgehalt auszeichnen, werden allerdings in solchen Floren („Compression floras“) oftmals taxonomisch und quantitativ nur schlecht wiedergegeben, da sich in den Sümpfen aufgrund der besonderen ökologischen Bedingungen Pflanzen ansiedeln, die in klastisch geprägten Umgebungen eher selten sind. Daher werden die sogenannten „Compression floras“ im allgemeinen von Farnsamern, Farnen und Schachtelhalmgewächsen dominiert (DI MICHELE & PHILLIPS, 1994). Zu diesem Ergebnis kamen auch PFEFFERKORN & THOMSON (1982), die in ihrer Studie die Arten von 31 Pflanzenfossilvergesellschaftungen aus den USA (Virginia, Illinois, New Mexico, Pennsylvania) und Deutschland (Ruhrgebiet und Saar-Becken), in denen die Pflanzenfossilien in Abdruckerhaltung vorlagen, auszählten und diese durch Literaturdaten für 29 Floren aus Wales ergänzten. Dabei stellten sie fest, daß bis zur Mitte des Westfal D die Mehrheit der untersuchten Assoziationen von Farnsamern und Schachtelhalmgewächsen dominiert wurde, während Bärlappe und Cordaiten nur in einigen wenigen dominierten. Ab der Mitte des Westfal D dominierten dann Farne etwa ein Drittel der ausgezählten Assoziationen. Diese Ergebnisse stehen in deutlichem Gegensatz zu den oben beschriebenen Ergebnissen von PHILLIPS et al. (1974, 1985). Nach PFEFFERKORN & THOMSON (1982) begann der Florenwechsel nämlich in den Bereichen mit klastischer Ablagerung bereits an der Basis des Westfal D und war zur Mitte des Westfal D abgeschlossen, während der deutlichste Florenwechsel in den Kohlensümpfen erst an der Westfal/Stefan-Grenze stattfand. Ihrer

Meinung nach wurden offenbar Pflanzen, die auf besser drainierten Böden wuchsen, früher vom beginnenden Klimawechsel beeinflusst als die Pflanzen der Kohlensümpfe.

Zusammenfassend lassen also palynologische Studien an Kohlen aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken im Laufe des Oberkarbons einen Wechsel in der Florenzusammensetzung der Kohlensümpfe erkennen. Der deutlichste paläobotanische Wechsel ist dabei an der Grenze vom Westfal zum Stefan (Desmoinesian/Missourian) vor rund 300 Millionen Jahren zu beobachten, bei dem rund zwei Drittel der für die euramerischen Kohlensümpfe typischen Arten, davon 87 % der baumförmigen Arten, ausstarben. Insbesondere die bis dahin weitverbreiteten Bärlappgewächse starben in Nordamerika vollständig, sowie in Europa nahezu vollständig aus, lediglich in China überlebten einige Arten bis zum Ende des Perm. Betroffen waren im euramerischen Raum alle baumförmigen Bärlappe mit Ausnahme von *Sigillaria*, *Chaloneria* und *Sporangiostrobus*. Die stefanischen Sümpfe wurden anschließend hauptsächlich von Baumfarnen dominiert, als subdominante Gruppe traten Farnsamer wie *Medullosa* auf, in einigen Kohlen auch Cordaiten, Calamiten oder *Sigillaria*. Dieser Wechsel deutete sich bereits ab dem Übergang vom Westfal A zum Westfal B mit insgesamt sinkenden Anteilen der Bärlappgewächse an. Gleichzeitig begannen bereits zu diesem Zeitpunkt die Anteile von Baumfarnen, Samenpflanzen und kleinen krautigen Pflanzen zuzunehmen (PHILLIPS et al., 1974; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000; DI MICHELE et al., 2001). Allerdings war dieses Muster des Florenwechsels auf Niederungen und Feuchtgebiete beschränkt und spiegelt somit lediglich die Umstrukturierung dieses speziellen Artenpools wieder (DI MICHELE et al., 2001). In den trockeneren, terrestrischen Lebensräumen dominierten dagegen im Stefan anstelle der Baumfarne Farnsamer (PHILLIPS, 1981).

2.3 Klimaänderungen als Ursache für den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze

Zur Zeit des Oberkarbons sowie des frühen Perm herrschten global sogenannte „Icehouse“-Bedingungen, bevor im weiteren Verlauf des späten Paläozoikums global ein Übergang zu sogenannten „Greenhouse“-Bedingungen stattfand (DI MICHELE, 2000; FRAKES et al., 1992; GASTALDO et al., 1996). Unter „Icehouse“-Bedingungen versteht man Zeiten, in denen eine oder beide der Polarregionen permanent von Eis bedeckt sind. Die globale Durchschnittstemperatur unter „Icehouse“-Bedingungen beträgt etwa 12-14° C. „Greenhouse“-Bedingungen herrschen dagegen, wenn an den Polen keine permanente

Vereisung vorhanden ist. Als globale Durchschnittstemperatur sind unter diesen Bedingungen etwa 18-22° C anzunehmen. Dabei können die äquatorialen Durchschnittstemperaturen Werte von bis zu 30° C erreichen, die Durchschnittstemperaturen an den Polen Werte bis zu 14° C (SCOTESE et al., 1999). Insgesamt war das Oberkarbon eine Zeit des klimatischen Übergangs. Zum einen erreichte die kontinentale Vereisung im späten Westfal, als die Gletscher bis etwa 35° südlicher Breite reichten, einen ersten Höhepunkt für das späte Paläozoikum, zum anderen wurde das kontinentale Klima im Laufe des Oberkarbons insgesamt trockener (FRAKES et al., 1992; ROWLEY et al., 1985; ZIEGLER et al., 1979).

Zu Beginn des Oberkarbons, während des Westfal, herrschte im mitteleuropäischen Teil Euramerikas ein feuchtheißes tropisches Regenwaldklima (SCHÄFER, 1989) und die Absenkung der europäischen paratethyralen Becken hielt weitgehend mit der Sedimentation Schritt. Die typischen Pflanzen der Kohlensäumpfe des Westfal (siehe Kapitel 2.1) waren an diese relativ statischen Umweltbedingungen gut angepasst, so daß sich unter den herrschenden stabilen Bedingungen ausgedehnte, mächtige Torfpakete bilden konnten, die dann im weiteren Verlauf der Erdgeschichte zu Kohle wurden. Störungen der Torfbildung durch Meereseinbrüche gab es zu dieser Zeit nur gelegentlich (KERP, 1996a,b). Solche relativ kurzen Überflutungen, die im weiteren Verlauf des Oberkarbons immer seltener wurden, hatten allerdings kaum erkennbare Auswirkungen auf die Vegetation, da diese sich offenbar während der Störungsphasen in geeignete Refugien zurückziehen konnte (KERP, 1996a,b; PHILLIPS et al., 1985). Der Übergang zu trockeneren Klimabedingungen im weiteren Verlauf des Oberkarbons vollzog sich nicht abrupt, sondern in einer Serie von aufeinanderfolgenden trockeneren und feuchteren Intervallen, wobei jedes trockenere Intervall stärker ausgeprägt war als das vorangegangene. Der deutlichste Wechsel im Rahmen dieser Serie war dabei an der Westfal/Stefan-Grenze mit dem Übergang von den feuchtesten zu den trockensten Bedingungen des gesamten Oberkarbons zu beobachten (PHILLIPS & PEPPERS, 1984). Dies ist als Hauptursache für den massiven Florenwechsel und das damit verbundene Aussterben fast aller baumförmigen Bärlappgewächse anzusehen. Während des Stefan und Rotliegenden bildeten sich semihumide bis semiaride Verhältnisse aus und ein tropisches Savannenklima mit saisonalen Regen- und Trockenzeiten dominierte (VLIEX, 1994). Zusätzlich wurden während des Oberkarbons auf dem Festland auch die Temperaturgradienten über die geographische Breite steiler, das heißt es entwickelten sich zwischen den Polen und dem Äquator extremere Temperaturunterschiede (STANLEY, 1994). Der oben beschriebene Klimawechsel im Laufe des Oberkarbons ist im wesentlichen auf eine Veränderung der Paläogeographie zurückzuführen. Die größeren Kontinente drifteten

während des späteren Paläozoikums immer näher zusammen, bis sie im frühen Mesozoikum endgültig zum Superkontinent Pangäa, der vom Nord- bis zum Südpol reichte, verschmolzen waren. Im Rahmen dieser Verlagerungen bewegte sich unter anderem die europäische Kontinentalplatte über den Äquator hinweg in Richtung Norden (Abb.2.3).

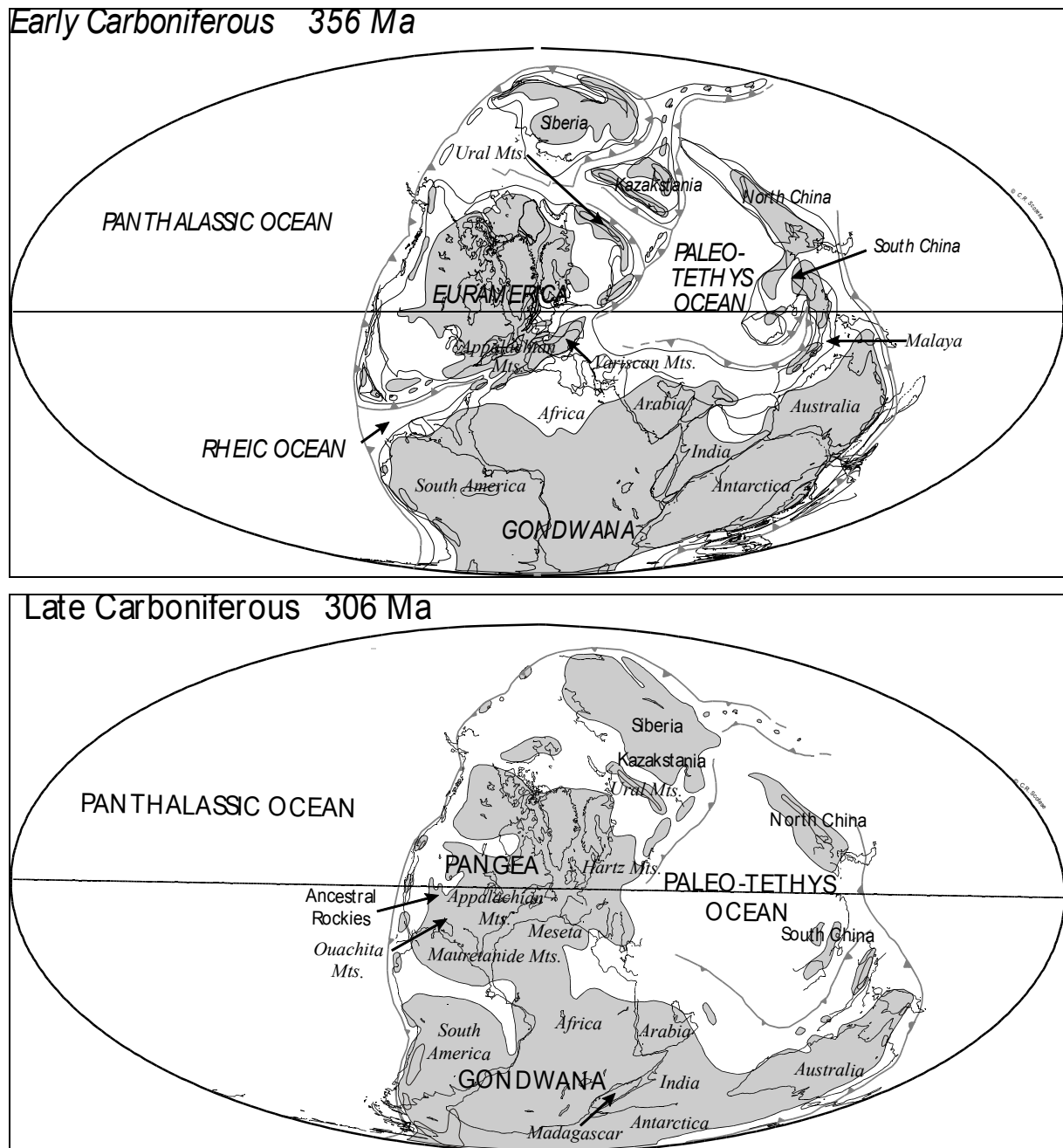


Abb. 2.3: Paläogeographische Karten des Unter- bzw. Oberkarbons, Landmassen grau (SCOTese, 1997)
 Befanden sich Nordwest- und Mitteleuropa zur Zeit des Westfal noch in äquatorialer Lage, so hatten sie zum Ende des Perms eine Breite von etwa 30° Nord erreicht. Darüberhinaus spielten aber auch tektonische Prozesse für den Klimawechsel eine Rolle (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; CROWLEY & NORTH, 1988; SCOTese & MCKERROW, 1990; FRAKES et al., 1992; STANLEY, 1994; VLIEX, 1994; KERP, 1996a,b). Die ausgedehnten

äquatorialen Tiefländer der paralischen europäischen Becken befanden sich bis zum Ende des Westfal C nördlich des aktiven Variszischen Faltungsgürtels, der sich am südlichen Ende Laurasias von Nordamerika bis Asien erstreckte. Aufgrund der nordwärts gerichteten Bewegung der südlich gelegenen Gondwanaplatte kollidierte diese gegen Ende des Westfal mit dem sogenannten Old Red Kontinent im Norden. Infolge dieser Kollision zwischen Gondwana und Eurasien wurde der Rheische Ozean geschlossen und es kam zur Auffaltung der Variszischen Gebirgszüge, so daß aus den einstmals ausgedehnten äquatorialen Tiefländern eine gebirgige Region entstand. Variszische Gebirgszüge entstanden dabei nicht nur in Europa (die Varisziden), sondern auch in Nordwestafrika (die sogenannten Mauritaniden). In Nordamerika kam es im Rahmen der dort als Alleghenischen Gebirgsbildung bezeichneten Orogenese zur Erweiterung der Appalachen nach Südwesten und zur Bildung des angrenzenden Ouachita-Gebirges in Oklahoma und Texas (ZIEGLER et al., 1979; BAMBACH et al., 1980; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; ROWLEY et al., 1985; SCOTese & MCKERROW, 1990; STEWART & ROTHWELL, 1993; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b).

Als Folge der tektonischen Aktivitäten wurden die unmittelbar nördlich an die neu aufgefalteten Varisziden angrenzenden paralischen Kohlenbecken weitgehend eingeengt, so daß nur kleinere intramontane Becken zurückblieben, in denen vermutlich ein weitaus höherer ökologischer Streß geherrscht hat als in den ausgedehnten Tiefländern des frühen Westfal. So lassen die Sedimente insbesondere im Stefan auf eine deutlich höhere Dynamik der Ablagerungsverhältnisse schließen. Zudem führte die Gebirgsbildung zu einer stärkeren Erosion, so daß die Ablagerungen des späten Westfal sowie des Stefan grobkörniger als die älteren Sedimente sind. Das Auftreten dieser sandigeren Sedimente hat zu einer Änderung der Entwässerungsverhältnisse und damit natürlich auch zu einer Änderung in der Vegetation geführt. So sollte der Grundwasserspiegel im Stefan niedriger gelegen haben als zu Beginn des Westfal als tonige Böden zu einer Aufstauung des Regenwassers und damit zur Entstehung der typischen Kohlensümpfe beitrugen (STANLEY, 1994; VLIEX, 1994; KERP, 1996a,b).

Die neu entstandenen Variszischen Gebirgszüge sowie die Bildung und die Norddrift Pangäas haben desweiteren auch die atmosphärische Zirkulation sowie die Niederschlagsverhältnisse im globalen Maßstab beeinflusst, so daß sich ab dem Karbon in Pangäa allmählich ein stark saisonales Monsunklima entwickelte. Außerdem führte die Verschmelzung der Kontinente zu einer generellen Austrocknung der Binnenlandgebiete, die zum Beispiel im Fall des Appalachen-Beckens durch den Regenschatten-Effekt der Appalachen noch weiter verstärkt

wurde. Das wachsende Gebirge als orographische Barriere östlich der Kohlensämpfe blockierte nämlich die feuchten westwärts wehenden Passatwinde. Ähnliche orographische Barrieren waren auch im Osten anderer Kohlenbecken zu finden. In diesem Zusammenhang muß berücksichtigt werden, daß die zwischenzeitlichen feuchteren Intervalle eine zeitweise Abtragung der orographischen Barrieren durch Erosion implizieren. Offenbar vollzog sich also auch die Gebirgsbildung während des Oberkarbons in mehreren Phasen (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; ROWLEY et al., 1985; STANLEY, 1994). Zusätzlich hat der mit der Faltung und Hebung der Variszischen Gebirgszüge verbundene Wechsel von ausgedehnten, dicht bewachsenen Feuchtgebieten hin zu weniger dicht bewachsenen gebirgigen Regionen sicherlich auch zu einer Änderung der Luftfeuchtigkeit beigetragen. Sumpfwälder als selbstregulierende Ökosysteme sind nämlich mit einer erheblichen Pufferkapazität für Niederschlagswasser ausgestattet. Folglich wurde der Wechsel hin zu den trockeneren Klimaverhältnissen durch das verstärkte Verschwinden der Feuchtgebiete und der damit verbundenen Änderung der Vegetation sogar noch verstärkt (KERP, 1996a,b).

Schließlich hatte auch das Ausmaß der kontinentalen Vereisung im Laufe des späten Paläozoikums Auswirkungen auf das Klima, insbesondere der tropischen Regionen. Während einer Eiszeit, wie im Westfal oder im frühen Perm (Sakmarian), zog sich die Innertropische Konvergenzzone am Äquator zusammen und wanderte im Laufe des Jahres lediglich über einen schmalen Breitenbereich, in dem dann ein durchgängig feuchtes Klima anzutreffen war. Unter diesen Bedingungen bildeten sich zum Beispiel entlang des Äquators die ausgedehnten Kohlensämpfe des Westfal aus (GASTALDO et al., 1996). Fossilien kohlebildender Pflanzen aus dieser Periode zeigen keine saisonal bedingten Jahresringe, ein weiteres Indiz dafür, daß diese Pflanzen unter konstant warmen, nicht saisonalen Bedingungen wuchsen (ZIEGLER et al., 1979; BAMBACH et al., 1980; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; FRAKES et al., 1992). In zwischeneiszeitlichen Intervallen dagegen dehnte sich die Innertropische Konvergenzzone aus und wanderte folglich im Laufe eines Jahres über einen größeren Breitenbereich. Diese Tatsache führte zu größeren Schwankungen in der Feuchtigkeitsverfügbarkeit in den Tropen, so daß sich größere Bereiche ausbildeten, in denen ein saisonales Klima herrschte. Daher ist während des Stefan, das zwischen die beiden zuvor erwähnten Eiszeiten fällt, ein wärmeres, generell trockeneres und mehr saisonales Klima zu erwarten (GASTALDO et al., 1996). Ein weiterer Hinweis auf wärmeres Klima im Stefan ist die Tatsache, daß glaziale Ablagerungen aus dieser Zeit erst ab etwa 50° südlicher Paläobreite bekannt sind, während glaziale Ablagerungen aus dem Westfal und dem Sakmarian bereits in etwa 35-40° südlicher

Paläobreite anzutreffen sind (FRAKES et al., 1992). Darüberhinaus spiegelt sich der Klimawechsel auch in den abgelagerten Sedimenten in der zunehmenden Anzahl und Ausdehnung von Evaporit-Vorkommen sowie in der abnehmenden Zahl der Kohlevorkommen wieder (FRAKES et al., 1992; ROWLEY et al., 1985; ZIEGLER et al., 1979).

Insgesamt ist also für den massiven Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze sicherlich nicht nur eine Ursache anzunehmen. Es hat sich vielmehr wahrscheinlich um ein Zusammenwirken verschiedener Faktoren gehandelt, von denen viele aber direkt oder indirekt mit den tektonischen Aktivitäten und den damit einhergehenden paläogeographischen und klimatischen Änderungen während des Oberkarbons zusammenhängen. Dadurch kam es ab dem Ende des Westfal zu einer deutlich höheren Sedimentations- und Klimadynamik, der sich offenbar die baumförmigen Bärlappe und andere Pflanzen der hydrophilen Assoziationen, die sehr stabile ökologische Bedingungen benötigten, nicht anpassen konnten und folglich ausstarben oder in ökologische Nischen zurückgedrängt wurden. Gleichzeitig gewannen die Samenpflanzen an Bedeutung, da sie besser an die trockeneren Klimabedingungen angepasst waren (PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1995; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000).

2.4 Biomarkeruntersuchungen zur Beschreibung eines Florenwechsels auf molekularer Basis

Die Untersuchung von sogenannten „geochemischen Fossilien“, „biologischen Markierern“ oder „Biomarkern“ stellt einen wichtigen Bereich der organischen Geochemie dar. Als Biomarker werden Moleküle bezeichnet, deren Kohlenstoffgerüst im Sediment weitgehend unverändert erhalten geblieben ist bzw. nur so geringe diagenetische Veränderungen erfahren hat, daß die Strukturen der Moleküle noch Hinweise auf den biologischen Ursprung liefern (ALBRECHT & OURISSON, 1971; MACKENZIE et al., 1982; ALBRECHT, 1986).

In zahlreichen Arbeiten konnten charakteristische Biomarker für verschiedene Algen, höhere Landpflanzen oder Mikroorganismen bestimmt werden, die zur Ermittlung der Herkunft des ursprünglichen organischen Materials in Erdölen, Kohlen oder Sedimenten genutzt werden können (ALBRECHT & OURISSON, 1971; HOLLERBACH, 1980; RADKE et al., 1982; PÜTTMANN & VILLAR, 1987; SCHULZE & MICHAELIS, 1989; TRENDDEL et al., 1989; SUMMONS & JAHNKE, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a). Darüberhinaus können Biomarkeruntersuchungen auch zur Reifebestimmung herangezogen werden, da sich der Degradationsgrad der Biomarker im Laufe der Diagenese ändert. Außerdem liefert die

Analyse der diagenetischen Prozesse, die zur Bildung der Biomarkermoleküle geführt haben, Hinweise auf die jeweiligen Ablagerungsbedingungen. Schließlich ermöglichen Biomarkeruntersuchungen eine zeitliche Korrelation verschiedener Kohlen und Erdöle (OTTO, 1996).

Aufgrund ihrer Eigenschaften sollten Biomarker auch zur Beschreibung eines Florenwechsels auf molekularer Basis geeignet sein. In diesem Zusammenhang muß allerdings immer auch die thermische Belastung des untersuchten Materials berücksichtigt werden, da die Signifikanz der Biomarker in der Regel mit der maximalen Temperaturbelastung, die wiederum häufig in direktem Zusammenhang mit dem Alter steht, abnimmt. Folglich ist die organisch-geochemische Analytik von Biomarkern insbesondere bei jüngeren Sedimenten und Kohlen zur Untersuchung von Florenwechseln verwendet worden. So gibt es zum Beispiel einige Arbeiten, in denen, am Beispiel des erstmaligen Auftretens von Angiospermen (Blütenpflanzen) in der Kreidezeit, gezeigt werden konnte, daß sich ein Florenwechsel nicht nur durch palynologische Untersuchungen, sondern auch durch Biomarker-Analysen erkennen läßt (STRACHAN et al., 1988; TEN HAVEN & RULLKÖTTER, 1988). Eine Gruppe von Biomarkern zur Beschreibung dieser Änderung in der Paläoflora sind die Oleanane, Diageneseprodukte von pentacyclischen Triterpenoiden wie den Amyrinen. Amyrine und verwandte Terpenoide sind auf Angiospermen zurückzuführen, die sich ab der frühen Kreide in der Biosphere entwickelt haben. Pentacyclische Triterpene des Hopan- und Lupantyps finden sich dagegen in zahlreichen Pflanzengruppen und sind somit als Biomarker weniger geeignet (HOLLERBACH, 1980).

EKWEOZOR & UDO (1988) konnten Oleanane im Rahmen ihrer Studie, über das bekannte Auftreten in den tertiären Schichten des Niger-Deltas hinaus, im Süden Nigerias bis zur Oberen Kreide (Nsukka/Mamu-Formation, Maastrichtium) nachweisen. Die biologischen Vorläufermoleküle der Oleanane müssen jedoch aus zum Teil größeren Entfernungen als fluviatiler Eintrag in das Niger-Delta gelangt sein, da die im Niger-Delta heimischen Mangrovenpflanzen keine Triterpenoide des Amyrin-Typs enthalten. Aufgrund der Korrelation zwischen den Oleanangehalten und den Konzentrationen von Harzen in vergleichbaren Kerogenen sind harzproduzierende Bäume, die, wie paläobotanische Untersuchungen zeigten, in den höheren Bereichen des Niger-Deltas wuchsen, als Quelle der Amyrine und damit auch der Oleanane anzusehen (EKWEOZOR & UDO, 1988). Diesen direkten Zusammenhang zwischen pentacyclischen Triterpenoiden des Amyrin-Typs und den Oleananen unterstreichen auch die Ergebnisse von TEN HAVEN & RULLKÖTTER (1988) und TEN HAVEN et al. (1992b), die den Diagenesepfad von Taraxer-14-en zu Olean-12-en untersuchten. Olean-12-en ist als Vorläufermolekül von $18\beta(H)$ - und $18\alpha(H)$ - Oleanan

anzusehen, die EKWEOZOR & UDO (1988) in den Proben aus der Nsukka/Mamu-Formation (Obere Kreide) identifizieren konnten.

Während also unter deltaisichen bzw. marinen Ablagerungsbedingungen das Triterpenoid-Gerüst der Amyrine während der Diagenese erhalten blieb, konnte es unter sauren Ablagerungsbedingungen, wie sie beispielsweise in Kohlensämpfen herrschen, zur Bildung von Trimethylnaphthalinen kommen (STRACHAN et al., 1988). Durch Aromatisierungsreaktionen und eine säurekatalysierte Spaltung der 8(14)-C=C-Doppelbindung des C-Ringes kann zum Beispiel aus β -Amyrin [1] über eine tetracyclische Verbindung mit einer Ethylenbrücke [2] ein triaromatisches 8,14-Secohopanoide [3] entstehen. Die Spaltung des Moleküls kann dann ausgehend von der A/B-Ring-Hälfte zur Bildung von 1,2,5-Trimethylnaphthalin [4] bzw. ausgehend von der D/E-Ring-Hälfte zur Bildung von 1,2,7-Trimethylnaphthalin [5] führen (Abb. 2.4; CHAFFEE et al., 1984; PÜTTMANN & VILLAR, 1987; STRACHAN et al., 1988). Die Genese von 1,2,5-Trimethylnaphthalin [4] ist darüberhinaus zum Beispiel auch ausgehend von Hopanen über monoaromatische Secohopane möglich, allerdings wird dann kein 1,2,7-Trimethylnaphthalin [5] gebildet (PÜTTMANN & VILLAR, 1987).

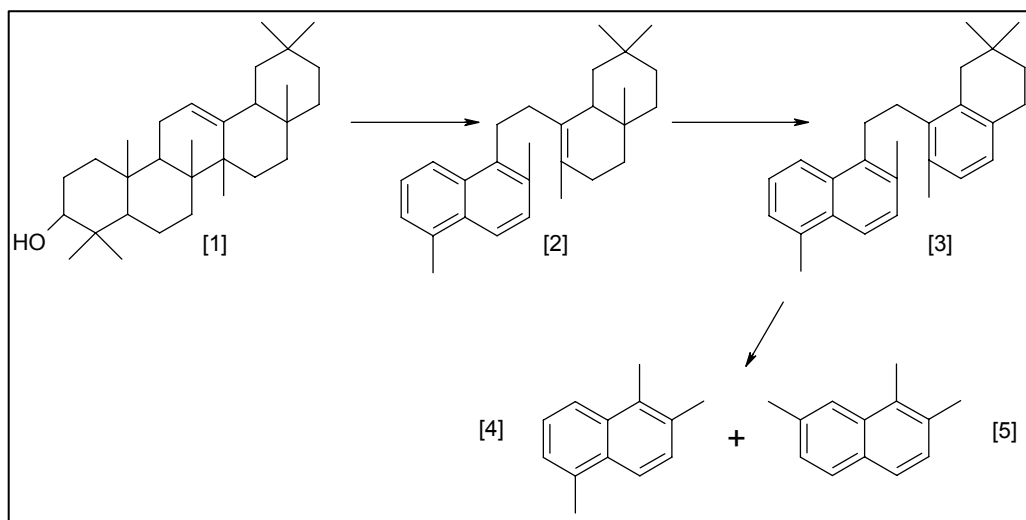


Abb. 2.4: Geneseschema zur Bildung von 1,2,5- und 1,2,7 Trimethylnaphthalin [4,5] aus β -Amyrin [1]

Ausgehend von obigem Diagenesepfad analysierten STRACHAN et al. (1988) Sedimente und Erdöle aus der Zeit vor der Evolution höherer Pflanzen (Ordovizium) sowie aus der Zeit vor (Trias und Jura) bzw. nach der Evolution der Angiospermen (Kreide) und verglichen die Gehalte der 1,2,5- und 1,2,7-Trimethylnaphthaline. Dabei zeigte sich, daß die Sedimente aus der Kreide deutlich höhere Gehalte an 1,2,7-Trimethylnaphthalin enthalten als die Sedimente aus der Trias. Es besteht also offenbar ein direkter Zusammenhang zwischen dem Eintrag von Angiospermenmaterial ab der Kreide und den deutlich erhöhten Gehalten an 1,2,7-Trimethylnaphthalin im Sediment. Folglich schlugen STRACHAN et al. (1988) 1,2,7-

Trimethylnaphthalin als biochemischen Marker für die Existenz von Angiospermen bzw. ihre Beteiligung an der Erdölbildung vor.

Vergleichbare Biomarkeruntersuchungen zur Rekonstruktion von Florenwechseln im Karbon sind in der Literatur weniger dokumentiert. Es gibt aber beispielsweise einige Arbeiten, die sich mit der Rolle von tetracyclischen Diterpanen mit einem Phyllocladan-, *ent*-Kauran- oder *ent*-Beyran-Gerüst als Biomarkern für Gymnospermen befassen (u.a. NOBLE et al., 1985a,b; ALEXANDER et al., 1987; SCHULZE & MICHAELIS, 1990).

Als biologische Vorläufermoleküle der tetracyclischen Diterpane, die in Sedimenten, Kohlen und Erdölen nachgewiesen wurden, sind funktionalisierte tetracyclische Diterpenoide anzunehmen, die in der Natur in Form von Alkenen, Alkoholen, Ketonen, Estern, Säuren oder Derivaten mit mehreren funktionellen Gruppen auftreten (NOBLE et al., 1985a). Allerdings dürften die diagenetischen Prozesse lediglich bei den Alken-Vertretern nicht zur Zerstörung des typischen Kohlenstoffgerüsts führen, so daß folglich Verbindungen wie Phyllocladan [6], Kauran [9] oder Beyer-15-en [12] als biologische Vorläufer der tetracyclischen Diterpane anzusehen sind (Abb. 2.5). So wird zum Beispiel aus Phyllocladan [6] infolge der diagenetischen Reduktion hauptsächlich das kinetisch bevorzugte 16α (H)-Phyllocladan [7] gebildet, das in niedrig inkohlten Kohlen nachgewiesen worden ist.

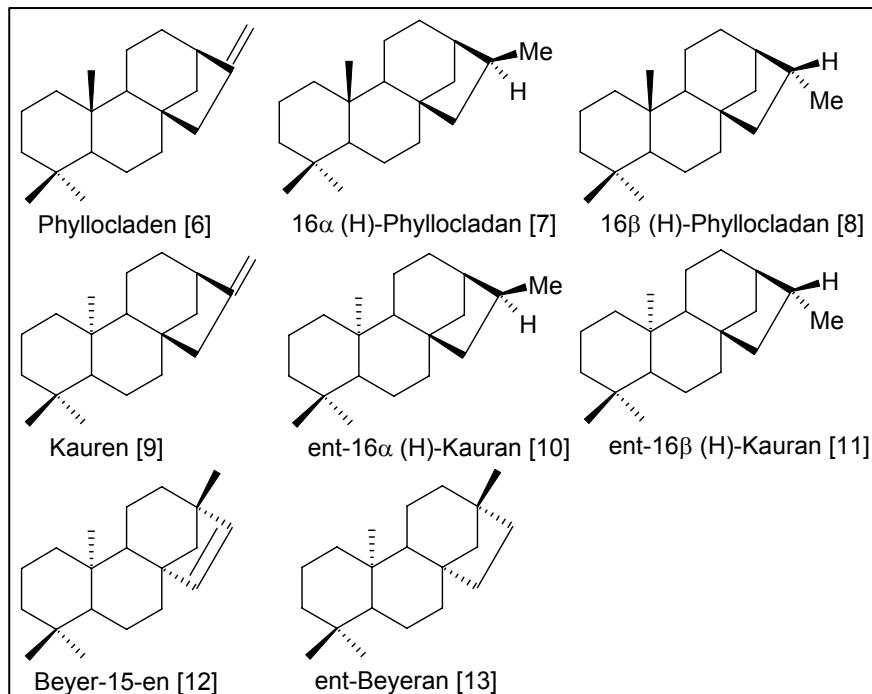


Abb. 2.5: Strukturformeln verschiedener tetracyclischer Diterpene und Diterpane

Mit zunehmendem Inkohlungsgrad wird 16α (H)-Phyllocladan [7] durch Isomerisierung in das thermodynamisch stabilere 16β (H)-Phyllocladan [8] umgewandelt (NOBLE 1985a,b).

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen wird bei einem Wert von 0,79 für das $16\beta/(16\beta + 16\alpha)$ -Verhältnis erreicht (ALEXANDER et al., 1987).

Rezente konnten tetracyclische Diterpene in hohen Konzentrationen in Harzen von Vertretern der Ordnung Coniferales (z.B. Podocarpaceae) nachgewiesen werden. Daher wurden die tetracyclischen Diterpene als Marker für Koniferenharze vorgeschlagen. Darüberhinaus konnte festgestellt werden, daß beispielsweise Phyllocladen [6] rezent ausschließlich in Koniferen auftritt und besonders in Harzen von Vertretern der Familien Podocarpaceae (z.B. *Podocarpus* oder *Dacrydium*), Araucariaceae, Taxodiaceae und Cupressaceae angereichert ist, in denen zusätzlich auch Vorläufer der *ent*-Beyerane [13] und *ent*-Kaurane [10,11] nachgewiesen werden können. Phyllocladan (in Sedimenten) könnte somit als Marker für diese Pflanzenfamilien verwendet werden (NOBLE et al., 1985a; SCHULZE & MICHAELIS, 1990; OTTO et al., 1997). Podocarpaceae und Araucariaceae, die heute auf die südliche Hemisphere beschränkt sind, waren von der oberen Trias bis zum Ende des Tertiär noch nahezu weltweit anzutreffen (STEWART & ROTHWELL, 1993; Abb. 2.6). Übereinstimmend mit diesem Befund konnte HOLLERBACH (1980) das Auftreten von tetracyclischen Diterpanen in Kohlen und Sedimenten bis zum Tertiär zurückverfolgen. OTTO et al. (1997) konnten 16β (H)- und 16α (H)-Phyllocladan [7,8] ebenfalls im Tertiär, in einem oligozänen Tonsediment sowie in *Taxodium*-Fossilien aus dem sächsischen Weissester-Becken, identifizieren. NOBLE et al. (1985a) untersuchten das Auftreten tetracyclischer Diterpene in australischen Sedimenten und Kohlen vom Tertiär bis zum Devon und konnten Vertreter des Phyllocladantyps in Proben bis zum Perm nachweisen. Sie schlossen daraus, daß tetracyclische Diterpene nicht nur als Marker für moderne Koniferen, die sich ab dem Mesozoikum entwickelten, sondern auch als Marker für seit dem Perm ausgestorbene Gruppen paläozoischer Koniferen verwendet werden können (STEWART & ROTHWELL, 1993). SCHULZE & MICHAELIS (1990) konnten Phyllocladane sowie *ent*-Beyerane und *ent*-Kaurane bei der Analyse von Kohlen aus dem Oberkarbon des Saar/Nahe-Beckens (Westfal und Stefan) und des Ruhrgebiets (Westfal) bis ins Westfal nachweisen. Sie schlugen daher vor, die tetracyclischen Diterpene nicht nur als Biomarker für Podocarpaceae und Araucariaceae zu verwenden. Offenbar besaßen nämlich bereits deren Vorfahren die Fähigkeit zur Biosynthese von tetracyclischen Diterpenoiden. Diese entwickelten sich beginnend mit dem Oberkarbon und breiteten sich im Laufe des Stefan und Rotliegenden weiter aus (SCOTT, 1974; STEWART & ROTHWELL, 1993; Abb. 2.6). TEN HAVEN et al. (1992a) konnten das Auftreten von tetracyclischen Diterpanen in Kohlen aus dem Westfal B des Ruhrgebiets bestätigen. RAYMOND et al. (1989) schließlich konnten 16β (H)- und 16α

(H)-Phyllocladan [7,8] in einem Holzstück aus dem Unterkarbon des Midland Valleys in Schottland nachweisen. Sie identifizierten das Holzstück aufgrund dieses Befundes jedoch nicht wie SCHULZE & MICHAELIS (1990) als Koniferenholz, sondern schlugen Cordaiten, die nach STEWART & ROTHWELL (1993) im Oberkarbon ihre Blütezeit erlebten, als mögliche Bioproduzenten vor. DISNAR & HAROUNA (1994) konnten zwar in Kohlen aus dem Unterkarbon des Tim Mersoï Beckens (Republik Niger) ebenfalls tetracyclische Diterpane nachweisen, allerdings konnten sie bei paläobotanischen Untersuchungen keinen direkten Zusammenhang zu Koniferen oder Cordaiten herstellen. Zusammenfassend bleibt aber trotz dieses nicht eindeutigen Befundes von DISNAR & HAROUNA (1994) ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten von tetracyclischen Diterpanen und dem Auftreten von ersten Koniferen ab dem Karbon offensichtlich.

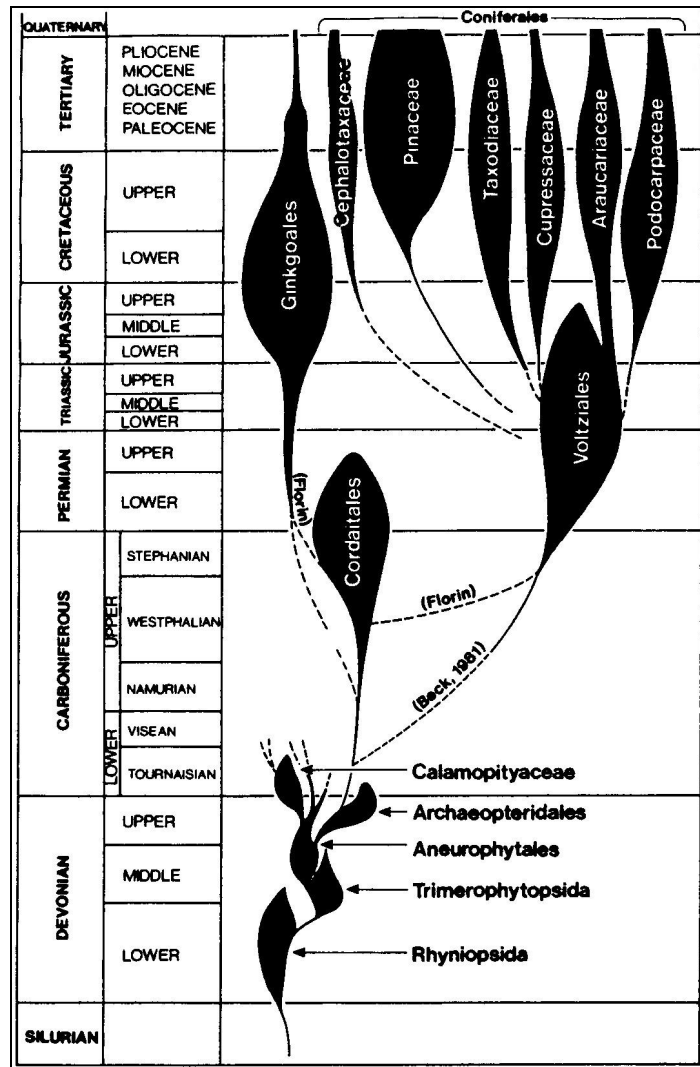


Abb. 2.6: Evolution der Koniferen (nach STEWART & ROTHWELL, 1993)

2.5 Die Arboran-/Fernanderivate – Ursprung der biologischen Vorläufermoleküle und Entstehung im Rahmen der Diagenese

Eine weitere Gruppe von Biomarkern, die insbesondere zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze geeignet sind, sind die Arboran-/Fernanderivate. Verbindungen mit einem Arboran-/Fernangerüst sind bislang nur aus einigen wenigen Sedimenten beschrieben worden. ALBRECHT & OURISSON (1969) berichteten erstmals über das Auftreten des pentacyclischen Triterpenoids Isoarborinol (Arbor-9(11)-en-3 β -ol) im eozänen Messeler Ölschiefer. Die Struktur der Substanz ist in Abbildung 2.7 gezeigt. In weiteren Untersuchungen konnte im gleichen Sediment mit Arborinon auch das entsprechende Keton nachgewiesen werden (MATTERN et al., 1970; ROBINSON et al., 1989). Desweiteren konnten HAUKE et al. (1992a,b; 1995) im eozänen Messeler Ölschiefer sowie in anderen lakustrinen Sedimenten vom Jura bis zum Perm neben Isoarborinol auch aromatisierte Diageneseprodukte (unter anderem MAPH und DAPH 1; Abb. 2.7) von Arboranen/Fernanen isolieren. Schließlich konnte VLIEX (1994) in Kohlen aus dem Stefan des Saar/Nahe-Beckens die Arboran-/Fernanderivate MATH (5-Methyl-10(4-methylpentyl)des-*A*-25-norarbora(ferna)-5,7,9-trien), MAPH (25-Norarbora(ferna)-5,7,9-trien), DAPH 1 (24,25-Dinorarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen) und DAPH 2 (Iso-25-norarbora(ferna)-1,3,5,7,9-pentaen) identifizieren (Strukturformeln siehe Abbildung 2.7).

HAUKE et al. (1992a,b), sowie JAFFÉ & HAUSMANN (1995) vermuteten für das Auftreten von Arboran-/Fernanderivaten in Sedimenten und Sedimentgesteinen einen primär mikrobiellen Ursprung. HAUKE et al. (1992a,b), die aber auch Algen als Bioproduzenten nicht ausschlossen, konnten die Vermutung eines bakteriellen Ursprungs zusätzlich durch Untersuchungen der Kohlenstoffisotopie einzelner, isolierter Verbindungen unterstützen. Sie ermittelten für verschiedene Arboran-/Fernanderivate mit rund -33 ‰ Werte für das Kohlenstoffisotopen-Verhältnis, die in etwa den Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen von Benzohopanen ($-32,4$ bis $-33,4\text{ ‰}$), die nach HUSSLER et al. (1984) bakteriellen Ursprungs sind, entsprechen. Allerdings konnten Isoarborinol und seine Derivate bisher nicht in Bakterien nachgewiesen werden und auch Fernanderivate wurden lediglich von HOWARD et al. (1984) in geringen Konzentrationen aus dem photosynthesebetreibenden Bakterium *Rhodomicrobium vanniellii* isoliert, so daß ein Zusammenhang zwischen den Arboran-/Fernanderivaten und Bakterien bisher nicht eindeutig hergestellt werden konnte. Darüberhinaus spricht auch die Tatsache, daß im Fall des Saar/Nahe-Beckens bei ähnlichen Ablagerungsbedingungen die Verbindungen in Proben aus dem Stefan auftreten, während sie

in Proben aus dem Westfal fehlen, gegen einen bakteriellen Ursprung der Verbindungen (VLIEX, 1994).

Aufgrund von Untersuchungen an rezentem organischen Material sind vielmehr terrestrische höhere Pflanzen, die im Oberkarbon den Großteil der Biomasse lieferten, als Bioproduzenten zu vermuten. So konnten Vertreter der Arborane und Fernane rezent in subtropischen bis tropischen Pflanzen, insbesondere in Angiospermen (Blütenpflanzen), nachgewiesen werden. In Angiospermen treten dabei sowohl Arborane als auch Fernane auf. Beispielsweise konnten NISHIMOTO et al. (1968) in *Imperata cylindrica* (Silbergras) Isoarborinol und Fern-9(11)-en-3 β -ol sowie die entsprechenden Arboren- und Fernenether identifizieren. Offenbar ist das Auftreten der beiden Stereoisomere Isoarborinol und Fern-9(11)-en-3 β -ol also kein Indiz für die Synthese der Verbindungen durch unterschiedliche Organismen, die Verbindungen können durchaus auch parallel von einer Pflanze gebildet werden. Desweiteren konnten auch in Flechten sowohl Vertreter des Arboran- als auch des Fernantyps nachgewiesen werden. GONZÁLEZ et al. (1991) isolierten aus der Flechte *Cladina macaronesica*, die auf den Kanarischen Inseln weit verbreitet ist, Isoarborinol, während WILKINS & ELIX (1990) aus der Flechte *Pseudocyphellaria aurata* verschiedene Fernanderivate isolieren konnten. Aus rezenten Farnen (Filicatae) sind dagegen bisher nur Derivate des Fernantyps isoliert worden. So wurden zum Beispiel Fern-9(11)-en, Fern-7,9(11)-dien und Fern-7-en von SHIOJIMA & AGETA (1990) in *Davallia mariesii* nachgewiesen. Schließlich konnten SILVA et al. (1972) mit Fern-9(11)-en auch in *Podocarpus saligna*, einer Koniferenart, einen Vertreter des Fernantyps identifizieren.

Als mögliche biologische Vorläufermoleküle der Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2, die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen, sind Isoarborinol sowie die stereomere Verbindung Fernenol (Fern-9(11)-en-3 β -ol) anzunehmen. Abbildung 2.7 zeigt ein mögliches Diageneseschema für die Bildung der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 aus Isoarborinol bzw. Fernenol. Daneben ist eine Bildung der Arboran-/Fernanderivate aber auch ausgehend von Arborenen und Fernenen denkbar (VLIEX, 1994). Den dargestellten Diagenesepfaden gemeinsam ist die Abspaltung der funktionellen Gruppe am C3-Atom zu Beginn der Diagenese wie sie auch bei anderen pentacyclischen Triterpenoiden beobachtet werden kann (TEN HAVEN et al., 1992b). Durch Isomerisierung der 9(11)-C=C-Doppelbindung in den B-Ring kann es dann unter Abspaltung der Methylgruppe am C10 zur Aromatisierung dieses Ringes und zur Bildung von MAPH kommen (Diagenesepfad 1.); VLIEX, 1994). Eine Aromatisierung des C-Ringes wird durch die beiden Methylgruppen an C13 und C14 verhindert. Durch fortschreitende Aromatisierung

von MAPH in Verbindung mit der Abspaltung einer der geminalen Methylgruppen kann es im weiteren Verlauf der Diagenese zur Bildung von DAPH 1 kommen (HAUKE et al. 1992a). Die Bildung von DAPH 1 ist aber auch über den Diagenesepfad 2.) denkbar. Dabei kommt es nach Abspaltung der funktionellen Gruppe am C3, wie von TEN HAVEN et al. (1992b) für Δ^2 -Triterpene mit einem Oleanangerüst beschrieben, zur Bildung eines Diens mit einer Doppelbindung zwischen C2 und C3. Im weiteren Verlauf der Diagenese kann diese Doppelbindung eine Ring-A-Aromatisierung auslösen und es kommt in der Folge zur Bildung von DAPH 1 (VLIEX, 1994; siehe auch SPYCKERELLE et al., 1977).

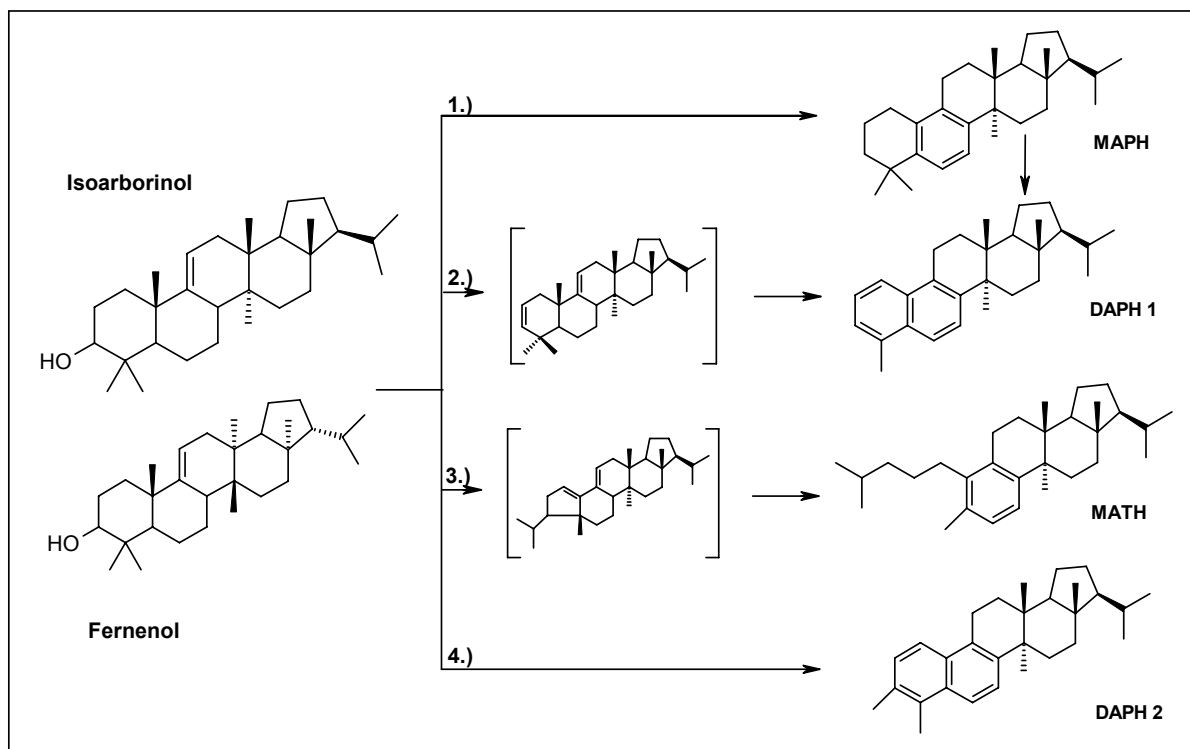


Abb. 2.7: Geneseschema der Arboran-/Fernanderivate ausgehend von Isoarborinol/Fernenol (aus: VLIEX, 1994)

Die Bildung von MATH (Diagenesepfad 3.) erfordert vor der Aromatisierung zusätzlich noch Umlagerungsprozesse und eine Öffnung des A-Ringes. So ist durch eine Ring-A-Kontraktion im sauren Milieu und eine gleichzeitig stattfindende Methyl-Umlagerung von C10 nach C5 die Bildung eines Arboren-Stereoisomers als Zwischenprodukt denkbar. Die Bildung eines derartigen Zwischenproduktes unter sauren Bedingungen konnten NISHIMOTO et al. (1968) durch thermische Versuche an Arboran/Fernanderivaten nachweisen, bei denen sie unter anderem die Bildung eines A-Ring kontrahierten Fernendiens aus dem Fernenether Arundoin beobachteten. Arundoin unterscheidet sich lediglich durch die funktionelle Gruppe am C3 von Fernenol. Durch Isomerisierung der beiden Doppelbindungen des Zwischenproduktes kann es dann im weiteren Verlauf der Diagenese zur Aromatisierung des B-Ringes kommen. Dazu ist allerdings die Abspaltung der umgelagerten Methylgruppe bzw. die Öffnung des A-Ringes

erforderlich, wobei die Öffnung des A-Ringes zur Bildung von MATH führt (VLIEX, 1994). Die Umlagerung einer geminalen Methylgruppe des Isoarborinols/Fernenols von C4 nach C3 bei gleichzeitiger Abspaltung der funktionellen Gruppe am C3, gefolgt von einer A- und B-Ring Aromatisierung führt schließlich zur Bildung von DAPH 2 (Diageneseweg 4.); VLIEX, 1994). Ein derartiger Methylshift wurde beispielsweise von APLIN et al. (1966) für pentacyclische Triterpane sowie von PÜTTMANN & VILLAR (1987) für β -Amyrin beschrieben. Diese Reaktion, die durch die Abspaltung der funktionellen Gruppe am C3 begünstigt wird, findet allerdings nur statt, wenn bei der Diagenese stark saure Bedingungen herrschen (PÜTTMANN & VILLAR, 1987).

Betrachtet man obiges Diageneseschema so ist besonders auffällig, daß die Aromatisierung bei allen Pfaden nicht, wie für pentacyclische Triterpane üblich, im A- oder D-Ring (SPYCKERELLE et al., 1977) sondern im B-Ring einsetzt. VLIEX (1994) führte dies auf die speziellen Ablagerungsbedingungen zurück. So sind Süßwassermoore, die zum Beispiel für das Saar/Nahe-Becken anzunehmen sind, durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet, die BUSTIN et al. (1989) mit etwa 3-4 angeben. Außerdem deuten die hohen Pristan/Phytan-Verhältnisse, die VLIEX (1994) für das Saar/Nahe-Becken ermittelte, auf stark oxidierende Ablagerungsbedingungen hin. Infolge dieser extremen Ablagerungsbedingungen sind für das Saar/Nahe-Becken durch Säuren bedingte Umlagerungsprozesse und damit die Bildung der Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 wahrscheinlich (VLIEX, 1994). Eine Unterscheidung, ob die jeweiligen Diageneseprodukte der Arboran- oder der stereoisomeren Fernanserie angehören, ist mit Hilfe von klassischen GC/MS-Analysen nicht möglich. Zur Klärung dieser Frage ist vielmehr zunächst eine Isolierung der einzelnen Verbindungen erforderlich. Durch Messungen der optischen Rotation lassen sich dann die Arborane von den Fernanen unterscheiden. So konnte beispielsweise MAPH, das zuvor aus einer Kohle aus dem Karbon des Saar/Nahe-Beckens isoliert wurde, durch Messung der optischen Rotation ($[\alpha]_D = -12$; zum Vergleich: $[\alpha]_D = -23$ für synthetisch aus Fern-9(11)-en hergestelltes MAPH) der Fernanserie zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu weisen die Werte der optischen Rotation für MAPH ($[\alpha]_D = +16$), des-*A*-arbor(a)ferna)-5,7,9-trien ($[\alpha]_D +25$ bis $+37$) und DAPH 1 ($[\alpha]_D = +31$), die aus jüngeren Sedimenten (Eozän bis zum Perm) isoliert wurden, auf ein Arborangerüst und somit auf Isoarborinol als biologische Ausgangsverbindung hin. Um Arborane und Fernane anhand der optischen Rotation zu unterscheiden, ist jedoch eine vollständige Trennung der Enantiomere nötig, die mittels HPLC (β -Cyclodextrin-Phase, Acetonitril 1 ml/min, UV-Detektion) erreicht werden kann (HAUKE et al. 1995).

2.6 Korrelationen zwischen der Biomarkerzusammensetzung oberkarbonischer Kohlen und Sedimente aus dem Saar/Nahe-Becken und den Ergebnissen einer palynologischen Studie

Im Rahmen seiner Dissertation führte VLIEX (1994) an Proben aus drei Kernbohrungen aus dem Saar/Nahe-Becken palynologische Untersuchungen durch, um eine quantitative Abschätzung der Beteiligung verschiedener Pflanzengruppen an dem in den untersuchten Proben enthaltenen organischen Material durchzuführen und so Veränderungen in der Flora des Saar/Nahe-Beckens im Verlauf des Oberkarbons zu beschreiben.

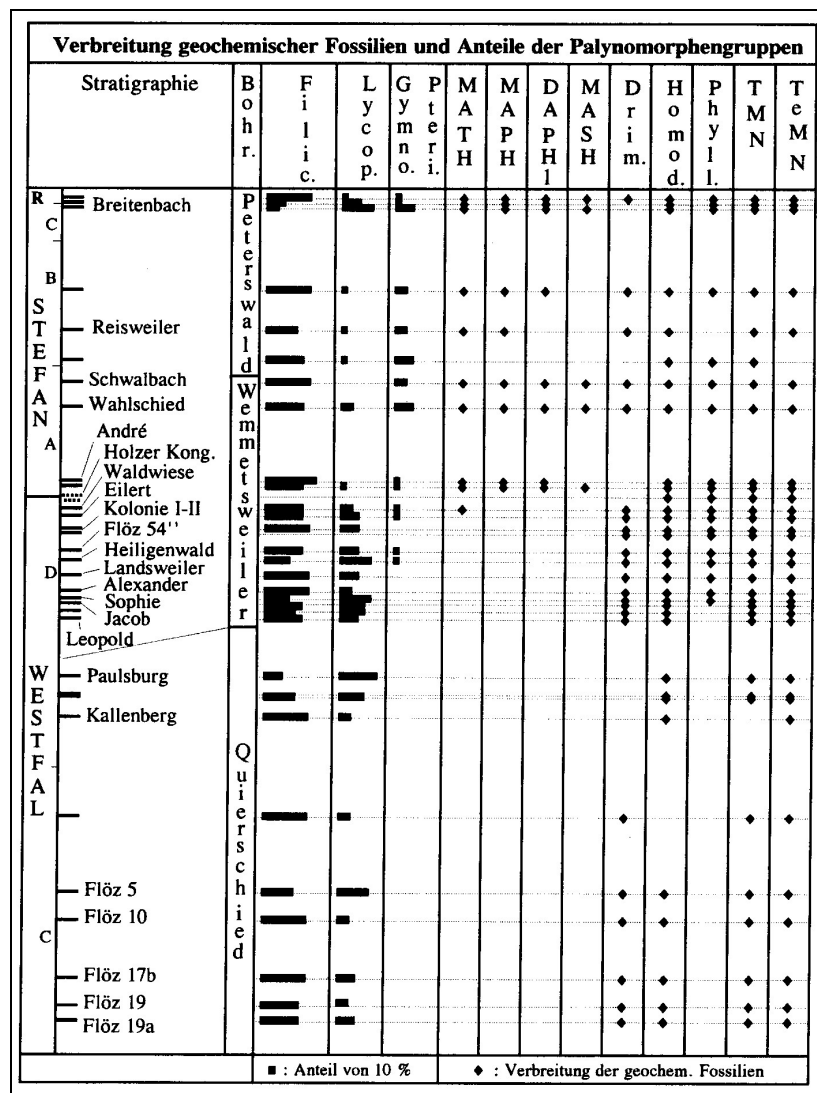


Abb. 2.8: Verbreitung verschiedener geochemischer Fossilien und Anteile dreier Palynomorphengruppen im Westfal und Stefan des Saar/Nahe-Beckens (aus: VLIEX, 1994)

Dabei unterschied er drei Palynomorphengruppen, deren jeweilige Anteile in Abbildung 2.8, die der Dissertation von Vliex entnommen ist, dargestellt sind: Farnsporen (Filic.), Sporen die auf Bärlappgewächse zurückzuführen sind (Lycop.) sowie saccate Formgattungen (Gymno.

und Pteri.), die mit Samenpflanzen wie Farnsamern (Pteridospermen), Cordaiten und frühen Koniferen in Beziehung zu setzen sind. Im Rahmen dieser palynologischen Untersuchung zeigte sich, daß der Anteil der Farnsporen im Oberkarbon insgesamt auf etwa dem gleichen Niveau verbleibt, auch wenn an der Westfal/Stefan-Grenze einige Arten verschwinden und dafür andere Arten erstmals auftreten. Außerdem fanden sich in Proben aus dem Westfal hohe Anteile von Sporen, die auf Bärlappgewächse (Lycophyten) zurückzuführen sind. Beim Übergang vom oberen Westfal zum unteren Stefan ist dann eine abrupte, deutliche Verminderung der Anteile dieser Palynomorphengruppe festzustellen. Gleichzeitig gewinnen die saccaten Formgattungen, die bis zum obersten Westfal D in den Proben nicht nachweisbar waren, ab der Westfal/Stefan-Grenze an Bedeutung, ein deutliches Zeichen dafür, daß bestimmte Farnsamer, Cordaiten und erste Koniferen im Stefan in größeren Anteilen an der Florengemeinschaft beteiligt waren als im Westfal. Insgesamt spiegeln die Ergebnisse der palynologischen Untersuchungen von Vliex also deutlich den in Kapitel 2.2 beschriebenen Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze wieder, der auf das im Saar/Nahe-Becken im Laufe des Oberkarbons allmählich trockener werdende Klima zurückzuführen ist.

Desweiteren führte VLIEX (1994) organisch-geochemische Analysen an Kohle- und Sedimentproben aus sechs Kernbohrungen aus dem Saar/Nahe-Becken durch, die den stratigraphischen Bereich vom Westfal C bis zum Rotliegenden umfaßten und verglich diese Ergebnisse mit den Ergebnissen seiner palynologischen Untersuchungen. Ziel war die Überprüfung, ob der in den palynologischen und paläobotanischen Untersuchungen erkennbare Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auch auf molekularer Basis nachzuvollziehen ist. Dazu untersuchte er das Auftreten mehrerer Gruppen geochemischer Fossilien, die als charakteristisch für höhere Pflanzen gelten, da höhere Pflanzen im Oberkarbon den Großteil der Biomasse bildeten. Die Verbreitung der untersuchten Verbindungen im Verlauf des Westfal und des Stefan ist ebenfalls in Abbildung 2.8 dargestellt.

Die Methylnaphthaline, von denen beispielhaft die Verbreitung von 1,2,5-Trimethylnaphthalin (TMN) und 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin (TeMN) dargestellt ist, traten in nahezu allen untersuchten Proben des Profils auf und sind somit als Anzeiger für den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze nicht geeignet. Gleiches gilt für die bicyclischen Sesquiterpane Driman (Drim.), Homodriman (Homod.) und Eudesman, die ebenfalls mit Ausnahme von einigen wenigen Proben in der gesamten Schichtenfolge anzutreffen waren. Die tetracyclischen Diterpane Phyllocladan (Phyll.), *ent*-Kauran und *ent*-Beyeran konnten von Vliex sowohl im Stefan als auch im Westfal D des Saar/Nahe-Beckens nachgewiesen werden.

Der stratigraphisch tiefste Nachweis der Verbindungen gelang ihm dabei im Flöz Sophie, das im Hangenden von Flöz 1 anzusiedeln ist, in dem SCHULZE & MICHAELIS (1990) die tetracyclischen Diterpenoide identifizieren konnten. Da Vliex nicht klären konnte, ob das Fehlen der Substanzen in den stratigraphisch tieferen Bereichen des Profils auf die Höhe der Inkohlung zurückzuführen ist oder ob die biologischen Vorläuferverbindungen im ursprünglichen organischen Material fehlten, schloß er, daß auch die tetracyclischen Diterpane offenbar eher ungeeignet sind, um den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze zu beschreiben.

Die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2, auf die in Kapitel 2.5 näher eingegangen wurde, konnten im gesamten Stefan nachgewiesen werden. In Proben aus dem Westfal waren die Verbindungen dagegen mit Ausnahme einer Probe aus dem Flöz Waldwiese (oberstes Westfal D) nicht anzutreffen. Offenbar treten die Arboran-/Fernanderivate also erst beginnend mit Proben aus dem Stefan durchgängig auf. Desweiteren wurde auch das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH, das sich möglicherweise von den Arboran/Fernanderivaten ableitet, ausschließlich in Proben aus dem Stefan identifiziert. Ein limitierender Faktor für das Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate ist die Höhe der Inkohlung. Vliex konnte die Verbindungen bis zu einer Inkohlung von 0,97 % Rr nachweisen. Da die meisten Proben aus dem Westfal überwiegend geringer inkohlt waren, besteht kein Zusammenhang zwischen dem Fehlen der Arboran-/Fernanderivate und der Höhe der Inkohlung. Daher wurde von Vliex ein Unterschied im primären Pflanzeneintrag als zweiter limitierender Faktor für das Auftreten der Verbindungen postuliert. Durch den Vergleich der palynologischen und geochemischen Untersuchungen konnte Vliex zeigen, daß Farne nicht als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran/Fernanderivate anzusehen sind, da der Anteil von Farnsporen in allen Proben konstant hoch ist. Aufgrund des gegenläufigen Trends zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate und den Anteilen von Sporen, die auf Bärlappe zurückzuführen sind, ist auch diese Pflanzengruppe als Bioproduzent der Ausgangsverbindungen unwahrscheinlich. Im Gegensatz dazu konnte Vliex jedoch eine gute Übereinstimmung zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate an der Westfal/Stefan-Grenze und dem verstärkten Auftreten von saccaten Pollen bestimmter Farnsamer, Cordaiten und früher Koniferen feststellen, die er auch statistisch durch eine signifikante Korrelation untermauern konnte. Offenbar sind also frühe Samenpflanzen als Bioproduzenten der Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzusehen, ein Ergebnis, das in Einklang mit der Pflanzenentwicklung zur Zeit des Oberkarbons steht (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994,1995). Abbildung 2.9 verdeutlicht dies für die Cordaiten

und Koniferen. Nach STEWART & ROTHWELL (1993) traten die Cordaiten als frühe Verwandte der Koniferen beginnend mit dem mittleren Karbon auf, wenn auch zunächst mit einem eher untergeordneten Anteil. Ab der Westfal/Stefan-Grenze gewannen die Cordaiten dann aufgrund des zunehmend trockeneren Klimas, parallel zum Auftreten der Arboran-/Fernanderivate, deutlich an Bedeutung. Ab dem Zechstein schließlich war der Anteil der Cordaiten rückläufig, bevor sie mit dem Ende des Perm vollständig verschwanden.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß es trotz dieser deutlichen Korrelation zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate und dem verstärkten Auftreten von Farnsamern, Cordaiten und frühen Koniferen bisher nicht gelungen ist, die Arboran-/Fernanderivate einer dieser drei genannten Pflanzengruppen zuzuordnen.

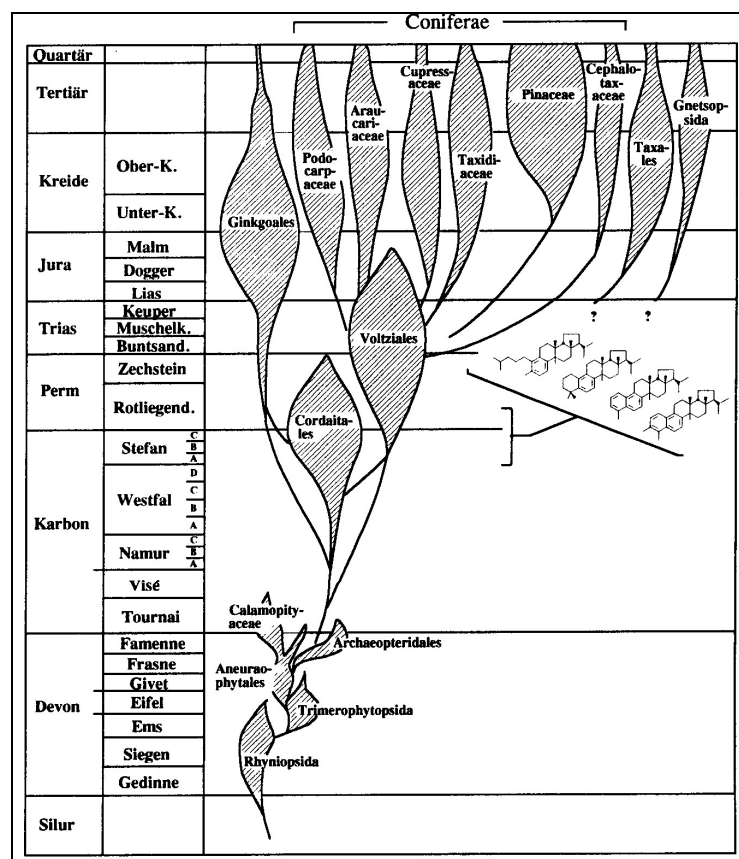


Abb. 2.9: Evolution der Koniferen (nach STEWART & ROTHWELL, 1993) und Auftreten der Arboran/Fernanderivate im Saar/Nahe-Becken (aus: VLIEX, 1994)

3. Zielsetzung

Organisch-geochemische Analysen an Kohlen aus dem Saar/Nahe-Becken haben gezeigt, daß beginnend mit dem oberen Westfal D erstmals Diageneseprodukte der Triterpenoide Isoarborinol bzw. Fernen/Fernenol (MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2) auftreten. Durch Korrelation mit palynologischen Untersuchungen wurden Cordaiten, Farnsamer (Pteridospermen) sowie frühe Koniferen, die unter dem Einfluß eines zunehmend trockeneren Klimas hydrophile Assoziationen mit einer Dominanz von Bärlappgewächsen (Lycophyten) verdrängt haben, als mögliche Bioproduzenten für diese Verbindungen erkannt (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995). Es gelang allerdings bisher nicht, die Arboran-/Fernanderivate einer der genannten Pflanzengruppen zuzuordnen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den aus paläobotanischen Untersuchungen an Euramerischen Kohlenbecken bekannten, klimatisch gesteuerten Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze durch organisch-geochemische Analysen von Kohle- und Sedimentproben sowie von fossilen Pflanzenresten auch auf molekularer Basis erfassen zu können und erstmals zu erkunden, welche Pflanzen bzw. Pflanzengruppen als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen für das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate verantwortlich sind.

Dazu sollte in einem ersten Schwerpunkt das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate ab dem obersten Westfal in Kohlen und Sedimentgesteinen aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord des Saar/Nahe-Beckens mit Hilfe von Gaschromatographie/Massenspektrometrie-(GC/MS)-Analysen von derivatisierten Gesamtextrakten bestätigt werden. Im Rahmen der Beprobung der Bohrkerne sollte dabei insbesondere die Probenzahl im Bereich des Stefan im Vergleich zu früheren Untersuchungen erhöht werden. Desweiteren sollte die Biomarkerzusammensetzung einzelner Proben aus dem Rotliegenden des Saar/Nahe-Beckens (Bohrungen Meisenheim und Nußbach) analysiert werden, um das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate im weiteren Verlauf des jüngeren Paläozoikums näher untersuchen zu können.

Die Biomarker-Analyse derivatisierter Gesamtextrakte isolierter Pflanzenfossilien stellt eine gute Möglichkeit dar, einzelne Biomarker bestimmten Pflanzen bzw. Pflanzengruppen zuzuordnen. Daher sollten in einem zweiten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit die Biomarkerzusammensetzungen, und dabei insbesondere das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in der extrahierbaren organischen Substanz von verschiedenen Pflanzenfossilien analysiert werden. Dadurch sollte näher eingrenzt werden, welche der drei Pflanzengruppen (Farnsamer, Cordaiten und Koniferen) den (oder die) tatsächlichen

Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate darstellen. Zusätzlich sollten auch Makrofossilien anderer Pflanzengruppen (Farne, Bärlappe, Schachtelhalme) aus den gleichen Sedimenten isoliert und der organisch-geochemischen Analyse zugeführt werden, um zu überprüfen, ob diese Pflanzengruppen zum einen tatsächlich keine Rolle in Zusammenhang mit dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate spielen und ob sie zum anderen eventuell durch andere Biomarker repräsentiert werden. Im Rahmen der Untersuchungen sollten auch Pflanzenfossilien aus verschiedenen anderen Euramerischen Kohlenbecken der organisch-geochemischen Analyse zugeführt werden, um sicherzustellen, daß sich in den Ergebnissen nicht nur eine lokale, auf das Saar/Nahe-Becken begrenzte Erscheinung widerspiegelt. Dies gilt insbesondere im Zusammenhang mit dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate. Außerdem sollten durch Vergleich der Biomarkerzusammensetzungen von Sedimentproben, die in unmittelbarer Nähe der einzelnen fossilen Pflanzenreste entnommen wurden, mit den Biomarkerzusammensetzungen der entsprechenden fossilen Pflanzenreste etwaige Unterschiede in den Biomarkerzusammensetzungen zwischen fossilem Pflanzenrest und dem Umgebungsgestein festgestellt werden.

Schließlich sollten sowohl an den isolierten Pflanzenfossilien als auch an den Bulk-Proben neben den organisch-geochemischen Untersuchungen zusätzlich auch Isotopenmessungen ($\delta^{13}\text{C}$) vorgenommen werden, um zu untersuchen, ob sich der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze unter Umständen auch in einer Variation der Kohlenstoffisotopie der organischen Substanz widerspiegelt. Ein Vorteil dieses Parameters gegenüber den Biomarkeranalysen ist darin zu sehen, daß der Inkohlungsgrad auf die Isotopensignatur des organischen Materials keinen nennenswerten Einfluß hat, während sich die chemischen Strukturen von Biomarkern mit zunehmender thermischer Belastung erheblich ändern können. Um zu überprüfen, ob es unter Umständen beim Übergang vom Oberkarbon zum Rotliegenden zu einer signifikanten Variation der Isotopenverteilung des Kohlenstoffs kommt, sollten auch die Bulk-Proben aus dem Rotliegenden in die isotopengeochemischen Untersuchungen eingeschlossen werden.

4. Probenmaterial

4.1 Kohlen und Sedimente aus dem Saar/Nahe-Becken

Das Saar/Nahe-Becken, als Teil eines sehr viel größeren Senkungs- und Ablagerungsraumes, der von FALKE (1971) als Lothringen-Saar-Nahe-Hessen-Trog bezeichnet wurde, stellt ein permokarbones Molassebecken innerhalb der Variszischen Gebirgszüge dar. Bei den permokarbonen Ablagerungen handelt es sich in erster Linie um aquatische Bildungen von Schwemmfächern, mäandrierenden und verzweigten Flüssen, Deltas und Seen. Dabei kam es während des feuchtwarmen Klimas im Oberkarbon bei reichlicher Wasserführung überwiegend zu limnisch-fluvialen Ablagerungen, während sich im trockenwarmen Klima des Oberrotliegenden zumeist alluviale Sedimente absetzten. Die Schichtenfolge vom Oberkarbon bis zum Oberrotliegenden ist in einem zusammenhängenden Gebiet von etwa 100 mal 40 Kilometern aufgeschlossen. Unter der mesozoischen Überdeckung besitzt das Becken allerdings eine Ausdehnung von etwa 300 mal 100 Kilometern. Im Bereich des Saar/Nahe-Beckens besitzt das Oberkarbon eine Mächtigkeit von 4100 Metern. Dabei erreichten die Schichten des Westfal ihre maximale Mächtigkeit im Zentrum des Beckens.

Kohle wurde im größeren Umfang lediglich während des Westfal gebildet, im Stefan und Unterrotliegenden reduzierte sich die Anzahl und Mächtigkeit der Kohlehorizonte erheblich. Der Beginn der Kohleproduktion im Saar/Nahe-Becken ist im Westfal A (untere Neunkirchener Schichten) zu sehen. Für die Kohlebildung war dabei nicht nur die besondere Sumpfvvegetation von Bedeutung, sondern auch eine außerordentlich geringe Sedimentationsrate, die SCHÄFER (1986) mit 0,2 mm/Jahr für das Westfal berechnete. Die Zeit der intensiven Kohlebildung im Westfal war darüberhinaus mit einem relativ langsamen aber stetigen Absinken des Saar/Nahe-Beckens, das bereits im Namur begonnen hatte, verbunden. Dieser Prozeß endete am Ende des Westfal und kehrte sich aufgrund tektonischer Aktivitäten in eine teilweise Anhebung des Gebietes um. Diese teilweise Anhebung und Faltung des Gebietes in Verbindung mit der nachfolgenden Erosion führte dabei zu einer stratigraphischen Schichtlücke von etwa 1000 Metern an der Spitze des Westfal (SCHÄFER 1980, 1986, 1989; WALTER, 1992). Über dem erodierten Bereich des Westfal bildete sich nachfolgend ein grobes Konglomerat aus. Dieses sogenannte Holzer Konglomerat, das Basiskonglomerat des Stefan, übersteigt nach RÜCKLIN (1955) im Saar/Nahe-Becken 30 Meter Mächtigkeit nicht, während es im Lothringer Becken 50 Meter und mehr annehmen kann. Es wurde im gesamten Bereich des Saar/Nahe-Beckens abgelagert und kann als charakteristischer Horizont zur Festlegung der Westfal/Stefan-Grenze herangezogen werden

(GUTHÖRL, 1954; KNEUPER, 1966, 1976; WEINGARDT, 1976; SCHÄFER 1980, 1986, 1989; WALTER, 1992). Das Holzer Konglomerat zeigt dabei eine wesentliche Veränderung der litho- und biostratigraphischen Verhältnisse an. Die durchgängig grauen Sedimente des Westfal zeichnen sich im Gegensatz zu den überwiegend rotbunten und grünbunten Sedimenten des Stefan durch einen schnellen Fazieswechsel aus (GERMER et al., 1968). In bestimmten Zeiten des Stefan herrschten folglich über größere Entfernungen gleichmäßig ruhige Sedimentationsbedingungen (WALTER, 1992). Darüberhinaus führen die Westfal-Schichten wie bereits oben erwähnt in dichtem Abstand Kohleflöze, während im Stefan A nur noch vereinzelt Kohleflöze auftreten.

Ein biostratigraphischer Vergleich der Heiligenwalder Schichten des Westfal D und der Göttelborner Schichten des Stefan A mit der vollständigeren Schichtenfolge des Oberkarbons im Cantabrischen Becken Nordspaniens zeigt zum einen, daß an der Westfal/Stefan-Grenze die Westfal-Flora verschwindet und an deren Stelle eine stefanische Flora tritt (siehe auch Kapitel 2.3). Zum anderen zeigt sich, daß die unter dem Holzer Konglomerat vorhandene Schichtlücke das gesamte Cantabrium (in Spanien ergab sich die Notwendigkeit der Einführung einer Substufe zwischen Westfal D und Stefan A, vgl. WAGNER, 1966; WAGNER et al., 1977) und wahrscheinlich auch Abschnitte des obersten Westfal und des tieferen Stefan umfaßt (GERMER et al., 1968).

Mit Hilfe von $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Biotitdatierungen konnten BURGER et al. (1997) diese Schichtlücke unter Einbeziehung der Gebirgsmächtigkeit und unter der Voraussetzung konstanter Sedimentationsraten während des Westfal und des Stefan zeitlich abschätzen. Die in Abbildung 4.1 dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß der Beginn des Stefan A im Saarland und in Lothringen vor 303,3 Millionen Jahren (Saar-Mitte) bzw. vor 303,5 Millionen Jahren (Lothringen) im Rahmen der Verfahrensgenauigkeit isochron ist. Diese Alterswerte korrelieren allerdings zum einen nicht mit den Alterswerten für das Ende des Westfal D (vor 306,9 Millionen Jahren im Saarland bzw. vor 305,7 Millionen Jahren in Lothringen) zum anderen differieren sie auch untereinander um etwa 1 Million Jahre. Die Ursache dafür liegt darin, daß im Saarland wie oben beschrieben große Teile des jüngeren Westfal D aufgrund von Erosion fehlen. Somit ergibt sich laut BURGER et al. (1997) für Lothringen eine Schicht- und Zeitlücke von 2,2 Millionen Jahren, die mit dem von WAGNER beschriebenen Cantabrium gleichgesetzt werden kann. Für das Saarland ergibt sich hingegen eine Lücke von 3,2 Millionen Jahren, die neben dem Cantabrium auch Bereiche des jüngeren Westfal D umfaßt.

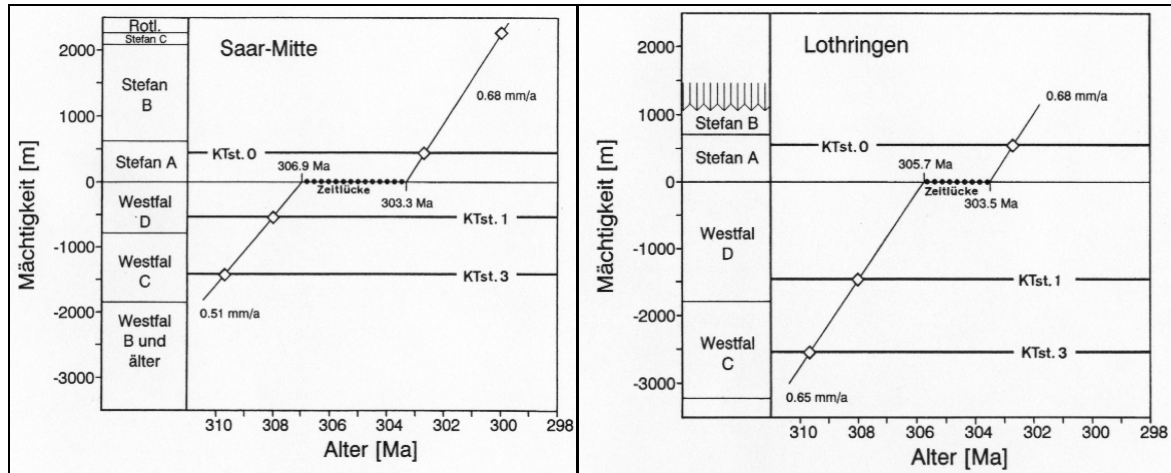


Abb. 4.1: Die Zeit- und Schichtenlücke im Bereich der Westfal/Stefan-Grenze des Saar/Lothringen-Oberkarbons (entnommen aus: BURGER et al., 1997)

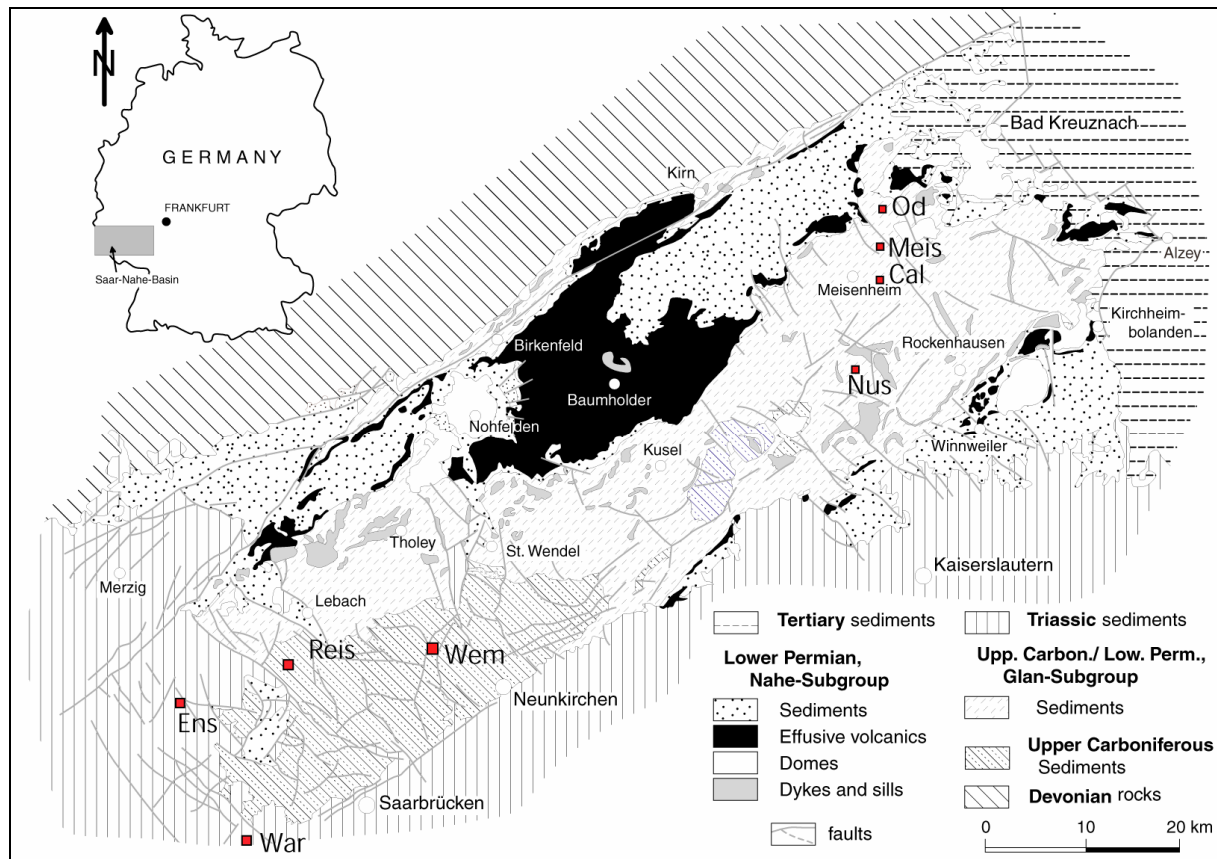


Abb. 4.2: Geologische Übersichtskarte des Saar/Nahe-Beckens mit den Probenlokalationen: Wem ≡ Bohrung Wemmetsweiler-Nord; Meis ≡ Bohrung Meisenheim; Nus ≡ Bohrung Nußbach; Od ≡ Bohrung Odernheim; Cal ≡ Bohrung Callbach; Ens ≡ Bergwerk Ensdorf; War ≡ Grube Warndt; Reis ≡ Grube Reisbach (bearbeitet, aus: LORENZ & HANEKE, 2004)

Für die geochemischen Analysen an Kohlen und Sedimentgesteinen stand Probenmaterial von drei Kernbohrungen, die im Bereich des Saar/Nahe-Beckens abgeteuft wurden, zur Verfügung. Die Bohrkern lagern im Kernlager der Deutschen Steinkohle AG in Völklingen (Bohrung Wemmetsweiler-Nord), an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz (Bohrung Meisenheim) sowie im Kernlager des Landesamtes für Geologie und Bergbau Rheinland-

Pfalz in Gau-Algesheim (Bohrung Nußbach). Von diesen drei Kernbohrungen konnten insgesamt 46 Einzelproben genommen werden. Abbildung 4.2 zeigt eine geologische Karte des Saar/Nahe-Beckens, in der unter anderem die drei im Rahmen dieser Arbeit beprobten Kernbohrungen eingezeichnet sind. Abbildung 4.3 zeigt die Gesamtschichtenfolge des Saar/Nahe-Beckens. Die untersuchten Proben sind im Anhang (Tabellen A-01 bis A-03) aufgeführt.

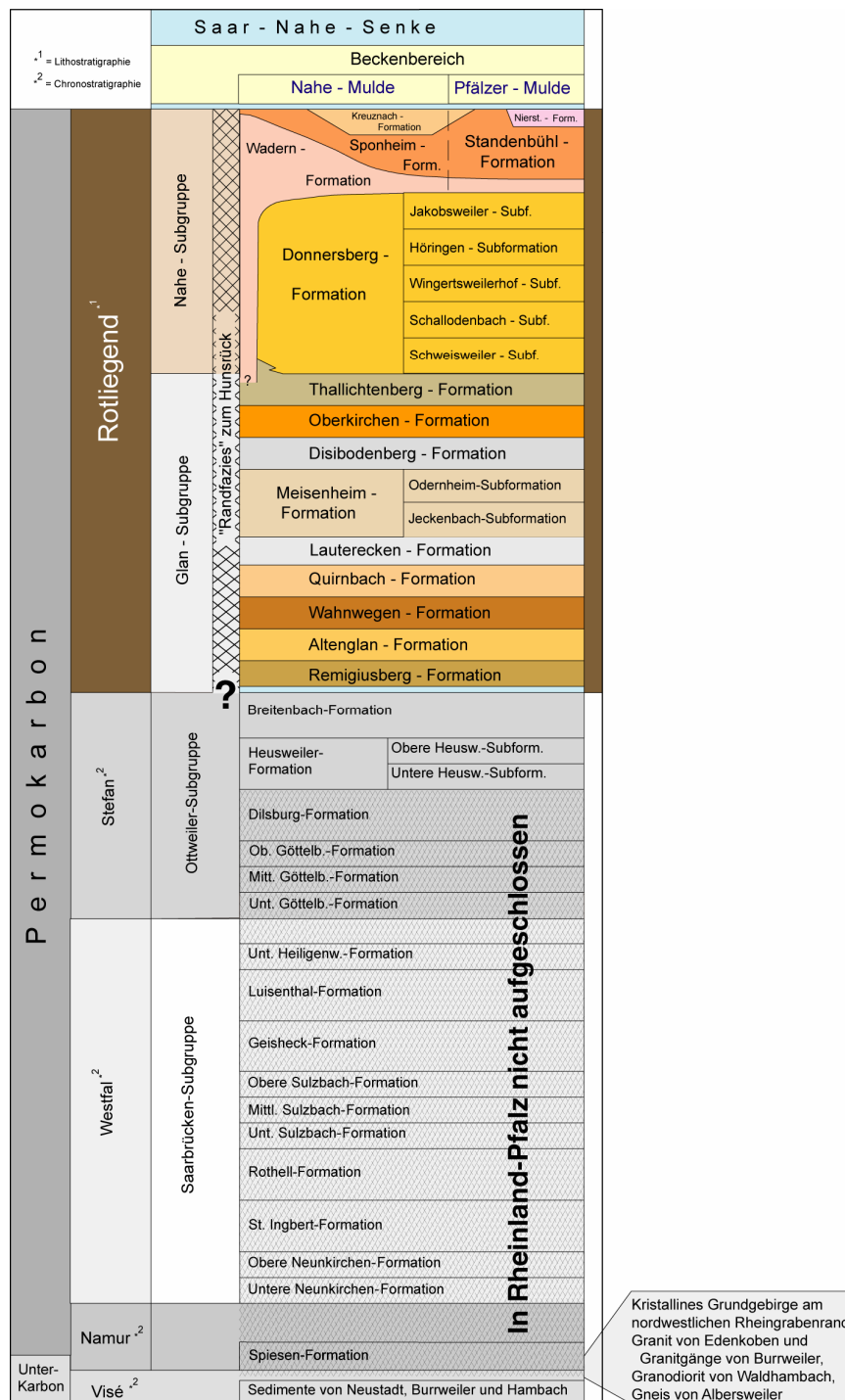


Abb. 4.3: Gesamtschichtenfolge des Saar/Nahe-Beckens (aus: LGR Rheinland-Pfalz (2005 i.V.): Geologie von Rheinland-Pfalz. – Schweizerbart Verlag)

Die 1400 m mächtige Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Abb. 4.4) ist im Norden des Saarbrücker Hauptsattels lokalisiert und umfaßt sowohl das Westfal als auch das Stefan. Sie reicht von den Heusweiler-Schichten der Ottweiler Gruppe (Stefan B) bis zu den Unteren Heiligenwald-Schichten der Saarbrücker Gruppe (Westfal D) (SCHÄFER 1986, 1989). Die Bohrung ist bereits zum Teil im Rahmen der Dissertation von VLIEX (1994) organisch-geochemisch und kohlenpetrographisch bearbeitet worden. Im Rahmen der Beprobung der Bohrung Wemmetsweiler-Nord für die vorliegende Arbeit wurde insbesondere die Probenzahl im Bereich des Stefan erhöht. Das Stefan A und B konnte in einem Teufenbereich von 269 bis 826 m beprobt werden und umfaßt unter anderem auch die Kohlen der Flöze Lummerschied, Wahlschied und Grangeleisen. Die Proben vom Flöz Leopold bis zum Flöz Waldwiese, die aus Teufen von 926 bis 1362 m stammen, sind dagegen dem Westfal C zuzuordnen.

Stratigraphie		Teufe (m)
S	Schwalbach	400
T	Wahlschied	500
E		600
F		700
A	André	800
N	Holzer Kong.	
	Waldwiese	900
W	Eilert	
E	Kolonie I-II	1000
	Flöz 54''	1100
S	Heiligenwald	
	Landsweiler	1200
T	Alexander	
	Sophie	1300
F	Jacob	
	Leopold	1400
A		
L		

Abb. 4.4: Schichtenfolge der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (aus: VLIEX, 1994)

Die rund 1700 m mächtige Bohrung Meisenheim (Abb. 4.5) umfaßt Teile des Stefan (bis zur Heusweiler Formation) und das Rotliegende (Jeckenbach-Schichten der Unteren Lebacher Gruppe bis zu den Remigiusberg-Schichten der Kuseler Gruppe). Die Bohrung wurde 1955/56 von der Wintershall AG in der Nahe-Mulde zur Kohlenwasserstoffexploration durchgeführt (HABICHT, 1963) und SCHÄFER (1986, 1989) hat an ihr bereits umfangreiche sedimentologische Untersuchungen durchgeführt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben, bei denen es sich um Papierschiefer handelt, stammen aus dem Rotliegenden der Bohrung aus einem Teufenbereich von 336 bis 903 Metern.

Die 370 m mächtige Bohrung Nußbach wurde 2001 im Auftrag des Landesamtes für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz abgeteuft und umfaßt den Basisbereich der Glan-Gruppe (Rotliegend). Die untersuchten Proben umfassen einen Teufenbereich von 68 bis 329 Metern.

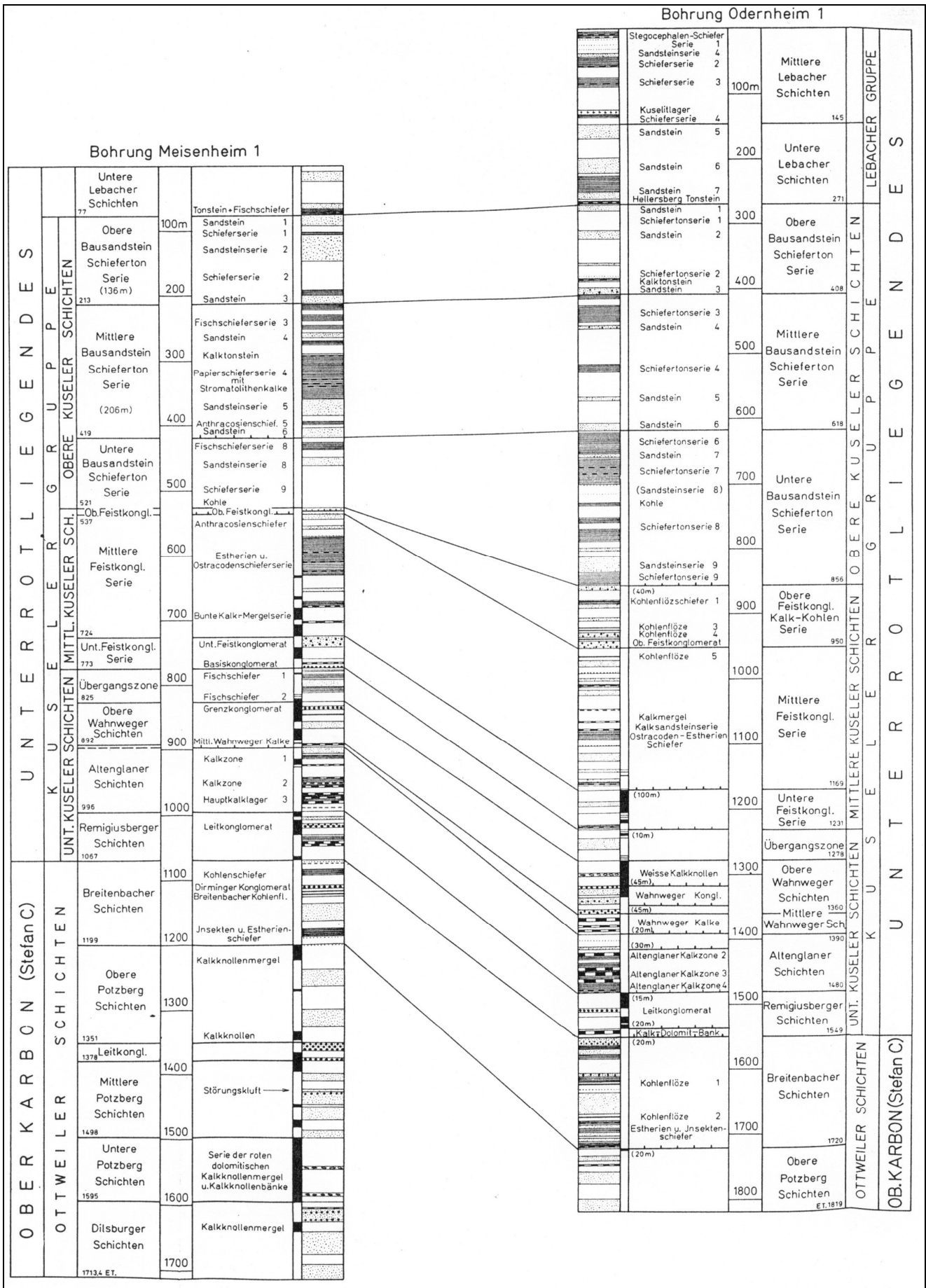


Abb. 4.5: Schichtenfolgen der Bohrungen Meisenheim und Odernheim (aus: HABICHT, 1963)

Neben diesen Kohle- und Sedimentgesteinsproben aus dem Saar/Nahe-Becken wurden zusätzlich noch drei Kohleproben aus dem Pictou Coalfield in Nova Scotia (Kanada) organisch-geochemisch analysiert. Dieses Kohlenbecken befindet sich im Stellarton Basin südlich der Ortschaft New Glasgow und umfaßt das Westfal bis zu einer Gesamtmächtigkeit von 2700 Metern. Die untersuchten Proben (323 – 325 m Teufe) stammen aus dem McLeod Horizont (Westfal C) der 1977 vom Department of Mines and Energy Nova Scotia abgeteuften Bohrung P-29, die eine Mächtigkeit von insgesamt 598,6 Metern besitzt (PAUL et al., 1989; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; PÜTTMANN et al., 1994).

4.2 Fossile Pflanzenreste aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken

Für die geochemischen Analysen an fossilen Pflanzenresten stand Probenmaterial aus dem Oberkarbon und Unterperm sowie Oberperm verschiedener Euramerischer Kohlenbecken zur Verfügung. Insgesamt wurden 77 Einzelproben organisch-geochemisch analysiert. Das Probenmaterial wurde von der Deutschen Steinkohle AG, dem Forschungsinstitut Senckenberg in Frankfurt am Main, der Forschungsstelle für Paläobotanik am Geologisch-Paläontologischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, dem Museum für Naturkunde der Stadt Chemnitz, der Johannes Gutenberg-Universität Mainz und dem Geologischen Dienst NRW zur Verfügung gestellt. Der Großteil der untersuchten Pflanzenfossilien stammt dabei aus dem Saar/Nahe-Becken, dem Autun-Becken in Frankreich sowie aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken. Zusätzlich wurden noch ein Cordait-Fossil aus Lally (Frankreich, Unterperm), ein Cordaiten-Vitrit aus der Zeche Franz Haniel Bottrop (Ob. Dorsten-Formation, ca. 80 cm im Hangenden von Flöz Iduna 2, Westfal C), Koniferenproben aus Bletterbach südlich von Bozen (Südtirol, Oberperm) und aus Frankenberg (Hessen), sowie ein fossiler Dicroidium-Rest vom Toten Meer (Jordanien, Oberperm) der geochemischen Analyse zugeführt. In den Tabellen A-07 und A-08 im Anhang sind alle untersuchten fossilen Pflanzenreste zusammengefaßt aufgeführt.

4.2.1 Saar/Nahe-Becken

Für die geochemischen Analysen wurden fossile Pflanzenreste aus den Bohrungen Wemmetsweiler-Nord, Odernheim und Callbach isoliert. Desweiteren standen Proben aus den Bergwerken Ensdorf und Warndt sowie aus der Grube Reisbach zur Verfügung. Die

geographische Lage dieser Lokationen ist der geologischen Karte des Saar/Nahe-Beckens in Abbildung 4.2 (siehe Kapitel 4.1) zu entnehmen.

Aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (siehe auch Kapitel 4.1) wurden fossile Reste von Farnen (*Pecopteris*), Farnsamern (*Alethopteris*, *Neuropteris*), Schachtelhalmen (*Calamites*), Bärlappgewächsen (*Sigillaria*, *Lepidodendron*) und einem Cordaiten isoliert. Die Proben stammen aus verschiedenen Teufenbereichen der Bohrung (etwa 460 – 1400 Meter Teufe) und erfassen damit sowohl das Westfal als auch das Stefan.

Aus der Bohrung Odernheim stammen fünf fossile Koniferenreste. Dabei handelt es sich um vier Koniferenwedel und einen Holzrest. Die Bohrung Odernheim (Ab. 4.5) befindet sich etwa vier Kilometer nördlich der Bohrung Meisenheim (s.o.) und wurde von der Wintershall AG 1958/59 als Spühlbohrung abgeteuft. Sie erfasst bis zu einer Teufe von 1625 Metern das Unterrotliegende von den Disibodenberg-Schichten der Oberen Lebacher Gruppe bis zu den Remigiusberg-Schichten der Kuseler Gruppe. Daran anschließend ist bis zu einer Teufe von 1819 Metern das Stefan C und B mit den Breitenbach- und Heusweiler-Schichten der Ottweiler Gruppe erschlossen (HABICHT, 1963; SCHÄFER, 1986). Da von den untersuchten Koniferenproben keine näheren Angaben zur Teufe bekannt waren, konnten diese stratigraphisch nicht eingeordnet werden.

Aus der Bohrung Callbach konnte lediglich ein fossiler Cordaitenrest aus einer Teufe von 40 Metern isoliert werden.

Die Lagerstätte des Bergwerks Ensdorf ist heute durch den Duhamel-, Ney-, Nord-, Südschacht und den Schacht Primsmulde sowie durch den Schrägschacht Barbara-Stollen aufgeschlossen. Zur Zeit werden Flammkohlen aus dem Stefan (Ottweiler-Schichten: Flöze Schwalbach, Wahlschied und Grangeleisen) in über 1100 Metern Teufe abgebaut. Der Nordschacht wurde ab 1995 tiefer geteuft und ist heute mit 1751 Metern Teufe der tiefste Schacht Europas (www.mining-europe.de Stand 08/2003). Aus dem Bergwerk Ensdorf stammen zwei fossile Cordaitenreste, die stratigraphisch ins Stefan A zu stellen sind.

Das Bergwerk Warndt/Luisenthal befindet sich im Bereich des Merlebacher Sattels im Südwesten des Saar/Nahe-Beckens (VLIEX, 1994). Dort ist der Abschnitt von den Rothell-Schichten (Westfal C) bis hin zu den Göttelborner-Schichten (Stefan A) erschlossen (BECKER & KNAPP, 1965). Die Lagerstätte des Bergwerkes, das 1992 durch die Zusammenlegung der Gruben Warndt und Luisenthal entstand, ist heute durch die Schächte Warndt, Lauterbach, Velsen-Gustav 2, Luisenthal-Richard 1/2, Delbrück 2 und Alsbach aufgeschlossen. Zur Zeit werden Fettkohlen aus dem Westfal C (Sulzbacher-Schichten) abgebaut (www.mining-europe.de Stand 08/2003). Von der Halde der Grube Warndt stammt

eine fossile *Odontopteris reichiana* GUTBIER, die stratigraphisch den Heiligenwalder-Schichten (Westfal D) zugeordnet werden konnte.

Die 1992 stillgelegte Grube Reisbach befand sich etwa einen Kilometer östlich der Ortschaft Reisweiler. An ihre Stelle trat die Steinkohlengrube Hirtel, die von der Dr. Arnold Schäfer Bergbau GmbH betrieben wird (www.mining-europe.de Stand 02/2003; GERMER et al., 1965). Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt neun fossile Cordaiten-Reste, ein nicht näher bestimmtes *Alethopteris*-Fossil sowie eine *Alethopteris bohemica* geochemisch untersucht. Der fossile *Alethopteris*-Rest und drei der Cordaiten-Reste sind stratigraphisch den Heusweiler Schichten (Stefan B) zugeordnet worden. Von den anderen sechs untersuchten Cordaiten-Resten sowie der fossilen *Alethopteris bohemica* waren keine näheren Angaben zur Teufe bekannt, so daß diese stratigraphisch nicht genauer eingeordnet werden konnten.

4.2.2 Blanzky-Montceau Becken (Frankreich)

Aus dem Blanzky-Montceau-Becken stammen insgesamt drei fossile Cordaiten-Reste sowie vier fossile Farnsamern-Reste. Bei den Farnsamern handelt es sich um zwei fossile Reste von *Odontopteris brardii* sowie je einen fossilen Rest von *Odontopteris subcrenulata* bzw. *Lescuropteris genuina*. Die untersuchten Proben konnten mit einer Ausnahme stratigraphisch nicht eingeordnet werden, da keine näheren Angaben zur Teufe vorlagen. Der fossile Rest von *Odontopteris subcrenulata* konnte stratigraphisch dem Stefan zugeordnet werden.

Das intramontane Blanzky-Montceau Becken befindet sich im nordöstlichen Teil des französischen Zentralmassivs (Abb. 4.6). Es bildet einen Teil des Blanzky-Le Creusot-Bert Grabenbruchs (Stefan bis Perm), der eine tektonische Struktur der variskischen Bewegung darstellt. Die stefanischen Kohleflöze treten am südlichen Rand des Beckens in der Nähe des Ortes Montceau-les Mines zu Tage und wurden dort seit dem neunzehnten Jahrhundert im Tagebau abgebaut. Aufgrund der gefundenen Pflanzenfossilien, Pollen und Sporen wurde gefolgert, daß die karbonische Sequenz des Beckens den Bereich vom Stefan B bis zum Stefan D umfaßt. Das Auftreten ausgedehnter, teilweise pflanzenreicher, fluvialer und lakustriner Ablagerungen zeigt darüberhinaus deutlich, daß das Blanzky-Montceau Becken wahrscheinlich keinen marinen Einflüssen ausgesetzt war, es sich also tatsächlich um ein intramontanes Becken handelt (DOUBINGER et al., 1995; KRINGS, 1997; RACHEBOEUF et al., 2002).

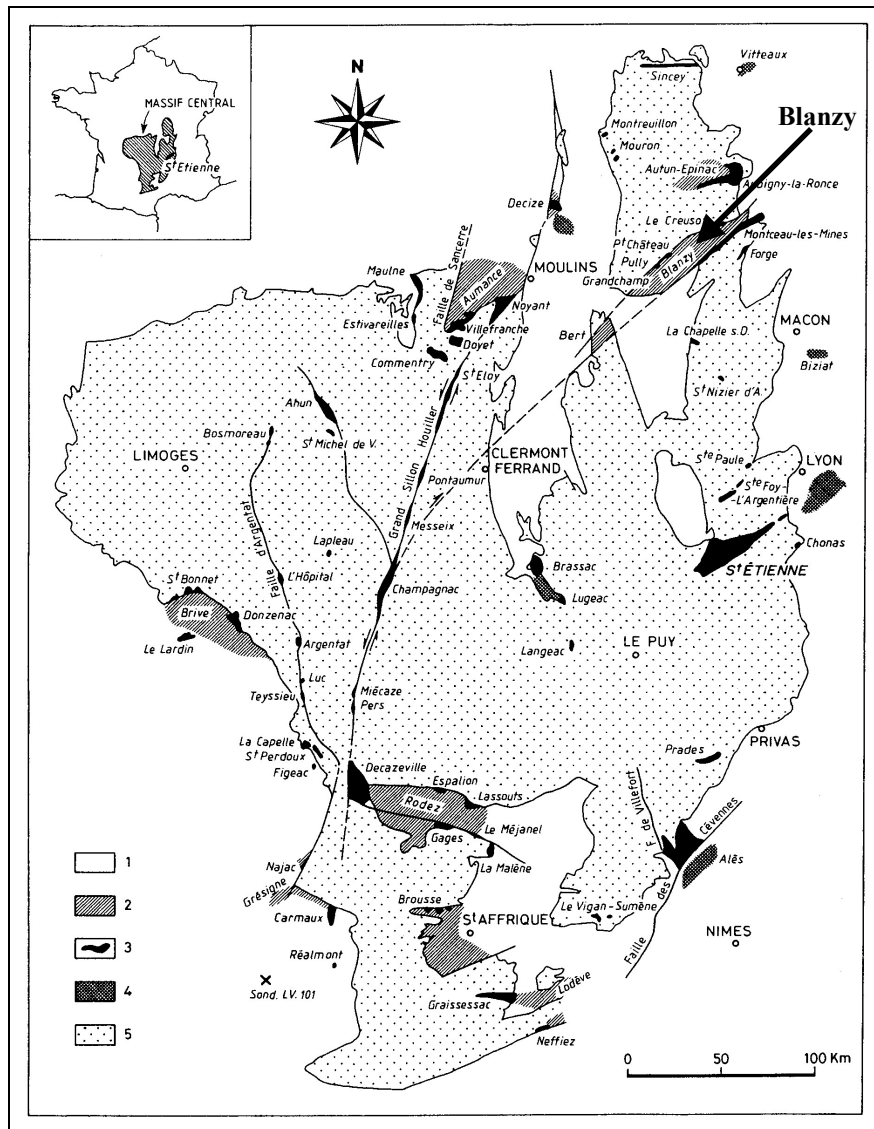


Abb. 4.6: Übersichtskarte des Massif Central (Frankreich). Das Blanzay-Montceau Becken befindet sich im nordöstlichen Teil, östlich der Stadt Moulins (entnommen aus: DOUBINGER et al., 1995)

4.2.3 Mitteldeutsche Kohlenbecken

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt sieben fossile Pflanzenreste aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken organisch-geochemisch untersucht. Dabei handelte es sich um einen Cordaiten-Rest (*Cordaites principalis*) aus dem Karbon-Perm-Grenzbereich (Unterrotliegend) des Döhlen-Beckens, einen Cordaiten-Rest aus dem Tuff über dem 3. Flöz (Unterrotliegend) desselben Beckens, einen Cordaiten-Rest aus dem Asselium (Unterperm) der Crock-Formation in Thüringen, einen Cordaiten-Rest und eine *Macroneuropteris subauriculata* aus dem Westfal D von Zwickau-Lugau-Oelsnitz, eine *Odontopteris reichiana* aus dem Westfal D von Oberhohndorf bei Zwickau sowie eine *Odontopteris alpina* aus dem Westfal D von Cainsdorf. Darüberhinaus wurden noch zwei Cordaiten-Reste sowie eine *Asterophyllites sp.* aus dem Kladno-Becken, das Teil des

benachbarten Zentralböhmisches Beckens (Tschechische Republik) ist, untersucht. Diese drei fossilen Pflanzenreste wurden stratigraphisch dem Bolsovium (Westfal C) der Radnice-Schichten zugeordnet (zum Vorkommen von Cordaiten im Bolsovium der Radnice-Schichten siehe auch ŠIMŮNEK, 2000).

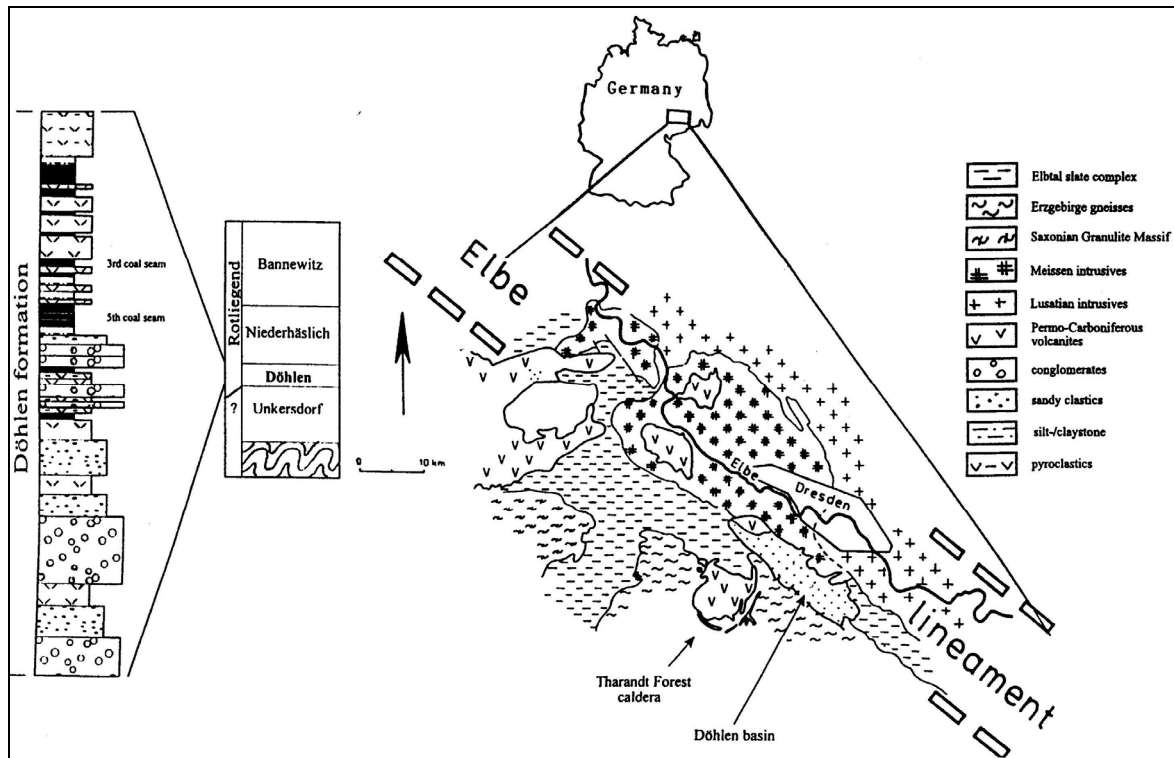


Abb. 4.7: Stratigraphie und geographische Lage des Döhlen-Beckens (aus: RÖBLER & BARTHEL, 1998; nach GEBHARDT & SCHNEIDER, 1993)

Das Döhlen-Becken, ein kleines intramontanes Becken von sechs mal zweiundzwanzig Kilometern Größe, liegt südwestlich von Dresden, oberhalb des Elbe-Grabens. Vulkanisch-tektonische Aktivitäten konnten in diesem Raum beginnend mit dem Präkambrium nachgewiesen werden. Als Quelle der zahlreichen Asche-Schichten in der Schichtenfolge des Döhlen-Beckens wird die Tharandter Wald-Caldera angesehen, ein Gebiet mit ausgeprägter vulkanischer Aktivität an der südwestlichen Grenze des Beckens. Der vulkanische Einfluß führte im Unterschied zur Erhaltung in rein sedimentären Abfolgen zu einer außergewöhnlich kombinierten Erhaltung von Pflanzenfossilien mit morphologischen wie auch anatomischen Merkmalen. Ein Bereich mit zahlreichen besonders gut erhaltenen Pflanzenfossilien ist der 0,6 bis 0,8 Meter mächtige Tuff über dem 3. Kohlen-Flöz, aus dem ein Cordaiten-Rest stammt, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beprobt wurde. Die herausragende Stellung dieses Horizontes zeigt sich insbesondere auch darin, dass in den darüber liegenden Asche-Schichten keine Fossilien gefunden werden konnten (RÖBLER & BARTHEL, 1998). Abbildung 4.7 zeigt neben der geographischen Lage des Döhlen-Beckens auch die Stratigraphie der Döhlen-Formation, die ins unterste Perm zu stellen ist.

Die Schichten der Crock-Formation befinden sich im Thüringer Wald-Becken (früher als SW Saale-Senke bezeichnet) und sind ins untere Perm einzustufen. (RÖBLER 2004, pers. Mitteilung). Abbildung 4.8 zeigt die Stratigraphie des Thüringer Wald-Beckens. Die Manebach- sowie die Goldlauter-Formation, in die die Schichten von Crock einzuordnen sind, aus denen einer der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beprobten Cordaiten-Reste stammt, sind im Bereich des Unterrotliegenden zu finden.

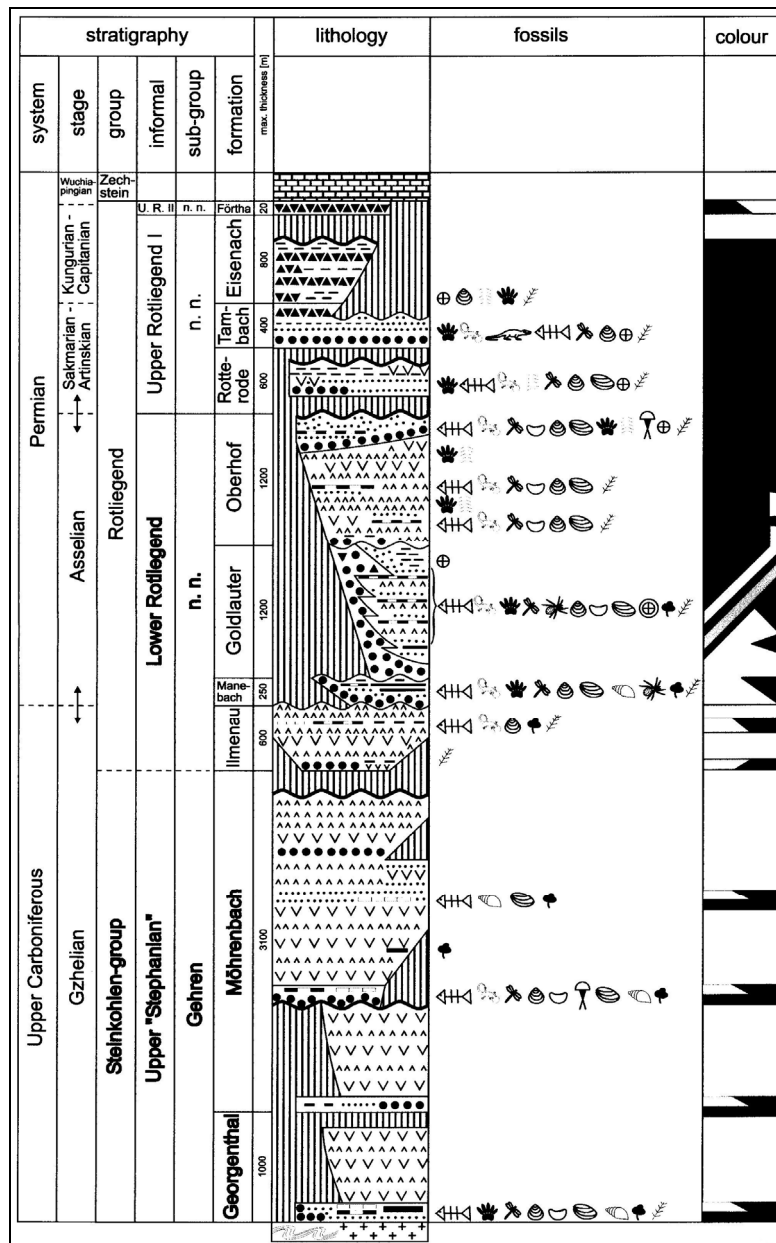


Abb. 4.8: Stratigraphie des Thüringer Wald-Beckens (aus: SCHNEIDER, 2001)

Das Erzgebirge-Becken, dessen geographische Lage und Stratigraphie Abbildung 4.9 zeigt, umfasst alluviale, fluvio-lakustrine und palustrine Sedimente mit verschiedenen vulkanischen Eintragungen vom Visé bis zum Unterrotliegend. Aufgrund von Senkungen und Erosion sind in der Sequenz allerdings einige Schichtlücken zu beobachten.

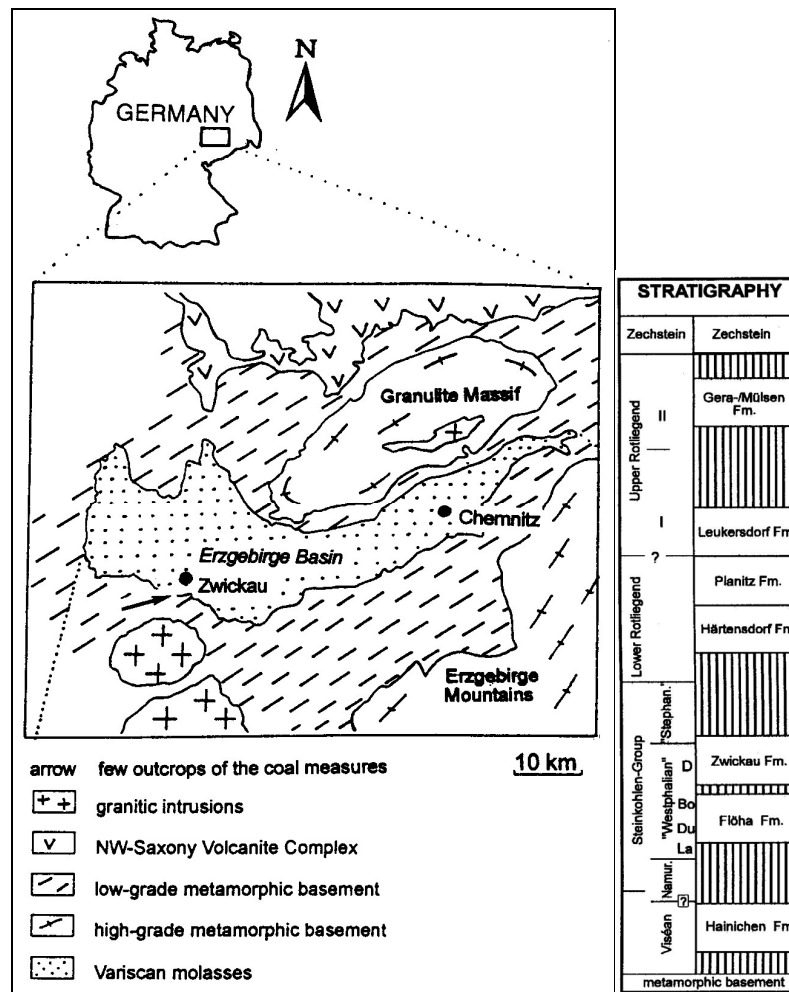


Abb. 4.9 Geographische Lage und Stratigraphie des Erzgebirge-Beckens (aus: RÖBLER & DUNLOP, 1997)

Die Aufschlüsse in der Nähe von Zwickau (Lugau, Zwickau, Oelsnitz, Oberhohndorf und Cainsdorf), aus denen auch einige der in dieser Arbeit beprobten fossilen Pflanzenreste stammen, gehören zur Zwickau-Formation (Westfal D), die eine Dicke von mindestens 300 Metern aufweist und auf ein alluviales Sumpfsystem zurückzuführen ist. Die Formation beinhaltet neben verschiedenen Kohleflözen auch besonders gut erhaltene, niedrig inkohlte Pflanzenfossilien. Das Alter der Zwickau-Formation, Westfal D, konnte anhand der Makroflora (*Alethopteris subdavreuxi* STERZEL, verschiedene Odontopteriden) bestimmt werden. Vergleiche mit den Schichtenfolgen des Saar/Nahe-Beckens und des Zentralböhmischen Beckens deuten zusätzlich daraufhin, dass die Zwickau-Formation im Bereich der Westfal/Stefan-Grenze anzusiedeln ist. Es muß allerdings in diesem Zusammenhang beachtet werden, daß eine Altersbestimmung anhand paläobotanischer Methoden bei einem Becken mit einer relativ geringen Ausdehnung wie dem Erzgebirge-Becken durch paläoökologische Effekte gestört sein kann, da die in den einzelnen stratigraphischen Schichten anzutreffende Flora und Fauna zum Teil auch die Flora und Fauna außerhalb des Beckens widerspiegelt (RÖBLER & DUNLOP, 1997).

Das Kladno-Becken (siehe Abbildung 4.10) ist wie bereits oben erwähnt als ein Teil des Zentralböhmisches Beckens (Tschechische Republik), das aus mehreren oberkarbonischen Becken besteht, anzusehen. Die zahlreichen Tuffhorizonte in den Sedimenten der Becken beweisen, daß die Sedimentation in diesen Bereichen des Zentralböhmisches Beckens von einer vergleichsweise intensiven vulkanischen Aktivität begleitet war.

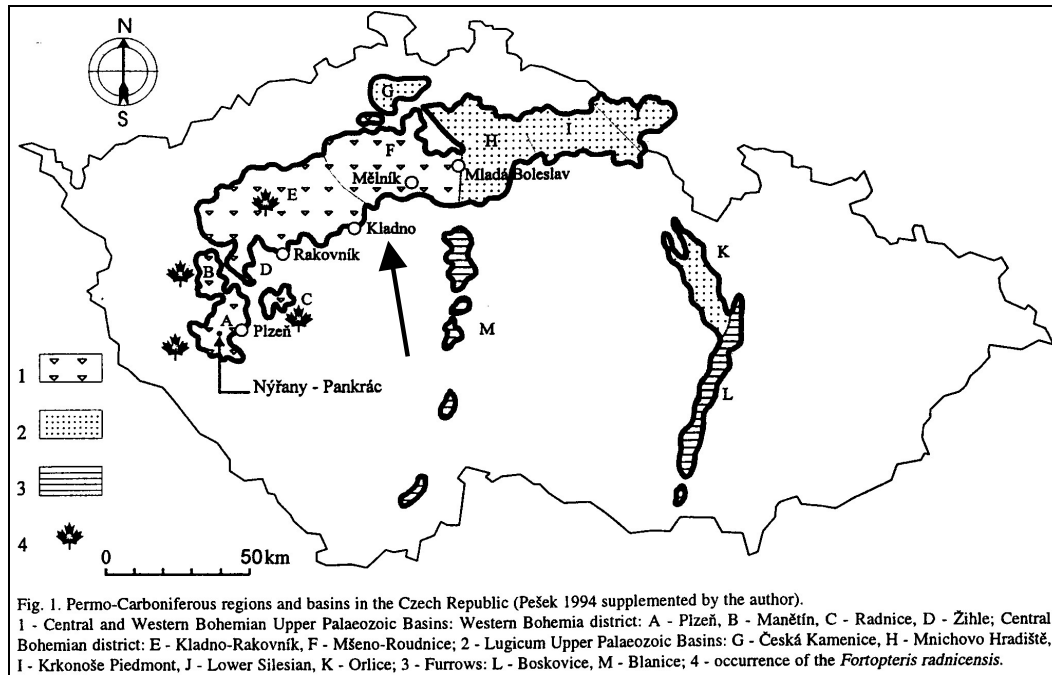


Abb. 4.10: Permo-karbonische Regionen und Becken in der Tschechischen Republik (aus: PŠENIČKA, 1999)

Die Ablagerungen innerhalb des Kladno-Beckens können, wie Abbildung 4.11 zeigt, in vier lithostratigraphische Abschnitte (Kladno-, Týnec-, Slaný- und Líně-Formation) unterteilt werden, von denen zwei noch weiter in Schichtenbereiche unterteilt werden können. Die Ablagerung der Radnice-Schichten, des ältesten Bereiches der Kladno-Formation, aus der die hier beprobten fossilen Pflanzenreste stammen, begann etwa an der Westfal B/C-Grenze. Im Bereich der Radnice-Formation gibt es insgesamt fünf abbaufähige Kohleflöze, von denen alle bis auf den tiefsten Flöz kommerziell genutzt werden.

Im Bereich der Radnice-Schichten können sechs sub-isochrone Intervalle festgelegt werden, die von Kohlen- oder vulkanischen Tuff-Schichten begrenzt werden (vgl. Abbildung 4.11). Im ersten dieser Intervalle herrschten lakustrine Ablagerungsbedingungen, wobei der See eine Tiefe von mehreren Metern erreicht haben muß, da in diesem Abschnitt keinerlei Pflanzenreste nachgewiesen werden konnten. Im weiteren Verlauf verlandete der See und es bildete sich nachfolgend eine Flußauenlandschaft mit örtlichen, durch topographische Gegebenheiten geschützten Sümpfen, in denen es zur Ablagerung von Kohlen kam. Im Laufe des sechsten Intervalls an der Spitze der Radnice-Schichten bildete sich nach dem Austrocknen der Sümpfe ein reines Flußsystem aus. Infolge des nachlassenden Absinkens der

Basis des Kladno-Beckens verbunden mit der Verfüllung der Senken kam es dann schließlich zu einem Ende der Ablagerung der Radnice-Schichten (LIPPOLT et al., 1986; OPLUŠTIL & VÍZDAL, 1995).

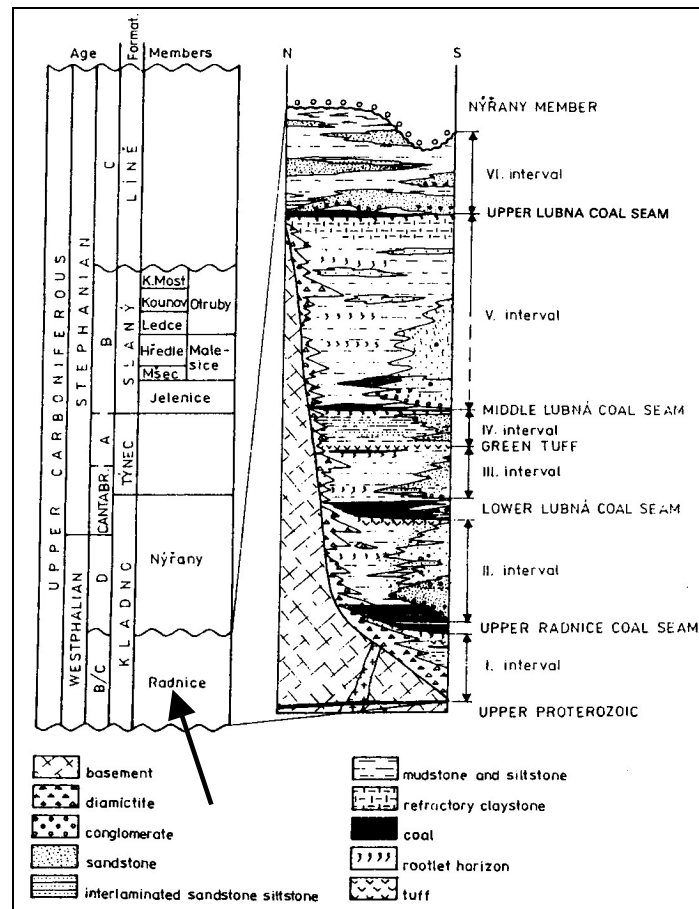


Abb. 4.11: Stratigraphie des Kladno-Beckens und Querschnitt der Radnice-Formation (aus: OPLUŠTIL & VÍZDAL, 1995)

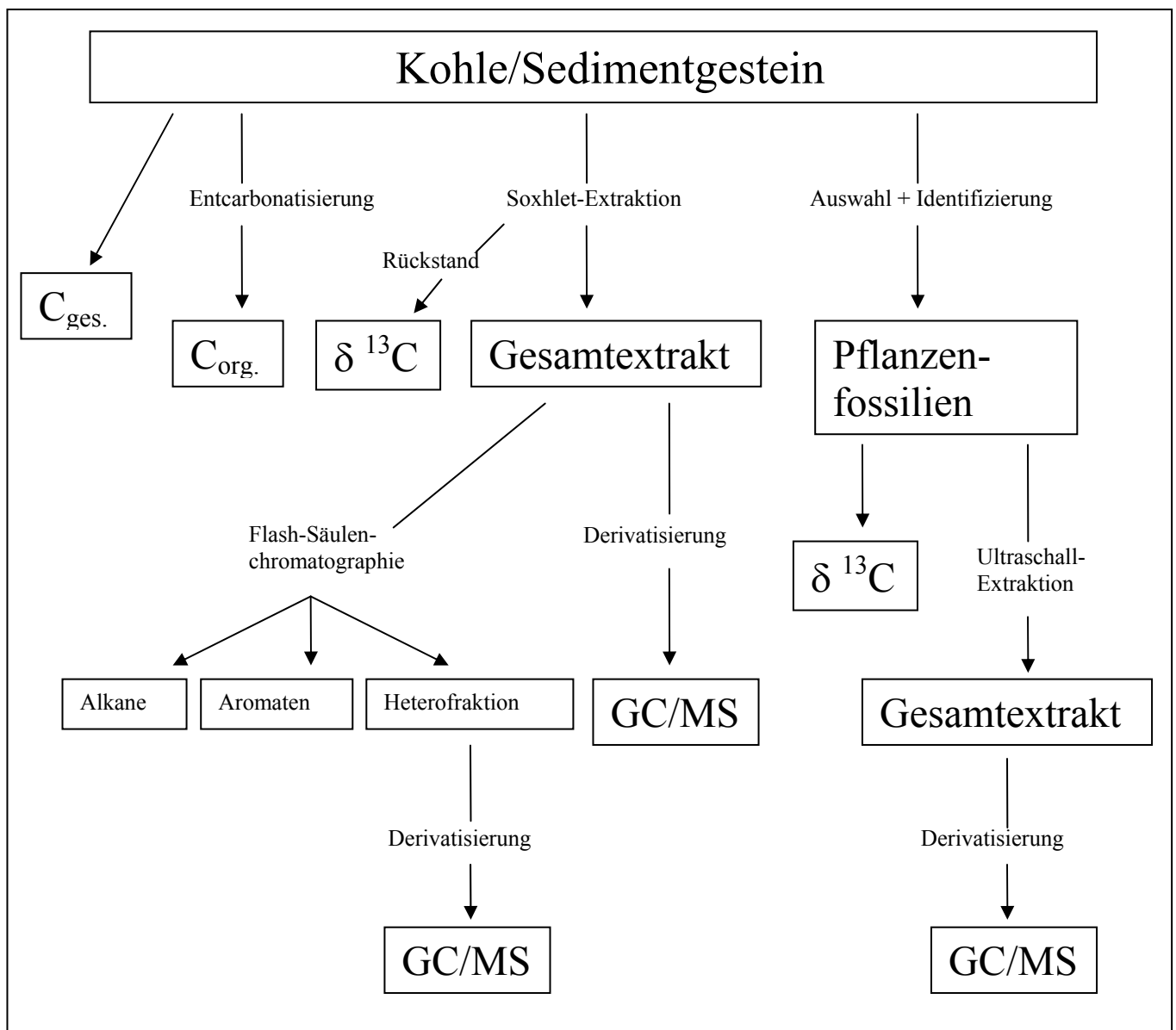
Insgesamt sind die Ablagerungsbedingungen in allen oben erwähnten Lokationen als ähnlich einzustufen. Es handelt sich durchwegs um kleinere bis mittlere Beckenstrukturen im Oberkarbon und Perm der inneren Varisziden. Aufgrund erhöhter Grundwasserstände vermoorten die jeweiligen Senken und nach und nach umstürzende Pflanzen wurden unter Luftabschluß konserviert und vertorft. Die Sedimente der Becken sind (wegen der distalen Position zum Liefergebiet und der Filterwirkung der Pflanzen) sehr feinkörnig, das heißt sie sind im Ton- bis Feinsandbereich anzusiedeln und lassen oftmals eine gute Schichtung bzw. Lamination erkennen. In einigen Fällen haben Vulkanausbrüche für die Ablagerung von Aschen gesorgt, die genauso wie die klastischen Sedimente in die Moore eingetragen wurden (aus der Luft oder eingeschwemmt). Letzteres ist insbesondere für die Fundorte im Zentralböhmischen Becken (Kladno) und für das Döhlen-Becken in der Elbe-Zone anzunehmen (RÖBLER 2004, pers. Mitteilung).

5. Organisch-geochemische Analytik

5.1 Probenaufbereitung

Die Kohlen- und Sedimentproben sowie die verschiedenen fossilen Pflanzenreste wurden dem in Abbildung 5.1 dargestellten Analysengang unterzogen. Der Gesamtkohlenstoffgehalt sowie der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde wegen der zum Teil sehr geringen Probenmengen nicht bei allen bearbeiteten Proben bestimmt. Desweiteren wurde lediglich ein Teil der Gesamtextrakte der Kohlen- und Sedimentproben mit Hilfe von Flash-Säulenchromatographie in die Fraktionen der Alkane, Aromaten und Heterokomponenten aufgetrennt, da sich im Laufe der Analysen zeigte, daß dieser Arbeitsschritt keine wesentlichen zusätzlichen Informationen lieferte.

Abb. 5.1: Analysengang zur geochemischen Bearbeitung von Kohlen, Sedimentgesteinen und fossilen Pflanzenresten



5.1.1 Kohle- und Sedimentproben

Die beprobten Bohrkerne der Bohrungen Wemmetsweiler-Nord und Meisenheim (Saar/Nahe-Becken) wurden im Rahmen der bergbautechnischen Arbeiten von der Deutschen Steinkohle AG gewonnen und lagerten zum Zeitpunkt der Probenahme bereits mehrere Jahre ungeschützt im Kernlager der Saar-Bergwerke in Völklingen bzw. in der Sammlung der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Der Bohrkern der Bohrung Nußbach wurde 2002 im Auftrag des Landesamtes für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz erbohrt und lagerte bis zur Probennahme in PVC-Folie verpackt im Kernlager des Landesamtes für Geologie und Bergbau Rheinland-Pfalz in Gau-Algesheim. Um die Verunreinigungen infolge der Lagerbedingungen weitestgehend zu beseitigen, wurden die Kohle- und Sedimentproben zunächst mit Dichlormethan gereinigt. Dies war erforderlich, da im Rahmen der organisch-geochemischen Analysen, insbesondere der Biomarkeruntersuchungen, die Ergebnisse ansonsten unter Umständen durch organische Verunreinigungen verfälscht worden wären. Für die geochemische Analytik wurden die Kohlen- und Sedimentproben nach der Reinigung mit einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen.

5.1.2 Pflanzenfossilien

Die ausgewählten fossilen Pflanzenreste wurden zunächst nach morphologischen Gesichtspunkten bestimmt und fotografisch dokumentiert. Daran anschließend wurden die Proben in gleicher Weise wie die Kohle- und Sedimentproben mit Dichlormethan gereinigt, um Verunreinigungen infolge der Lagerung zu beseitigen. Zur organisch-geochemischen Analyse der isolierten Makrofossilien wurde die anhaftende kohlige Substanz der Pflanzenreste mit einem sauberen Skalpell abgekratzt. Je nach Pflanzenfossil konnten so zwischen 25 und 400 mg kohlige Substanz gewonnen werden. Die kohlige Substanz ließ sich allerdings nur bei einzelnen Proben ohne Probleme vom Sediment abheben, so daß eine geringe Verunreinigung der Proben durch das umgebende Sedimentgestein nicht in allen Fällen vermieden werden konnte. Zusätzlich wurde zu einigen der fossilen Pflanzenreste jeweils eine Probe des unmittelbar benachbarten Sedimentgesteins als Vergleichsprobe entnommen.

5.2 Kohlenstoffbestimmung

Die Kohlenstoffgehalte der Bulk-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord wurden mit einem CHNS-Analysator der Firma HEKAtech (EA 3000) ermittelt. Dabei wird die Menge des in einer Spontanverbrennung des Kohlenstoffes entstandenen CO₂ in einem

Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-TCD) gemessen. Zusätzlich können die Elemente Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfaßt werden.

Je nach dem zu erwartenden Kohlenstoffgehalt wurden zwischen 1,5 und 16 mg der analysenfein gemahlten Proben in kleine Zinnkartuschen eingewogen und etwa die gleiche Menge Vanadiumpentoxid (99,99 %, HEKAtech, HE 33837510) als Katalysator hinzugegeben. Die verschlossenen Kartuschen wurden dann über einen automatisierten Probengeber nacheinander in den Verbrennungsreaktor transportiert. Bei einer Ofentemperatur von 1010 °C wurde unter Trägergas in einer konzentrierten Sauerstoffatmosphäre die Oxidation des Probenmaterials als dynamische Spontanverbrennung durchgeführt. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte CO₂, NO_x, H₂O und SO₂, sowie nicht verbrauchter Sauerstoff wurden über ein Reduktionsrohr geleitet, in dem der Sauerstoff an Kupfer gebunden und aus den Stickoxiden N₂ gebildet wurde. Anschließend wurde die Gasmischung in einer GC-Säule (PORA-PAK QS 5080 MESH, 2m lang, HE 26008206) bei 70 °C aufgetrennt und die einzelnen Komponenten mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) detektiert.

Im Rahmen jeder Meßreihe wurden zwei Proben des Standards 2.5-Bis-(5-tert.-butyl-2-benzo-oxazol-2-yl)thiophen (BBOT (HEKAtech, HE 33822444); C: 72,52 %, N: 6,51 %, H: 6,09 %, S: 7,44 %, O: 7,43 %) gemessen. Zusätzlich wurden jeweils zwei Blindwerte sowie zwei Proben eines Bodenstandards (Soil 1, HEKAtech, HE 33860100, C: 3,500 %, N: 0,216 %) als Vergleichswerte mitgemessen. Die Auswertung der Ergebnisse wurde mit Hilfe des Programms CallidusTM (Fa. Eurovector Spa) vorgenommen.

Die mit dem CHNS-Analysator ermittelten Kohlenstoffgehalte entsprachen dabei den Gesamtkohlenstoffgehalten C_{ges.}. Um zusätzlich den organischen Kohlenstoffgehalt C_{org.} zu ermitteln, mußte zunächst der anorganische Anteil des Kohlenstoffes entfernt werden, da sich der organische Kohlenstoffgehalt einer Probe aus der Differenz zwischen dem Gesamtkohlenstoffgehalt und dem anorganischen Kohlenstoffgehalt berechnet:

$$C_{\text{gesamt}} - C_{\text{anorganisch}} = C_{\text{organisch}}$$

Daher wurden die Proben mit konzentrierter Salzsäure erwärmt und so entcarbonatisiert. Anschließend wurden die Proben mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, und dann bei 110 °C über Nacht getrocknet. Die nun mit dem CHNS-Analysator ermittelten Kohlenstoffgehalte gaben dann den Anteil des organischen Kohlenstoffes C_{org.} der Proben wieder.

Die Anteile des organischen Kohlenstoffes C_{org.} der fossilen Pflanzenreste sowie der Bulk-Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach konnten im Rahmen der in Kapitel 5.3

beschriebenen Bestimmungen der Kohlenstoffisotopiewerte ermittelt werden. Aufgrund der zum Teil sehr geringen Probenmengen konnten jedoch die organischen Kohlenstoffgehalte nicht für alle isolierten Makrofossilien bestimmt werden.

5.3 Bestimmung der Kohlenstoffisotopie

Die Bestimmungen der Kohlenstoffisotopenwerte wurden von Dipl.-Geol. Kay Scheffler am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn mit einem ANCA-SL (Automated Nitrogen Carbon Analysis for Solids and Liquids) durchgeführt. Das verwendete Gerät erlaubt es dabei nicht nur, den Gesamtkohlenstoff- bzw. Gesamtstickstoffgehalt einer Probe zu bestimmen, die Kopplung mit einem Isotopenmassenspektrometer erlaubt zusätzlich die Bestimmung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoff- bzw. Stickstoffs.

Zur Bestimmung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs wurden je nach organischem Kohlenstoffgehalt definierte Mengen des Probenmaterials in Zinnkapseln gefüllt. Diese wurden dann über einen automatisierten Probengeber in einen Ofen (Temperatur: 1000 °C; Sauerstoffatmosphäre) überführt. Durch die exotherme Verbrennung des Zinns steigt die Temperatur auf etwa 1800 °C, so daß es zu einer Oxidation der Proben kommt. Um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten, werden die gasförmigen Verbrennungsprodukte unter Trägergas (Helium) bei 1000 °C über Chromoxid geleitet. Aufeinanderfolgende Schichten aus Kupferoxid und Silberwolle vervollständigen die Verbrennung und entfernen vorhandenen Schwefel. In einem nachgeschalteten zweiten Ofen, der elementares Kupfer enthält, wird bei 600 °C überschüssiger Sauerstoff an Kupfer gebunden und durch Reduktion aus Stickoxiden elementarer Stickstoff gebildet. Anschließend wurden in einem Gaschromatographen die gewünschten Komponenten der Gasmischung abgetrennt und die einzelnen Isotope in einem Massenspektrometer getrennt detektiert. Aus den Signalen der einzelnen Komponenten lassen sich dann durch Vergleich mit den Signalen einer Standardsubstanz die Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs (^{12}C und ^{13}C) berechnen. Als Standardsubstanz zur Kalibrierung des Gerätes wurde zertifiziertes Mehl der Firma PDZ Europa verwendet ($\delta^{13}\text{C} = -25,34 \text{ ‰}$; $\% \text{C} = 40,37 \%$; $\delta^{15}\text{N} = 3,01 \text{ ‰}$; $\% \text{N} = 1,67 \%$). Es gilt:

$$\delta = [(R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}) / R_{\text{Standard}}] * 1000,$$

wobei $R_{\text{Probe}} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ bzw. ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ der Probe und $R_{\text{Standard}} = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ bzw. ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ des PDB-Standards ist. Bei dem international verwendeten PDB-Standard handelt es sich um einen Kalk (*Belemnitella americana*) aus der Pee Dee Formation in South Carolina.

Für die Messungen wurden entcarbonatisierte Extraktrückstände verwendet. Die so erhaltenen Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs der Extraktrückstände können dann mit den denen des Ausgangsmaterials gleichgesetzt werden, da durch die Extraktionen lediglich ein Bruchteil der organischen Substanz entfernt wurde. Für die Bestimmung der Kohlenstoffisotopie ist es von besonderer Bedeutung, daß die Intensitäten der Probensignale in etwa den Intensitäten der Signale des Mehl-Standards entsprechen, da nur so eine Quantifizierung mit Hilfe der Software des Gerätes möglich ist. Daher wurde in einem ersten Meßzyklus der organische Kohlenstoffgehalt C_{org} der entcarbonatisierten Proben bestimmt. Die Einwaagen der Proben für den zweiten Meßzyklus wurden anschließend entsprechend den jeweiligen C_{org} -Gehalten so variiert, daß die zu verbrennende Kohlenstoffmenge der entsprechenden Proben in etwa der des verwendeten Mehl-Standards entsprachen.

5.4 Extraktion des organischen Materials

5.4.1 Extraktion und Fraktionierung der Kohlen- und Sedimentproben

Um die Biomarker-Zusammensetzung der Kohlen- und Sedimentgesteinsproben mit Hilfe von Gaschromatographie/Massenspektrometrie analysieren zu können, wurden die gemahlene Proben zuvor mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Dazu wurden je nach Kohlenstoffgehalt bzw. Verfügbarkeit zwischen 15 und 110 g der analysenfein gemahlene Proben in vorextrahierte Extraktionshülsen eingewogen und diese in einer Soxhlet-Apparatur bei 50 °C 24 Stunden mit Dichlormethan (CH_2Cl_2) als Lösungsmittel extrahiert. Die so gewonnenen Gesamtextrakte wurden mit vorextrahierten Papierfiltern gefiltert, mit Hilfe eines TurboVap® 500 der Firma Zymark auf 1 ml eingeengt und in Glas-Vials bei Raumtemperatur getrocknet. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels konnten dann die Extraktausbeuten bestimmt werden. Methanol wurde bei diesen Soxhlet-Extraktionen nicht verwendet, da Methylierungsreaktionen und Umesterungen stattfinden können, die zu einer Veränderung des Gesamtextraktes führen würden (ARPINO & OURISSON, 1971).

Von einigen der Gesamtextrakte wurde nachfolgend ein Teil der Ausbeute mit Hilfe von Flash-Chromatographie in die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der aromatischen Kohlenwasserstoffe und der funktionalisierten Lipide (Heterokomponenten) aufgetrennt. Die Trennung erfolgte in Pasteurpipetten, die 5 cm aktiviertes Kieselgel als stationäre Phase enthielten. Als Lösungsmittel wurden nacheinander Hexan, Dichlormethan und Methanol verwendet.

5.4.2 Extraktion isolierter Pflanzenfossilien

Für die Extraktion der kohligen Substanz isolierter Pflanzenfossilien wurde aufgrund der geringen Probenmengen (< 1g) das Verfahren der Ultraschall-Extraktion angewendet. Dadurch konnte beispielsweise auf Extraktionshülsen, wie sie für die Soxhlet-Extraktion erforderlich sind und die eine potentielle Kontaminationsquelle darstellen, verzichtet werden. Darüberhinaus wurden für die Ultraschall-Extraktionen deutlich geringere Lösungsmittelmengen benötigt.

Das zerkleinerte fossile Material wurde in 4 ml-Vials gefüllt und in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 510 H) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol (Verhältnis 5:1) 15 Minuten lang extrahiert. Nach Abfiltrieren des so gewonnenen Gesamtextraktes über einen vorextrahierten Papierfilter wurden die Extraktionsrückstände mit einem frischen Dichlormethan/Methanol-Lösungsmittelgemisch (Verhältnis 5:1) versetzt und die Ultraschall-Extraktion (15 Minuten) wiederholt. Anschließend wurde der Extrakt wiederum abfiltriert und mit dem ersten Extrakt vereinigt. Nach der Trocknung der Gesamtextrakte bei Raumtemperatur konnten dann die Extraktausbeuten bestimmt werden.

5.5 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

5.5.1 Derivatisierung der Gesamtextrakte

Die Gesamtextrakte bzw. die Fraktionen wurden gaschromatographisch aufgetrennt. Um eine bessere Trennleistung des GC zu erreichen, wurden die Gesamtextrakte sowie die Heterokomponenten vor der GC/MS-Analyse derivatisiert, so daß die funktionellen Gruppen der polaren Verbindungen in Form von Trimethylsilylethern geschützt waren. Dazu wurde jeweils etwa 1 mg des Gesamtextraktes mit 35 µl BSTFA [Bis-(trimethylsilyl)-trifluoracetamid] sowie 7 µl Pyridin, das als Katalysator wirkt, versetzt. Danach wurden die Proben zwei Stunden bei 60 °C im Heizblock erwärmt. Unmittelbar vor der Messung wurden die derivatisierten Gesamtextrakte mit Squalan (C₃₀H₆₂; Squalan-Lösung: 1µg Squalan / 10µl Lösung) als internem Standard versetzt und die Proben je nach Bedarf mit Dichlormethan verdünnt.

5.5.2 GC/MS-Methode

Für die GC/MS-Analysen wurde ein Thermo Quest MD 800 (GC 8000 series) GC/MS-System verwendet. Mit Hilfe eines Autosamplers (Fisons AS 800) wurde je 1 µl der Proben

über einen Injektor im splitless-mode bei einer Temperatur von 280 °C injiziert. Bei der gaschromatographischen Säule (ID-BPX5 0.25, Herstellerfirma: SGE) handelte es sich um eine 30 Meter lange Fused Silica-Kapillarsäule mit einem Innendurchmesser von 0,25 Millimetern. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Ausgehend von einer Initial-Temperatur von 80 °C wurde die Säule mit einer Heizrate von 4 °C pro Minute auf 300 °C erhitzt und anschließend 20 Minuten auf dieser Endtemperatur gehalten. Die Detektion der einzelnen Peaks und deren Identifizierung wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (MD 800) mit EI⁺-Ionisierung (70 eV) vorgenommen. Der Scanbereich umfaßte m/z 50-600 bei einer Scan-Zeit von 0,5 Sekunden. Die Auswertung der Gaschromatogramme und Massenspektren erfolgte im wesentlichen mit Hilfe des Computerprogramms MassLabTM v1.3. Die einzelnen Komponenten der Gesamtextrakte wurden mit Hilfe von publizierten Vergleichsdaten identifiziert (Identifizierung der Arboran-/Fernanderivate nach VLIEX, 1994). Die Quantifizierung ausgewählter Substanzen erfolgte über die Integration der Peakflächen und den Vergleich mit der integrierten Peakfläche von Squalan (interner Standard). Zum Teil konnten die Verbindungen allerdings aufgrund von zu geringen Peakgrößen bzw. aufgrund von Koelutionen mehrerer Komponenten lediglich über ihre charakteristischen Ionenspuren quantifiziert werden.

6. Ergebnisse

6.1 Organische Geochemie der Kohlen- und Sedimentproben

6.1.1 Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Insgesamt wurden aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord 33 Einzelproben, von denen 14 Proben dem Stefan und 19 Proben dem Westfal zuzuordnen sind, entnommen und organisch-geochemisch analysiert. Im Vergleich zu früheren Arbeiten (VLIEX, 1994) wurde somit insbesondere die Probenzahl im Bereich des Stefan der Bohrung erhöht.

6.1.1.1 Kohlenstoffbestimmung

Die Gesamtkohlenstoffgehalte ($C_{\text{ges.}}$) sowie die organischen Kohlenstoffgehalte ($C_{\text{org.}}$) aller Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten mit Hilfe eines CHNS-Analysators bestimmt werden. Dabei konnten Gesamtkohlenstoffgehalte in einem Bereich von etwa 0,3 % in 322,5 Metern Teufe bis zu rund 82 % in 1250 m Teufe festgestellt werden. Die entsprechenden organischen Kohlenstoffgehalte, die nach der Entkarbonatisierung der Proben gemessen werden konnten, bewegen sich in einem Bereich von rund 0,2 % in 322,5 Metern Teufe bis zu rund 80 % in 1199,3 Metern Teufe. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die Chromatogramme für eine Probe mit hohem (1199,3 m Teufe) und eine Probe mit niedrigem Kohlenstoffgehalt (322,5 m Teufe). Die scheinbar unterschiedlichen Intensitäten des H-Peaks sind auf die verschiedenen Skalierungen zurückzuführen.

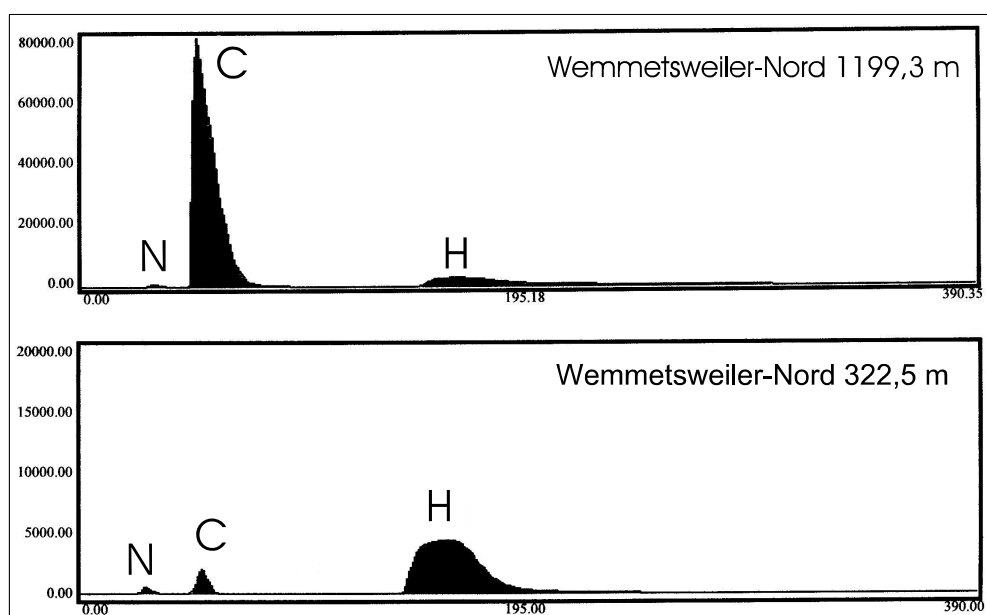


Abb. 6.1: Chromatogramme zur Bestimmung des Gesamt- bzw. organischen Kohlenstoffgehaltes

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmungen für alle untersuchten Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord zusammengefasst. Da der organische Kohlenstoffgehalt der Proben in der Regel nur wenig niedriger als der Gesamtkohlenstoffgehalt ist, enthalten die Proben offenbar nur geringe Anteile an Karbonaten. Lediglich die Proben aus 432,1 Metern Teufe und 1334 Metern Teufe enthalten mit rund 23 bzw. rund 9,5 Prozent etwas höhere Carbonatanteile.

Insgesamt sind die relativ starken Schwankungen in den Kohlenstoffgehalten der Proben auffällig. So stehen Kohleproben mit Gesamtkohlenstoffgehalten von bis zu 80 Prozent sowie organischen Kohlenstoffgehalten von nahezu 80 Prozent, Sedimentgesteinsproben entgegen, die mit unter einem Prozent zum Teil sehr niedrige Gesamtkohlenstoffgehalte und organische Kohlenstoffgehalte aufweisen. Die unterschiedliche Charakteristik der einzelnen Proben (Kohle vs. Sedimentgestein) lässt sich folglich unmittelbar in den starken Schwankungen der Kohlenstoffgehalte wiedererkennen.

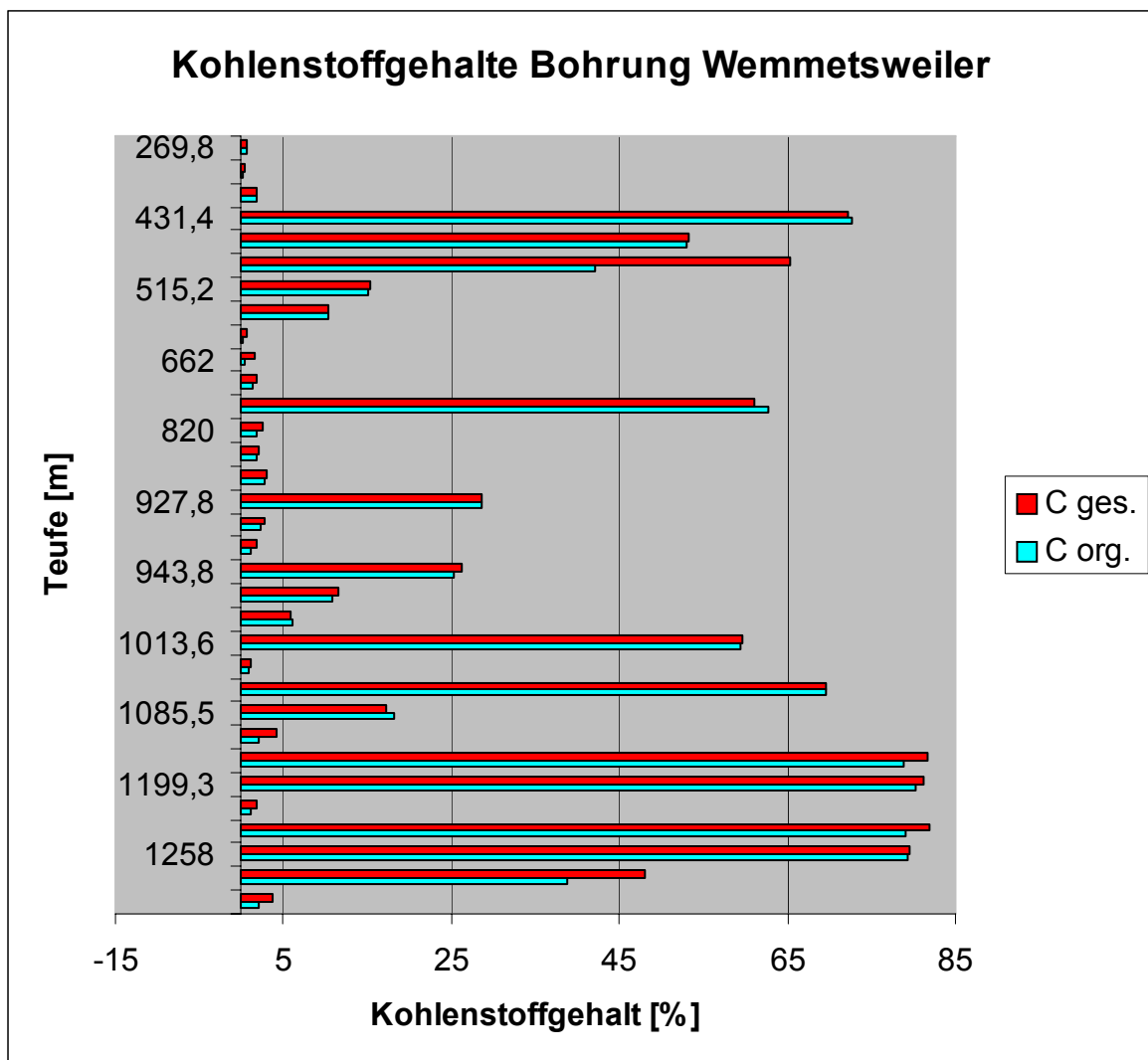


Abb. 6.2: Gesamtkohlenstoffgehalt ($C_{\text{ges.}}$) und organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{\text{org.}}$) von Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

6.1.1.2 Kohlenstoffisotopie

Es ist bekannt, daß die Analyse der Kohlenstoff-Isotopenverteilung von gaschromatographisch isolierten Biomarkern Rückschlüsse auf deren Ursprung zuläßt (HAYES et al., 1987). Daher wurde die Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}\text{C}$) der entkarbonatisierten Extraktückstände aller Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord bestimmt, um zu überprüfen, ob sich Unterschiede in der Biomarkerzusammensetzung in der Kohlenstoffisotopie der Proben wiederfinden lassen.

Abbildung 6.3 zeigt nachfolgend die Ergebnisse der Kohlenstoffisotopie-Untersuchungen, die an den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord durchgeführt wurden. Die schwarze Linie markiert die Grenze zwischen dem Westfal und dem Stefan.

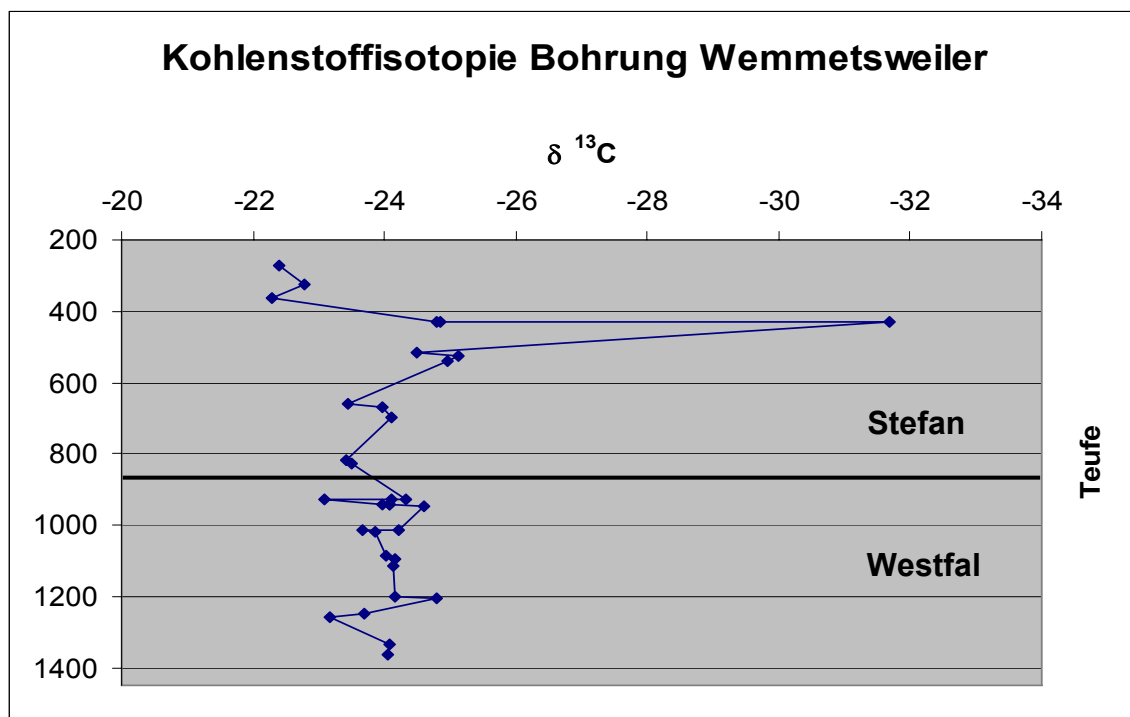


Abb. 6.3: Kohlenstoffisotopien von Kohlen und Sedimentgestein aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Proben bewegen sich mit einer Ausnahme in einem Bereich zwischen -22 und -25 ‰. Die Proben aus dem Bereich des Westfal der Bohrung weisen dabei $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $-23,4$ ‰ und $-24,3$ ‰ auf, während für die Proben aus dem Bereich des Stefan der Bohrung $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $-22,3$ ‰ und $-25,1$ ‰ gemessen wurden. Insgesamt gesehen finden sich die leichteren Isotopenwerte bei den Proben höherer Teufe, die schwereren Isotopenwerte sind bei den Proben geringerer Teufe anzutreffen. So weisen die drei Proben geringster Teufe (269,8 m; 322,5 m; 363,6 m) im Rahmen der Meßreihe die schwersten Kohlenstoffisotopien ($\delta^{13}\text{C}$: $-22,39$ ‰; $-22,77$ ‰ bzw. $-22,3$ ‰) auf.

Bei den vorliegenden Ergebnissen ist lediglich eine deutliche Exkursion in der Kohlenstoffisotopie auffällig. So weist die Probe aus 432,1 m Teufe (Stefan) mit -31,68 ‰ eine deutlich niedrigere Kohlenstoffisotopie als alle anderen untersuchten Proben auf. Die Tatsache, daß ansonsten bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Meßreihe zwischen den Proben aus dem Westfal und den Proben aus dem Stefan keine gravierenden Unterschiede festzustellen sind, deutet allerdings darauf hin, daß das von VLIEX (1994) beschriebene erstmalige Auftreten von Arboran-/Fernanderivaten an der Westfal/Stefan-Grenze in keinem signifikanten Zusammenhang mit der Kohlenstoffisotopie der organischen Substanz in den Proben steht.

6.1.1.3 Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte

Mit Hilfe der GC/MS-Analysen an Gesamtextrakten von Kohlen und Sedimentgesteinen aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Saar/Nahe-Becken) sollte in erster Linie das von VLIEX (1994) beschriebene Auftreten der Arboran-/Fernanderivate an der Westfal/Stefan-Grenze weiter eingegrenzt werden.

6.1.1.3.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

Im Rahmen der GC/MS-Analysen derivatisierter Gesamtextrakte der Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten anhand von Vergleichsdaten 113 Komponenten identifiziert werden, die im Anhang in Tabelle A-09 zusammengestellt sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Verbindungen, die in den meisten Kohlen dieses Inkohlungsgebietes zu finden sind, wie beispielsweise eine Serie von n-Alkanen, verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe und Hopane sowie einige Terpane (siehe z.B.: PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; PÜTTMANN et al., 1988; RADKE et al., 1982). Außerdem findet sich im Anhang ein charakteristisches Chromatogramm für das Gesamtextrakt einer Probe aus dem Stefan (Teufe 699 m; Abb. A-01 - A-03), sowie ein charakteristisches Chromatogramm für das Gesamtextrakt einer Probe aus dem Westfal (Teufe 1017,5 m; Abb. A-04 – A-06), in denen die einzelnen identifizierten Komponenten markiert sind.

In den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnte eine Serie von n-Alkanen (n-C₁₁ bis n-C₃₆) identifiziert werden, wobei die langkettigen Vertreter (> n-C₂₉) im Vergleich zu den anderen n-Alkanen lediglich in sehr geringen Mengen auftreten. Einige der untersuchten Proben weisen mit Ausnahme des langkettigen Bereiches (> n-C₂₉) eine ausgeglichene n-Alkan-Verteilung auf (zum Beispiel die Proben aus 667,6 m, 699 m oder 1093,5 m Teufe), während bei anderen Proben die Maxima der Alkanverteilung im Bereich zwischen n-C₁₄ und n-C₁₉ zu finden sind (zum Beispiel die Proben aus 524 m, 662 m oder 1015,6 m Teufe). Dies

verdeutlicht auch Abbildung 6.4, in der die charakteristischen Ionenspuren (m/z 57) der Alkane für die Proben aus 699 m und 662 m Teufe dargestellt sind. In nahezu allen Proben weist das $n\text{-C}_{17}$ -Alkan die höchste Konzentration aller Vertreter der homologen Reihe auf. Eine grundsätzliche Präferenz zugunsten der ungeradzahligen oder geradzahligen Homologen ist allerdings nicht zu beobachten.

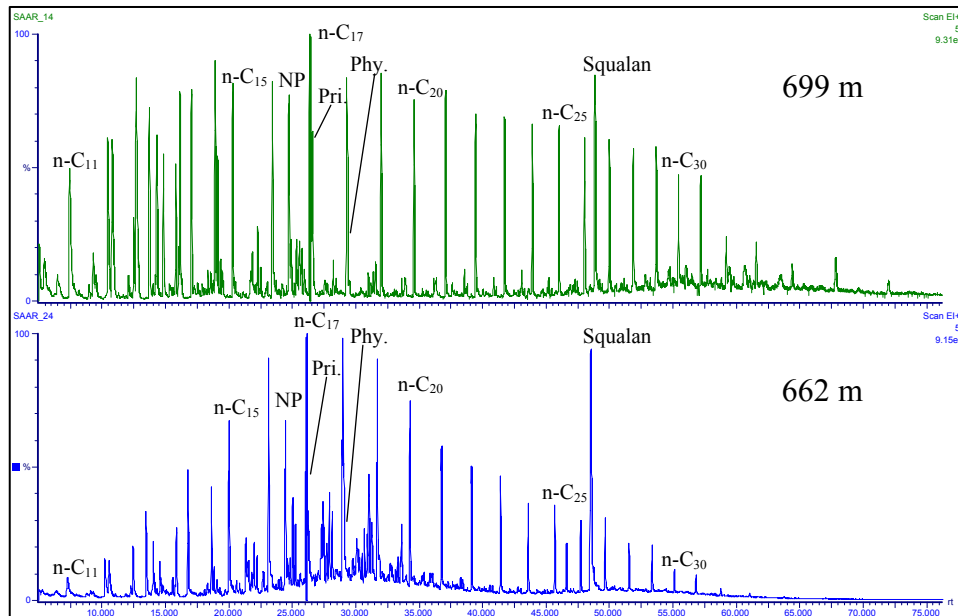


Abb. 6.4: Charakteristische Alkan-Ionenspuren (m/z 57) der Gesamtextrakte der Proben aus 699 m und 662 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

Die isoprenoiden Kohlenwasserstoffe Norpristan (NP), Pristan (Pri.) und Phytan (Phy.) konnten ebenfalls in allen untersuchten Proben anhand ihrer charakteristischen Massenspektren (PHILP, 1985) identifiziert werden. Dabei ist die Konzentration von Pristan durchweg höher als die Phytan-Konzentration. Folglich wurden für die Pristan/Phytan-Verhältnisse (siehe Anhang) durchweg Werte größer als eins bestimmt. Die Pristan/Phytan-Verhältnisse schwanken in den Proben aus der Bohrung Wemmesweiler-Nord zwischen 1,28 (667,6 m Teufe) und 7,05 (515,2 m Teufe), ein eindeutiger Trend im Verlauf der Bohrung ist jedoch nicht zu erkennen.

Von den bicyclischen Sesquiterpanen konnten in den Gesamtextrakten anhand von Vergleichsspektren (ALEXANDER et al., 1983; VLIEX, 1994) zwei Nordrimane ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}$) sowie 8β (H)-Driman ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}$) und 8β (H)-Homodriman ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}$) nachgewiesen werden, die sich in den Massenspektren durch charakteristische Fragmente von $m/z = 123$ auszeichnen (Abb. 6.5). Desweiteren konnte in einigen Proben ein C_{15} -Alkyldcalin ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}$) identifiziert werden, das im Massenspektrum das charakteristische Fragment $m/z = 193$ aufweist. Die höchsten relativen Konzentrationen unter diesen bicyclischen Sesquiterpanen weist in allen untersuchten Proben 8β (H)-Homodriman auf. Eine Korrelation zwischen den relativen

Konzentrationen der Verbindungen und der Tiefe oder dem Inkohlungsgrad ist in der Bohrung nicht zu beobachten. Abbildung 6.5 zeigt einen Ausschnitt (Retentionszeit 10-25 min) aus dem Chromatogramm eines Gesamtextraktes einer Probe aus dem Stefan (699 m Tiefe).

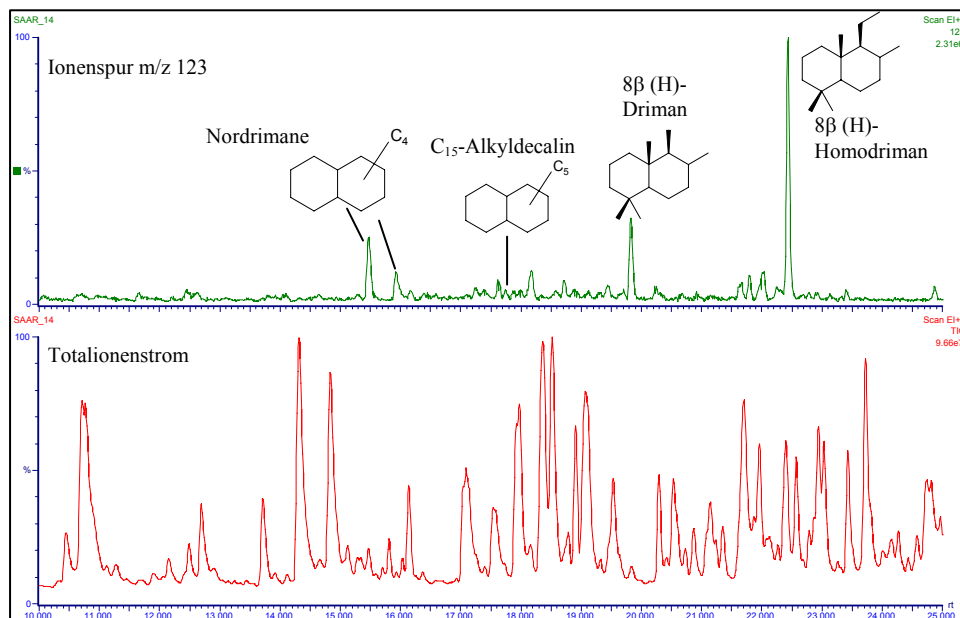
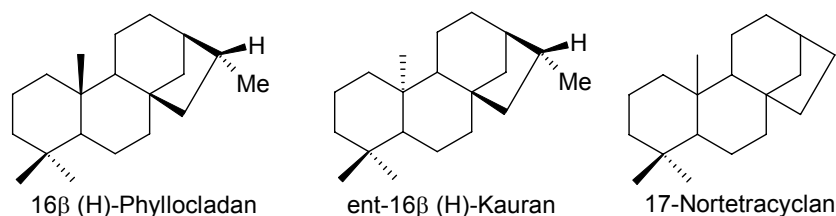


Abb. 6.5: Vorkommen bicyclischer Sesquiterpane in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord am Beispiel der Probe aus 699 m Tiefe (Stefan)

Driman und Homodriman liegen in den untersuchten Proben wahrscheinlich in Form der 8β (H)-Isomere vor. Dafür spricht neben den Massenspektren auch der Inkohlungsgrad der Proben (rund 0,45 – 0,9 % Rr). NOBLE et al. (1987) konnten zeigen, daß mit zunehmendem Inkohlungsgrad durch Isomerisierungsreaktionen eine Umwandlung des biologisch gebildeten 8α (H)-Drimans in das thermodynamisch stabilere 8β (H)-Driman stattfindet. Eine vollständige Umwandlung von 8α (H)-Driman in das 8β (H)-Isomer ist bei einem Inkohlungsgrad von etwa 0,5 bis 0,6 % Rr zu erwarten (VLIEX, 1994).

Aus der Gruppe der tetracyclischen Diterpane konnten mit 16β (H)-Phyllocladan ($C_{20}H_{34}$) und 17-Nortetracyclan ($C_{19}H_{32}$) in nahezu allen Proben lediglich zwei Vertreter nachgewiesen werden. Beide Verbindungen eluieren im Siedebereich zwischen n- C_{20} und n- C_{21} und weisen im Vergleich zu den n-Alkanen sehr geringe Konzentrationen auf. 17-Nortetracyclan, das während der Diagenese durch Abspaltung einer Methylgruppe aus C_{20} -Diterpanen entstehen kann, konnte anhand seines Massenspektrums identifiziert werden (NOBLE et al., 1985b; VLIEX, 1994).



16 β (H)-Phyllocladan konnte ebenfalls aufgrund seines Massenspektrums (NOBLE et al., 1985a; VLIEX, 1994) identifiziert werden. Allerdings müssen in diesem Fall zusätzlich auch die Verhältnisse der Peakintensitäten zwischen den Massenfragmenten $m/z = 231$ und $m/z = 259$ beachtet werden, da 16 β (H)-Phyllocladan und ent-16 β (H)-Kauran sowie deren 16 α (H)-Isomere nahezu identische Massenspektren aufweisen. Für die Phyllocladane liegt dieses m/z 231: m/z 259-Verhältnis bei Werten $\geq 0,5$, die ent-Kaurane liefern Werte von $< 0,35$ (NOBLE et al., 1985a). Darüberhinaus lassen sich die Phyllocladane von den strukturverwandten ent-Kauranen auch mit Hilfe des Verhältnisses der Peakintensitäten der Massenfragmente $m/z = 259$ und $m/z = 274$ unterscheiden, das bei den Ent-Kauranen Werte von $> 1,2$ erreicht (NOBLE et al., 1985a). Aufgrund der Inkohlung der Proben wurde das so identifizierte Phyllocladan schließlich dem 16 β (H)-Isomer zugeordnet, da sich das kinetisch günstigere 16 α (H)-Isomer bei thermischer Belastung während der Diagenese ähnlich wie die 16 α (H)-Drimane in das entsprechende thermodynamisch günstigere 16 β (H)-Isomer umwandelt (NOBLE et al., 1985a; ALEXANDER et al., 1987). Ebenso wie bei den bicyclischen Sesquiterpanen konnte auch für die Gruppe der tetracyclischen Diterpane keine Korrelation zwischen den relativen Konzentrationen der Verbindungen und der Teufe oder dem Inkohlungsgrad beobachtet werden.

Eine weitere Gruppe gesättigter Kohlenwasserstoffe konnte mit den pentacyclischen Triterpanen des Hopantyps im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme aller untersuchten Gesamtextrakte identifiziert werden (PHILP, 1985; Strukturformeln der Hopane siehe Abb. A-15 im Anhang).

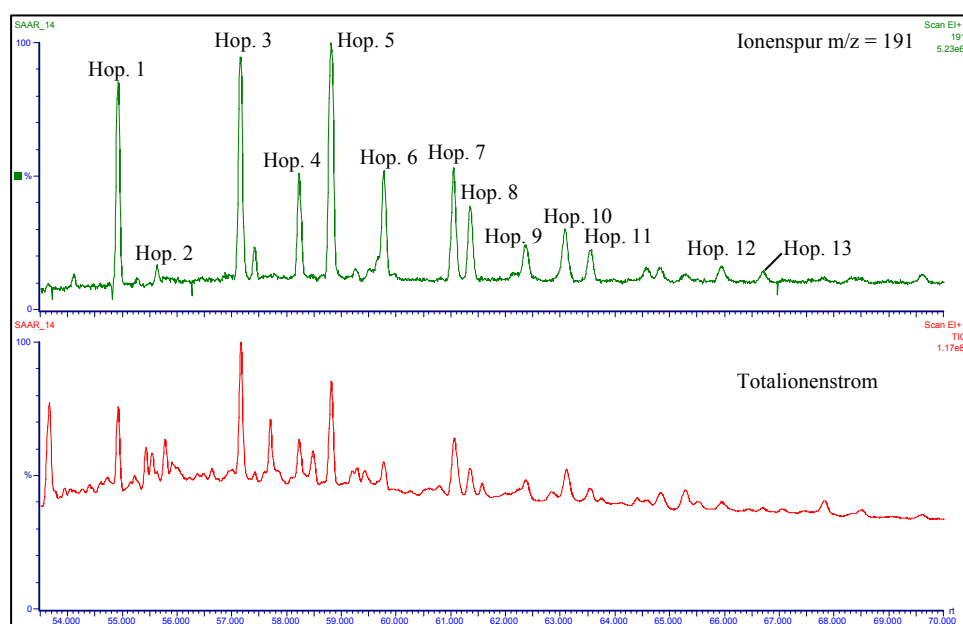


Abb. 6.6: Vorkommen von Hopanen in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord am Beispiel der Probe aus 699 m Teufe (Stefan)

Peak-Bezeichnung	Name der Verbindung
Hop. 1	17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan (C ₂₇)
Hop. 2	17 β (H)-22,29,30-Trisnorhopan (C ₂₇)
Hop. 3	17 α ,21 β (H)-Norhopan (C ₂₉)
Hop. 4	17 β ,21 α (H)-Norhopan (C ₂₉)
Hop. 5	17 α ,21 β (H)-Hopan (C ₃₀)
Hop. 6	17 β ,21 α (H)-Hopan (C ₃₀)
Hop. 7	17 α ,21 β (H)-Homohopan (22S; C ₃₁)
Hop. 8	17 α ,21 β (H)-Homohopan (22R; C ₃₁)
Hop. 9	17 β ,21 α (H)-Homohopan (22S und 22R; C ₃₁)
Hop. 10	17 α ,21 β (H)-Bishomohopan (22S; C ₃₂)
Hop. 11	17 α ,21 β (H)-Bishomohopan (22R; C ₃₂)
Hop. 12	17 α ,21 β (H)-Trishomohopan (C ₃₃)
Hop. 13	17 α ,21 β (H)-Trishomohopan (C ₃₃)

Tab. 6.1: Hopane in Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Diese Verbindungen sind mikrobiellen Ursprungs und ihre biologischen Vorläufer konnten bereits in verschiedenen Bakterien nachgewiesen werden (OURRISON et al., 1984; ALBRECHT, 1986). Die Hopane, die in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord identifiziert werden konnten, enthalten zwischen 27 und 33 Kohlenstoffatomen (Abb. 6.6; Tab. 6.1). Das Verteilungsmuster der Verbindungen entspricht dabei demjenigen, das VLIEX (1994) für verschiedene Kohlen aus dem Saar/Nahe-Becken ermitteln konnte und weist die höchsten Intensitäten für 17 α ,21 β (H)-Norhopan (Hop. 3) und 17 α ,21 β (H)-Hopan (Hop. 5) auf. Insgesamt sind in den Proben ausschließlich die thermodynamisch stabilen 17 α ,21 β (H)- und 17 β ,21 α (H)-Isomere der Hopane nachzuweisen, Hopane in der 17 β ,21 β (H)-Konfiguration treten dagegen nicht auf.

Neben diesen verschiedenen Gruppen gesättigter Kohlenwasserstoffe konnten im Rahmen der GC/MS-Analysen der derivatisierten Gesamtextrakte der Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auch mehrere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. So fanden sich neben Naphthalin und Phenanthren und deren alkylierten Homologen noch weitere polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAK) sowie desweiteren Biphenyle, Dibenzofurane, Anthracene, Fluorene und Benzohopane. Bei einigen dieser aromatischen Kohlenwasserstoffe handelt es sich um Degradationsprodukte der makromolekularen Matrix (RADKE et al., 1982b), deren Art und Menge zum einen mit dem Ausgangsmaterial (RADKE et al., 1986; STRACHAN et al., 1988) und zum anderen mit dem Inkohlungsgrad zusammenhängen (RADKE & WELTE, 1981; RADKE et al., 1982a,b; RADKE et al., 1986; STRACHAN et al., 1988).

Naphthalin und seine alkylierten Homologen, die sich während der Inkohlung aus verschiedenen organischen Vorläuferverbindungen bilden, konnten in allen untersuchten

Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord nachgewiesen werden. So treten sowohl Naphthalin als auch 2- und 1-Methylnaphthalin durchweg in relativ hohen Konzentrationen auf. Das Verhältnis von 2- zu 1-Methylnaphthalin ist dabei im allgemeinen abhängig von der Höhe der Inkohlung. Zu Beginn der Diagenese wird bevorzugt 1-Methylnaphthalin gebildet, aus dem mit steigender Inkohlung durch Isomerisierung zunehmend das thermisch stabilere 2-Methylnaphthalin gebildet wird. Das sogenannte Methylnaphthalin-Verhältnis [MNR = 2-MN / 1-MN] läßt somit Rückschlüsse auf die Reife des Materials zu (RADKE et al., 1982b). Für die hier untersuchten Proben konnte allerdings kein signifikanter Zusammenhang zwischen MNR und Reife festgestellt werden. Von den Dimethylnaphthalinen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit neun der zehn Vertreter nachgewiesen werden, wobei sich die Verbindungen jedoch zum Teil aufgrund gleicher Retentionszeiten überlagern. So koeluierten unter den verwendeten GC/MS-Bedingungen 2,6- und 2,7-Dimethylnaphthalin, 1,3- und 1,7-Dimethylnaphthalin sowie 1,4-, 1,5- und 2,3-Dimethylnaphthalin. Nicht identifiziert werden konnte lediglich 1,8-Dimethylnaphthalin. Nach RADKE et al. (1982b) steht auch das Dimethylnaphthalin-Verhältnis [DNR = (2,6-DMN + 2,7-DMN) / 1,5-DMN] im Zusammenhang mit der Reife der jeweiligen Probe. Allerdings können aufgrund der beschriebenen Koelutionen für die Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord keine Aussagen zum DNR gemacht werden. Zusätzlich zu den Dimethylnaphthalinen konnten auch 1- und 2-Ethylnaphthalin nachgewiesen werden, die die gleiche molekulare Masse wie die Dimethylnaphthaline aufweisen. Von den Trimethylnaphthalinen konnten in den Proben neun Vertreter identifiziert werden. Auch hier ist aufgrund der GC/MS-Bedingungen teilweise eine Überlagerung der Isomere zu beobachten. So koeluierten die 1,3,5- und 1,4,6-Trimethylnaphthaline sowie die 1,2,7-, 1,6,7- und 1,2,6-Trimethylnaphthaline (VLIEX, 1994). Von den Tetramethylnaphthalinen konnte mit 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin lediglich ein Vertreter, der zum Beispiel auch von PÜTTMANN & VILLAR (1987) synthetisiert und eindeutig in Kohlen und Schiefen nachgewiesen wurde, in den hier untersuchten Gesamtextrakten identifiziert werden.

Eine weitere Gruppe aromatischer Kohlenwasserstoffe, die zum Teil mit relativ hohen Intensitäten in den Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auftritt, sind die Phenanthrene. Die Phenanthrene sind in Kohlen weit verbreitet und entstehen entweder im Laufe der Diagenese aus biologischen Vorläuferverbindungen wie zum Beispiel Steroiden tricyclischen Diterpanen und pentacyclischen Triterpanen oder sie entstehen im Laufe der Inkohlung durch Fragmentierungsreaktionen aus der makromolekularen organischen Matrix (RADKE et al., 1982a). Vergleicht man die relativen Intensitäten der Naphthaline und

Phenanthrene in den Gesamtextrakten aus der Bohrung, so fällt auf, daß die Naphthaline durchweg in höheren Anteilen auftreten. Von den fünf denkbaren Methylphenanthren-Isomeren konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit 3-, 2-, 9- und 1-Methylphenanthren vier Vertreter in allen Proben eindeutig identifiziert werden. Das fünfte mögliche Isomer, 4-Methylphenanthren, tritt aufgrund der sterischen Hinderung im allgemeinen nur in sehr geringen Mengen auf (RADKE et al., 1982a) und war in den vorliegenden Proben nicht nachweisbar.

Der von RADKE & WELTE (1981) definierte Methylphenanthren-Index (MPI 1) beschreibt die relative Beziehung zwischen Phenanthren (P) und den vier Methylphenanthren-Isomeren (2-, 3-, 1-, 9-MP).

$$\text{MPI 1} = 1,5 (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / \text{P} + 1\text{-MP} + 9\text{-MP}$$

Aufgrund seiner positiven Korrelation mit der Vitrinitreflexion (R_r) kann der MPI 1 als Reifeparameter verwendet werden. So konnten RADKE & WELTE (1981) für einen Inkohlungsbereich von bis zu 1,35 % R_r eine Geradengleichung der linearen Regression errechnen, die zur Berechnung der Vitrinitreflexion (R_c) herangezogen werden kann.

$$R_c = 0,60 \text{ MPI 1} + 0,40$$

Bei R_r -Werten $\geq 1,35$ ist zu beachten, daß dann der Korrelationskoeffizient sein Vorzeichen wechselt ($R_c = -0,60 \text{ MPI 1} + 2,30$; RADKE & WELTE, 1981; RADKE et al., 1985). Mit Hilfe der obigen Gleichungen wurden für alle Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord sowohl die MPI 1- als auch die R_c -Werte (Abb. 6.7) bestimmt.

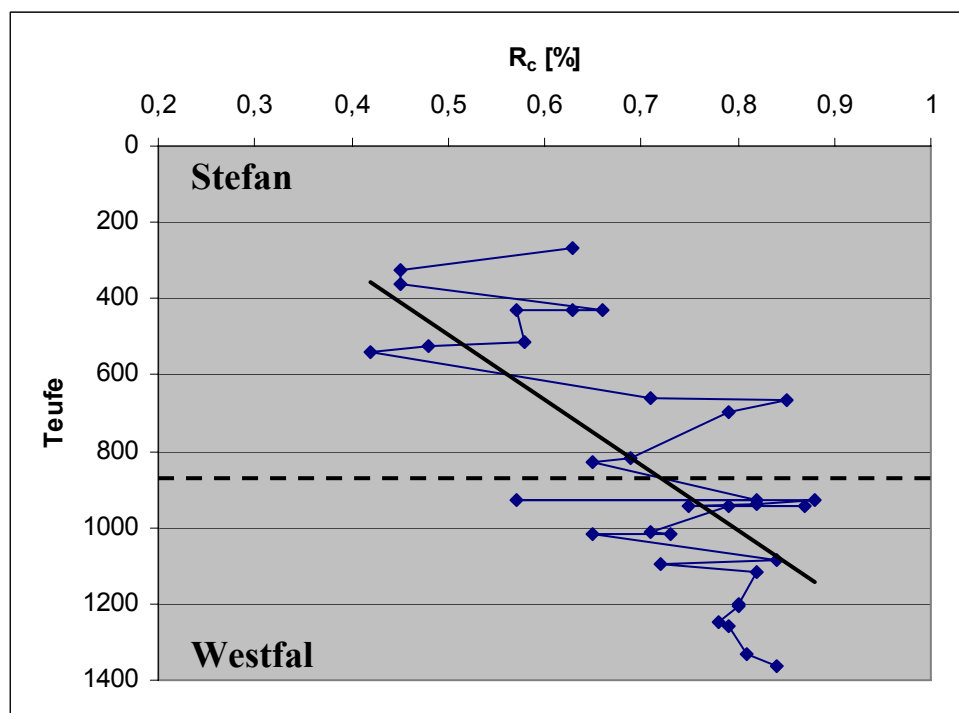


Abb. 6.7: Berechnete Vitrinitreflexion (R_c) für Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

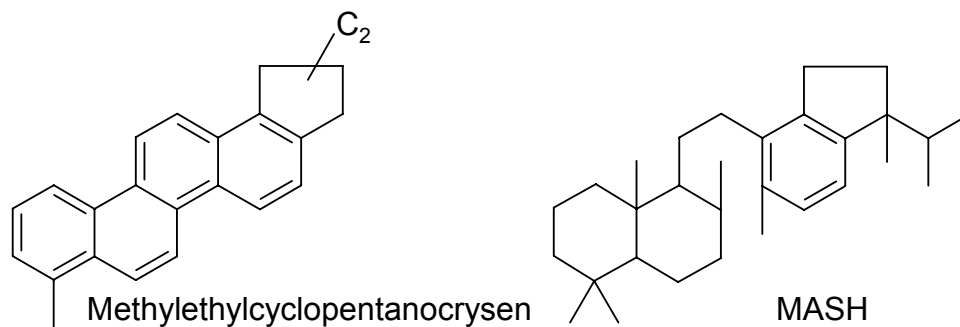
Die untersuchten Proben aus dem Profil weisen eine berechnete Vitritreflexion (R_c) zwischen 0,42 % (541 m Teufe, Stefan) und 0,88 % (928,5 m Teufe Westfal) auf. Insgesamt zeigt sich, daß die R_c -Werte und damit die Reife der Proben mit steigender Teufe zunehmen. Diese Tatsache unterstreicht auch die in Abbildung 6.7 eingezeichnete Regressionsgerade.

Von den 25 möglichen Dimethylphenanthren-Isomeren konnten RADKE et al. (1982a,b) in Kohlen und Schiefen bis zu 17 nachweisen. In den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten in der vorliegenden Arbeit insgesamt 14 Vertreter identifiziert werden. Dabei kommt es allerdings ähnlich wie bei den Di- und Trimethylnaphthalinen zu Überlagerungen einzelner Verbindungen, und auch Überlagerungen mit Ethylphenanthrenen sind nicht auszuschließen. Da die Dimethylphenanthrene außerdem zum Teil lediglich mit sehr geringen Intensitäten in den Proben auftreten, sind Aussagen über ihr Verteilungsmuster schwierig. In Proben mit höheren Anteilen der Verbindungen ist jedoch in der Regel das 1,7-Isomer mit der größten Intensität vertreten. Ein weiteres alkyliertes Phenanthren, das Reten (7-Isopropyl-1-methylphenanthren), konnte mit Ausnahme der beiden Proben aus 269,8 und 826 Meter Teufe ebenfalls in allen Gesamtextrakten nachgewiesen werden. Reten entsteht während der Diagenese aus der Abietinsäure oder anderen Diterpenoiden vom Abietan-Typ, die in Harzen und Blättern höherer Pflanzen zu finden sind (ALEXANDER et al., 1987). Im Gegensatz zu den Phenanthrenen sind die Anthracene nur in sehr geringen Anteilen in den Gesamtextrakten vertreten. So konnten lediglich Anthracen und 2-Methylantracen, das zwischen den Methyphenanthrenen eluiert, bestimmt werden.

Mit Biphenyl, Dibenzofuran, Fluoren und ihren Alkylhomologen konnten in allen Gesamtextrakten noch weitere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, allerdings nur in relativ geringen Konzentrationen, festgestellt werden. Die genannten Verbindungen bilden sich während der Inkohlung durch Kondensationsreaktionen aus Lignin und können somit auf höhere Pflanzen zurückgeführt werden (PÜTTMANN & GOBEL, 1988; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989). So fanden sich in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord zusätzlich zum Biphenyl zwei Vertreter der Methylbiphenyle, 3- und 4-Methylbiphenyl, sowie fünf Dimethylbiphenyl-Isomere, nämlich 3,3'-, 3,4'-, 4,4'-, 3,4- und 3,5-Dimethylbiphenyl. Neben Dibenzofuran traten in den Gesamtextrakten die Alkylhomologen 4-, 2-, 3- und 1-Methyldibenzofuran sowie zwei Dimethyldibenzofurane auf. Zusätzlich zum Fluoren konnten zudem 2- und 1-Methylfluoren festgestellt werden, wobei 2-Methylfluoren in der Regel in höheren Anteilen auftrat als das entsprechende 1-Methylisomer.

Außerdem traten im hochsiedenden Teil der Gaschromatogramme in allen Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord C_{32} - und C_{33} -Benzohopan auf, die anhand der

Vergleichsspektren von HUSSLER et al. (1984) identifiziert wurden. Weiterhin konnten in diesem Bereich der Chromatogramme in geringen Mengen weitere polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nachgewiesen werden. So finden sich Benz(a)anthracen und Cysen in der Ionenspur $m/z = 228$, Benz(b,j,k)fluoranthren, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren und Perylen in der Ionenspur $m/z = 252$, sowie Benz(g,h,i)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren in der Ionenspur $m/z = 276$. Diese Verbindungen, die aus Steinkohlen bekannt sind (RADKE et al., 1982b), können neben pyrolytischen Prozessen auch während der Diagenese aus biogen gebildeten Vorläufermolekülen entstehen. So lassen sich zum Beispiel pentacyclische aromatische Kohlenwasserstoffe als Produkte der Aromatisierung von Triterpanen deuten (CHAFFEE & JOHNS, 1984). Mit Methylethylcyclopentanochrysen konnte ein derartiger pentacyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff anhand seiner charakteristischen Massenfragmente ($m/z = 281, 265, 266$; $M^+ = 310$; CHAFFEE & JOHNS, 1984; VLIEX, 1994, Massenspektrum siehe Abb. A-13 im Anhang) im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme nachgewiesen werden.



Desweiteren konnte anhand seines Massenspektrums (Abb. A-12 im Anhang) in 19 der 33 untersuchten Gesamtextrakte ein monoaromatisches 8,14-Secohopan (MASH, $C_{30} H_{48}$) nachgewiesen werden (HUSSLER et al., 1984). Diese Verbindung tritt dabei in allen Proben aus dem Stefan auf. Im Westfal ist das Secohopan dagegen nur in zwei Proben aus dem Flöz Waldwiese (926,8 m und 927,8 m Teufe), der unmittelbar unter dem Holzer Konglomerat anzusiedeln ist, und in drei Proben aus dem Flöz Eilert (943,8 m, 944,5 m und 944,8 m Teufe) anzutreffen. Im Bereich zwischen diesen beiden Flözen sowie in größeren Teufen fehlt die Verbindung.

Die Fraktion der Heterokomponenten der Gesamtextrakte enthält neben einigen n-Alkanolen im wesentlichen verschiedene n-Fettsäuren (C_7 - C_{22}). Die dominierenden n-Fettsäuren sind dabei in der Regel die n- C_{16} - und die n- C_{18} -Fettsäure. Eine weitere Heteroverbindung, die in einigen Gesamtextrakten anhand ihres Massenspektrums (BROOKS et al., 1968) identifiziert werden konnte, ist das Cholesterol.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, daß alle Proben Di-isobutylphthalat (DiBP) und Di-n-butylphthalat (DnBP) enthalten, die durch die Ionenspur $m/z = 149$ dargestellt werden können. Allerdings sind diese Verbindungen, die als Weichmacher in Kunststoffen verwendet werden, auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen und stammen vermutlich aus dem Verpackungsmaterial der Proben wie zum Beispiel Plastiktüten oder Zeitungspapier (PEAKALL, 1975; PÜTTMANN & BRACKE, 1995).

Insgesamt konnten also wie bereits oben erwähnt in den untersuchten Gesamtextrakten der Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord überwiegend Verbindungen nachgewiesen werden, die charakteristisch für Kohlen dieses Inkohlungsgebietes sind. Vergleicht man die Chromatogramme von Gesamtextrakten aus dem Westfal und dem Stefan (Abb. A-01 – Abb. A-06 im Anhang), so lassen sich im Wesentlichen keine signifikanten Unterschiede feststellen. Lediglich im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme tritt mit dem monoaromatischen 8,14-Secohopan MASH eine Verbindung auf, die mit Ausnahme der beiden Flöze Waldwiese und Eilert, ausschließlich in Proben aus dem Stefan zu finden ist. Eine weitere Verbindungsgruppe, die überwiegend in stefanischen Proben anzutreffen ist, sind die Arboran-/Fernanderivate, die im folgenden Kapitel behandelt werden.

6.1.1.3.2 Arboran-/Fernanderivate

Wie bereits in Kapitel 6.1.1.3.1 erwähnt, zeigen sich lediglich im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme von Gesamtextrakten aus dem Westfal und dem Stefan der Bohrung Wemmetsweiler-Nord signifikante Unterschiede. So tritt im hochsiedenden Bereich der Proben aus dem Stefan zusätzlich zu den Komponenten, die auch in den Westfal-Proben anzutreffen sind, eine Serie von fünf Verbindungen auf, die durch das von BUDZIKIEWICZ et al. (1963) beschriebene Fragmentierungsmuster im Massenspektrum charakterisiert ist. Dieses Muster wurde darüberhinaus auch von HAUKE et al. (1992a,b) für B-Ring-aromatisierte Arboran-/Fernanderivate ermittelt. Durch Vergleich der Massenspektren mit Literaturdaten (HAUKE et al., 1992a,b; VLIEX, 1994) konnten die Verbindungen den in Kapitel 2.5 vorgestellten Arboran-/Fernanderivaten MATH ($M^+ = 408$), MAPH ($M^+ = 392$), DAPH 1 ($M^+ = 374$), und DAPH 2 ($M^+ = 388$), sowie einem weiteren Arboran-/Fernanderivat zugeordnet werden, dessen Struktur noch nicht bekannt ist. Diese Verbindung wird in Anlehnung an VLIEX (1994) mit H 17 ($M^+ = 402$) bezeichnet. Die Massenspektren der genannten Verbindungen sind im Anhang zu finden (Abb. A-07 bis A-11), die Strukturformeln der Arboran-/Fernanderivate (mit Ausnahme von H 17) sind Abbildung 6.8 zu entnehmen. Nach Isolierung der Verbindungen wurden die Strukturen von MAPH

(HAUKE et al., 1992b), MATH (VLIEX, 1994) und DAPH 1 (HAUKE et al., 1992a) in früheren Arbeiten zusätzlich durch NMR-Experimente bestätigt.

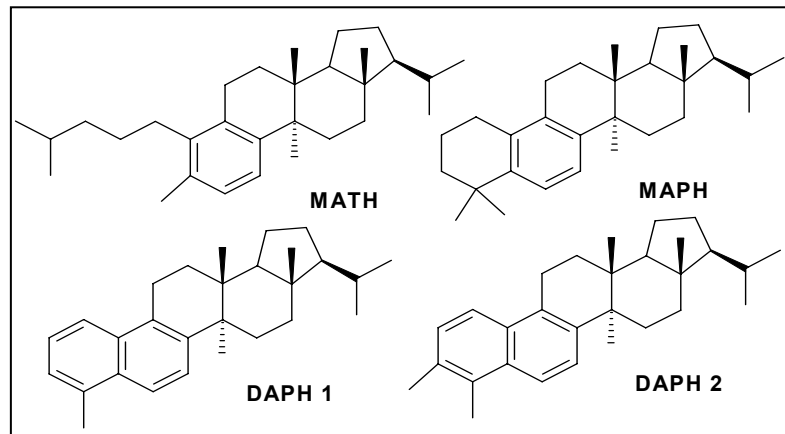


Abb. 6.8: Strukturformeln der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2

Abbildung 6.9 zeigt den hochsiedenden Bereich der Chromatogramme von Gesamtextrakten je einer Probe aus dem Stefan (699 m) und dem Westfal (1204,8 m). Der Vergleich der Chromatogramme zeigt deutlich, daß die Arboran-/Fernanderivate in der Probe aus dem Stefan enthalten sind, während sie im Gesamtextrakt aus dem Westfal fehlen (Abb. 6.10).

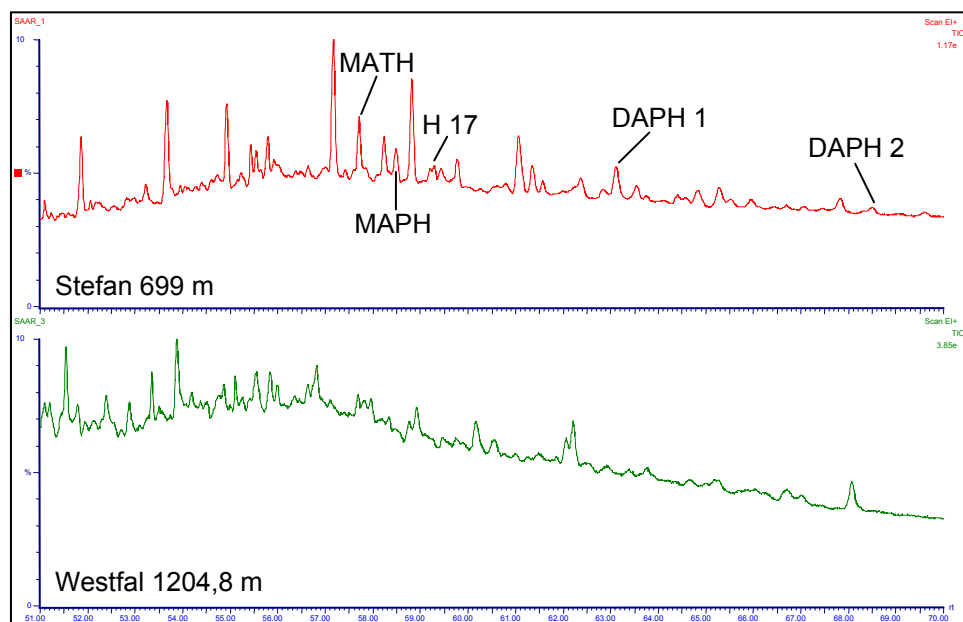


Abb. 6.9: Vergleich der hochsiedenden Bereiche zweier Chromatogramme von Gesamtextrakten aus dem Westfal (1204,8 m) und dem Stefan (699 m)

Dieser Befund läßt sich mit wenigen Ausnahmen an weiteren Gesamtextrakten aus dem Stefan und dem Westfal bestätigen. So konnten Arboran-/Fernanderivate mit Ausnahme der Probe aus 322,5 Metern Teufe in allen untersuchten Proben aus dem Stefan identifiziert werden. In den Proben aus 541 und 662 Metern Teufe fehlt lediglich DAPH 2, während in den Proben aus 541 und 826 Metern Teufe die Verbindung H 17 nicht identifiziert werden konnte. Da jedoch in diesen drei Proben die übrigen Arboran-/Fernanderivate vorhanden sind,

ist das Fehlen von DAPH 2 bzw. H 17 möglicherweise auch darauf zurückzuführen, daß diese Verbindungen in den entsprechenden Extrakten in zu geringen Konzentrationen auftreten. Anhand ihrer charakteristischen Ionenspuren konnten die fünf Verbindungen in den Stefan-Extrakten darüberhinaus auch quantifiziert werden (Tabelle 6.2).

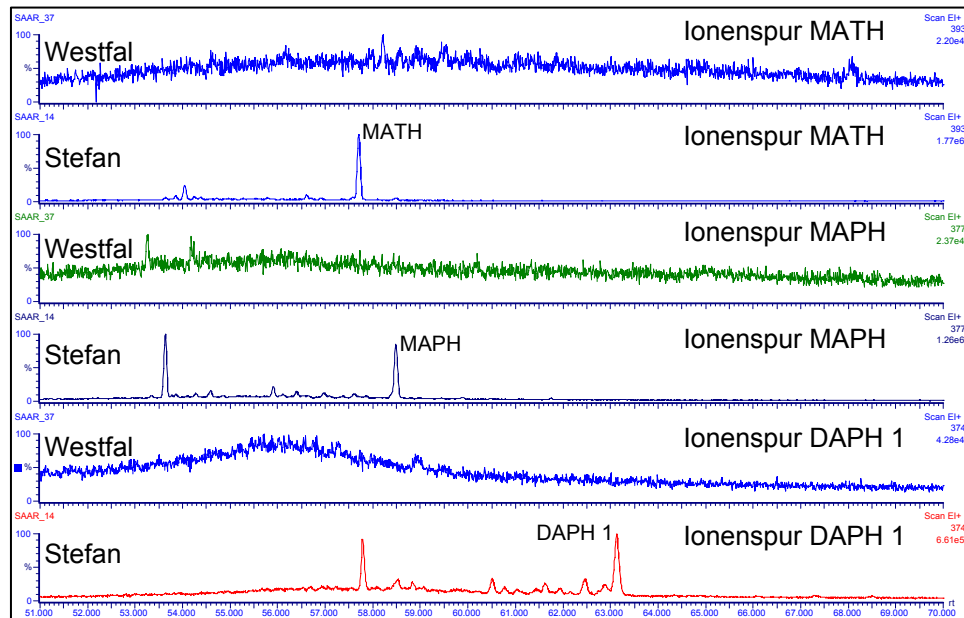












Abb. 6.10: Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH und DAPH 1 in Gesamtextrakten aus dem Westfal (1204,8 m) und dem Stefan (699 m)

Dabei zeigt sich, daß MATH im Vergleich zu den anderen vier Arboran-/Fernanderivaten in der Regel in den höchsten Konzentrationen auftritt. Insgesamt ist auffällig, daß die Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate im Bereich des Stefan relativ stark schwanken. Die niedrigsten Konzentrationen finden sich mit $0,27 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ für MATH, $0,09 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ für MAPH und $0,05 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ für DAPH 1 im Gesamtextrakt der Probe aus 826 Metern Teufe. DAPH 2 ist in diesem Gesamtextrakt ebenfalls vorhanden, konnte allerdings nicht quantifiziert werden. Die Verbindung H 17 fehlt. Die mit Abstand höchsten Konzentrationen für die Arboran-/Fernanderivate finden sich im Gesamtextrakt der Probe aus 432,1 Metern Teufe. Für MATH wurden in dieser Probe $80,62 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ bestimmt, für MAPH $189,83 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$. Die Gehalte von DAPH 1 und DAPH 2 betragen $213,03 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ bzw. $47,5 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ und die Verbindung H 17 erreicht $9,94 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$.

Im Gegensatz dazu traten die Arboran-/Fernanderivate in den Proben aus dem Westfal lediglich in zwei Proben aus dem Bereich des Flözes Waldwiese (926,8 m und 927,8 m Teufe), das unmittelbar unter dem Holzer Konglomerat (Westfal/Stefan-Grenze) anzusiedeln ist, und in drei Proben aus dem Bereich des Flözes Eilert (943,8 m, 944,5 m und 944,8 m Teufe) auf. Allerdings sind die Verbindungen in diesen Gesamtextrakten nur in relativ geringen Konzentrationen zu finden (Tabelle 6.2). So erreicht beispielsweise MATH in diesen

Extrakten lediglich Konzentrationen zwischen 0,5 µg/g C_{org.} und 1,33 µg/g C_{org.}. In den Proben aus dem Bereich zwischen diesen beiden Flözen sowie in den Proben aus tieferen Teufen fehlen die Verbindungen. Eine direkte Korrelation zwischen dem Fehlen der Arboran-/Fernanderivate und dem Inkohlungsgrad, der als limitierender Faktor für das Auftreten der Verbindungen (VLIEX, 1994 konnte die Verbindungen in Proben mit bis zu 0,97 % R_r nachweisen) anzusehen ist, ist im Bereich der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ebenfalls nicht festzustellen. Auch zwischen den Pristan/Phytan-Verhältnissen und dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate ist keine unmittelbare Korrelation zu beobachten.

<u>Teufe</u>	<u>MATH</u> [µg/g C _{org.}]	<u>MAPH</u> [µg/g C _{org.}]	<u>DAPH 1</u> [µg/g C _{org.}]	<u>DAPH 2</u> [µg/g C _{org.}]	<u>H 17</u> [µg/g C _{org.}]	<u>Stratigraphie</u>	
269,8 m	0,28	0,32	n.q.	n.q.	5,2	 Lummerschied  Wahlschied  Grangeleisen	Stefan A
322,5 m	0	0	0	0	0		
363,6 m	0,3	0,32	n.q.	n.q.	n.q.		
431,4 m	18,04	8,7	8,03	3,03	4,67		
431,9 m	8,58	8,89	0,68	n.q.	1,8		
432,1 m	80,62	189,83	213,03	47,5	9,94		
515,2 m	11,22	1,57	10,43	0,73	2,01		
524,0 m	11,5	7,95	5,75	0,88	3,61		
541,0 m	2,27	1,92	n.q.	0	0		
662,0 m	2,2	2,2	1,76	0	0,25		
667,6 m	1,41	0,92	0,56	0,1	0,25		
699,0 m	19,1	12,1	14,9	4,56	3,37		
820,0 m	3,75	1,6	2,68	1,07	1,4		
826,0 m	0,27	0,09	0,05	n.q.	0		
						Holzer Konglomerat	
926,8 m	0,95	0,63	0,6	0	0,43	 Waldwiese  Eilert  Kolonie 1  Fl. 54“  Landsweiler Grubenwald  Alexander  Leopold	Westfal D
927,8 m	1,33	0	1,05	0	0,84		
928,5 m	0	0	0	0	0		
941,0 m	0	0	0	0	0		
943,8 m	0,79	0,32	0,67	0,23	0,29		
944,5 m	0,92	0,46	0,83	0,27	0,4		
944,8 m	0,5	0,33	0,66	0,27	0,23		
1013,6 m	0	0	0	0	0		
1015,6 m	0	0	0	0	0		
1017,5 m	0	0	0	0	0		
1085,5 m	0	0	0	0	0		
1093,5 m	0	0	0	0	0		
1115,7 m	0	0	0	0	0		
1199,3 m	0	0	0	0	0		
1204,8 m	0	0	0	0	0		
1250,0 m	0	0	0	0	0		
1258,0 m	0	0	0	0	0		
1334,0 m	0	0	0	0	0		
1362,4 m	0	0	0	0	0		

Tab. 6.2: Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 und H 17 in Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Im Zusammenhang mit dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate wurde schließlich auch das Vorkommen der biologischen Vorläuferverbindungen Isoarborinol und Fernenol in den Gesamtextrakten geprüft. Unter Heranziehung der publizierten Massenspektren beider Substanzen (NISHIMOTO et al., 1968; TULLOCH, 1982; LOGAN, 1992) konnte belegt

werden, daß weder Isoarborinol noch Fernenol in den vorliegenden Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord vorhanden sind.

Insgesamt lassen sich also die Arboran-/Fernanderivate in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord im Bereich des Stefan durchgehend nachweisen, während sie im Bereich des Westfal lediglich isoliert in den Flözen Waldwiese und Eilert auftreten.

6.1.1.4 Besonderheiten der Sedimentprobe aus 432,1 Metern Teufe

Die Sedimentprobe aus 432,1 Metern Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord) weist mit -31,68 ‰ im Vergleich zu den weiteren untersuchten Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung einen deutlich negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf, der auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des organischen Materials dieser Probe hindeutet. Gleichzeitig enthält das Gesamtextrakt dieser Probe innerhalb der Serie die mit Abstand höchsten Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate MAPH (80,62 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$), MATH (189,83 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$), DAPH 1 (213,03 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$), DAPH 2 (47,5 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$) und H 17 (9,94 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$). Um zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen der auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung hindeutenden Kohlenstoffisotopie und den hohen Konzentrationen an Arboran-/Fernanderivaten besteht, wurden an dieser Probe zusätzlich zu den bisher beschriebenen organisch-geochemischen Analysemethoden auch mikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Im Rahmen einer Untersuchung der Probe mit Auflicht- und Fluoreszenzmikroskopie, die von Prof. Dr. Sachsenhofer an der Montanuniversität Leoben durchgeführt wurden, fanden sich in einem Anschliff der Probe neben „orange“ und „grün“ fluoreszierenden Telalginiten (Abb. 6.11) auch Lamalginiten sowie eine große Menge fluoreszierender Grundmasse. Bei dieser fluoreszierenden Grundmasse handelt es sich um Bituminit, der im Vergleich zum Alginit volumenmäßig möglicherweise sogar überwiegt (Abb. 6.11). Alginiten treten regelmäßig in den oberkarbonischen Kohlenflözen der nördlichen Hemisphäre auf und sind auf bestimmte Algenarten zurückzuführen. In paläozoischen Bogheadkohlen zum Beispiel, die im Wesentlichen aus Algen bestehen, sind dies hauptsächlich die Arten *Pila* und *Reinschia*, wobei *Pila* der rezenten Alge *Botryococcus braunii* KÜTZING entspricht (STACH et al., 1982). Telalginit (bzw. Alginit A), ein morphologisch gut erhaltener Alginit, ist auf große, dickwandige Algen zurückzuführen und durch eine starke Fluoreszenz gekennzeichnet. Der in der Regel deutlich schwächer fluoreszierende Lamalginit (bzw. Alginit B) stammt dagegen von kleinen, dünnwandigen Algen ab. Im Gegensatz zum Telalginit, bei dem oftmals noch charakteristische botanische Strukturmerkmale zu beobachten sind, sind beim Lamalginit als Folge der Degradation die Strukturen der Algen kaum noch erkennbar (HUTTON, 1987;

PÜTTMANN et al., 1994; BULLWINKEL, 2003). Der ebenfalls fluoreszierende Bituminit wiederum, der keine charakteristische Form oder Innenstruktur aufweist, ist auf bakterielle Abbauprodukte von Algen und Zooplankton sowie einen relativ hohen Anteil bakterieller Biomasse zurückzuführen. Daneben dürften aber auch huminitische Substanzen, das heißt insbesondere Holz und Rinde von höheren Landpflanzen, am Aufbau des Macerals beteiligt gewesen sein. Bituminite treten häufig in karbonischen Sapropelkohlen auf. Dies sind Kohlen, die aus den Lipiden von Algen, Sporen und zerkleinertem Pflanzenmaterial entstanden sind (TEICHMÜLLER, 1974; STACH et al., 1982; PÜTTMANN et al., 1994; BULLWINKEL, 2003).

Neben den Alginiten sind in der Probe auch Sporen, bei denen es sich jedoch nicht um Pilz(dauer)sporen handelt, sowie Inertinit und Pyrit zu beobachten (Abb. 6.11). Relikte von höheren Landpflanzen sind dagegen nur geringfügig vertreten. Insgesamt ähnelt diese Zusammensetzung der Probe der Zusammensetzung des Puertollano Ölschiefers, die BORREGO et al. (1997) im Rahmen von petrographischen Untersuchungen beobachteten.

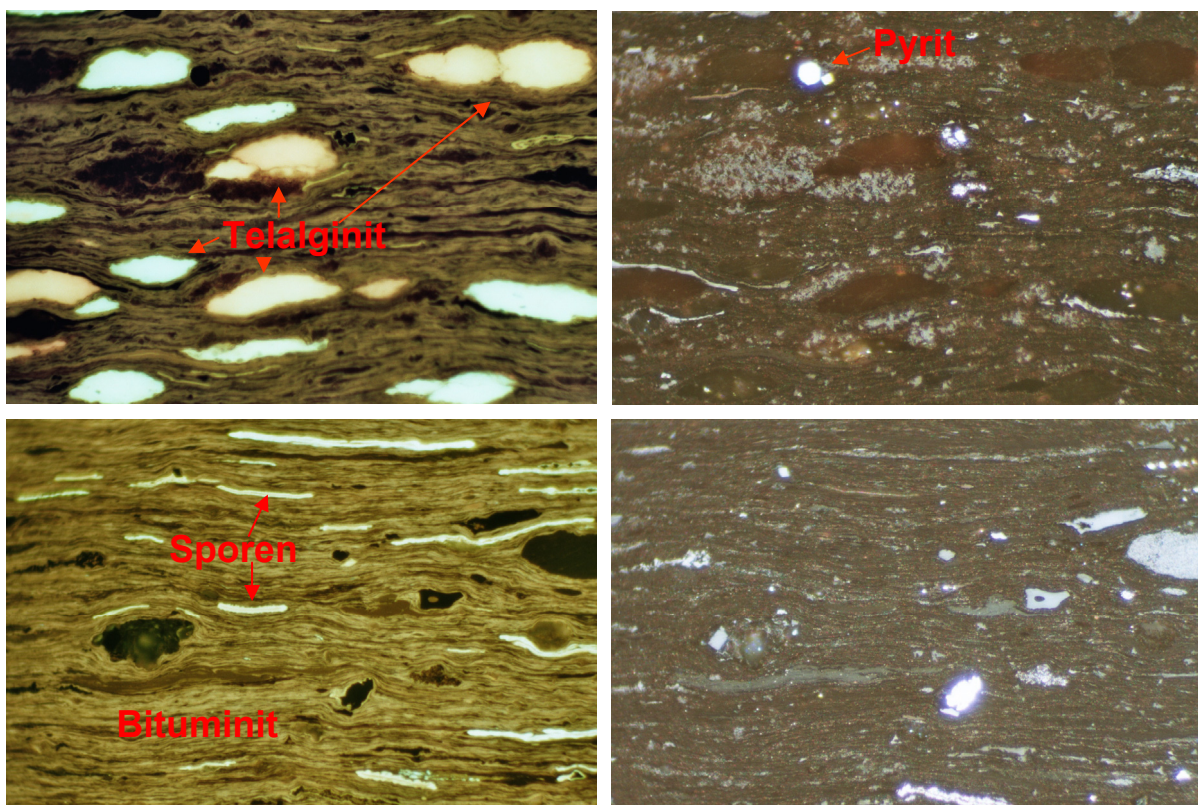


Abb. 6.11: Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen (links) und Auflichtmikroskopie-Aufnahmen (rechts) eines Anschliffes einer Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe; Bildlängen: 0,22 mm)

Ein Vergleich der Biomarkerzusammensetzungen der Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe) mit der Biomarkerzusammensetzung des Puertollano Ölschiefers (BORREGO et al., 1996) zeigt ebenfalls deutliche Parallelen. So sind die

Arboran-/Fernanderivate MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 in den Extrakten beider Sedimente enthalten. Darüberhinaus finden sich im Gesamtextrakt der Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord mit 1,2,8,8-Tetramethyl-tetrahydrophenanthren, 1,2,8-Trimethylphenanthren, des-E-D:C-Friedo-25-norhopa-5,7,9-trien, Tetrahydrochrysen sowie des-A-arbora(ferna)-5,7,9-trien verschiedene Degradationsprodukte von Isoarborinol (Abb. 6.12-6.14), die zuvor auch in der extrahierbaren organischen Substanz des Puertollano Ölschiefers nachgewiesen wurden (BORREGO et al., 1997).

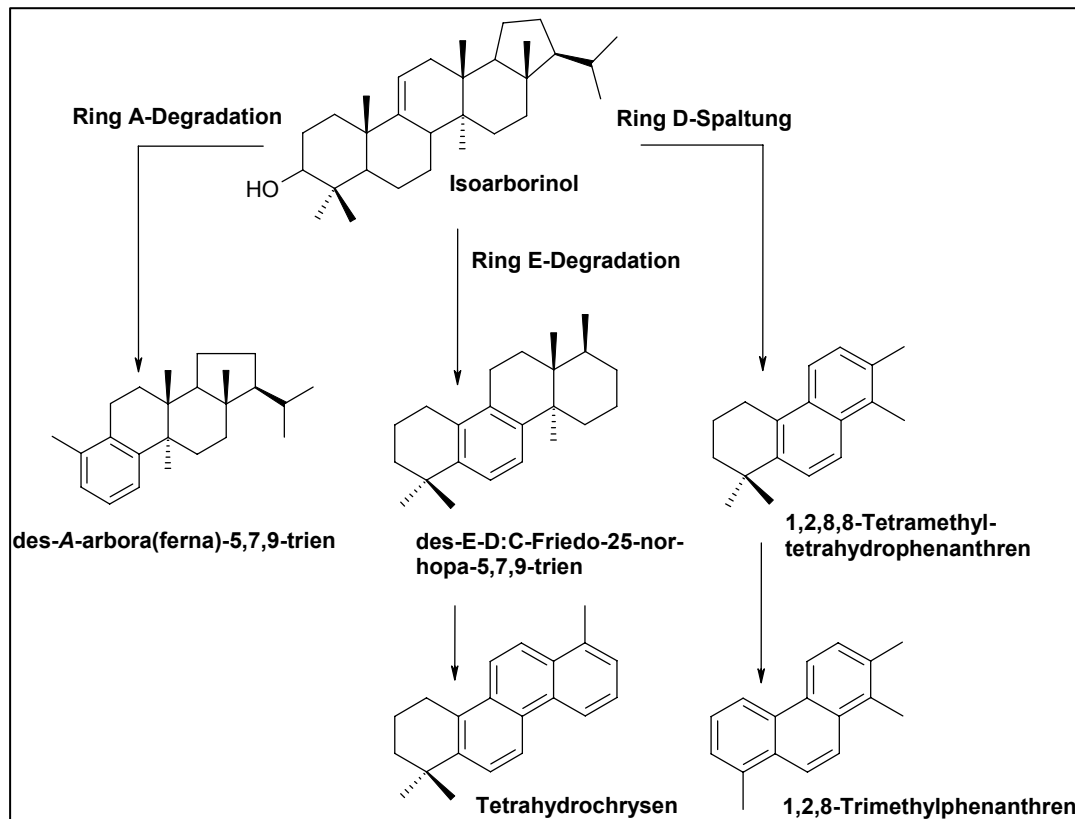


Abb. 6.12: Mögliche Degradationspfade für Isoarborinol (Arboran-/Fernanderivate) (BORREGO et al., 1997)

Insgesamt deuten also sowohl die mikroskopischen Untersuchungen als auch die GC/MS-Analysen darauf hin, daß es sich bei der Probe aus 432,1 Metern Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord) offenbar um einen vorwiegend aus Algen aufgebauten, stark degradierten Ölschiefer, ähnlich dem Puertollano Ölschiefer handelt. Zudem weist der erhebliche Bituminanteil der Probe auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des Materials und somit auch auf einen bakteriellen Ursprung der Arboran-/Fernanderivate in dieser speziellen Probe hin. Dieser Befund steht im Einklang mit der vergleichsweise negativen Kohlenstoffisotopie der Probe. Um zu überprüfen, ob die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 eine ähnlich negative, auf mikrobielle Einflüsse hindeutende Kohlenstoffisotopie aufweisen wie die Gesamtprobe, werden zur Zeit von Prof.

Dr. Michaelis (Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg) die komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopen dieser Verbindungen bestimmt.

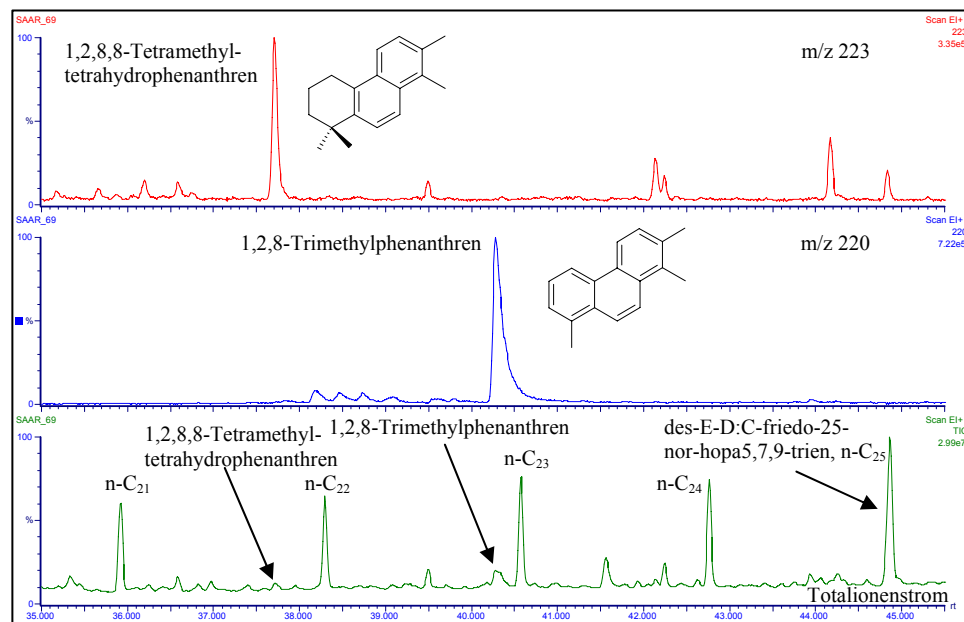


Abb. 6.13: Vorkommen von 1,2,8,-Trimethylphenanthren, 1,2,8,8-Tetramethyl-tetrahydrophenanthren und des-E-D:C-friedo-25-nor-hopa-5,7,9-trien im Gesamtextrakt der Sedimentprobe aus 432,1 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

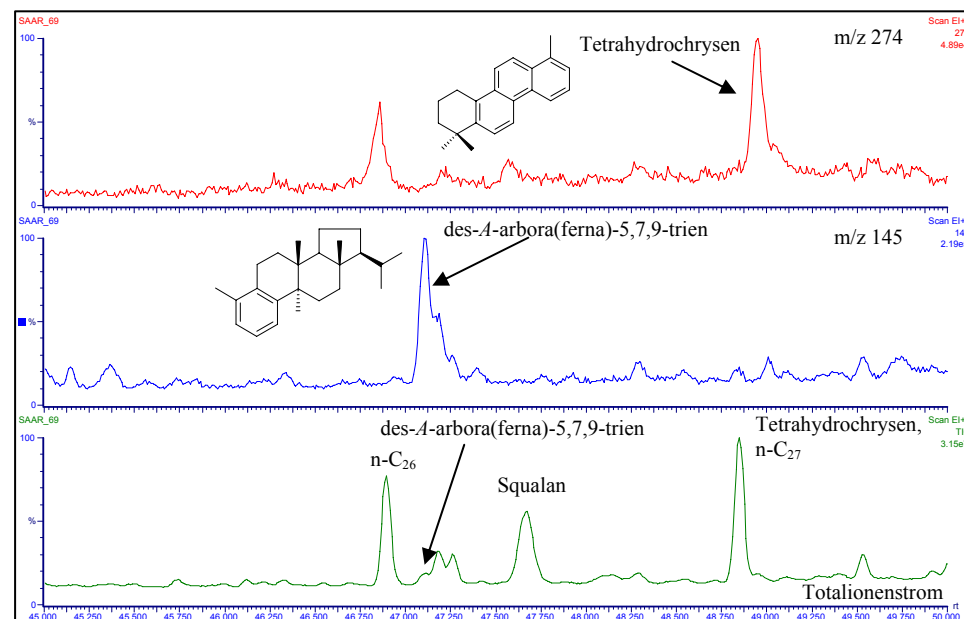


Abb. 6.14: Vorkommen von Tetrahydrochrysen und des-A-arbora(ferna)-5,7,9-trien im Gesamtextrakt der Sedimentprobe aus 432,1 m Teufe (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

6.1.2 Bohrung Meisenheim

Insgesamt wurden aus der Bohrung Meisenheim sechs Einzelproben, die alle dem Rotliegenden zuzuordnen sind, entnommen und organisch-geochemisch analysiert. Von den

Proben mit den Bezeichnungen 529/2015 und 487/2242 ist lediglich bekannt, daß sie dem Rotliegenden zuzuordnen sind, nähere Angaben zur Teufe der Proben liegen nicht vor.

Die organischen Kohlenstoffgehalte der Proben (siehe Tabelle 6.1) konnten im Rahmen der Bestimmung der Kohlenstoffisotopie ermittelt werden. Alle Proben, bei denen es sich durchweg um Papierschiefer handelt, zeichnen sich durch geringe organische Kohlenstoffgehalte aus, die sich in einem Bereich von rund 0,57 % für die Probe 529/2015 bis zu rund 2 % für die Probe aus 336 Metern Teufe bewegen.

6.1.2.1 Kohlenstoffisotopie

Tabelle 6.3 zeigt nachfolgend die Ergebnisse der Bestimmung der Kohlenstoffisotopie, die an den Proben aus der Bohrung Meisenheim durchgeführt wurden.

Teufe [m]	Probenbezeichnung	C _{org.} [%]	Kohlenstoffisotopie $\delta^{13}\text{C}$
336		2,015	-26,27
524		0,86	-23,09
582		1,195	-23,01
902,5		1,055	-20,97
	529/2015	0,565	-22,22
	487/2242	0,69	-21,29

Tab. 6.3: Kohlenstoffisotopien und organische Kohlenstoffgehalte der Proben aus der Bohrung Meisenheim

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Proben bewegen sich in einem Bereich zwischen $-20,97$ und $-26,27$ ‰. Auffällig ist der deutliche Unterschied von rund 5 ‰ zwischen den Proben mit der leichtesten Kohlenstoffisotopie ($-26,27$ ‰, 336 m Teufe) und der schwersten Kohlenstoffisotopie ($-20,97$ ‰, 902,5 m Teufe). Insgesamt ist mit zunehmender Teufe eine Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu beobachten. In diesem Zusammenhang muß jedoch festgestellt werden, daß aus der Bohrung Meisenheim nur eine geringe Probenanzahl bearbeitet wurde, so daß es sich bei den deutlichen Unterschieden in den Isotopenverhältnissen auch um Extremwerte handeln könnte.

6.1.2.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte

Mit Hilfe von GC/MS-Analysen der Biomarkerzusammensetzungen einzelner Proben aus der Bohrung Meisenheim (Rotliegendes) sollte hauptsächlich das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate im weiteren Verlauf des jüngeren Paläozoikums näher untersucht werden.

6.1.2.2.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

N-Alkane konnten in allen Proben aus der Bohrung Meisenheim festgestellt werden, wobei die Anteile der Alkane jedoch zum Teil deutlich variieren. Die Proben aus 336 und 582 Metern Teufe weisen ebenso wie die Probe 529/2015 relativ hohe Intensitäten von n-Alkanen auf. In diesen Proben konnten n-Alkane aus dem Bereich zwischen n-C₁₂ und n-C₃₆ identifiziert werden. Das Maximum der Alkanverteilung ist dabei bei den Proben aus 336 und 582 Metern Tiefe zwischen n-C₂₁ und n-C₂₇ zu finden, in der Probe 529/2015 dominieren die n-C₁₇ bis n-C₁₉-Alkane. Demgegenüber treten die n-Alkane in den Proben aus 524 und 902,5 Metern Teufe sowie in der Probe 487/2242 nur in sehr geringen Anteilen im Bereich zwischen n-C₁₈ und n-C₃₁ (524 und 902,5 m Teufe) bzw. n-C₂₉ (487/2242) auf. Eine Präferenz zugunsten der ungeradzahigen oder geradzahigen Homologen ist bei keiner der Proben zu beobachten. Die isoprenoiden Kohlenwasserstoffe Pristan und Phytan konnten nur in vier der sechs untersuchten Gesamtextrakte anhand ihrer Massenspektren (PHILP, 1985) identifiziert werden. Für diese Proben konnten die Pristan/Phytan-Verhältnisse (siehe Anhang) bestimmt werden, die zwischen 0,97 (Probe 529/2015) und 4,17 (582 m Teufe) liegen. In der Probe aus 524 Metern Teufe sowie in Probe 487/2242 sind die Verbindungen nicht nachweisbar.

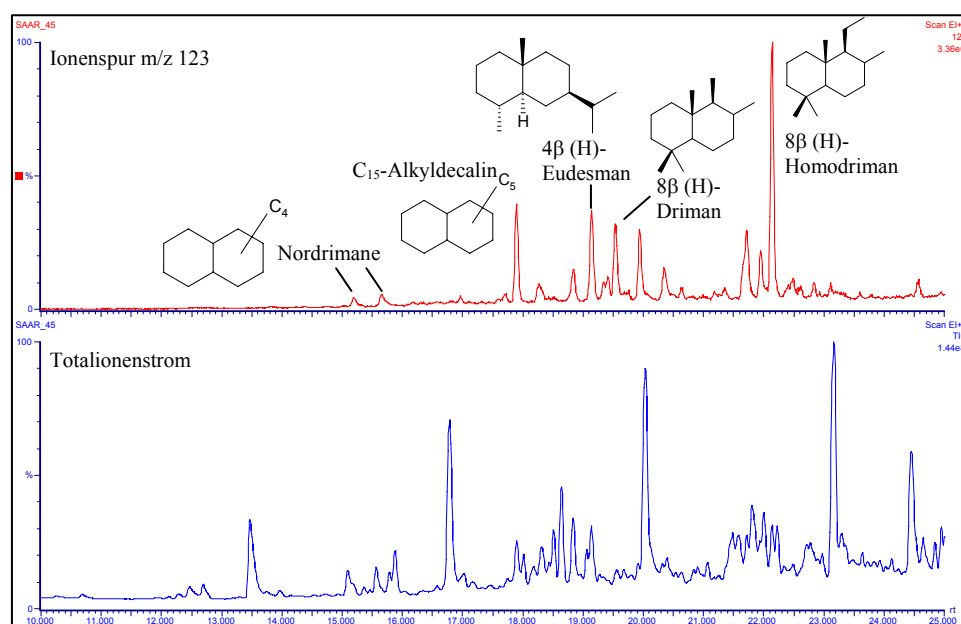


Abb. 6.15: Vorkommen bicyclischer Sesquiterpane in Gesamtextrakten von Proben aus der Bohrung Meisenheim am Beispiel der Probe aus 336 m Teufe (Rotliegendes)

Bicyclische Sesquiterpane treten lediglich in zwei der untersuchten Gesamtextrakte der Probenserie auf. Anhand der Vergleichsspektren (ALEXANDER et al., 1983; VLIEX, 1994) konnten in den Proben aus 336 und 582 Metern Teufe zwei Nordrimane, ein C₁₅-Alkyldecalin, 4β (H)-Eudesman, 8β (H)-Driman und 8β (H)-Homodriman identifiziert werden (Abb. 6.15). Neben den Massenspektren spricht auch der Inkohlungsgrad beider

Proben ($R_c = 0,69$ bzw. $0,77 \%$) dafür, daß Eudesman, Driman und Homodriman tatsächlich in Form ihrer 8β (H)-Isomere in den Gesamtextrakten vorliegen (NOBLE et al., 1987). Die höchste relative Konzentration unter den bicyclischen Sesquiterpanen weist im Gesamtextrakt aus 336 Metern Teufe 8β (H)-Homodriman auf, in der Probe aus 582 Metern Teufe bildet das C_{15} -Alkyldecalin die dominierende Komponente der Verbindungsklasse. Ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten bzw. Fehlen der bicyclischen Sesquiterpane in den einzelnen Extrakten und dem Inkohlungsgrad der entsprechenden Proben ist nicht zu beobachten. Verbindungen aus der Gruppe der tetracyclischen Diterpane konnten mit Hilfe der GC/MS-Analysen in den Proben aus der Bohrung Meisenheim nicht nachgewiesen werden.

Aus der Gruppe der pentacyclischen Triterpane des Hopantyps konnten in den Gesamtextrakten der Proben aus 336 und 902,5 Metern Teufe sowie im Gesamtextrakt der Probe 529/2015 verschiedene Vertreter identifiziert werden. So finden sich in der Probe aus 336 Metern Teufe mit Ausnahme von 17β (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Hop. 2 in Tabelle 6.1 und Abbildung 6.6) alle in Tabelle 6.1 zusammengestellten Hopane. Das Verteilungsmuster der Hopane entspricht in dieser Probe demjenigen der Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord und weist somit die höchsten Intensitäten für $17\alpha,21\beta$ (H)-Norhopan und $17\alpha,21\beta$ (H)-Hopan auf. In der Probe aus 902,5 Metern Teufe treten mit $17\alpha,21\beta$ (H)-Norhopan, $17\alpha,21\beta$ (H)-Hopan und $17\alpha,21\beta$ (H)-Homohopan (22S) lediglich drei Vertreter der Hopane auf, im Gesamtextrakt der Probe 529/2015 finden sich nur $17\alpha,21\beta$ (H)-Norhopan und $17\alpha,21\beta$ (H)-Hopan. In den weiteren drei untersuchten Proben aus der Bohrung Meisenheim konnten dagegen keine Hopane gefunden werden.

Ähnlich wie in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten auch in den Proben aus der Bohrung Meisenheim mehrere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. Allerdings treten die Verbindungen in der Regel in den Papierschiefern der Bohrung Meisenheim in wesentlich geringeren Konzentrationen auf. So konnte Naphthalin in keiner der untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die beiden Methylnaphthaline treten mit sehr geringen Anteilen im Gesamtextrakt der Probe aus 336 Metern Teufe sowie in der Probe 487/2242 auf. In der Probe 529/2015 erreichen sie einen höheren Anteil, wobei das 2-Methylnaphthalin gegenüber dem 1-Methylnaphthalin dominiert. Dimethylnaphthaline sind mit Ausnahme der Probe aus 524 Metern Teufe in allen Extrakten zu finden. Eine Unterscheidung der einzelnen Isomere ist jedoch aufgrund der zu geringen Konzentrationen und der damit verbundenen ungenügenden Auftrennung der Verbindungen in den Chromatogrammen nicht möglich. Dies gilt auch für die Trimethylnaphthaline, lediglich in den Proben 529/2015 und 487/2242 sowie in der Probe aus 336 Metern Teufe ist

die Auftrennung der Komponenten für eine Unterscheidung der Isomere ausreichend. Hier können ähnlich wie in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord neun Vertreter festgestellt werden. 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin schließlich konnte lediglich in der Probe aus 336 Metern Teufe identifiziert werden.

Im Vergleich zu den Naphthalinen treten die Phenanthrene in den Proben aus der Bohrung Meisenheim mit höheren relativen Intensitäten auf. Dies gilt insbesondere für das Phenanthren selbst sowie für die Methylphenanthrene. Aber auch die Dimethylphenanthrene erreichen im Vergleich zu den Dimethylnaphthalinen höhere relative Gehalte. In den untersuchten Proben konnten bis auf das sterisch ungünstige 4-Methylphenanthren alle Methylphenanthrene identifiziert werden, so daß sowohl die Methylphenanthrenindices (MPI 1) als auch die Vitrinitreflexionen (R_c), die sich in einem Bereich zwischen 0,67 und 0,77 % bewegen, berechnet werden konnten.

Probe	R_c
336 m	0,69
524 m	0,67
582 m	0,77
902,5 m	0,69
529/2015	0,72
487/2242	0,67

Tab. 6.4: Berechnete Vitrinitreflexionen (R_c) für Proben aus der Bohrung Meisenheim

Reten, als weiteres alkyliertes Phenanthren, konnte mit Ausnahme der Probe aus 524 Metern Teufe ebenfalls in allen Gesamtextrakten aus der Bohrung Meisenheim identifiziert werden. Die Anthracene wiederum sind ähnlich wie in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord nur in sehr geringen Anteilen vertreten.

Biphenyle und Dibenzofurane mit ihren Alkylhomologen konnten in der Bohrung Meisenheim eindeutig nur in den Proben 529/2015 und 487/2242 identifiziert werden, in denen sich weitgehend die gleichen Vertreter wie in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord fanden. Außerdem sind Dimethylbiphenyle, sowie Methyl- und Dimethyldibenzofurane in sehr geringen Anteilen auch in den Gesamtextrakten aus 524 und 902,5 Metern Teufe anzutreffen, eine Unterscheidung der jeweiligen Isomere ist hier aufgrund von Überlagerungen jedoch nicht möglich. Fluoren ist zusammen mit 2- und 1-Methylfluoren in allen Proben nachzuweisen, wobei 2-Methylfluoren im Vergleich zu seinem Isomer dominiert. Außerdem konnten in allen Proben aus der Bohrung Meisenheim ähnlich wie in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord in geringen Mengen Benz(a)anthracen, Chrysen, Benz(b,j,k)fluoranthren, Benz(e)pyren und Indeno(1,2,3-cd)pyren nachgewiesen werden. Zusätzlich tritt in der Probe aus 902,5 Metern Teufe Benz(a)pyren und in der Probe

487/2242 Benz(g,h,i)perylen auf. Dagegen sind die Benzohopane, Methylthylpentanochrysen und das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH nicht nachweisbar.

In bezug auf die n-Alkanole und n-Fettsäuren lassen sich die sechs untersuchten Proben aus der Bohrung Meisenheim in zwei Gruppen unterteilen. Die Proben aus 336 und 582 Metern Teufe sowie die Probe 529/2015 enthalten sowohl eine Serie von n-Alkanolen (C_{11} - C_{27}) als auch eine Serie n-Fettsäuren (C_{10} - C_{32}). Die Proben aus 524 und 902,5 Metern Teufe sowie die Probe 487/2242 enthalten andererseits lediglich die n- C_{13} - bis n- C_{18} -Alkanole sowie die n- C_{16} - und die n- C_{18} -Fettsäure. Das dominierende n-Alkanol in diesen Proben ist das n- C_{18} -Alkanol, die dominierende n-Fettsäure die n- C_{16} -Fettsäure. Darüberhinaus konnte in allen Gesamtextrakten Cholesterol nachgewiesen werden. Zusätzlich fanden sich in den Proben aus 582 und 902,5 Metern Teufe sowie in den Proben 529/2015 und 487/2242 mit Stigmasterol, Fucosterol und β -Sitosterol (KNIGHTS, 1967; BROOKS et al., 1968; SMITH et al., 1982; PELILLO et al., 2003) noch weitere Sterole. Das dominierende Sterol ist dabei mit Ausnahme der Probe 487/2242 β -Sitosterol. Schließlich treten in allen Proben die auf anthropogene Einflüsse zurückzuführenden Phthalate Di-isobutylphthalat (DiBP), Di-n-butylphthalat (DnBP) und Diethylhexylphthalat (DEHP) auf.

Insgesamt konnten also in den untersuchten Gesamtextrakten aus der Bohrung Meisenheim ähnlich wie in den Gesamtextrakten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord überwiegend für Sedimente dieses Inkohlungsbereiches charakteristische Verbindungen nachgewiesen werden. Dabei zeigen sich aber durchaus auch Differenzen zwischen den Bohrungen, die in Kapitel 7.1.4 näher dargestellt werden sollen. Darüberhinaus sind auch innerhalb der Bohrung Meisenheim durchaus Unterschiede im Vorkommen einiger Verbindungen zu beobachten. Als Beispiele sind hier unter anderem die bicyclischen Sesquiterpane, die Hopane oder die n-Alkanole und n-Fettsäuren zu nennen. Allerdings traten keine derart gravierenden Unterschiede auf, wie sie zwischen den hochsiedenden Bereichen der Chromatogramme der Westfal- und Stefan-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord zu beobachten sind.

6.1.2.2.2 Arboran-/Fernanderivate

Im Rahmen der GC/MS-Analysen der Proben aus der Bohrung Meisenheim wurden die hochsiedenden Bereiche der einzelnen Chromatogramme insbesondere auch in bezug auf das Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate hin untersucht. Dabei zeigte sich durch Vergleich mit den Literaturdaten (HAUKE et al., 1992a,b; VLIEX, 1994), daß die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und die Verbindung H 17 in keiner dieser Proben aus dem Rotliegenden des Saar/Nahe-Beckens auftreten (Abb. 6.16). Ein Zusammenhang

zwischen dem Fehlen der Verbindungen und dem Inkohlungsgrad der Proben (0,67 – 0,69 %) ist dabei nicht zu sehen, da VLIEX (1994) die Verbindungen in Sedimenten bis zu 0,97 % Rr nachweisen konnte.

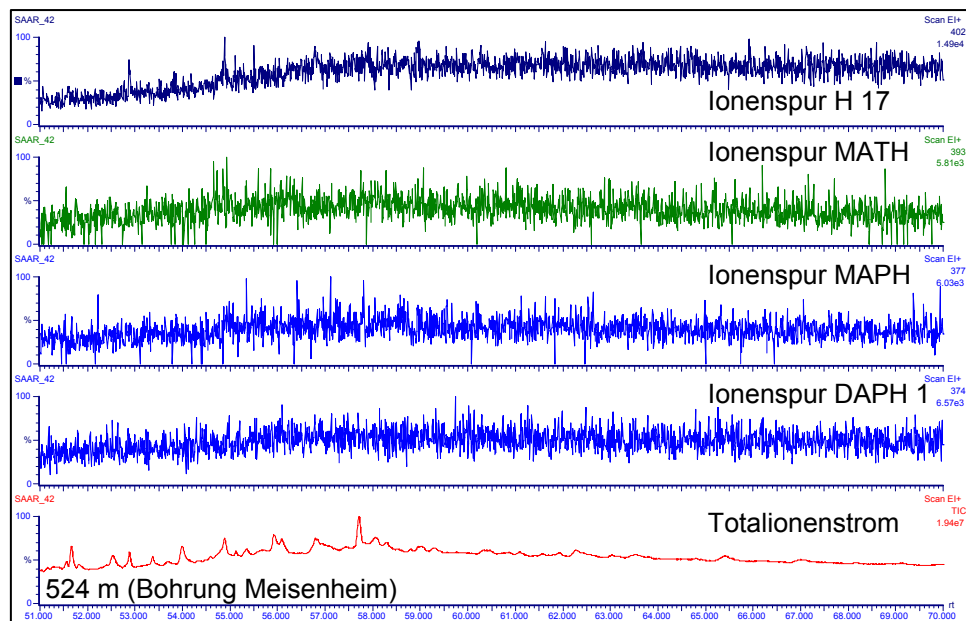


Abb. 6.16: Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und H 17 in der Bohrung Meisenheim am Beispiel der Probe aus 524 Metern Teufe

Das fünfte der in Kapitel 2.5 vorgestellten Arboran-/Fernanderivate, DAPH 2, konnte anhand seines Massenspektrums in seiner charakteristischen Ionenspur ($m/z = 388$) im Gesamtextrakt der Probe aus 582 Metern Teufe sowie im Gesamtextrakt der Probe 529/2015 identifiziert werden. Die Verbindung tritt dort allerdings in so geringen Mengen auf, daß sie nicht quantifiziert werden konnte. In allen anderen Proben war DAPH 2 ebenso wie die übrigen Arboran-/Fernanderivate nicht zu finden. Die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, waren ebenfalls in keiner der Proben aus der Bohrung Meisenheim vorhanden.

6.1.3 Bohrung Nußbach

Aus der Bohrung Nussbach wurden insgesamt sieben Einzelproben, die alle dem Rotliegenden zuzuordnen sind, entnommen und organisch-geochemisch analysiert.

Die organischen Kohlenstoffgehalte der Proben konnten im Rahmen der Bestimmung der Kohlenstoffisotopie ermittelt werden. Die untersuchten Proben zeichnen sich ebenso wie die Proben aus der Bohrung Meisenheim durch geringe organische Kohlenstoffgehalte aus, die sich in einem Bereich von rund 0,25 % in 240 Metern Teufe bis zu 1,5 % in 208,3 Metern Teufe bewegen.

6.1.3.1 Kohlenstoffisotopie

Abbildung 6.17 zeigt nachfolgend die Ergebnisse der Bestimmung der Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}\text{C}$), die an den Proben aus der Bohrung Nußbach durchgeführt wurden.

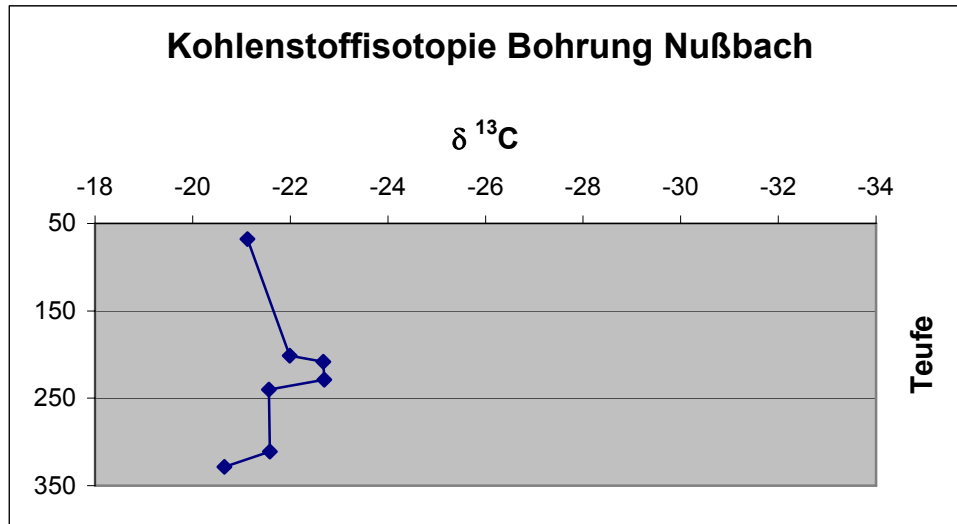


Abb. 6.17: Kohlenstoffisotopien der Proben aus der Bohrung Nußbach

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Proben bewegen sich in einem Bereich zwischen $-20,65\text{‰}$ und $-22,7\text{‰}$. Die leichtesten Isotopenwerte sind mit $-22,68\text{‰}$ bzw. $-22,7\text{‰}$ im mittleren Teufenbereich der Probenserie (208,3 m bzw. 228,8 m Teufe) zu beobachten, während sowohl im oberen (68 m Teufe) als auch im unteren Teufenbereich der Probenserie (328,4 m Teufe) mit $-21,12\text{‰}$ bzw. $-20,65\text{‰}$ schwerere Isotopenwerte anzutreffen sind. Insgesamt ist jedoch in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten kein teufenabhängiger Trend zu beobachten. Darüberhinaus konnten auch keine auffälligen Exkursionen bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten festgestellt werden.

6.1.3.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte

Die GC/MS-Analysen der Biomarkerzusammensetzungen verschiedener Proben aus der Bohrung Nußbach (Rotliegendes) dienen ähnlich wie die GC/MS-Analysen der Proben aus der Bohrung Meisenheim hauptsächlich dazu, das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate im Perm näher zu untersuchen.

6.1.3.2.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

In den Proben aus der Bohrung Nußbach konnte eine Serie von n-Alkanen (n-C₁₆- bis n-C₃₇) identifiziert werden, wobei die Alkan-Verteilung nicht einheitlich ist, sondern zwischen den einzelnen Proben variiert. So dominieren in den Proben aus 68, 240 und 310,75 Metern Teufe die langkettigen Homologen mit einem Maximum zwischen n-C₂₉ und n-C₃₂. In der Probe aus 328,4 Metern Teufe dominieren zwar ebenfalls die langkettigen Vertreter der Serie, das

Maximum der Alkanverteilung bilden jedoch mit dem n-C₂₇-, dem n-C₂₉- und dem n-C₃₁-Alkan drei Einzelkomponenten. In den Proben aus 201,4, 208,3 und 228,8 Metern Teufe dominieren dagegen die Homologen mittlerer Kettenlänge mit einem Maximum der Alkanverteilung zwischen n-C₁₉ und n-C₂₃. In der Probe aus 208,3 Metern Teufe dominieren gleichermaßen die Alkane mittlerer Kettenlänge, hier besitzen aber ähnlich wie in der Probe aus 328,4 Metern Teufe drei Einzelverbindungen (n-C₁₈, n-C₁₉ und n-C₂₁) die maximalen Intensitäten der Serie. Eine Präferenz zugunsten der ungeradzahligen oder geradzahligen Homologen ist in keiner der Proben zu beobachten. Pristan konnte in allen untersuchten Gesamtextrakten anhand seines Massenspektrums (PHILP, 1985) identifiziert werden. Phytan ließ sich dagegen in den Proben aus 240 und 328,4 Metern Teufe nicht nachweisen (ist wahrscheinlich durch n-C₁₈ überdeckt), so daß für diese Proben keine Pristan/Phytan-Verhältnisse bestimmt werden konnten. Für die übrigen Proben ergaben sich relativ niedrige Pristan/Phytan-Verhältnisse zwischen 1,01 (310,75 m) und 1,92 (201,4 m). Lediglich für die Probe aus 208,3 Metern Teufe wurde mit 3,63 ein größeres Pristan/Phytan-Verhältnis errechnet.

Im Gegensatz zu den untersuchten Proben aus den Bohrungen Wemmetsweiler-Nord (s. Kap. 6.1.1.3.1) und Meisenheim (s. Kap. 6.1.2.2.1) konnten in den Proben aus der Bohrung Nußbach weder bicyclische Sesquiterpane noch tetracyclische Diterpane identifiziert werden. Auch Hopane treten in den Gesamtextrakten aus der Bohrung Nußbach nur in den Proben aus 68 und 208,3 Metern Teufe auf. Da die Verbindungen aber auch in diesen Proben lediglich in Spuren im Hintergrundrauschen der charakteristischen Ionenspur (m/z 191) zu finden sind, ist eine Identifizierung der einzelnen Hopane nicht möglich.

Desweiteren konnten auch in den Proben aus der Bohrung Nußbach verschiedene Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, die allerdings zum Teil, ähnlich wie in den Proben aus der Bohrung Meisenheim, nur mit relativ geringen Intensitäten auftreten. So konnte Naphthalin lediglich in den Proben aus 68 und 310,75 Metern Teufe nachgewiesen werden. In drei (201,4 m; 228,8 m; 328,4 m Teufe) der sieben Proben aus der Bohrung konnte von den Naphthalinen nur 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin nachgewiesen werden, in der Probe aus 240 Metern Teufe fehlen die Naphthaline sogar vollständig. In den übrigen Proben (68 m; 208,3 m; 310,75 m Teufe) finden sich neben 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin auch die beiden Methylnaphthaline sowie Vertreter der Di- und Trimethylnaphthaline. Eine Unterscheidung der verschiedenen Di- und Trimethylnaphthalin-Isomere ist jedoch aufgrund der ungenügenden Auftrennung der Verbindungen in den Chromatogrammen nicht möglich. In bezug auf die Methylnaphthaline ist zudem auffällig, daß 1-Methylnaphthalin in der Probe aus

68 Metern Teufe im Vergleich zum 2-Methylisomer in größeren Anteilen auftritt, während in den Proben aus 208,3 und 310,75 Metern Teufe, wie in den Proben aus den Bohrungen Wemetsweiler-Nord und Meisenheim, das 2-Methylnaphthalin gegenüber dem 1-Methylnaphthalin dominiert. Im Vergleich zu den Naphthalinen treten die Phenanthrene in den Proben aus der Bohrung Nußbach mit weitaus höheren relativen Intensitäten auf. Dies gilt insbesondere für das Phenanthren selbst sowie für die Methylphenanthrene. Daher konnten auch für diese Proben die Methylphenanthrenindices (MPI 1) und Vitrinitreflexionsgrade (R_c), die sich zwischen 0,41 und 0,78 % bewegen, berechnet werden. Reten konnte dagegen nur in zwei der Proben (208,3 m und 228,8 m) anhand seines Massenspektrums identifiziert werden und auch die Anthracene sind ähnlich wie in den anderen Proben aus dem Saar/Nahe-Becken nur in sehr geringen Anteilen vertreten.

Biphenyl konnte in geringen Mengen in vier (68 m; 208,3 m; 310,75 m; 328,4 m Teufe) der sieben Gesamtextrakte nachgewiesen werden. Die Methylbiphenyle sowie Dibenzofuran fehlen dagegen. Dimethylbiphenyle, Methyl Dibenzofurane und Dimethyldibenzofurane wiederum sind in Spuren in allen Gesamtextrakten vorhanden, eine Unterscheidung der jeweiligen Isomere ist jedoch aufgrund von Überlagerungen nicht möglich. Fluoren ist mit Ausnahme der Proben aus 208,3 und 228,8 Metern Teufe in allen Proben nachzuweisen. Die beiden Methylfluorene finden sich andererseits nur in der Probe aus 240 Metern Teufe, wobei das 2-Methylfluoren im Vergleich zu seinem 1-Methyl-Isomer dominiert. Außerdem konnten auch in den Gesamtextrakten aus der Bohrung Nußbach mit Benz(a)anthracen, Crysen, Benz(b,j,k)fluoranthren, Benz(e)pyren (mit Ausnahme der Probe aus 328,4 Metern Teufe), Benz(a)pyren (mit Ausnahme der Proben aus 68 und 328,4 Metern Teufe) und Indeno(1,2,3-cd)pyren verschiedene PAK in geringen Mengen nachgewiesen werden. Darüberhinaus tritt in den Proben aus 68 und 240 Metern Teufe mit Benz(g,h,i)perylen ein weiterer polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff auf. Das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH, die Benzohopane sowie Methylethylpentanochrysen sind dagegen in den Gesamtextrakten nicht enthalten.

In allen Proben aus der Bohrung Nußbach ist zudem eine Serie von n-Alkanolen ($n-C_{12}$ – $n-C_{30}$) mit einem Intensitätsmaximum bei $n-C_{18}$ enthalten. Allerdings treten jeweils nur die geradzahlig Homologen der Serie auf. Im Gegensatz dazu sind die n-Fettsäuren in der Fraktion der Heterokomponenten nur untergeordnet vertreten. So lassen sich in den Gesamtextrakten aus 68, 208,3 und 228,8 Metern Teufe Fettsäuren mit einer Kettenlänge zwischen $n-C_9$ und $n-C_{16}$ beobachten, längerkettige Vertreter der Serie sind nicht nachweisbar. In den übrigen Proben der Bohrung (201,4 m, 240 m, 310,75 m und 328,4 m

Teufe) treten die n-Fettsäuren noch stärker in den Hintergrund, lediglich die n-C₁₂-Fettsäure ist hier eindeutig identifizierbar. Zwei weitere Heterokomponenten, die in allen Proben nachgewiesen werden konnten, sind Cholesterol und β -Sitosterol (BROOKS et al., 1968; SMITH et al., 1982). Dabei dominiert in den Proben aus 68 und 201,4 Metern Teufe das Cholesterol in den Proben aus größerer Teufe das β -Sitosterol. Zusätzlich fanden sich in der Probe aus 228,8 Metern Teufe mit Stigmasterol, Fucosterol und Campesterol (KNIGHTS, 1967; BROOKS et al., 1968; SMITH et al., 1982; PELILLO et al., 2003) noch drei weitere Sterole. Schließlich treten in allen Gesamtextrakten zum Teil erhebliche Mengen Diisobutylphthalat (DiBP), Di-n-butylphthalat (DnBP) und Diethylhexylphthalat (DEHP) auf. In der Probe aus 201,4 Metern Teufe stellen DiBP und DnBP sogar die Hauptkomponenten des Chromatogramms.

Insgesamt konnten also in den Proben aus der Bohrung Nußbach, ähnlich wie in den Proben aus den Bohrungen Wemmetsweiler-Nord und Meisenheim, verschiedene für den Inkohlungsbereich charakteristische Verbindungen identifiziert werden. Allerdings treten in der Bohrung Nußbach im Vergleich zu den beiden anderen Bohrungen beispielsweise die Hopane nur vereinzelt auf, bicyclische Sesquiterpane und tetracyclische Diterpane fehlen vollständig. Auffällig ist zudem, daß die niedrigsiedenden Verbindungen in den Chromatogrammen mit Ausnahme der Proben aus 208,3 und 228,8 Metern Teufe nur in relativ geringen Anteilen auftreten.

6.1.3.2.2 Arboran-/Fernanderivate

Die hochsiedenden Bereiche der Chromatogramme der Proben aus der Bohrung Nußbach wurden, ähnlich wie die entsprechenden Bereiche der Proben aus den Bohrungen Wemmetsweiler-Nord und Meisenheim, mit Hilfe von Analysen der einzelnen charakteristischen Ionenspuren auf das Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate hin untersucht. Ein Vergleich mit den Literaturdaten (HAUKE et al., 1992a,b; VLIEX, 1994) zeigte dabei, daß die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 in keiner dieser Proben aus dem Rotliegenden des Saar/Nahe-Beckens auftreten (Abb. 6.18). Ein Zusammenhang zwischen dem Fehlen der Verbindungen und dem Inkohlungsgrad der Proben (0,41 – 0,78 %) ist wie bei den Proben aus der Bohrung Meisenheim (s. Kap. 6.1.2.2.2) nicht zu sehen. Desweiteren konnten auch die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, nicht in den Proben aus der Bohrung Nußbach nachgewiesen werden.

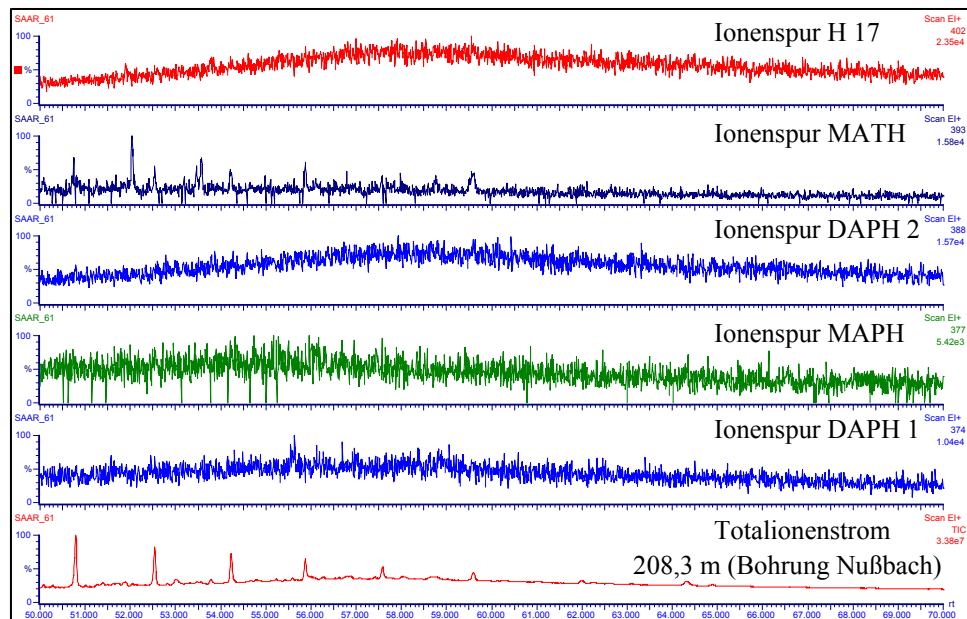


Abb. 6.18: Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 und H 17 in der Bohrung Nußbach am Beispiel der Probe aus 208,3 Metern Tiefe

6.2 Organische Geochemie der isolierten Pflanzenfossilien

6.2.1 Kohlenstoffisotopie

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit Ausnahme einiger weniger Proben, von denen lediglich sehr geringe Probenmengen vorlagen, die Kohlenstoffisotopie aller isolierten Pflanzenfossilien bestimmt. Desweiteren wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auch für einen Teil der Sedimentproben des Nebengesteins bestimmt, um zu überprüfen, ob sich etwaige Unterschiede in der Biomarkerzusammensetzung in der Isotopie der Proben widerspiegeln.

Tabelle 6.5 zeigt zunächst die Ergebnisse für verschiedene Pflanzenfossilien aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. Dabei wurde die Kohlenstoffisotopie für jede Probe zweimal gemessen und aus den Meßwerten die Mittelwerte gebildet. Außerdem wurden die Differenzen zwischen der Kohlenstoffisotopie der Pflanzenfossilien und der Kohlenstoffisotopie der entsprechenden Vergleichsproben ermittelt. Die untersuchten Proben weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen etwa $-23,5\text{‰}$ und $-25,7\text{‰}$ auf. Diese Werte liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die Isotopenverteilung, die für die Kohlen- und Sedimentgesteinsproben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ermittelt wurde (vgl. Abb. 6.3). Desweiteren lässt sich anhand der Meßwerte kein direkter Zusammenhang zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und einzelnen Pflanzengruppen erkennen.

Probe	1. Messung $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	2. Messung $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Mittelwert $\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Differenz zwischen Nebengestein und Makrofossil $\delta^{13}\text{C}$ [‰]
<i>Alethopteris</i> Westfal (1056 m)	-23,81	-23,65	-23,73	-0,08
<i>Alethopteris</i> Westfal Nebengestein	-23,56	-23,74	-23,65	
<i>Pecopteris</i> Westfal 1 (1388-1395 m)	-25,72	-25,70	-25,71	-0,13
<i>Pecopteris</i> Westfal 1 Nebengestein	-25,71	-25,45	-25,58	
<i>Pecopteris</i> Westfal 2 (1112-1181 m)	-23,74	-23,88	-23,81	0,22
<i>Pecopteris</i> Westfal 2 Nebengestein	-24,16	-23,90	-24,03	
<i>Pecopteris</i> Stefan (463-658 m)	-23,79	-23,96	-23,88	0,42
<i>Pecopteris</i> Stefan Nebengestein	-24,34	-24,25	-24,30	
<i>Neuropteris</i> Westfal (1112-1181 m)	-23,72	-23,54	-23,63	0,69
<i>Neuropteris</i> Westfal Nebengestein	-24,52	-24,11	-24,32	
Calamites Stefan (463-658 m)	-24,79	-24,73	-24,76	-1,14
Calamites Stefan Nebengestein	-23,49	-23,75	-23,62	
Calamites Westfal (1112-1181 m)	-24,48	-24,53	-24,51	-0,03
Calamites Westfal Nebengestein	-24,50	-24,46	-24,48	
Calamiten-Blätter Westfal (1112-1181 m)	-25,19	-25,07	-25,13	-0,57
Calamiten-Blätter Westfal Nebengestein	-24,50	-24,61	-24,56	
Schachtelhalmgewächs Westfal (ca. 1240 m)	-24,15	-24,20	-24,18	0,15
Schachtelhalmgewächs Westfal Nebengestein	-24,39	-24,26	-24,33	
Schachtelhalm Westfal (1098 m)	-24,53	-24,44	-24,49	-0,25
Sigillaria Westfal (1098 m)	-24,76	-24,88	-24,82	-0,58
Schachtelhalm/Sigillaria Westfal Nebengestein	-24,28	-24,20	-24,24	
Sigillaria-Blätter Westfal (1200 m)	-24,41	-24,41	-24,41	0,59
Sigillaria-Blätter Westfal Nebengestein	-24,91	-25,08	-25,00	
Schuppenbaum (Lepidodendron) Westfal	-23,00	-23,13	-23,07	0,66
Schuppenbaum Westfal Nebengestein	-23,61	-23,85	-23,73	
Cordaites Westfal	-24,06	-24,04	-24,05	0,35
Cordaites Westfal Nebengestein	-24,31	-24,49	-24,40	

Tab. 6.5: Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten und ihrem Nachbargestein (Saar/Nahe-Becken)

Ein Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen fossilen Pflanzenreste mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des entsprechenden Nebengesteins, zeigt zudem, daß es sowohl fossile Pflanzenreste gibt, deren Kohlenstoffisotopie negativere Werte im Vergleich zum Nachbargestein aufweist als auch fossile Pflanzenreste mit positiverer Kohlenstoffisotopie im Vergleich zum Nachbargestein. Insgesamt jedoch sind die Differenzen relativ gering, die maximalen Abweichungen liegen

bei +0,69 ‰ (*Neuropteris* Westfal ↔ Nebengestein) sowie -1,14 ‰ (*Calamites* Stefan ↔ Nebengestein).

In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse für weitere Pflanzenfossilien aus dem Saar/Nahe-Becken (Bohrungen Odernheim und Callbach, Bergwerk Ens Dorf sowie Grube Reischbach) zusammengefaßt.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Cordait Reischbach (Cord 3)	-22,26
Cordait Reischbach (Cord 4)	-22,53
Cordait Reischbach (Cord 5)	-22,50
Cordait Reischbach (Cord 10)	-21,88
Cordait Reischbach (Cord 11)	-22,30
Cordait Reischbach (Cord 14)	-22,67
Cordait Reischbach (Cord 15)	-21,96
Cordait Reischbach (Cord 16)	-21,82
Cordait Reischbach (Cord 19)	-22,29
<i>Alethopteris</i> Reischbach	-23,38
Cordait Callbach	-23,24
Koniferenholz Odernheim Klauswald	-22,88
Koniferenwedel Odernheim Hasenkopf	-24,75
Koniferenwedel Odernheim Hasenkopf	-24,40
Cordait Ens Dorf (Cord 8)	-22,72
Cordait Ens Dorf Stefan A (Cord 9)	-23,46

Tab. 6.6: Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten aus dem Saar/Nahe-Becken

Die Cordaiten-Proben aus der Grube Reischbach, dem Bergwerk Ens Dorf sowie aus der Bohrung Callbach weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen rund -21,8 ‰ und -23,5 ‰ auf. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dieser Cordaiten-Reste sind somit schwerer als die Isotopien der verschiedenen Pflanzenfossilien aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. So besitzt beispielsweise auch der untersuchte Cordaitenrest aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord mit -24,05 ‰ eine um rund 0,6 ‰ leichtere Isotopie als der Cordaiten-Rest mit der leichtesten Isotopie aus dem Bergwerk Ens Dorf ($\delta^{13}\text{C}$: -23,46 ‰). Desweiteren sind zum Teil auch zwischen verschiedenen Pflanzenfossilien aus derselben Lokation Schwankungen zu beobachten. So liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen Cordaiten-Proben aus der Grube Reischbach mit Werten zwischen -21,82 ‰ und -22,67 ‰ in einem Intervall von 0,85 ‰. Der untersuchte *Alethopteris*-Rest aus der Grube Reischbach weist mit -23,38 ‰ sogar eine noch etwas leichtere Isotopie auf. Bei den untersuchten Koniferenresten aus Odernheim sind ebenfalls Schwankungen festzustellen. Die Koniferenwedel haben mit -24,75 ‰ bzw. -24,40 ‰ eine um 1,87 ‰ bzw. 1,52 ‰ negativere Kohlenstoffisotopie als ein Koniferenholz ($\delta^{13}\text{C}$: -22,88 ‰). Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die untersuchten Koniferenreste zwar alle aus Odernheim stammen,

dort allerdings von verschiedenen Lokationen. Die Wedel stammen vom Hasenkopf, während das Holz aus Klauswald stammt.

In Tabelle 6.7 finden sich schließlich die Ergebnisse der Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Pflanzenfossilien aus verschiedenen anderen Euramerischen Kohlenbecken.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Cordait Blanzky (Cord_12)	-22,92
Cordait Blanzky (Cord_13)	-24,65
Cordait Blanzky (Cord_17)	-23,79
<i>Lescuropteris genuina</i> Blanzky	-26,58
<i>Odontopteris brardii</i> Blanzky	-22,39
<i>Odontopteris subcrenulata</i> Blanzky	-22,90
Coniferae Frankenberg Hessen	-21,92
Coniferae Butterloch/Bletterbach Südtirol Oberperm	-22,93
Cordait Crock/Thüringen Unterperm	-22,19
<i>Cordaites principalis</i> Döhlen-Becken Unterrotliegend	-21,45
<i>Cordaites principalis</i> Kladno Westfal C frischer Aufbruch	-23,11
<i>Cordaites principalis</i> Kladno Westfal C Holzstück	-23,75
<i>Odontopteris reichiana</i> Oberhohndorf Westfal D	-23,41
<i>Odontopteris alpina</i> Cainsdorf Westfal D	-23,01

Tab. 6.7: Kohlenstoffisotopien von fossilen Pflanzenresten aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen Cordaiten-Proben bewegen sich in einem Intervall von rund 3 ‰, wobei jedoch keine Abhängigkeit zwischen Lokation und Kohlenstoffisotopie festzustellen ist. Die leichteste Isotopie weist mit -24,65 ‰ ein Cordaiten-Rest aus Blanzky auf, die schwerste Isotopie ein *Cordaites principalis* aus dem Unterrotliegenden des Döhlen-Beckens ($\delta^{13}\text{C}$: -21,45 ‰). Diese beiden Fossilien besitzen zudem gleichzeitig die leichteste bzw. die schwerste Kohlenstoffisotopie aller untersuchten Cordaiten-Reste. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen untersuchten Odontopteris-Reste aus Blanzky, Oberhohndorf und Cainsdorf befinden sich etwa in der gleichen Größenordnung wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Cordaiten-Reste ($\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -22,39 ‰ und -23,41 ‰). Dabei weisen die *Odontopteris*-Reste aus den beiden mitteldeutschen Kohlenbecken mit -23,41 ‰ bzw. -23,01 ‰ eine geringfügig leichtere Isotopie auf als die beiden *Odontopteris*-Reste aus Blanzky ($\delta^{13}\text{C}$: -22,39 ‰ bzw. -22,90 ‰). Auffällig in Tabelle 6.7 ist der mit -26,58 ‰ im Vergleich zu allen anderen Fossilien deutlich leichtere Kohlenstoffisotopiewert des Farnsamers *Lescuropteris genuina* aus Blanzky. Zusammenfassend weisen die untersuchten Pflanzenfossilien also, ohne Berücksichtigung des Farnsamers *Lescuropteris genuina* aus Blanzky, Kohlenstoffisotopien in einem Bereich zwischen rund -21,5 ‰ und rund -25,7 ‰ auf. Dabei sind zwar zum Teil Schwankungen zwischen verschiedenen Lokationen bzw. verschiedenen Pflanzengruppen zu beobachten, ein signifikanter Zusammenhang zwischen Kohlenstoffisotopie und Lokation bzw. zwischen Kohlenstoffisotopie und Pflanzengruppe ist jedoch nicht zu beobachten.

6.2.2 Gaschromatographie/Massenspektrometrie der Gesamtextrakte

Im Rahmen der GC/MS-Untersuchungen wurden insgesamt 77 Gesamtextrakte fossiler Pflanzenreste aus dem Oberkarbon und dem Perm verschiedener Euramerischer Kohlenbecken untersucht. Der Großteil der untersuchten Pflanzenfossilien stammt dabei aus dem Saar/Nahe-Becken, dem Blanzky-Montceau-Becken in Frankreich sowie aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken. Alle untersuchten fossilen Pflanzenreste sind im Anhang in den Tabellen A-07 und A-08 zusammengestellt.

6.2.2.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

Im folgenden soll zunächst das Auftreten verschiedener Verbindungsklassen und Biomarkergruppen, mit Ausnahme der Arboran-/Fernanderivate, in den Gesamtextrakten der isolierten Pflanzenfossilien dargestellt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den 113 Komponenten, die in Tabelle A-09 im Anhang zusammengestellt sind und deren Auftreten in Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken in Kapitel 6.1 vorgestellt wurde.

In allen untersuchten Gesamtextrakten konnte zunächst unabhängig von der Pflanzengruppe eine Serie von n-Alkanen (n-C₁₂ bis n-C₃₂) festgestellt werden, wobei keine Präferenz zugunsten der ungeradzahligen oder geradzahligen Homologen zu beobachten ist. Auffällig ist, daß alle Proben ein nahezu identisches Verteilungsmuster der n-Alkane aufweisen. Die höchsten Intensitäten treten in diesem Muster in der Regel im Bereich zwischen n-C₁₆ und n-C₂₀ auf, das Maximum der Alkanverteilung bildet in der Regel das n-C₁₇-Alkan. Die langkettigen Vertreter ab etwa n-C₂₅ treten in den meisten Fällen lediglich mit sehr geringen Intensitäten auf. Neben diesem Verteilungsmuster gibt es einzelne Chromatogramme, wie zum Beispiel das eines Gesamtextraktes eines Koniferenwedels aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken), in denen die n-Alkane im Bereich zwischen n-C₁₇ und n-C₂₅ in etwa gleiche Intensitäten erreichen.

Der isoprenoide Kohlenwasserstoff Pristan konnte anhand seines Massenspektrums (PHILP, 1985) in allen Proben identifiziert werden. Da Phytan in einigen Proben nicht nachweisbar war, konnten nicht für alle untersuchten Gesamtextrakte die Pristan/Phytan-Verhältnisse bestimmt werden. Da zudem mit der verwendeten GC-Säule teilweise keine Trennung zwischen Phytan und dem unmittelbar davor eluierenden n-C₁₈-Alkan erreicht werden konnte, ist Phytan darüberhinaus in einigen Proben zwar nachweisbar, eine Berechnung des Pristan/Phytan-Verhältnisses jedoch nicht bzw. nur näherungsweise möglich. Insgesamt sind zwischen den Pristan/Phytan-Verhältnissen der Proben erhebliche Unterschiede festzustellen. So konnte das niedrigste Pristan/Phytan-Verhältnis mit 0,62 für ein *Neuropteris*-Fossil aus

dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord, das höchste Pristan/Phytan-Verhältnis mit 8,7 für einen fossilen Cordaiten-Rest aus der Bohrung Callbach errechnet werden. Vergleicht man die Pristan/Phytan-Verhältnisse verschiedener fossiler Pflanzenreste, die aus denselben Lokationen stammen, so zeigen sich auch dort teils beträchtliche Unterschiede. Die Pristan/Phytan-Verhältnisse fossiler Pflanzenreste aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord schwanken beispielsweise zwischen 0,62 (*Neuropteris*, Westfal) und 7,44 (Schachtelhalm, Westfal). Die Pristan/Phytan-Verhältnisse fossiler Pflanzenreste aus Blanzky (Blanzky-Montceau-Becken, Frankreich) schwanken dagegen lediglich zwischen 2,24 (*Odontopteris subcrenulata*) und 3,3 (Cordait). Eine Übersicht über die Pristan/Phytan-Verhältnisse findet sich im Anhang in Tabelle A-08.

Von den bicyclischen Sesquiterpanen konnten mit 8 β (H)-Homodriman und 8 β (H)-Driman in den meisten der untersuchten Gesamtextrakte lediglich zwei Vertreter in geringen Mengen nachgewiesen werden. Ihr Auftreten ist dabei offenbar unabhängig von der Pflanzengruppe. Auffällig ist, daß die Verbindungen in den Koniferen-Fossilien im Vergleich zu den fossilen Resten anderer Pflanzengruppen mit deutlich höheren Anteilen auftreten. In den Koniferen-Extrakten treten zudem neben 8 β (H)-Homodriman und 8 β (H)-Driman noch zwei Nordrimane auf. Aus der Gruppe der tetracyclischen Diterpane konnte mit Hilfe der GC/MS-Analysen lediglich 16 β (H)-Phyllocladan in Spuren im Gesamtextrakt eines Koniferenholzes aus Odernheim nachgewiesen werden. In allen anderen Extrakten fehlten Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme konnten in nahezu allen Gesamtextrakten verschiedene Vertreter aus der Gruppe der Hopane identifiziert werden. Dabei treten in einigen Proben ähnlich wie in den Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken Hopane mit 27 bis 33 Kohlenstoffatomen auf, während in anderen Proben lediglich das 17 α (H)-22,29,20-Trisnorhopan, 17 α ,21 β (H)-Norhopan und 17 α ,21 β (H)-Hopan nachweisbar sind. Das Verteilungsmuster der Verbindungen entspricht in der Regel ebenfalls demjenigen der Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken und weist die höchsten Intensitäten für 17 α (H)-22,29,20-Trisnorhopan, 17 α ,21 β (H)-Norhopan und 17 α ,21 β (H)-Hopan auf. Lediglich in den Gesamtextrakten von fossilen Cordaiten-Resten aus den mitteldeutschen Kohlenbecken (z.B. Döhlen-Becken oder Crock) sowie in den Extrakten von Schachtelhalmen aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord fehlen die Hopane. In den Gesamtextrakten von fossilen Farnsamern-Resten schließlich treten die Hopane durchweg nur mit sehr geringen relativen Intensitäten auf.

Ähnlich wie in den Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken konnten auch in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste mehrere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe identifiziert werden. So konnten beispielsweise in nahezu allen Proben Naphthalin sowie 2- und 1-Methylnaphthalin nachgewiesen werden, wobei das 2-Methylnaphthalin gegenüber dem 1-Methylnaphthalin dominiert. Desweiteren fanden sich in den Proben bis zu neun Dimethylnaphthaline, bis zu neun Trimethylnaphthaline sowie 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin. Die Dimethyl- bzw. Trimethylnaphthaline treten wie in den Bulk-Proben auch in den Gesamtextrakten der Fossilien zum Teil in so geringen Mengen auf, daß eine Unterscheidung der einzelnen Isomere aufgrund ungenügender Auftrennung nicht möglich ist. Die einzigen fossilen Pflanzenreste, in denen die Naphthaline vollständig fehlten, waren fünf Koniferenproben aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken). Im Vergleich zu den Naphthalinen treten die Phenanthrene in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste mit deutlich höheren Intensitäten auf. Dies gilt insbesondere für das Phenanthren selbst sowie für die Methylphenanthrene. Daneben erreichen aber auch die Dimethylphenanthrene höhere Gehalte als die Dimethylnaphthaline. Die kalkulierte Vitritreflexion (R_c), die für nahezu alle Proben berechnet werden konnten, schwanken in einem Bereich zwischen 0,52 % (Cordait, Blanzky; Cordait, Zwickau-Lugau-Oelsnitz, Westfal D) und 0,86 % (*Odontopteris reichiana*, Grube Warndt, Westfal D) und liegen damit durchweg unter der Grenze von 0,97 % R_r , bis zu der VLIEX (1994) die Arboran-/Fernanderivate nachweisen konnte. In Tabelle A-08 im Anhang finden sich neben den Vitritreflexionen (R_c) aller untersuchten fossilen Pflanzenreste auch die jeweiligen Methylphenanthrenindices (MPI 1). Außerdem tritt auch Reten in nahezu allen Gesamtextrakten auf. Lediglich in einigen Farnsamer-Extrakten, zum Beispiel *Lescuropteris genuina* (Blanzky) oder *Alethopteris bohemica* (Grube Reisbach), sowie in drei der fünf Koniferenproben aus Odernheim konnte Reten nicht identifiziert werden.

Mit Biphenyl, Dibenzofuran und ihren Alkylhomologen (3- und 4-Methylbiphenyl; 3,3', 3,4', 4,4', 3,4- und 3,5-Dimethylbiphenyl; 4-, 2-, 3- und 1-Methyldibenzofuran; zwei Dimethyldibenzofurane) konnten weitere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, die einzig in den Gesamtextrakten der fossilen Koniferen-Reste aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken) fehlen. Ein Zusammenhang mit der Pflanzengruppe erscheint jedoch eher unwahrscheinlich, da die Biphenyle und Dibenzofurane im Gesamtextrakt fossiler Koniferen-Reste aus Bletterbach (Südtirol) auftreten. Im Vergleich zu den Biphenylen und Dibenzofuranen treten Fluoren sowie 2- und 1-Methylfluoren in den Proben mit deutlich geringeren Anteilen auf. So läßt sich in einigen Gesamtextrakten (zum Beispiel von Cordaiten- und Farnsamer-Resten aus den mitteldeutschen Kohlenbecken) 2-Methylfluoren

lediglich in Spuren nachweisen, während das 1-Methylisomer und Fluoren selbst fehlen. In den Gesamtextrakten der fossilen Koniferen-Reste aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken) konnten die Fluorene wie schon die Biphenyle und Dibenzofurane überhaupt nicht identifiziert werden.

Aus der Gruppe der PAK konnten wiederum mit Benz(a)anthracen, Crysen, Benz(b,j,k)fluoranthren, Benz(e)pyren, Benz(a)pyren, Indeno(1,2,3-cd)pyren und Benz(g,h,i)perylen verschiedene Vertreter in allen fossilen Pflanzenresten nachgewiesen werden. Desweiteren finden sich im Rauschen des hochsiedenden Bereiches der Chromatogramme einiger Cordaiten-Extrakte Peaks mit schwachen Intensitäten, deren zugehörige Massenspektren auf Benzohopane zurückgeführt werden könnten. Eine eindeutige Identifizierung ist jedoch aufgrund der unsauberen Spektren nicht möglich. In den Extrakten aller anderen Pflanzengruppen sind derartige Hinweise auf Benzohopane nicht zu finden. Das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH schließlich, das in den Bulk-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord beginnend mit den obersten Westfal und durchgängig im Stefan nachgewiesen werden konnte, tritt in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste nur vereinzelt auf. Da die Verbindung in Cordaiten-Extrakten, verschiedenen Farnsamer-Extrakten (*Neuropteris*, *Alethopteris*, *Odontopteris*), Koniferen-Extrakten sowie in Schachtelhalm- und *Pecopteris*-Extrakten identifiziert werden konnte, ist ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von MASH und dem Auftreten einer bestimmten Pflanzengruppe unwahrscheinlich.

Die Fraktion der Heterokomponenten der Gesamtextrakte der fossilen Pflanzenreste enthält schließlich neben einigen n-Alkanolen im wesentlichen verschiedene n-Fettsäuren. Die n-Alkanole treten dabei im Vergleich zu den n-Fettsäuren durchweg mit geringeren Anteilen auf. Die Gesamtextrakte enthalten überwiegend kurzkettige n-Alkanole (n-C₁₀ – n-C₁₈). Die n-Fettsäuren sind mit einer Dominanz der geradzahligen Homologen im Bereich zwischen n-C₈ und n-C₂₈ vertreten. Dabei überwiegen in den Gesamtextrakten die kurzkettigen n-Fettsäuren gegenüber den langkettigen n-Fettsäuren (> n-C₂₀), die dominierenden Homologen sind in der Regel die n-C₁₆- und die n-C₁₈-Fettsäure. Weitere Heterokomponenten, die anhand ihrer Massenspektren im niedrigsiedenden Bereich aller Chromatogramme identifiziert werden konnten, sind die Benzoesäure (C₇H₆O₂) sowie Glycerin (C₃H₈O₃). Im hochsiedenden Bereich der Chromatogramme konnte desweiteren in allen Proben Cholesterol nachgewiesen werden. Darüberhinaus treten in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste wie in den Bulk-Proben Di-isobutylphthalat (DiBP) und Di-n-butylphthalat (DnBP) auf, sowie in einigen Proben zusätzlich noch Diethylhexylphthalat (DEHP).

Insgesamt konnte also ein Großteil der in Tabelle A-09 im Anhang zusammengestellten 113 Komponenten auch in den Gesamtextrakten der verschiedenen fossilen Pflanzenreste identifiziert werden. Dabei zeigten sich zwischen den Gesamtextrakten von Fossilien verschiedener Pflanzengruppen nur geringfügige Unterschiede. So treten zum Beispiel die bicyclischen Sesquiterpane in den Koniferen-Extrakten mit vergleichsweise hohen Anteilen auf. Vereinzelt lassen sich darüberhinaus auch geringfügige Unterschiede zwischen den Gesamtextrakten von Fossilien einer Pflanzengruppe, die von verschiedenen Fundorten stammen, feststellen. So enthalten alle untersuchten Cordaiten-Reste, mit Ausnahme der Cordaiten aus den mitteldeutschen Kohlenbecken, Hopane. Neben den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste wurden teilweise auch die Biomarkerzusammensetzungen von Sedimentproben untersucht, die in unmittelbarer Nähe der jeweiligen fossilen Pflanzenreste entnommen wurden. Allerdings erwies sich der Vergleich der Biomarker-Zusammensetzungen aufgrund der relativ niedrigen organischen Kohlenstoffgehalte und der damit verbundenen geringen Extraktausbeuten und Biomarkerkonzentrationen der Sedimentproben als schwierig. Die meisten Biomarker waren in den Gesamtextrakten der Nachbargesteine so gering konzentriert, daß ein eingehender Vergleich zwischen den Biomarker-Zusammensetzungen der Pflanzenfossilien und der Nachbargesteine nur bedingt möglich war. In bezug auf die in diesem Kapitel vorgestellten Biomarkergruppen konnten dabei, so weit möglich, keine wesentlichen Differenzen festgestellt werden.

6.2.2.2 Auftreten der Arboran-/Fernanderivate

Wie bereits in Kapitel 2.5 und 2.6 erläutert, korreliert das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie der Verbindung H 17 an der Westfal/Stefan-Grenze mit dem verstärkten Auftreten von Cordaiten, Farnsamern (Pteridospermen) und ersten Koniferen (VLIEX, 1994). Daher lag das Hauptaugenmerk bei den GC/MS-Analysen von Gesamtextrakten fossiler Pflanzenreste auf den Arboran-/Fernanderivaten, um näher einzugrenzen, welche der genannten Pflanzengruppen den (oder die) tatsächlichen Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate darstellen. Neben Gesamtextrakten dieser drei Pflanzengruppen wurden aber auch die Gesamtextrakte von Makrofossilien anderer Pflanzengruppen (Farne, Bärlappe, Schachtelhalme) in bezug auf das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate untersucht, um zu überprüfen, ob diese Pflanzengruppen tatsächlich keine Rolle im Zusammenhang mit dem Auftreten der Verbindungen an der Westfal/Stefan-Grenze spielen.

6.2.2.2.1 Schachtelhalmgewächse

Im Rahmen der GC/MS-Analysen von Gesamtextrakten verschiedener Schachtelhalmgewächse (Calamiten) konnten die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 weder in fossilen Resten aus dem Stefan noch in fossilen Resten aus dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord identifiziert werden. Abbildung 6.19 zeigt neben der Photographie eines der untersuchten fossilen Schachtelhalm-Reste (Westfal) den hochsiedenden Bereich des Chromatogramms des dazugehörigen derivatisierten Gesamtextraktes. Außerdem sind die charakteristischen Ionenspuren der vier Arboran-/Fernanderivate dargestellt. Die Analyse dieser Ionenspuren ($m/z = 393$ für MATH, $m/z = 377$ für MAPH, $m/z = 374$ für DAPH 1 sowie $m/z = 388$ für DAPH 2) zeigt eindeutig, daß die Verbindungen im Gesamtextrakt nicht enthalten sind.

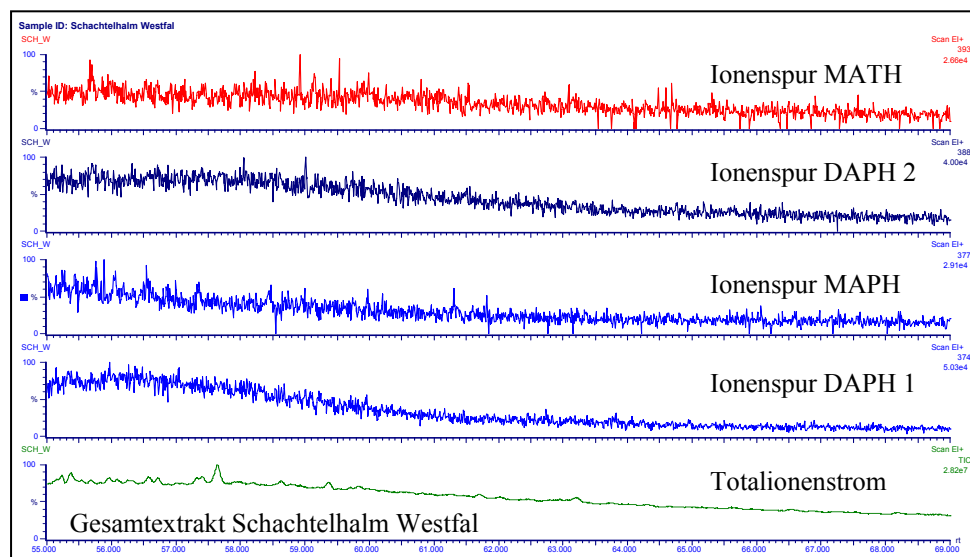
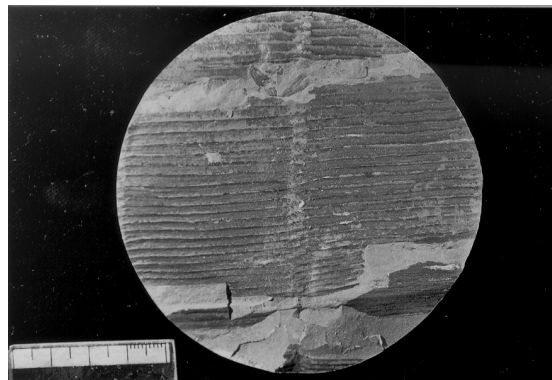


Abb. 6.19: Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Schachtelhalm-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Schachtelhalms (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord) Die Analyse der charakteristischen Ionenspur der Verbindung H 17 ($m/z = 402$) zeigt darüberhinaus, daß auch diese Verbindung nicht im Gesamtextrakt des Schachtelhalm-Restes enthalten ist. Die GC/MS-Analysen weiterer Gesamtextrakte von fossilen Schachtelhalmen aus dem Westfal und dem Stefan der Bohrung Wemmetsweiler-Nord sowie die GC/MS-

Analyse eines Gesamtextraktes von Calamiten-Blättern aus dem Westfal der Bohrung bestätigten dieses Ergebnis.

6.2.2.2 Bärlappgewächse

Eine weitere Pflanzengruppe, die aufgrund palynologischer Untersuchungen als Bioproduzent der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate unwahrscheinlich ist, sind die Bärlappe. Die Analyse der in Abbildung 6.20 dargestellten charakteristischen Ionenspuren der vier Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 verdeutlicht, daß die Verbindungen wie erwartet im Gesamtextrakt eines fossilen Siegelbaum-Restes (*Sigillaria*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord) nicht enthalten sind. Desweiteren sind auf dem Foto deutlich die geradzeilig angeordneten Blattnarben zu erkennen, die eine Differenzierung vom Schuppenbaum (*Lepidodendron*) mit seinen in Schrägzeilen angeordneten Blattnarben ermöglichen.

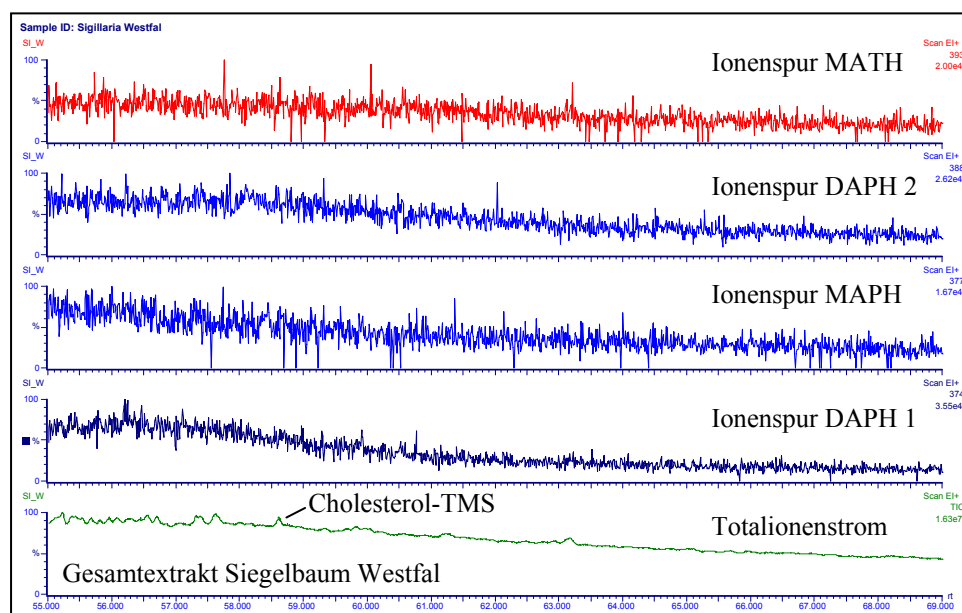
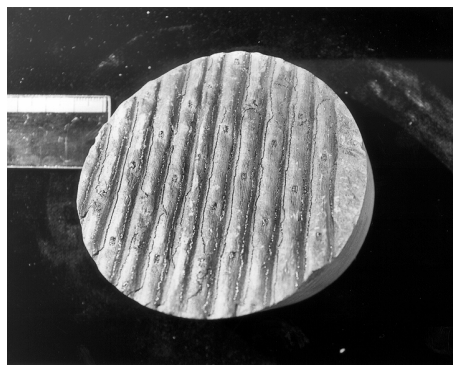


Abb. 6.20: Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Siegelbaum-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes des Siegelbaumes (*Sigillaria*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

Zum gleichen Ergebnis gelangt man bei der GC/MS-Analyse eines derivatisierten Gesamtextraktes von fossilen Siegelbaum-Blättern (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord) bzw. eines derivatisierten Gesamtextraktes eines Schuppenbaum-Restes (*Lepidodendron*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord; Abb. A-14 im Anhang).

6.2.2.2.3 Farne

Obwohl auch die Gruppe der Farne als Bioproduzent der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate unwahrscheinlich ist, wurden drei fossile *Pecopteris*-Reste aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord isoliert und deren Gesamtextakte auf die Arboran-/Fernanderivate hin untersucht. Abbildung 6.21 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für das derivatisierte Gesamtextakt eines *Pecopteris*-Restes aus dem Westfal. Die Analyse der charakteristischen Ionenspuren zeigt eindeutig, daß die Arboran-/Fernanderivate auch hier nicht enthalten sind.

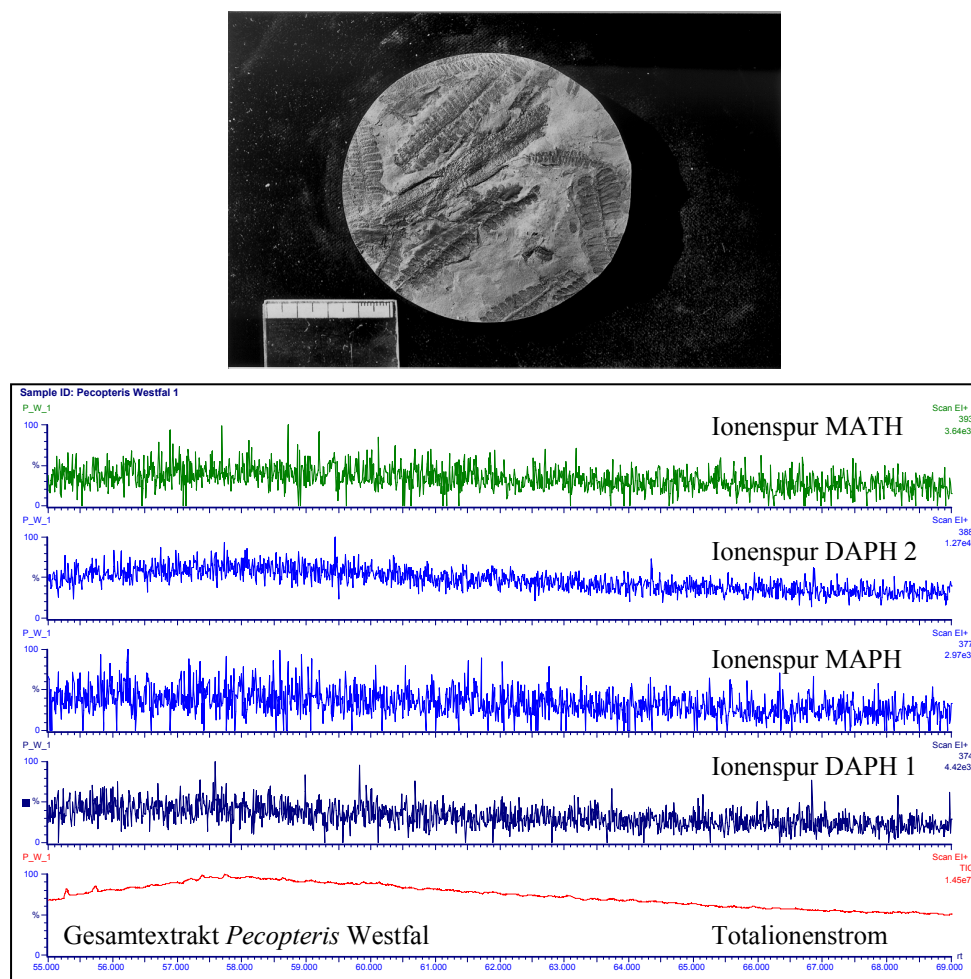


Abb. 6.21: Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit *Pecopteris*-Resten und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Pecopteris* (Westfal; Bohrung Wemmetsweiler-Nord) Da die Arboran-/Fernanderivate in den Bulk-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord erst ab dem Stefan nachgewiesen werden konnten, stellt sich die Frage, ob MATH, MAPH,

DAPH 1 und DAPH 2 möglicherweise erst in fossilen Farn-Resten aus dem Stefan nachweisbar sind. Allerdings konnten die Arboran-/Fernanderivate auch im Gesamtextrakt eines *Pecopteris*-Restes aus dem Stefan der Bohrung nicht identifiziert werden.

6.2.2.2.4 Nadelbäume (Koniferen)

Palynologische und organisch-geochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate unter anderem mit dem Auftreten erster Koniferen korreliert (VLIEX, 1994). Daher wurden in der vorliegenden Arbeit insgesamt acht verschiedene fossile Koniferen-Reste aus drei Lokationen (Odernheim, Saar/Nahe-Becken; Frankenberg, Hessen; Bletterbach, Südtirol, Nähe Bozen) untersucht. Die GC/MS-Analysen von Gesamtextrakten verschiedener fossiler Koniferen-Wedel aus Oderheim zeigen allerdings

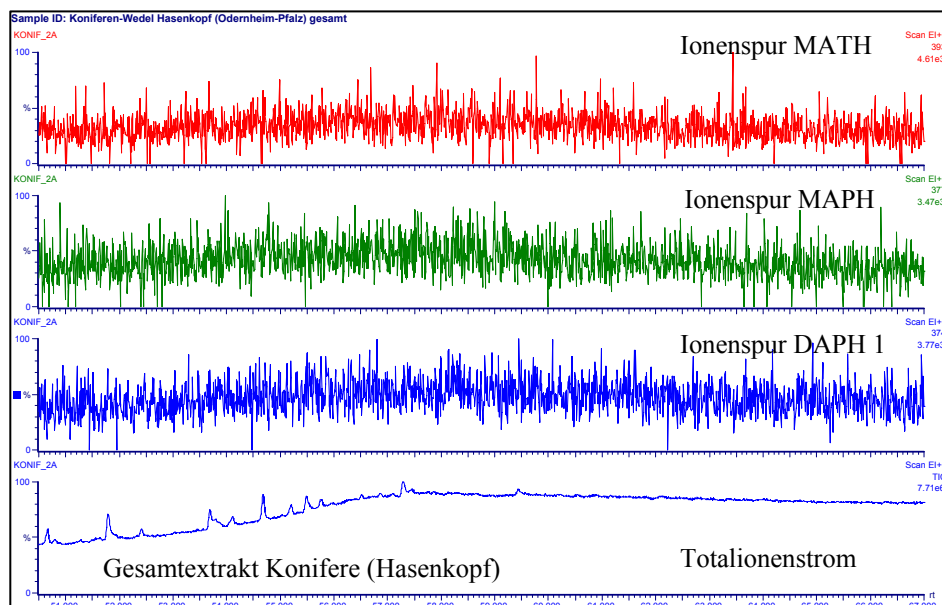
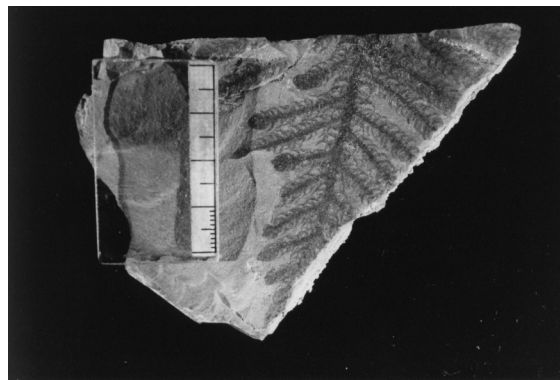


Abb. 6.22: Foto einer Spaltfläche mit einem Koniferen-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Koniferen-Wedels (Odernheim)

deutlich, daß MATH, MAPH und DAPH 1 im Extrakt fehlen (Abb. 6.22). DAPH 2 und die Verbindung H 17 fehlen ebenfalls. Das gleiche Ergebnis liefert die Analyse des

Gesamtextraktes eines fossilen Koniferen-Holzes, das ebenfalls aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken) stammt (Abb. 6.23). Auch hier fehlen die Arboran-/Fernanderivate.

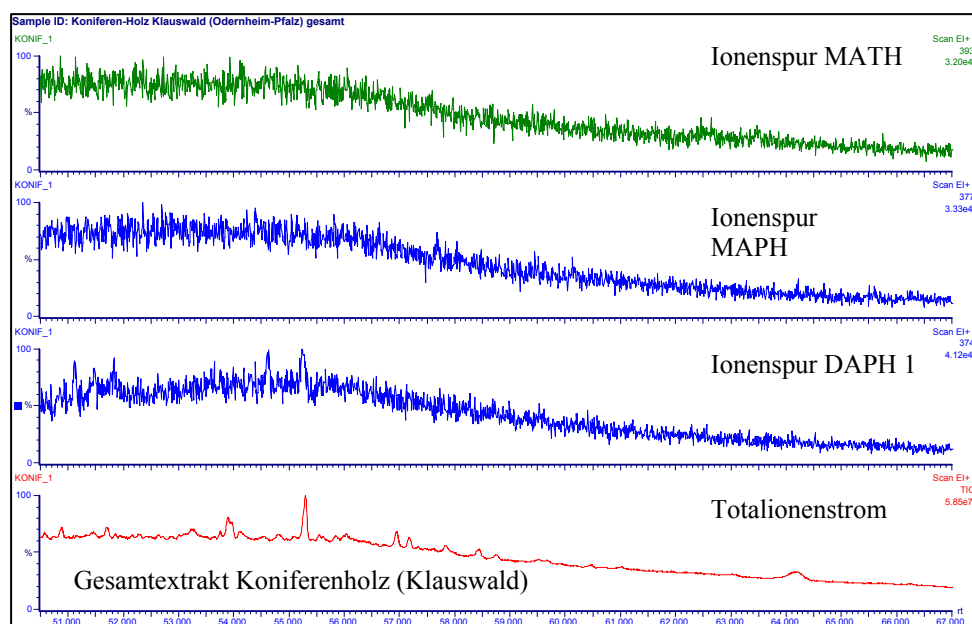


Abb. 6.23: Foto einer Spaltfläche mit einem Koniferen-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Koniferen-Holzes (Odernheim)

Desweiteren wurden zwei Koniferen-Reste aus dem Oberperm von Bletterbach sowie eine Koniferen-Probe aus Frankenberg extrahiert und der GC/MS-Analyse zugeführt. Aber auch in deren Gesamtextrakten konnten die Arboran-/Fernanderivate nicht nachgewiesen werden, so daß die Verbindungen also insgesamt in keinem der untersuchten fossilen Koniferen-Reste identifiziert werden konnten.

6.2.2.2.5 Farnsamer (Pteridospermen)

Eine weitere Pflanzengruppe, die als ein möglicher Bioproduzent für die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate identifiziert wurde, sind die Farnsamer (Pteridospermen). Daher wurde auch auf diese Pflanzengruppe bei der Auswahl der fossilen Pflanzenreste sowie den GC/MS-Analysen der entsprechenden Gesamtextrakte besonderes

Augenmerk gelegt. Mit *Alethopteris*, *Dicroidium*, *Lescuropteris*, *Macroneuropteris*, *Neuropteris* und *Odontopteris* standen Pflanzenfossilien von sechs verschiedenen Farnsamernarten für die organisch-geochemische Analyse zur Verfügung.

Abbildung 6.24 zeigt als erstes Beispiel den hochsiedenden Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von fossilem *Alethopteris* aus dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. Die Analyse der charakteristischen Ionenspuren zeigt, daß die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 in diesem Gesamtextrakt nicht enthalten sind.

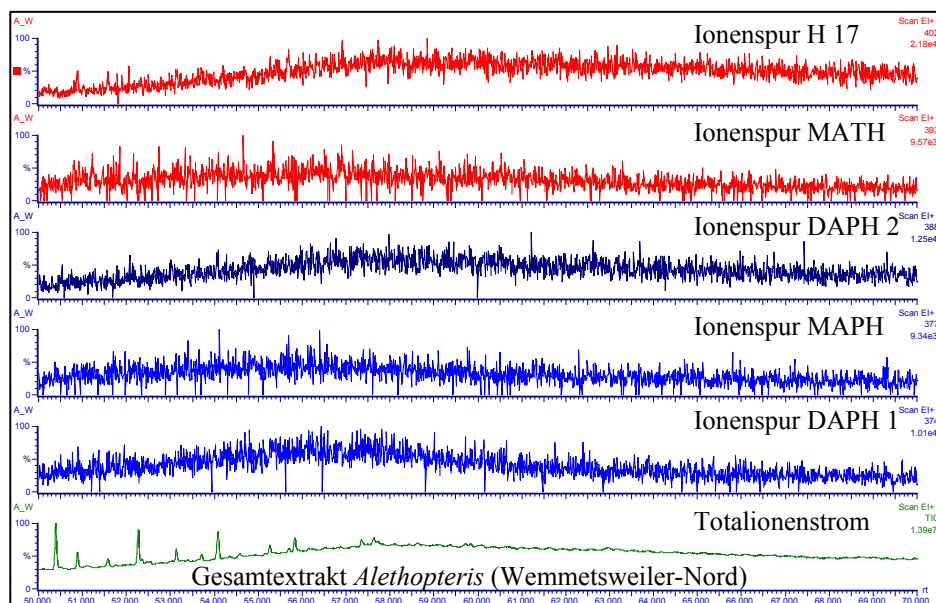


Abb. 6.24: Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit *Alethopteris*-Resten und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Alethopteris* (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord) Dieses Ergebnis konnte durch die GC/MS-Analyse des Gesamtextraktes eines zweiten fossilen *Alethopteris*-Restes aus der Grube Reisbach bestätigt werden. Darüberhinaus konnten die Arboran-/Fernanderivate auch in den Gesamtexttrakten von *Neuropteris* (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord), *Macroneuropteris subauriculata* (Westfal D, Zwickau-Lugau-

Oelsnitz) und *Dicroidium* (Oberperm, Totes Meer) sowie im Gesamtextrakt einer Farnsamer-Astgabel (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord) nicht identifiziert werden.

Die GC/MS-Untersuchungen von verschiedenen fossilen *Odontopteris*-Resten aus Blanzky (Autun-Becken, Frankreich) lieferten dagegen abweichende Ergebnisse. So konnten in einem Gesamtextrakt von *Odontopteris brardii* die Arboran-/Fernanderivate MATH und MAPH sowie die Verbindung H 17 anhand ihrer Massenspektren eindeutig identifiziert werden. Im Gesamtextrakt eines weiteren fossilen *Odontopteris brardii*-Restes aus Blanzky sowie im Gesamtextrakt eines fossilen *Odontopteris subcrenulata*-Restes aus Blanzky konnten zusätzlich zu diesen beiden Verbindungen auch noch die Arboran-/Fernanderivate DAPH 1 und DAPH 2 nachgewiesen werden. Abbildung 6.25 verdeutlicht exemplarisch das Vorkommen von MATH und MAPH im Gesamtextrakt von *Odontopteris subcrenulata*.

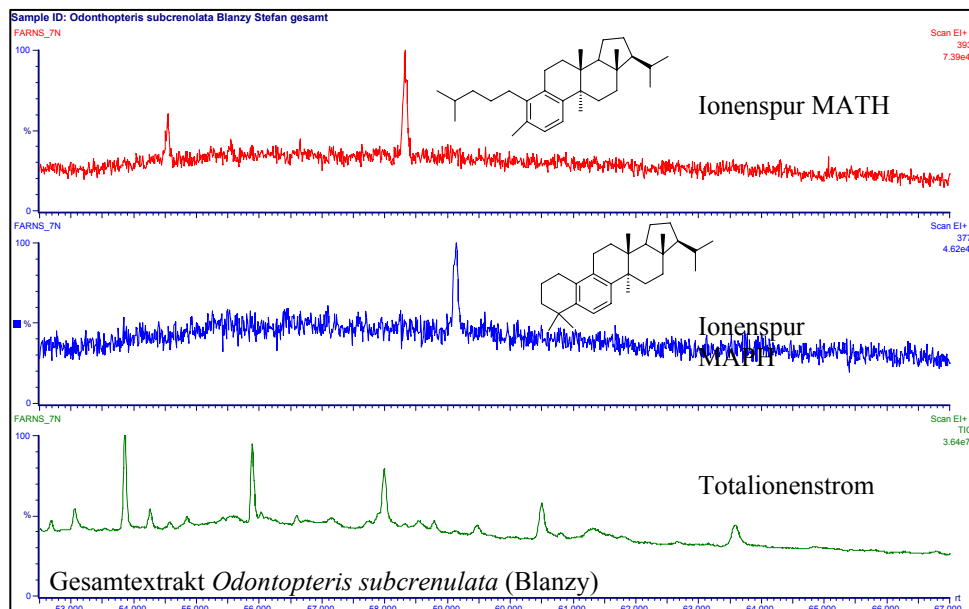
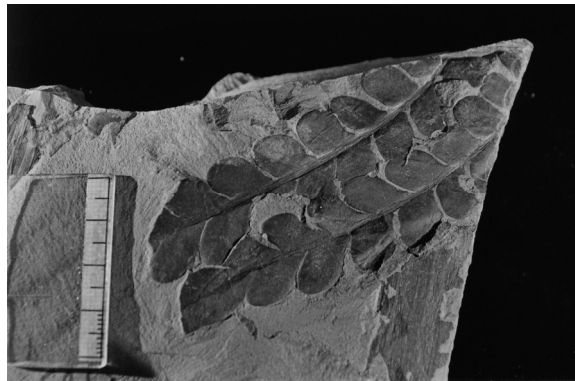


Abb. 6.25: Foto einer Spaltfläche mit einem *Odontopteris subcrenulata*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Odontopteris subcrenulata* (Blanzky)

Desweiteren konnten MATH und MAPH auch im Gesamtextrakt eines fossilen *Odontopteris reichiana*-Restes aus Oberhohndorf (bei Zwickau) sowie MATH, MAPH und DAPH 2 im

Gesamtextrakt eines *Odontopteris alpina*-Restes aus Cainsdorf identifiziert werden. Im Zusammenhang mit dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in den *Odontopteris*-Gesamtextrakten müssen jedoch zwei Aspekte beachtet werden. Zum einen konnten die Arboran-/Fernanderivate auch in Gesamtextrakten von Sedimentproben, die in unmittelbarer Nähe der jeweiligen fossilen Pflanzenreste entnommen wurden, eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 6.26). Lediglich für den *Odontopteris reichiana*-Rest aus Oberhohndorf lag keine derartige Sediment-Vergleichsprobe vor.

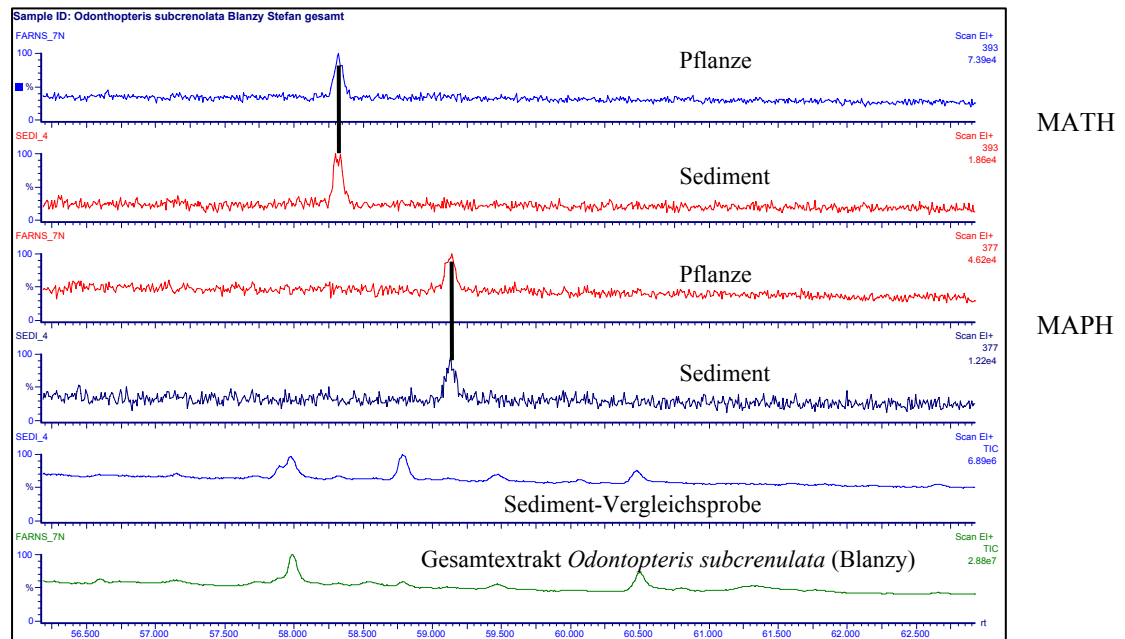


Abb. 6.26: Vergleich der charakteristischen Ionenspuren von MATH und MAPH in den Gesamtextrakten von *Odontopteris subcrenolata* (Blanzky) und einer Sediment-Vergleichsprobe

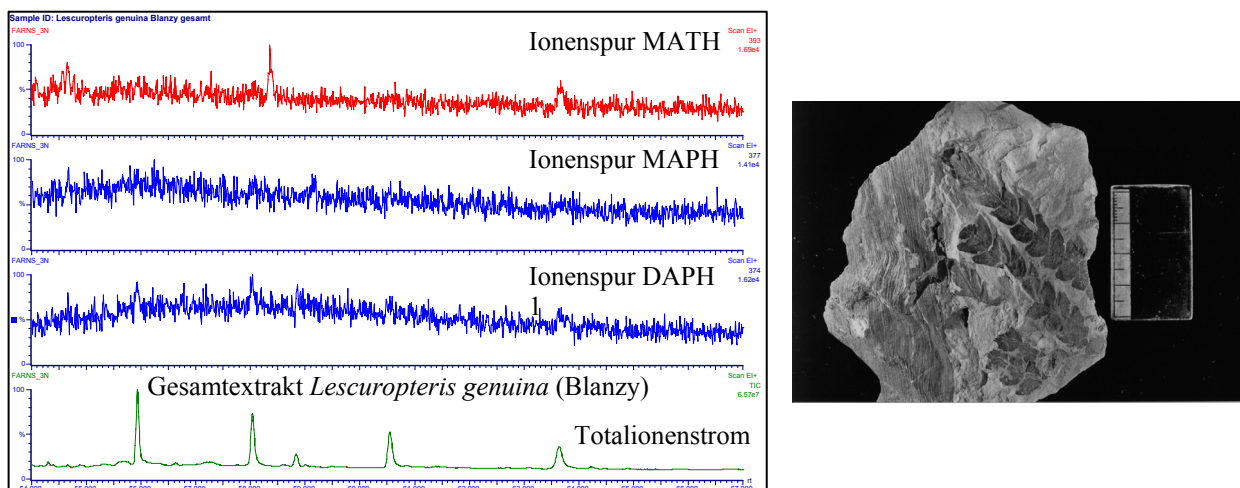


Abb. 6.27: Foto einer Spaltfläche mit einem *Lescuriopteris genuina*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von *Lescuriopteris genuina* (Blanzky, Autun-Becken)

Zum anderen fehlen die Arboran-/Fernanderivate sowohl im Gesamtextrakt eines fossilen *Lescuriopteris genuina*-Restes, einer weiteren Farnsamer-Art, aus Blanzky (Abb. 6.27) als auch im Gesamtextrakt einer fossilen *Odontopteris reichiana* GUTBIER aus der Grube Warndt

(Saar/Nahe-Becken, Heiligenwalder Schichten, Westfal D). Die Quantifizierung der Arboran-/Fernanderivate im Rahmen der GC/MS-Analysen (Tab. 6.8) ergab zudem, daß die Verbindungen im Gesamtextrakt von einem der beiden fossilen *Odontopteris brardii*-Reste aus Blanzky und im Gesamtextrakt von *Odontopteris subcrenulata* aus Blanzky sowie im Gesamtextrakt des *Odontopteris alpina*-Restes aus Cainsdorf in geringeren bzw. ähnlichen Konzentrationen wie in den Gesamtexttrakten der jeweiligen Sedimentproben vorliegen. Lediglich im Gesamtextrakt des zweiten fossilen *Odontopteris brardii*-Restes aus Blanzky weisen MATH mit 4,35 µg/g C_{org.} und die Verbindung H 17 mit 2,83 µg/g C_{org.} eine deutlich höhere Konzentration als im Gesamtextrakt der entsprechenden Sedimentprobe (2,76 µg/g C_{org.} MATH bzw. 1,15 µg/g C_{org.} H 17) auf. Die Konzentrationen von MAPH (0,97 µg/g C_{org.}) und DAPH 2 (0,73 µg/g C_{org.}) liegen hingegen auch in diesem Gesamtextrakt im Bereich bzw. unter den Konzentrationen der Verbindungen im Gesamtextrakt der Sediment-Vergleichsprobe (je 0,92 µg/g C_{org.}). DAPH 2 konnte nicht quantifiziert werden.

Probe	MATH [µg/g C _{org.}]	MAPH [µg/g C _{org.}]	DAPH 1 [µg/g C _{org.}]	DAPH 2 [µg/g C _{org.}]	H 17 [µg/g C _{org.}]
<i>Odontopteris brardii</i> Blanzky	0,28	0,16	n.d.	n.d.	0,16
Sedimentvergleich	1,7	1,34	n.d.	n.d.	0,56
<i>Odontopteris brardii</i> Blanzky	4,35	0,97	n.q.	0,73	2,83
Sedimentvergleich	2,76	0,92	n.q.	0,92	1,15
<i>Odontopteris subcrenulata</i> Blanzky	0,57	0,3	0,12	n.q.	0,46
Sedimentvergleich	0,48	0,16	0,16	n.q.	0,18
<i>Lescuropteris genuina</i> Blanzky	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Odontopteris reichiana</i> Grube Warndt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Odontopteris reichiana</i> Oberhohndorf	2,81	1,52	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Odontopteris alpina</i> Cainsdorf	1,58	0,72	n.d.	0,57	n.d.
Sedimentprobe Aufschluß Cainsdorf	4,26	0,71	n.d.	0,85	n.d.

Tab. 6.8: Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtexttrakten verschiedener fossiler Farnsamer-Reste (n.d. ≡ nicht nachweisbar; n.q. ≡ nicht quantifizierbar)

6.2.2.2.6 Cordaiten

Eine dritte Pflanzengruppe die ebenso wie Koniferen und Farnsamer als Bioproduzent der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate in Frage kommt, ist die Gruppe der Cordaiten, die den Gymnospermen zugeordnet werden. Daher wurde auch diese Pflanzengruppe bei der Auswahl der fossilen Pflanzenreste sowie der GC/MS-Analyse der entsprechenden Gesamtextrakte besonders berücksichtigt. Insgesamt standen 26 fossile Cordaiten-Reste aus verschiedenen Kohlenbecken für die organisch-geochemische Analyse zur Verfügung.

Abbildung 6.28 zeigt als erstes Beispiel den hochsiedenden Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes von einem fossilen Cordaiten-Rest aus dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. Durch die Analyse der charakteristischen Ionenspuren und der entsprechenden Massenspektren konnten die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 im Gesamtextrakt dieses Cordaiten-Restes eindeutig nachgewiesen werden. Auffällig ist dabei insbesondere, daß die beiden Arboran-/Fernanderivate MATH und MAPH als Hauptbestandteile des hochsiedenden Bereiches des Gesamtextraktes auftreten.

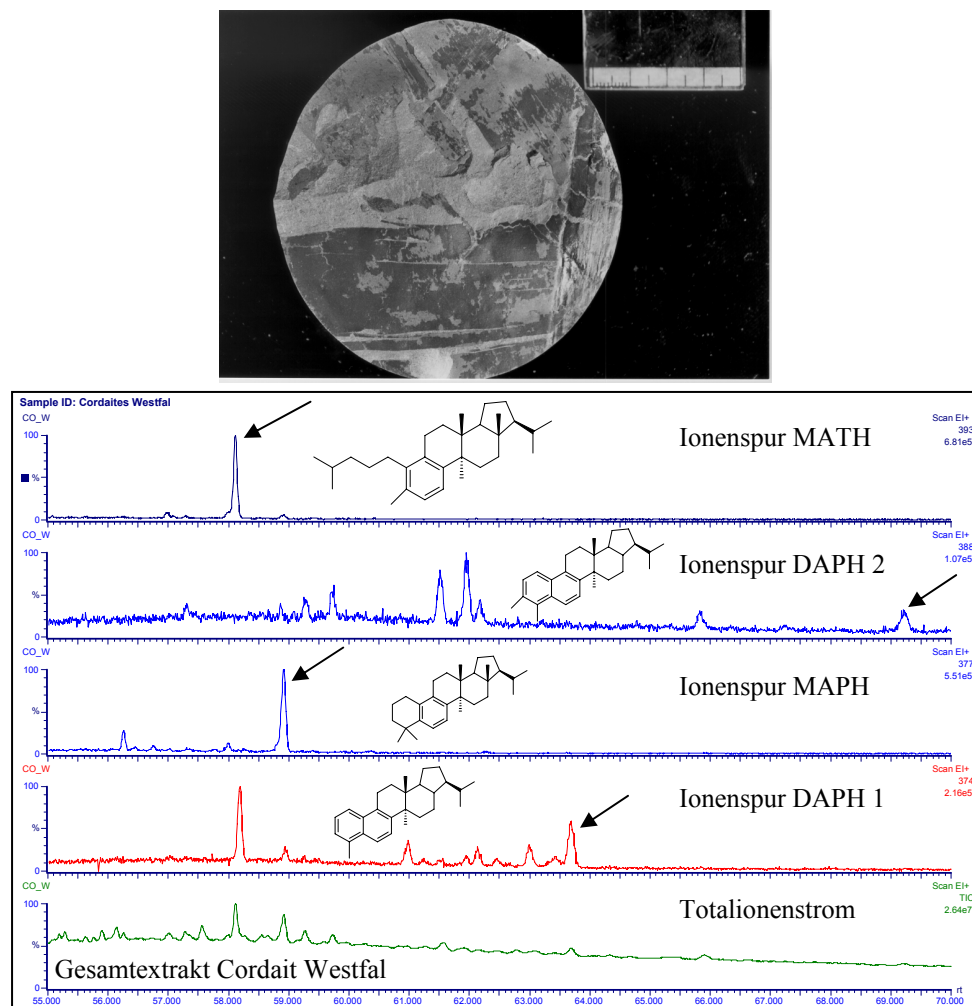


Abb. 6.28: Foto einer Spaltfläche eines Bohrkerns mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)
Im Gesamtextrakt einer Sedimentprobe, die in unmittelbarer Nähe dieses fossilen Pflanzenrestes entnommen wurde, konnten die Arboran-/Fernanderivate dagegen nicht identifiziert werden. In Abbildung 6.29 sind die entsprechenden hochsiedenden Bereiche der jeweiligen Chromatogramme exemplarisch für die charakteristischen Ionenspuren von MATH ($m/z = 393$) und MAPH ($m/z = 377$) gegenübergestellt. Zwar sind in den Ionenspuren, die der Sediment-Vergleichsprobe zuzuordnen sind, im Bereich der Retentionszeiten von MATH und

MAPH schwache Peaks zu beobachten, die dazugehörigen Massenspektren sind jedoch nicht mit denen für MATH und MAPH identisch.

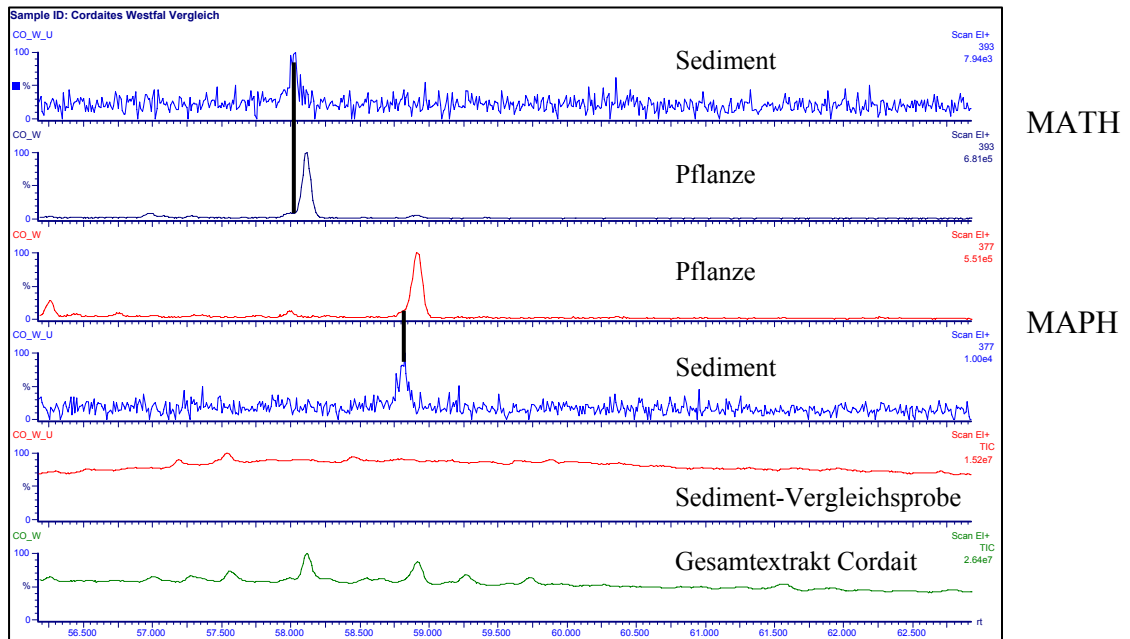


Abb. 6.29: Vergleich der charakteristischen Ionenspuren von MATH und MAPH in den Gesamtexttrakten eines Cordaiten (Bohrung Wemmestweiler-Nord) und einer Sediment-Vergleichsprobe

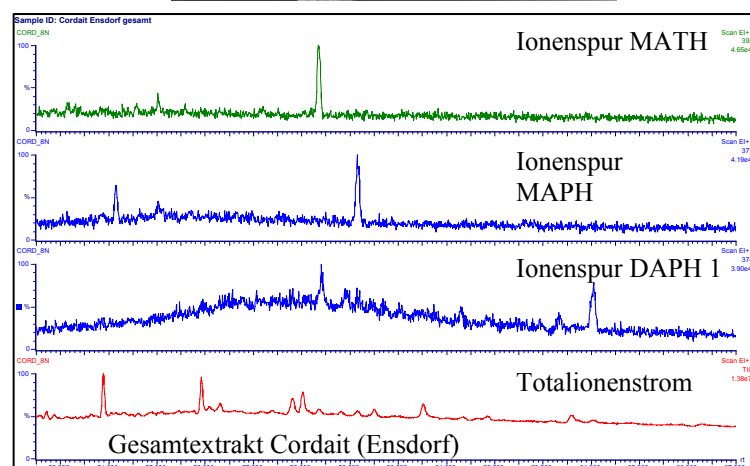
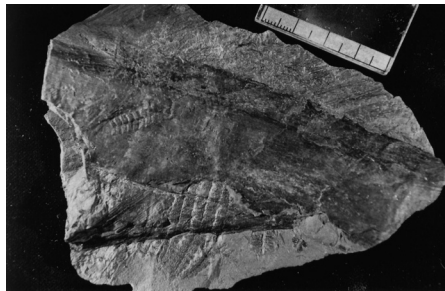


Abb. 6.30: Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Bergwerk Ens Dorf)

Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in Cordaiten-Extrakten und ihr Fehlen in den Gesamtexttrakten von Sediment-Vergleichsproben konnte im weiteren Verlauf der Untersuchungen an zahlreichen fossilen Cordaiten-Resten, die aus anderen Lokationen des

Saar/Nahe-Beckens stammen (Grube Reisbach, Bergwerk Ensdorf, Bohrung Callbach) bestätigt werden (Abb. 6.30; Tab. 6.9). Dabei konnten MATH und MAPH in allen untersuchten Cordaiten-Extrakten aus dem Saar/Nahe-Becken nachgewiesen werden. DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17, die auch im Cordaiten-Extrakt aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Abb. 6.28) im Vergleich zu MATH und MAPH deutlich schwächer vertreten waren, traten dagegen in den Gesamtextrakten einiger fossiler Cordaiten-Reste aus der Grube Reisbach nur in Spuren auf oder konnten gar nicht nachgewiesen werden. Diese qualitativen Beobachtungen konnten zusätzlich durch die Quantifizierung der Verbindungen bestätigt werden (Tab. 6.9). So erreichen MATH mit 32,02 µg/g C_{org.}, MAPH mit 25,16 µg/g C_{org.}, DAPH 1 mit 9,15 µg/g C_{org.}, DAPH 2 mit 3,43 µg/g C_{org.} und H 17 mit 10,29 µg/g C_{org.} im Gesamtextrakt des fossilen Cordaiten-Restes aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord die höchsten Konzentrationen aller untersuchten fossilen Cordaiten-Reste aus dem Saar/Nahe-Becken. Allen Proben gemeinsam ist, daß MATH und MAPH von den Arboran-/Fernderivaten jeweils die höchsten Konzentrationen erreichen.

Probe	MATH [µg/g C _{org.}]	MAPH [µg/g C _{org.}]	DAPH 1 [µg/g C _{org.}]	DAPH 2 [µg/g C _{org.}]	H 17 [µg/g C _{org.}]
Wemmetsweiler Cordait	32,02	25,16	9,15	3,43	10,29
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Reisbach Cordait (<i>Cord_3</i>)	1,93	0,48	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_4</i>)	1,13	0,68	n.q.	n.d.	0,083
Cordait (<i>Cord_5</i>)	0,45	0,28	n.d.	n.d.	0,037
Cordait (<i>Cord_10n</i>)	0,91	0,8	n.q.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_11n</i>)	1,12	0,84	n.q.	n.d.	0,12
Cordait (<i>Cord_14n</i>)	0,05	0,04	n.q.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_15n</i>)	0,74	0,61	n.q.	n.q.	0,08
Cordait (<i>Cord_16n</i>)	0,37	0,34	0,091	n.q.	0,042
Cordait (<i>Cord_19</i>)	0,32	0,21	n.q.	n.q.	n.d.
Callbach Cordait (<i>Cord_6</i>)	0,56	0,53	0,53	1,04	0,26
Ensdorf Cordait (<i>Cord_8n</i>)	0,61	0,47	0,61	0,4	0,12
Cordait Stefan A (<i>Cord_9n</i>)	2,56	1,11	1,11	n.d.	0,45
Sedimentvergleich (<i>Sedi_8</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. 6.9: Konzentrationen der Arboran-/Fernderivate in Gesamtextrakten verschiedener fossiler Cordaiten-Reste aus dem Saar/Nahe-Becken (n.d. ≡ nicht nachweisbar; n.q. ≡ nicht quantifizierbar)

Das Auftreten der Arboran-/Fernderivate in Gesamtextrakten fossiler Cordaiten-Reste ist nicht auf das Saar/Nahe-Becken beschränkt. So konnten die Verbindungen desweiteren auch in verschiedenen Cordaiten-Extrakten aus Blanzky (Autun-Becken) nachgewiesen werden (Abb. 6.31). Allerdings sind die Arboran-/Fernderivate in Proben aus Blanzky im Gegensatz zu denen aus dem Saar/Nahe-Becken nicht nur in den Cordaiten-Extrakten, sondern auch in den Gesamtextrakten der jeweiligen Sediment-Vergleichsproben nachweisbar. Die Quantifizierung der Verbindungen zeigt jedoch deutlich, daß diese in den Sediment-

Vergleichsproben im Vergleich zu den Cordaiten-Extrakten in deutlich geringeren Konzentrationen auftreten (Tab. 6.10).

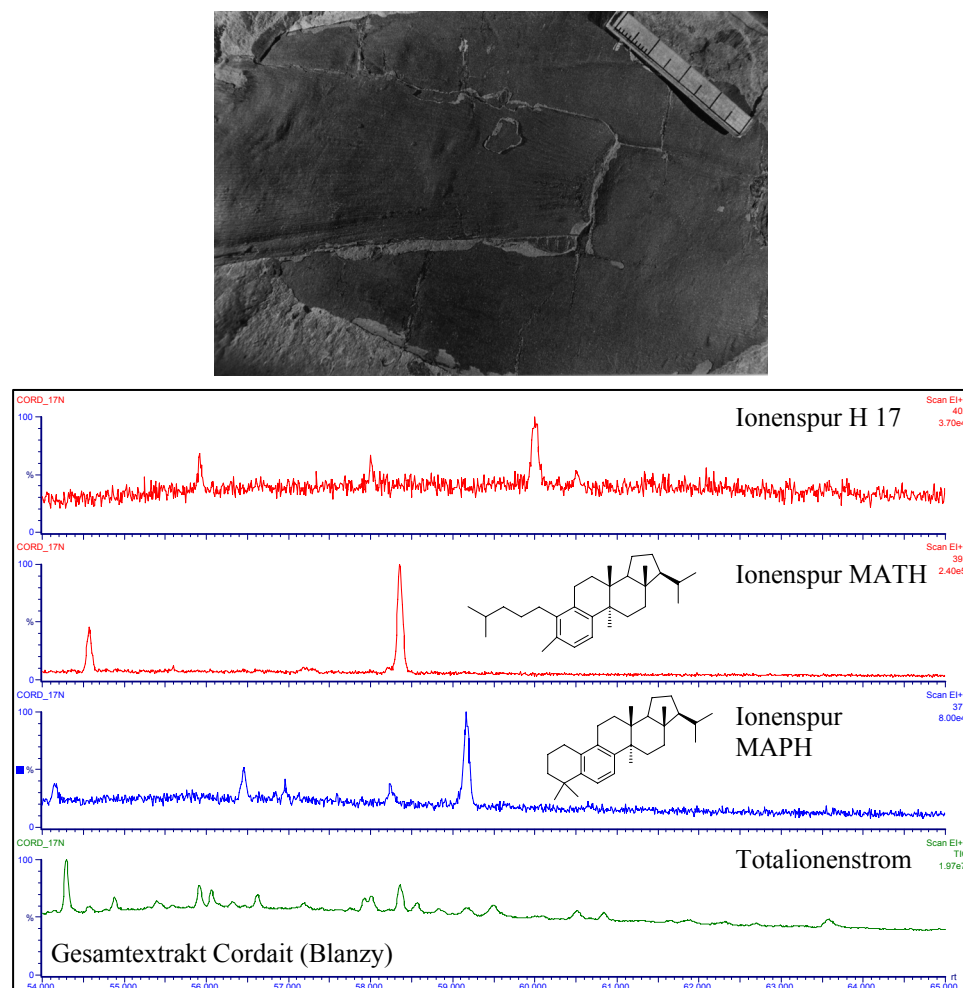


Abb. 6.31: Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Blanzly)

Probe	MATH [$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$]	MAPH [$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$]	DAPH 1 [$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$]	DAPH 2 [$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$]	H 17 [$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$]
Lally (F) Cordait	kein $\text{C}_{\text{org.}}$	kein $\text{C}_{\text{org.}}$	n.q.	n.d.	n.d.
Blanzly Cordait (<i>Cord_12n</i>)	3,08	0,86	n.d.	n.d.	0,29
Sedimentvergleich (<i>Sedi_7</i>)	0,55	0,16	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_13</i>)	1,11	0,49	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich (<i>Sedi_9</i>)	0,31	0,13	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_17</i>)	6,22	1,61	0,29	n.q.	0,56
Sedimentvergleich (<i>Sedi_6</i>)	1,01	0,35	n.d.	n.d.	0,11

Tab. 6.10: Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten verschiedener fossiler Cordaiten-Reste aus Blanzly und Lally (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)

MATH erreicht beispielsweise in einem der Cordaiten-Extrakte (*Cord_17*) aus Blanzly eine Konzentration von $6,22 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$, im Gesamtextrakt der entsprechenden Sediment-Vergleichsproben ist die Verbindung dagegen lediglich mit einer Konzentration von $1,01 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ vertreten. Für MAPH ($1,61 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}} \leftrightarrow 0,35 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$), DAPH 1 ($0,29 \mu\text{g/g C}_{\text{org.}} \leftrightarrow$

n.d.), DAPH 2 (n.q. ↔ n.d.) und H 17 (0,56 µg/g C_{org.} ↔ 0,11 µg/g C_{org.}) ergeben sich ähnliche Resultate. Darüberhinaus konnten MATH, MAPH und DAPH 1 auch im Gesamtextrakt eines fossilen Cordaiten-Restes aus Lally (Frankreich, Unterperm) eindeutig identifiziert werden. Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate ist also offenbar nicht auf das Oberkarbon beschränkt, sondern läßt sich auch in fossilen Cordaiten-Resten aus dem Unterperm weiterverfolgen.

Ein abweichendes Ergebnis lieferten die GC/MS-Analysen von Gesamtextrakten fossiler Pflanzenreste aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken. Im Gegensatz zu den Cordaiten-Extrakten aus dem Saar/Nahe-Becken und aus Frankreich konnten die Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten von Cordaiten aus dem Unterperm von Crock (Thüringen), aus dem Unterrotliegenden des Döhlen-Beckens (Abb. 6.32) sowie aus dem Westfal D von Zwickau-Lugau-Oelsnitz nicht identifiziert werden.

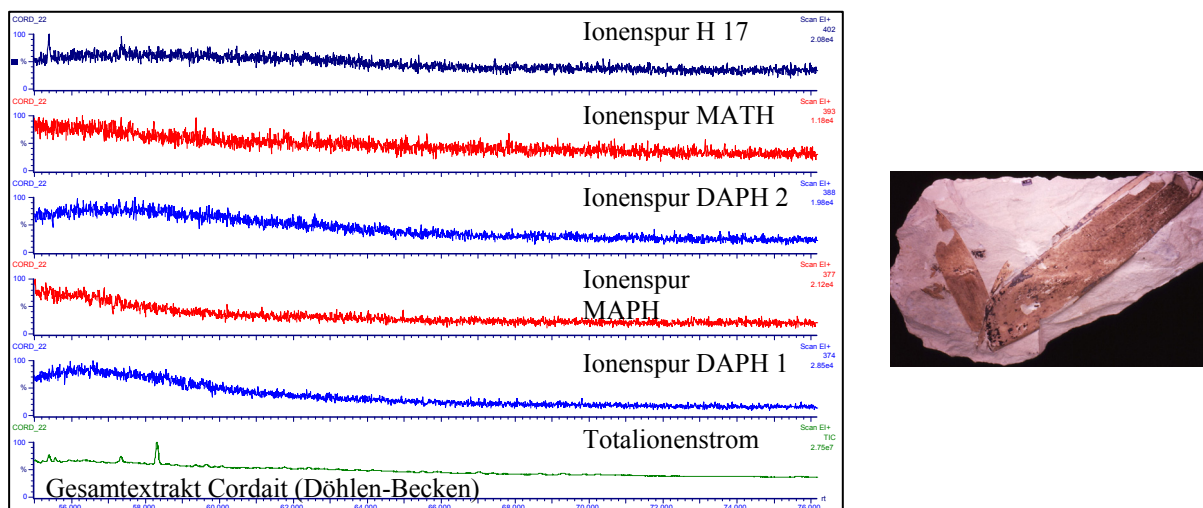


Abb. 6.32: Foto einer Spaltfläche mit einem Cordaiten-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Tuff über dem 3. Flöz, Döhlen-Becken, Unterrotliegend)

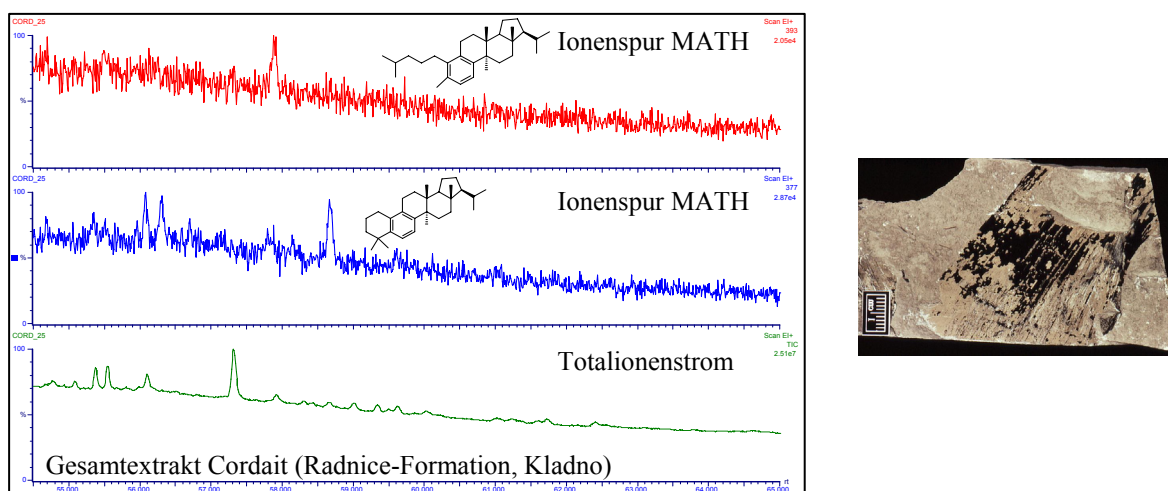


Abb. 6.33: Foto einer Spaltfläche mit einem *Cordaites principalis*-Rest und hochsiedender Bereich des Chromatogramms eines Gesamtextraktes dieses Cordaiten (Radnice-Formation, Kladno, Westfal C, Bolsovium)

Im Gesamtextrakt eines fossilen *Cordaites principalis*-Holzstückes aus der Radnice-Formation (Westfal C) von Kladno (Tschechische Republik) sind MATH (0,19 mg/g C_{org.}) und MAPH (0,25 µg/g C_{org.}) dagegen in ähnlichen Konzentrationen wie in den Cordaiten-Extrakten aus der Grube Reisbach nachweisbar (Abb. 6.33).

Insgesamt konnten also die Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten aller untersuchten Cordaiten-Extrakte, mit Ausnahme der fossilen Cordaiten-Reste aus einigen mitteldeutschen Kohlenbecken, nachgewiesen werden. Dabei erreichen MATH und MAPH durchweg die höchsten Konzentrationen der Verbindungsklasse, während DAPH 1, DAPH 2 und H 17 in der Regel in deutlich niedrigeren Mengen auftreten bzw. in einigen Cordaiten-Extrakten auch vollständig fehlen. In den Gesamtextrakten von Sedimentproben, die in unmittelbarer Nähe einiger der fossilen Reste entnommen wurden, konnten die Verbindungen darüberhinaus nicht (Saar/Nahe-Becken) bzw. nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen (Blanzky) identifiziert werden. Das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate im Gesamtextrakt eines Cordait-Vitrits aus dem Ruhrkarbon (Bottrop) dürfte schließlich auf die zu hohe thermische Belastung des Materials (MPI 1 = 0,92, R_c = 0,95 %) zurückzuführen sein und unterstreicht die oben bereits erwähnte Bedeutung der Inkohlung für das Auftreten der Verbindungen.

7. Diskussion

7.1 Organische Geochemie der Kohlen- und Sedimentproben

7.1.1 Einfluß des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze auf die Kohlenstoffisotopie von Kohlen- und Sedimentproben am Beispiel der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Saar/Nahe-Becken)

Mit Hilfe der Analyse der Kohlenstoffisotopie sollte überprüft werden, ob sich Unterschiede in der Biomarkerzusammensetzung der verschiedenen Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auch in deren Isotopie wiederfinden lassen.

Es ist bekannt, daß die Analyse der Kohlenstoff-Isotopenverteilung von gaschromatographisch isolierten Biomarkern Rückschlüsse auf deren Ursprung zuläßt (HAYES et al., 1987, 1990). HAYES et al. (1987) konnten beispielsweise zeigen, daß ein Porphyrin im eozänen Messeler Ölschiefer, für das ein Algen-Ursprung anzunehmen ist, mit -22,15 ‰ eine um rund 2 ‰ schwerere Kohlenstoffisotopie aufweist als Porphyrine, die auf einen bakteriellen Ursprung zurückzuführen sind ($\delta^{13}\text{C} = -23,96 \text{ ‰}$). Dies ist damit zu begründen, daß methanotrophe Bakterien, die in der Chemokline (Trennschicht zwischen dem anaeroben und aeroben Teil eines Wasserkörpers) leben, in der Lage sind, Methan, das im anaeroben Wasserkörper produziert wurde, zur Umsetzung von Biomasse zu nutzen. Bei diesem Prozeß kommt es zu einer deutlichen Abnahme des ^{13}C -Gehaltes in der Biomasse, da diese Bakterien bevorzugt das leichtere (mit ^{12}C angereicherte), biogen gebildete Methan zur Biosynthese verwenden (HAYES et al., 1987; FREEMAN et al., 1990). Biogen gebildetes Methan in marinen Sedimenten weist $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -110 und -60 ‰ auf, biogen gebildetes Methan aus Süßwassersedimenten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -65 und -50 ‰ (WHITICAR et al., 1986; WHITICAR & FABER, 1986).

In einer anderen Arbeit konnten FREEMAN et al. (1994) zeigen, daß aromatisierte Kohlenwasserstoffe durchschnittlich rund 1,2 ‰ leichter sind als ihre diagenetischen Vorläuferverbindungen. Allerdings kann dies nach Meinung der Autoren nicht als Beweis für einen Zusammenhang zwischen Kohlenstoffisotopie und diagenetischer Aromatisierung gewertet werden. Die Autoren konnten aber deutliche Unterschiede in der Kohlenstoffisotopie zwischen einzelnen Serien von Verbindungen feststellen. Sie konnten zeigen, daß polycyclische aromatische Verbindungen des Oleanan-, Lupan- und Ursan-Typs, die auf aquatische Makrophyten zurückzuführen sind, im Vergleich zu Verbindungen, die von

Landpflanzen gebildet werden (zum Beispiel polycyclische aromatische Verbindungen des Arboran-Typs), deutlich mit dem schwereren Kohlenstoffisotop ^{13}C angereichert sind. Daraus zogen sie den Schluß, daß Unterschiede in der Kohlenstoffisotopie Rückschlüsse auf das biologische Ausgangsmaterial dieser Verbindungen zulassen.

Ergebnisse von isotopengeochemischen Untersuchungen an organischem Material aus Sedimenten und Kohlen aus dem jüngeren Paläozoikum sind hingegen in der Literatur bisher nur wenig dokumentiert. Die meisten der Arbeiten befassen sich dabei mit dem Einfluß der Inkohlung auf das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis der organischen Substanz und stellen durchweg fest, daß sich die Kohlenstoffisotopenverhältnisse in Kohlen und Ölschiefen mit steigender Inkohlung im Gegensatz zu den chemischen Strukturen von Biomarkern, die sich bei thermischer Belastung erheblich ändern können, nur unwesentlich (im Bereich $< 1 \text{ ‰}$) ändern (SCHOELL, 1984; BUCHARDT et al., 1986; CLAYTON & BOSTICK, 1986; FAURE, 1986; HOEFS, 1997). Änderungen der Kohlenstoffisotopenverhältnisse werden daher überwiegend mit Variationen der Pflanzengesellschaften und des Klimas in Beziehung gesetzt. SCHWARZKOPF & SCHOELL (1985) konnten im Rahmen von isotopengeochemischen Untersuchungen an Steinkohlen aus dem Ruhrkarbon mit hohen Anreicherungen einzelner Maceralgruppen nachweisen, daß sich die Kohlenstoffisotopie bei Exiniten und Vitriniten kaum unterscheidet, während die Inertinite eine Tendenz zu geringfügig positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zeigen. Deutlichere Variationen zwischen den Maceralgruppen sind dagegen bei den δD -Verhältnissen zu beobachten und werden von SCHWARZKOPF & SCHOELL (1985) auf primäre Isotopenunterschiede im pflanzlichen Eintrag zurückgeführt. SIMONEIT et al. (1995) führten darüberhinaus komponentenspezifische Isotopenuntersuchungen am Extrakt einer bituminösen Kohle aus dem Karbon durch. Aufgrund der durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der n-Alkane ($\delta^{13}\text{C} = -27,2 \text{ ‰}$), der Isoprenoide ($\delta^{13}\text{C} = -26,1 \text{ ‰}$) sowie der Sesqui- und Diterpenoide ($\delta^{13}\text{C} = -26 \text{ ‰}$) nahmen die Autoren für diese Verbindungen höhere Landpflanzen als Ursprung an. Die deutlich negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Hopane ($\delta^{13}\text{C} = -30,1$ bis $-43,3 \text{ ‰}$; Durchschnitt $-34,7 \text{ ‰}$) im Vergleich zur Kohlenstoffisotopie des Gesamtextraktes ($\delta^{13}\text{C} = -25,03 \text{ ‰}$) wurden dagegen als Hinweis auf einen zumindest teilweise mikrobiellen Ursprung dieser Verbindungen gedeutet.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben aus dem Bereich des Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $-23,4$ und $-24,3 \text{ ‰}$ auf. Für die Proben aus dem Bereich des Stefan wurden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $-22,3$ und $-25,1 \text{ ‰}$ gemessen. Insgesamt bewegen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Proben also mit einer

Ausnahme in einem Bereich zwischen -22 und -25 ‰, wobei die leichteren Isotopenwerte bei den Proben höherer Teufe, die schwereren Werte bei den Proben geringerer Teufe anzutreffen sind. Trotzdem ist festzustellen, daß sich der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze des Saar/Nahe-Beckens offenbar nicht in den Kohlenstoffisotopen der Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord widerspiegelt, da bei den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen den Proben aus dem Westfal und den Proben aus dem Stefan keine gravierenden Unterschiede festzustellen sind. Dies bestätigen auch die nur gering ($\approx 0,5$ ‰) voneinander abweichenden durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Westfal- und Stefan-Proben. Für die Westfal-Proben errechnet sich ein durchschnittlicher $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-24,01$ ‰, während sich für die Stefan-Proben ein durchschnittlicher $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-24,41$ ‰ errechnet. Ohne Berücksichtigung der Probe aus $432,1$ Metern Teufe ($\delta^{13}\text{C} = -31,68$ ‰), deren Kohlenstoffisotopie deutlich von den Isotopen der übrigen Stefan-Proben abweicht, ergibt sich für die Stefan-Proben ein durchschnittlicher $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-23,85$ ‰. Diese Werte liegen alle in einem Größenbereich, den auch andere Autoren bei Messungen der Kohlenstoffisotopie an verschiedenen anderen Kohlen aus dem Oberkarbon (zum Beispiel: $\delta^{13}\text{C} = -23$ bis -25 ‰, DEGENS, 1969; $\delta^{13}\text{C} = -23,8$ bis $-27,1$ ‰, SCHOELL, 1984; $\delta^{13}\text{C} = -25,03$ ‰, SIMONEIT et al., 1995), sowie PETERS-KOTTIG et al. (2002, 2003) bei Messungen der Kohlenstoffisotopie an verschiedenen Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ($\delta^{13}\text{C} = -22$ bis -25 ‰) fanden. PETERS-KOTTIG et al. (2002, 2003) konnten darüberhinaus im jüngeren Paläozoikum durch einen Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die sie für terrestrisches organisches Material erhielten, mit Isotopenkurven für marine Karbonate und marinen C_{org} . (HAYES et al., 1999; VEIZER et al., 1999) eine Kopplung des terrestrischen und des marinen Bereiches über die Atmosphäre feststellen.

Zusammenfassend können also die in der vorliegenden Arbeit ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwar als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Bioproduzenten der organischen Substanz in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord und damit auch die Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate zu den höheren Landpflanzen gehörten (FREEMAN et al., 1994), ein direkter Einfluß des von VLIEX (1994) beschriebenen erstmaligen Auftretens der Arboran-/Fernanderivate an der Westfal/Stefan-Grenze auf die Kohlenstoffisotopie der einzelnen Proben ist jedoch nicht feststellbar. Auffällig im vorliegenden Probensatz aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ist lediglich die Probe aus $432,1$ Metern Teufe, die mit $-31,68$ ‰ eine deutlich negativere Kohlenstoffisotopie als alle anderen untersuchten Proben der Bohrung aufweist. Der somit deutlich höhere Anteil von leichtem ^{12}C in dieser Probe deutet damit möglicherweise auf eine zumindest teilweise

mikrobielle Überarbeitung des organischen Materials der Probe hin (HAYES et al., 1987; FREEMAN et al., 1990, SIMONEIT et al.; 1995).

7.1.2 Vergleich der Kohlenstoffisotopie von Kohlen- und Sedimentproben aus dem Oberkarbon und Unterperm des Saar/Nahe-Beckens

Neben der Kohlenstoff-Isotopenverteilung von Bulk-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord des Saar/Nahe-Beckens (Oberkarbon), wurden auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener Sedimentproben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach, die stratigraphisch ins Rotliegende (Unterperm) zu stellen sind, bestimmt.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Proben aus der Bohrung Meisenheim bewegen sich dabei in einem Bereich zwischen $-20,97$ und $-26,27$ ‰, wobei mit zunehmender Teufe eine deutliche Abnahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um rund 5 ‰ zu beobachten ist. Allerdings lagen nur für vier der sechs untersuchten Proben Angaben zur Teufe vor, so daß nicht auszuschließen ist, daß es sich bei diesem deutlichen Unterschied in der Kohlenstoffisotopie um Extremwerte innerhalb der Bohrung handelt. Der durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Proben ist mit $-22,81$ ‰ rund 1,2 ‰ schwerer als für die Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. Für die untersuchten Proben aus der Bohrung Nußbach ergab sich ein ähnliches Bild. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen hier in einem Bereich zwischen $-20,65$ ‰ und $-22,7$ ‰, wobei die leichtesten Isotopiewerte im mittleren Teufenbereich der Probenserie anzutreffen sind. Insgesamt weisen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Vergleich zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aus der Bohrung Meisenheim wesentlich geringere Schwankungen auf. Der durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Proben aus der Bohrung Nußbach ist mit $-21,75$ ‰ noch positiver als für die Proben aus der Bohrung Meisenheim und liegt rund 2 ‰ über dem Wert für die oberkarbonischen Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord. Insgesamt werden also die durchschnittlichen Kohlenstoffisotopien der drei beprobten Bohrungen aus dem Saar/Nahe-Becken vom Westfal ($-24,01$ ‰), über das Stefan ($-23,85$ ‰, ohne Berücksichtigung der Probe aus 432,1 Metern Teufe) bis hin zum Rotliegenden ($-22,81$ ‰ bzw. $-21,75$ ‰) positiver.

Die Verschiebung hin zu schwereren Isotopen läßt sich durchaus mit dem Ausmaß der Kohlenbildung sowie mit dem Ausmaß der Vereisung in Verbindung bringen (FRAKES et al., 1992). So fällt der Höhepunkt der Kohlenbildung im Euramerischen Raum ins Westfal. Da bei den Landpflanzen im Rahmen der Assimilation (Synthese organischer Substanz aus Kohlendioxid und Wasser) bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop ^{12}C verwendet wird, kommt es zu einer Anreicherung des leichteren Kohlenstoffisotops ^{12}C in der organischen

Substanz dieser Pflanzen (GALIMOV et al., 1975; SCHOELL, 1984; FAURE, 1986; HOEFS, 1997; BERNER, 1999). Als Konsequenz schlägt sich die hohe Bioproduktion in den Kohlenbecken während des Westfal in negativeren Kohlenstoffisotopien der entsprechenden Sedimente wieder (FAURE, 1986; FRAKES et al., 1992). Demgegenüber ist für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des ozeanischen Kohlenstoffreservoirs (Karbonate und Bikarbonate) eine Verschiebung hin zu positiveren Werten zu beobachten, da das CO_2 -Reservoir von Hydrosphäre und Atmosphäre aufgrund der erhöhten Photosynthesetätigkeit an leichtem CO_2 verarmt. Bei den Isotopenaustauschreaktionen zwischen CO_2 und karbonatischen Spezies kommt es daher zu einer Anreicherung mit dem schwereren Kohlenstoffisotop ^{13}C und einer Verschiebung zu positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (GALIMOV et al., 1975; WELTE et al., 1975; FAURE, 1986; FRAKES et al., 1992; VEIZER et al., 1999; BERNER 2001). Der Trend zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im ozeanischen Kohlenstoffreservoir wurde auch von WELTE et al. (1975) an marinen Sedimenten aus dem Rheinischen Schiefergebirge ab dem Givet (Mittleres Devon) bis ins Karbon beobachtet und auf die im Devon beginnende massive Landpflanzenentwicklung und die damit verbundene zunehmende Photosynthesetätigkeit zurückgeführt. Im weiteren Verlauf des Oberkarbons, insbesondere ab der Westfal/Stefan-Grenze, wurde das Klima dann trockener und das Ausmaß der Bioproduktion bzw. Kohlenbildung ging zurück. Die Abkühlung des Klimas sowie die wieder zunehmende Vereisung mit Beginn des Perm, führte schließlich zu einem weiteren Rückgang der Bioproduktion und einer Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der resultierenden Sedimente hin zu positiveren Werten (FRAKES et al., 1992). Gleichzeitig ist für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des ozeanischen Kohlenstoffreservoirs eine Verschiebung hin zu negativeren Werten zu beobachten (GALIMOV et al., 1975; FRAKES et al., 1992; VEIZER et al. 1999; BERNER, 2001).

Im Gegensatz zu obigem Modell finden sich in der Literatur aber auch Arbeiten, in denen für Kohlen aus dem Perm im Vergleich zu Kohlen aus dem Oberkarbon negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beschrieben werden. So gibt DEGENS (1969) für Kohlen aus dem Perm mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -23 und -26 ‰ Kohlenstoffisotopien an, die im Vergleich zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für Kohlen aus dem Oberkarbon (-23 bis -25 ‰) geringfügig zu negativeren Werten hin verschoben sind und von den in der vorliegenden Arbeit gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für die Proben aus dem Unterperm abweichen. Auch GALIMOV et al. (1975) beobachteten vom Karbon zum Perm eine leichte Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Kohlenstoffs von Sedimentgesteinen aus Rußland zu negativeren Werten. Im Zusammenhang mit den beiden genannten Arbeiten ist allerdings zu beachten, daß sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von DEGENS

(1969) auf Kohlenproben bzw. die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von GALIMOV et al. (1975) ausschließlich auf den organischen Kohlenstoff der untersuchten russischen Sedimente beziehen. Demgegenüber handelt es sich bei den Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach um Sedimentproben mit geringen organischen Kohlenstoffgehalten, die lediglich zwischen 0,2 und 2 % liegen. Zudem stammen die drei beprobten Bohrungen Wemmetsweiler-Nord, Meisenheim und Nußbach von unterschiedlichen Lokationen des Saar/Nahe-Beckens. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die beobachtete Tendenz hin zu schwereren Kohlenstoffisotopen auf lokale Variationen zurückzuführen ist. Desweiteren ist auch die im Vergleich zum Oberkarbon wesentlich niedrigere Probindichte im Unterperm sowie die im Fall der Bohrung Meisenheim erheblich größere Schwankungsbreite der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu beachten, die unter Umständen zu einer Verfälschung der durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte geführt haben könnten. Schließlich könnten auch die Zusammensetzung der Vegetation im Saar/Nahe-Becken sowie Schwankungen im CO_2 -Gehalt der Atmosphäre einen Einfluß auf die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Verlauf von Oberkarbon und Unterperm gehabt haben.

7.1.3 Die Verbreitung geochemischer Fossilien im Profil der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

7.1.3.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

In den derivatisierten Gesamtextrakten verschiedener Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten durch GC/MS-Analysen 113 Komponenten verschiedener Verbindungsklassen identifiziert werden, deren Auftreten charakteristisch für (gering inkohlte) Kohlen und Sedimentgesteine ist (PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; PÜTTMANN et al., 1988; RADKE et al., 1982).

Aus der Gruppe der aliphatischen Moleküle fanden sich in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord neben einer Serie von n-Alkanen (n-C₁₁ bis n-C₃₆) auch n-Fettsäuren und n-Alkanole. Die Alkan-Verteilung in den Proben ist zum Teil recht unterschiedlich (vgl. Abb. 6.4), allen Proben gemeinsam ist jedoch die Dominanz von n-Alkanen mittlerer Kettenlänge (n-C₁₅ bis n-C₂₀) mit einem Maximum bei n-C₁₇. Die Tatsache, daß in den Proben durchweg, wenn auch zum Teil nur in geringen Mengen, langkettige Vertreter der homologen Reihe (> n-C₂₀) auftreten, kann durchaus als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Bioproduzenten der organischen Substanz in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord zu den höheren Landpflanzen gehörten (ALBRECHT & OURISSON, 1971; PÜTTMANN &

KALPKREUTH, 1989). Dies steht zudem im Einklang mit den Ergebnissen der Messungen der Kohlenstoffisotopie an den Proben (vgl. Kap. 7.1.1). Desweiteren läßt sich in einigen Proben auch die von PÜTTMANN & KALKREUTH (1989) festgestellte, für Kohlen aus höheren Landpflanzen charakteristische leichte Präferenz der ungeradzahligen gegenüber den geradzahligen Homologen beobachten, sie ist allerdings nicht grundsätzlich ausgeprägt. Bei den n-Fettsäuren ist eine Dominanz der geradzahligen Homologen zu verzeichnen. Die n-C₁₆ bis n-C₂₂ Fettsäuren, die in den Extrakten in der Regel in größeren Mengen als die ebenfalls vorhandenen kurzkettigen n-Fettsäuren auftreten, sind verbreitete Bestandteile der in rezenten höheren Pflanzen auftretenden Wachsester (TULLOCH, 1976; OTTO, 1996). Die dominierenden n-C₁₆ und n-C₁₈-Fettsäuren können sowohl in Mikroorganismen als auch in höheren Pflanzen auftreten (OTTO, 1996). Die n-Alkanole spielen in den Proben lediglich eine untergeordnete Rolle. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu beachten, daß das Auftreten von n-Fettsäuren und n-Alkanolen in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord aufgrund des Alters der Proben sowie der Höhe der Inkohlung als rezente Überprägung zu werten ist.

Die isoprenoiden Kohlenwasserstoffe Pristan und Phytan lassen sich von biologisch gebildeten Molekülen ableiten und konnten in Sedimenten bis ins Präkambrium nachgewiesen werden (EGLINTON et al., 1964). Als Hauptquelle für die Bildung von Pristan und Phytan wird die Phytolseitenkette von Chlorophyll a und b angenommen (BROOKS et al., 1969; DIDYK et al., 1978).

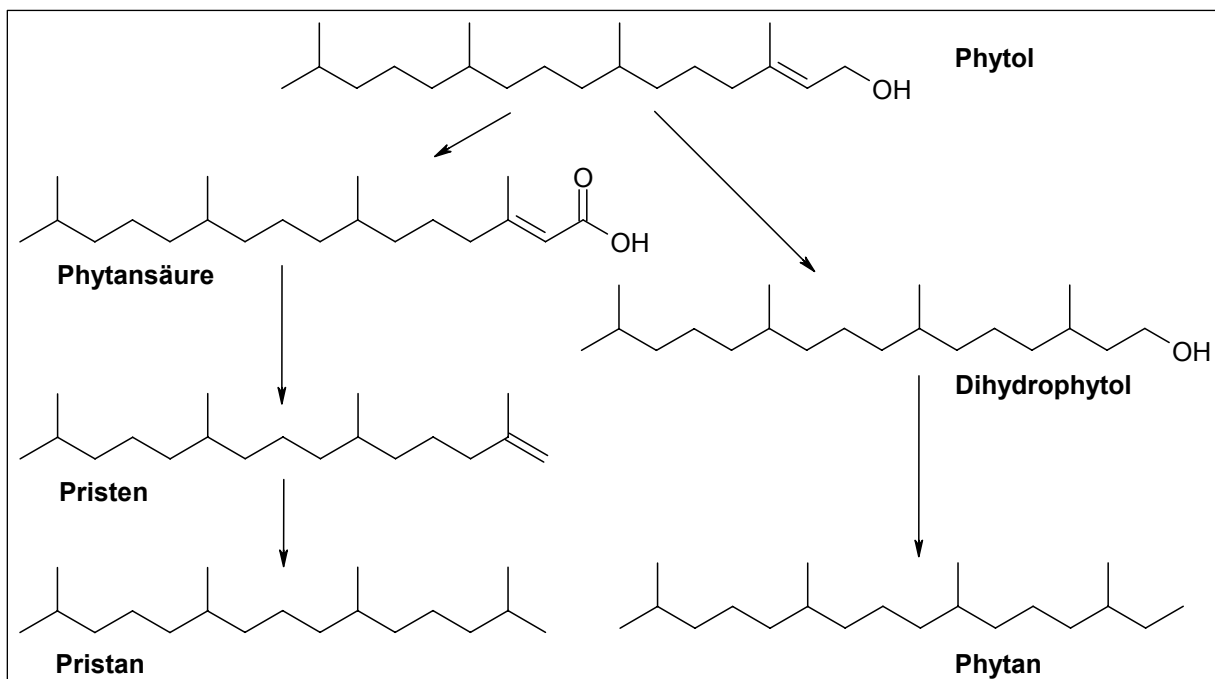


Abb. 7.1: Bildung von Pristan und Phytan in Sedimenten (DIDYK et al., 1978)

Dabei ist die Bildung von Pristan und Phytan nach der Abspaltung der Phytolseitenkette vom Chlorophyll abhängig von den Sedimentationsbedingungen. Unter anoxischen Bedingungen wird die Seitenkette zu Dihydrophytol reduziert und Phytan gebildet. Unter oxidierenden Sedimentationsbedingungen wird dagegen Phytol zu Phytansäure oxidiert und daraus über Pristen schließlich Pristan gebildet (Abb. 7.1; BROOKS et al., 1969; ALBRECHT & OURISSON, 1971; DIDYK et al., 1978). Als Konsequenz dieser Genesewege wurde das Pristan/Phytan-Verhältnis als Indikator für die Ablagerungsbedingungen in Sedimenten vorgeschlagen (BROOKS et al., 1969; DIDYK et al., 1978). Pristan/Phytan-Verhältnisse > 1 lassen auf oxische Ablagerungsbedingungen schließen, bei niedrigen Pristan/Phytan-Verhältnissen < 1 dürfte andererseits ein anoxisches Paläomilieu geherrscht haben. Pristan/Phytanverhältnisse von ≈ 1 lassen auf wechselnde Sedimentationsbedingungen schließen (DIDYK et al., 1978). Zusätzlich können hohe Pristan/Phytan-Verhältnisse auch als Indikator für einen überwiegend terrestrischen Ursprung des Pflanzenmaterials gewertet werden (BROOKS et al., 1969). Im Zusammenhang mit der Verwendung des Pristan/Phytan-Verhältnisses als Indikator für die Sedimentationsbedingungen muß jedoch kritisch beachtet werden, daß es offenbar weitere biologische Quellen für die Verbindungen gibt. So konnten Pristan und Phytan in rezentem Zooplankton, Fisch- und Walölen sowie in marinen Schwämmen nachgewiesen werden (EGLINTON et al., 1964). Pristan, das durch Einwirkung hoher Temperaturen auch aus Tocopherolen generiert werden kann (GOOSSENS et al., 1984), wurde darüberhinaus auch in den Lipiden von Archaeobakterien gefunden (TEN HAVEN et al., 1987). Desweiteren steigt der Wert des Pristan/Phytan-Verhältnisses unabhängig vom Paläomilieu mit zunehmender Reife an, da Pristan bei höheren Temperaturen aus Kerogen oder diagenetisch gebildeten Lipiden abgespalten werden kann (RADKE et al., 1980; GOOSSENS et al., 1984; TEN HAVEN et al., 1987). Am Beispiel von Ruhrkohlen konnten RADKE et al. (1980) zeigen, daß sich dieser Anstieg der Pristan/Phytan-Verhältnisse ab etwa 0,88 % Rr bei weiter steigendem Inkohlungsgrad umkehrt.

Die Pristan/Phytan-Verhältnisse in den hier untersuchten Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord liegen zwischen 1,28 und 7,05. Ein Pristan/Phytan-Verhältnis nahe 1, das auf wechselnde Sedimentationsbedingungen schließen läßt, ist mit 1,28 lediglich bei der Probe aus 667,6 Metern Teufe festzustellen. Alle anderen untersuchten Proben weisen Pristan/Phytan-Verhältnisse $\geq 1,8$ auf, so daß für die Bohrung Wemmetsweiler-Nord durchweg oxische Sedimentationsbedingungen anzunehmen sind. Ein Wechsel der Ablagerungsbedingungen zwischen dem Westfal und dem Stefan ist somit in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord nicht zu verzeichnen. Auffällig ist, daß die Pristan/Phytan-Verhältnisse

in der Bohrung, anders als aufgrund der Literatur zu erwarten (RADKE et al., 1980; GOOSSENS et al., 1984; TEN HAVEN et al., 1987), nicht mit zunehmender Inkohlung der Proben ansteigen (Abb. 7.2), obwohl der Inkohlungsgrad der Proben durchweg unter der von Radke et al. (1980) angegebenen Grenze von 0,88 % R_r liegt (s.o.). In bezug auf die Pristan/Phytan-Verhältnisse ist außerdem zu beachten, daß sich insbesondere die Bestimmung des Phytan-Anteils in einigen Proben als schwierig erwies, da Phytan von der verwendeten gaschromatographischen Säule zum Teil nicht vollständig vom n-C₁₈-Alkan abgetrennt wurde.

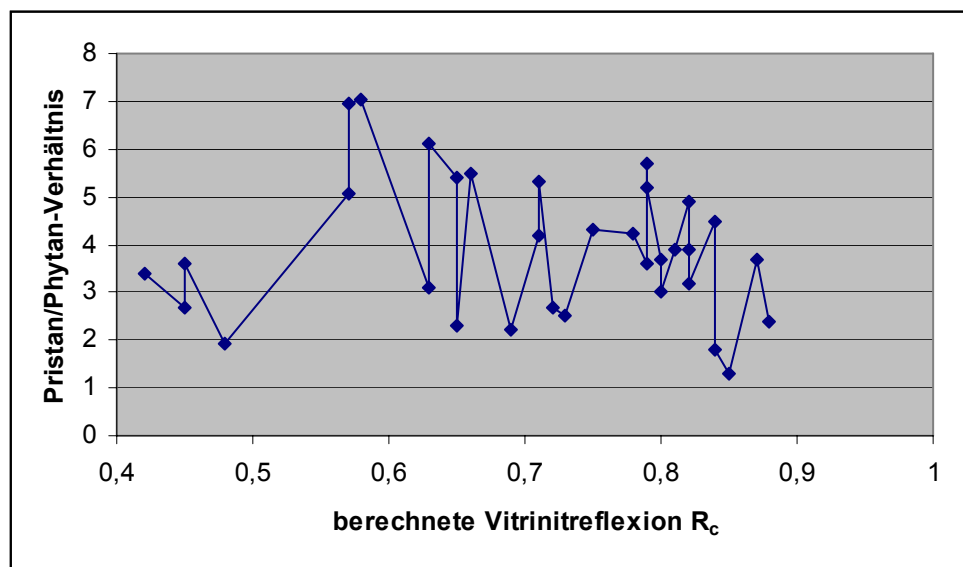


Abb. 7.2: Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Pristan/Phytan-Verhältnis am Beispiel von Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Für die bicyclischen Sesquiterpane, von denen in der Bohrung Wemmetsweiler-Nord zwei Nordrimane, ein C₁₅-Alkyldecalin sowie 8β (H)-Driman und 8β (H)-Homodriman nachgewiesen werden konnten, werden verschiedene Quellen angenommen. Zum einen wird eine Herkunft aus terrestrischen höheren Pflanzen diskutiert (PHILP, et al., 1981; RAYMOND et al., 1989; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; VLIEX, 1994). Andererseits konnten ALEXANDER et al. (1983) 8β (H)-Driman auch in kambrischen und ordovizischen Rohölen identifizieren. Da aus dieser Zeit noch keine Landpflanzen bekannt sind, wurde eine mikrobielle Degradation von Hopanoiden als möglicher Entstehungsweg vorgeschlagen. RAYMOND et al. (1989) gehen ebenfalls von einem mikrobiellen Ursprung aus. Für die Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ist daher nicht endgültig zu klären, ob die bicyclischen Sesquiterpane auf Landpflanzen oder mikrobiellen Einfluß zurückzuführen sind. Da jedoch terrestrische höhere Pflanzen im Oberkarbon des Saar/Nahe-Beckens den größten Teil der überlieferten Biomasse ausmachen (VLIEX, 1994), sind Landpflanzen als Ursprung durchaus wahrscheinlich. Da die Verbindungen mit Ausnahme des C₁₅-Alkyldecalins

durchgängig in allen Proben aus der Bohrung auftreten, sind die bicyclischen Sesquiterpane als Biomarker zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze aber nicht geeignet. Die höchsten Anteile der Verbindungsklasse in den untersuchten Proben weist, ähnlich wie in oberkarbonischen Kohlen aus Nova Scotia (PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989), 8 β (H)-Homodriman auf.

Mit 16 β (H)-Phyllocladan konnte neben 17-Nortetracyclan in fast allen Proben der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ein Vertreter der tetracyclischen Diterpane nachgewiesen werden, der ebenfalls auf den Eintrag terrestrischen organischen Materials hindeutet. Im Gegensatz zu SCHULZE & MICHAELIS (1990) und VLIEX (1994) konnten jedoch ent-Kauran und ent-Beyeran in den untersuchten Proben nicht nachgewiesen werden. 16 β (H)-Phyllocladan wird, wie auch die ent-Kaurane und ent-Beyerane, sowohl als Marker für moderne Koniferen (z.B. *Podocarpaceae* und *Araucariaceae*), die sich ab dem Mesozoikum entwickelten, als auch für seit dem Perm ausgestorbene Gruppen paläozoischer Koniferen verwendet (NOBLE et al., 1985a; SCHULZE & MICHAELIS, 1990; STEWART & ROTHWELL, 1993; OTTO et al., 1997). Aufgrund des Alters der Proben kommen hier allerdings nur die evolutionären Vorläufer dieser Koniferenfamilien, wie zum Beispiel Altkoniferen der Ordnung *Voltziales* in Frage, die sich im Laufe des Oberkarbons und des Rotliegenden ausbreiteten (SCHULZE & MICHAELIS, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a). RAYMOND et al. (1989) schlugen darüberhinaus Cordaiten als mögliche Bioproduzenten vor, die ebenfalls im Oberkarbon vorkamen. Da die tetracyclischen Diterpane ähnlich wie die bicyclischen Sesquiterpane gleichermaßen in Proben aus dem Westfal und dem Stefan der Bohrung Wemmetsweiler-Nord anzutreffen sind, ist auch diese Verbindungsklasse offenbar zur Beschreibung der Prozesse an der Westfal/Stefan-Grenze ungeeignet.

Mit Naphthalin und Phenanthren sowie deren alkylierten Homologen konnten zwei Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe ebenfalls in allen Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord nachgewiesen werden. Beide Verbindungsklassen sind allerdings in bezug auf ihre möglichen biologischen Vorläuferverbindungen als unspezifisch anzusehen, da sie im Laufe der Inkohlung zum einen aus verschiedenen Ausgangssubstanzen sowie zum anderen auf verschiedenen Reaktionswegen gebildet werden können (WHITE & LEE, 1980; VLIEX, 1994). Lediglich für die Tri- und Tetramethylnaphthaline wird beispielsweise von RADKE et al. (1986) sowie STRACHAN et al. (1988) eine Bildung aus höheren Pflanzen als wahrscheinlich angenommen. Da das Auftreten von Naphthalinen und Phenanthrenen in Zusammenhang mit dem Inkohlungsgrad zu sehen ist (RADKE & WELTE, 1981; RADKE et al., 1982a,b; RADKE et al., 1986; STRACHAN et al., 1988), sind die Verbindungen aber

andererseits geeignet, um mit Hilfe verschiedener Parameter (Methylnaphthalin-Verhältnis MNR; Dimethylnaphthalin-Verhältnis DNR; Methylphenanthren-Index MPI 1) Aussagen über die Reife des jeweiligen untersuchten Materials zu machen (RADKE & WELTE, 1981; RADKE et al., 1982b; STRACHAN et al., 1988). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Methylphenanthren-Indices MPI 1 und daraus die berechneten Vitritreflexionen R_c bestimmt (vgl. Abb. 6.7). Dabei zeigte sich, daß die R_c -Werte in der Bohrung mit steigender Teufe zwar zunehmen, alle Proben jedoch mit R_c -Werten zwischen 0,42 und 0,88 % als gering inkohlt eingestuft werden können. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß Inkohlungsverhältnisse von $< 0,5$ %, die im allgemeinen für Braunkohlen gefunden werden, für die Bohrung Wemmetsweiler-Nord unwahrscheinlich sind, da dort keine Braunkohlen auftreten. Dies wird auch durch die von VLIEX (1994) gemessenen Vitritreflexionen (R_r) unterstrichen, die für die Bohrung Wemmetsweiler-Nord zwischen rund 0,6 und 0,9 % liegen. Die berechneten Vitritreflexionen R_c sollten also folglich im Zweifelsfall durch entsprechende Messungen der R_r -Werte überprüft werden.

Mit Biphenyl, Dibenzofuran, Fluoren und deren Alkylhomologen sowie einigen PAK sind in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord andere Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe in geringen Mengen zu finden, die ebenfalls auf höhere Pflanzen zurückgeführt werden können (CHAFFEE & JOHNS, 1984; PÜTTMANN & GOBEL, 1988; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; OTTO, 1996). In bezug auf die PAK muß jedoch eingeschränkt werden, daß diese zum Teil auch auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind (VENKATESAN & KAPLAN, 1982; CHAFFEE & JOHNS, 1984; OTTO, 1996). Eine weitere Verbindung, die als Biomarker für höhere Pflanzen, insbesondere Koniferen (WHITE & LEE, 1980; SIMONEIT, 1986) angesehen wird, ist Reten, das ebenfalls in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auftritt. Reten entsteht während der Diagenese aus Diterpenoiden vom Abietantyp wie z. B. Abietinsäure, die in Harzen und Blättern höherer Pflanzen zu finden ist (BASET et al., 1980; WHITE & LEE, 1980; ALEXANDER et al., 1987). Allerdings wurde Reten von NAIHUANG et al. (1995) auch in präkambrischen marinen Sedimenten, also weit vor der Evolution der Landpflanzen, nachgewiesen. Darüberhinaus gibt es Hinweise, daß Reten möglicherweise auch von Algen oder Bakterien produziert wird (WEN et al., 2000). Ein relativ unspezifischer Biomarker ist Cholesterol, das sowohl in einigen Proben aus dem Westfal als auch in Proben aus dem Stefan der Bohrung identifiziert werden konnte, da die Verbindung sowohl in höheren Landpflanzen als auch in marinen Algen, Phytoplankton auftritt. Darüberhinaus findet sich Cholesterol auch in den Zellmembranen von Tieren (HUANG & MEINSCHEN, 1976, 1979; BRASSELL &

EGLINTON, 1983; VOLKMAN, 1986). Im vorliegenden Fall ist das Cholesterol jedoch aufgrund des Alters der Proben sowie der Höhe der Inkohlung wahrscheinlich nicht geogenen Ursprungs, sondern als rezente Kontamination zu werten.

Mit den gesättigten Hopanen konnte in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord schließlich auch eine Biomarkergruppe mikrobiellen Ursprungs identifiziert werden. Das Bakteriohopantetrol als biologische Vorläuferverbindung, das in verschiedenen Bakterien nachgewiesen werden konnte (OURISSON et al., 1979, 1984; ALBRECHT, 1986), bleibt nur unter absolut anoxischen Bedingungen erhalten. Bereits unter leicht oxischen Bedingungen, wie sie aufgrund der Pristan/Phytan-Verhältnisse (s.o.) auch im Ablagerungsraum der untersuchten Bohrung Wemmetsweiler-Nord geherrscht haben dürften, wird die Verbindung von Mikroorganismen zu Hopanderivaten im Bereich von C₂₇ bis C₃₄ abgebaut (OURISSON, 1979; ALBRECHT, 1986). Dabei entstehen durch verschiedene Decarboxylierungs- und Demethylierungsreaktionen zunächst die gesättigten Homohopane (C₃₄ – C₃₁), aus denen sich dann durch weitere Demethylierungen die C₂₇ bis C₃₀-Hopane (Trisnorhopane, Bisnorhopane, Norhopane, Hopane) bilden (OURISSON, 1979; ALBRECHT, 1986). Die so entstandenen Hopane besitzen zunächst noch die in den biologischen Vorläufern festzustellende 17 β ,21 β -(H)-Konfiguration, aus der sich dann durch Isomerisierungen die thermodynamisch stabileren 17 α ,21 β -(H)- und 17 β ,21 α -(H)-Isomere bilden (OURISSON, 1979; BASET et al., 1980; MACKENZIE et al., 1980). In den untersuchten Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten mit Ausnahme der Tetrahomohopane (C₃₄) und der Bisnorhopane (C₂₈) Vertreter aller anderen Hopangruppen nachgewiesen werden (Abb. 6.6, Tab. 6.1). Die Tatsache, daß sogar die stark degradierten Trisnorhopane nachgewiesen werden konnten, unterstreicht, daß der Ablagerungsraum in guter Übereinstimmung mit den Pristan/Phytan-Verhältnissen (s.o.) tatsächlich durch oxische Bedingungen gekennzeichnet war. Die dominierenden Vertreter innerhalb der Serie sind 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan, 17 α ,21 β (H)-Norhopan sowie 17 α ,21 β (H)-Hopan. Das Verteilungsmuster der Hopane entspricht insgesamt demjenigen, das VLIEX (1994) für verschiedene Kohlen aus dem Saar/Nahe-Becken ermitteln konnte. Desweiteren ist festzustellen, daß in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord, wie zu erwarten, ausschließlich die thermodynamisch stabilen 17 α ,21 β (H)- und 17 β ,21 α (H)-Isomere der Hopane auftreten. Bei den Norhopanen, Hopanen und Homohopanen ist zudem eine Dominanz der 17 α ,21 β (H)- im Vergleich zu den 17 β ,21 α (H)-Isomeren festzustellen. Schließlich ist bei den 17 α ,21 β (H)-Homohopanen sowie den 17 α ,21 β (H)-Bishomohopanen auch der Einfluß der Epimerisierung am C22-Atom zu beobachten (MACKENZIE et al., 1980), in deren Folge das 22S-Enantiomer in höheren

Anteilen als das 22R-Enantiomer auftritt. Für das C₃₂- sowie das C₃₃-Benzohopan, die wie die Hopane in allen Proben aus der Bohrung nachgewiesen werden konnten, ist ebenfalls ein mikrobieller Ursprung anzunehmen. Dabei ist auch für die Benzohopane Bakteriohopantetrol als ein biologischer Vorläufer denkbar (HUSSLER et al., 1984).

Insgesamt konnte also in bezug auf die bisher vorgestellten Biomarkergruppen, die auch in anderen gering inkohlten Kohlen aus dem Karbon nachgewiesen werden konnten (STEFANOVA et al., 1995), kein signifikanter Unterschied zwischen Proben aus dem Westfal und dem Stefan der Bohrung Wemmetsweiler-Nord festgestellt werden. Somit sind diese Biomarkergruppen nicht dazu geeignet, den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze zu beschreiben. Andererseits bestätigt das Auftreten der meisten dieser Biomarkergruppen, daß die Bioproduzenten des überwiegenden Teils der organischen Substanz zu den höheren Landpflanzen gehörten, und unterstreicht somit auch die Ergebnisse der Messungen der Kohlenstoffisotopie an den Proben. Zusätzlich treten neben einigen eher unspezifischen Biomarkern wie Cholesterol sowie den Naphthalinen und Phenanthrenen mit den Hopanen und Benzohopanen allerdings auch Biomarker auf, die auf eine zumindest teilweise mikrobielle Überarbeitung des Materials schließen lassen. Die Pristan/Phytan-Verhältnisse schließlich zeigen, daß im Bereich der Bohrung oxische Ablagerungsbedingungen geherrscht haben dürften.

7.1.3.2 Arboran-/Fernanderivate

Im Gegensatz zu den in Kapitel 7.1.3.1 vorgestellten Biomarkergruppen, die durchgängig sowohl im Westfal als auch im Stefan des Profils nachzuweisen sind, zeigen sich bei den Arboran-/Fernanderivaten MAPH, MATH, DAPH 1, DAPH 2 sowie der Verbindung H 17 signifikante Unterschiede zwischen Proben aus dem Westfal und dem Stefan (Abb. 6.9, 6.10). Während die Arboran-/Fernanderivate mit einer Ausnahme in allen untersuchten Proben aus dem Stefan identifiziert werden konnten, traten die Verbindungen im Westfal lediglich in Proben aus den Flözen Waldwiese und Eilert (oberes Westfal D) auf. Dies bestätigt im Wesentlichen die Ergebnisse von VLIEX (1994), der allerdings im Bereich des Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord lediglich im Flöz Waldwiese MATH nachweisen konnte. Die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, sind in den Proben aus der Bohrung Bohrung Wemmetsweiler-Nord nicht nachweisbar. Die Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate schwanken im Bereich des Stefan relativ stark: für MATH beispielsweise beträgt die niedrigste Konzentration in der Probe aus 826 Metern Tiefe 0,27 µg/g C_{org.}, während die höchste Konzentration in der Probe aus 432,1 Metern

Teufe 80,62 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ beträgt. In den Westfal-Proben sind die Arboran-/Fernanderivate dagegen nur in relativ geringen Konzentrationen vertreten. MATH erreicht dort lediglich Konzentrationen zwischen 0,5 und 1,33 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$. Insgesamt tritt MATH im Vergleich zu den anderen vier Arboran-Fernanderivaten in der Regel in den höchsten Konzentrationen auf. Lediglich in der Probe aus 432,1 Metern Teufe, in der die Arboran-/Fernanderivate in den höchsten Konzentrationen überhaupt zu beobachten sind, sind MAPH (189,83 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) und DAPH 1 (213,03 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) stärker als MATH (80,62 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$) vertreten.

Eine Unterscheidung, ob MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord der Arboran- oder der stereoisomeren Fernanserie angehören, ist mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten GC/MS-Analysen nicht möglich. Eine Möglichkeit zur Klärung dieser Frage besteht in der Messung der optischen Rotation isolierter Einzelverbindungen. So konnte beispielsweise MAPH, das zuvor aus einer Kohle aus dem Karbon des Saar/Nahe-Beckens isoliert wurde, durch Messung der optischen Rotation ($[\alpha]_{\text{D}} = -12$; zum Vergleich: $[\alpha]_{\text{D}} = -23$ für synthetisch aus Fern-9(11)-en hergestelltes MAPH) der Fernanserie zugeordnet werden (HAUKE et al. 1995). MAPH sowie DAPH 1 aus jüngeren Sedimenten (Eozän bis zum Perm) weisen im Gegensatz dazu mit $[\alpha]_{\text{D}} = +16$ bzw. $[\alpha]_{\text{D}} = +31$ Werte für die optische Rotation auf, die auf ein Arborangerüst und somit auf Isoarborinol als biologische Ausgangsverbindung hindeuten (HAUKE et al. 1995).

Als ein limitierender Faktor für das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate wurde der Inkohlungsgrad erkannt. VLIEX (1994) konnte die Verbindungen im Saar/Nahe-Becken bis zu einem Inkohlungsgrad von 0,97 % Rr (Bohrung Peterswald) nachweisen. Bei weiter steigender Inkohlung kommt es dann zur Degradation der Verbindungen. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit analysierten Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord konnten Vitrinitreflexionen zwischen 0,42 und 0,88 % berechnet werden (Abb. 6.7), so daß das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in den Westfal-Proben nicht in Zusammenhang mit der Inkohlung zu sehen ist. Ebenso wenig ist ein Zusammenhang zwischen dem Inkohlungsgrad der Proben und den Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate zu erkennen.

Ein weiterer entscheidender Faktor insbesondere für die Genese der Arboran-/Fernanderivate aus ihren biologischen Vorläuferverbindungen Isoarborinol bzw. Fernenol ist in den Ablagerungsbedingungen zu sehen. Das in Kapitel 2.5 vorgestellte Geneseschema der Arboran-/Fernanderivate unterscheidet sich nämlich wesentlich von den konventionellen diagenetischen und mikrobiellen Abbauwegen pentacyclischer Triterpane (VLIEX, 1994). Während der Aromatisierungsprozeß normalerweise im A- oder D-Ring einsetzt

(SPYCKERELLE et al., 1977), beginnt er bei der Bildung von MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 im D-Ring (siehe auch Abb. 2.7). Weitere Diageneseschritte wie beispielsweise die Ring-A-Kontraktion bei der Genese von MATH setzen darüberhinaus ein saures Milieu voraus. VLIEX (1994) führte das ungewöhnliche Geneseschema auf die speziellen Ablagerungsbedingungen (sauer, oxisch) zurück. So sind Süßwassermoore, wie sie für das Saar/Nahe-Becken anzunehmen sind, durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet, die BUSTIN et al. (1989) mit etwa 3-4 angeben. Einen Hinweis auf oxische Ablagerungsbedingungen liefern die Pristan/Phytan-Verhältnisse, die für die Bohrung Wemmetsweiler-Nord ermittelt wurden (diese Arbeit: 1,28 – 7,05; VLIEX, 1994: 1,3 – 9,9). Da die Pristan/Phytan-Verhältnisse sowohl im Westfal als auch im Stefan der Bohrung durchweg auf oxische Bedingungen hindeuten, ist das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate folglich auch nicht mit Änderungen der Ablagerungsbedingungen zu erklären. Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration der Verbindungen in den einzelnen Proben und den jeweiligen Pristan/Phytan-Verhältnissen und damit den Ablagerungsbedingungen ist ebenfalls nicht erkennbar. Da also das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in den Westfal-Proben weder auf einen erhöhten Inkohlungsgrad noch auf Änderungen der Ablagerungsbedingungen zurückzuführen ist, ist es denkbar, daß die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate im abgelagerten Pflanzenmaterial nicht vorhanden waren. Folglich wären Unterschiede im Pflanzeneintrag als ein weiterer bestimmender Faktor für das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate anzusehen (VLIEX, 1994).

Arborane und Fernane können rezent in zahlreichen subtropischen bis tropischen Pflanzen identifiziert werden (NISHIMOTO et al., 1968; SILVA et al., 1972; SHIOJIMA & AGETA, 1990; WILKINS & ELIX, 1990; GONZÁLEZ et al., 1991; Einzelheiten siehe Kap. 2.5). Ebenso konnten PAULL et al. (1998) in triassischen Kohlen und Sedimenten aus Südaustralien Fernane nachweisen, die sie auf die Anwesenheit von Farnsamern der Art *Dicroidium* zurückführten. Dagegen vermuteten HAUKE et al. (1992a,b) für Arboran-/Fernanderivate aus fossilen Sedimenten einen primär bakteriellen Ursprung. Kohlenstoffisotopiemessungen, bei denen sie für MAPH (-31,3 ‰) sowie verschiedene andere Arboran-/Fernanderivate (\approx -33 ‰) Kohlenstoffisotopien ermittelten, die im Bereich der Kohlenstoffisotopien von Benzohopanen (-32,4 bis -33,4 ‰) anzusiedeln sind, unterstützten ihre Vermutung. Arborane wurden jedoch bisher nicht in Bakterien und Fernanderivate lediglich in sehr geringen Mengen in dem photosynthesebetreibenden Bakterium *Rhodomicrobium vanniellii* nachgewiesen (HOWARD et al., 1984). Im Gegensatz dazu treten Arborane und Fernane, wie oben beschrieben, in rezenten Pflanzen auf. Daher

sind höhere Landpflanzen, die im Oberkarbon den Großteil der Biomasse lieferten, durchaus als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate wahrscheinlich. Die sich daraus ergebende Bedeutung der Arboran-/Fernanderivate zur Beschreibung des palynologisch nachweisbaren Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze wird in Kapitel 7.1.5 näher erläutert.

7.1.3.3 MASH

Ein ähnliches Vorkommen wie die Arboran-/Fernanderivate (s. Kap. 7.1.3.2) weist in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auch das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH ($C_{30}H_{48}$) auf. So ist MASH in allen Proben aus dem Stefan zu finden, während die Verbindung im Westfal nur in den Proben aus dem Flöz Waldwiese, der unmittelbar unter dem Holzer Konglomerat anzusiedeln ist, und in den Proben aus dem Flöz Eilert anzutreffen ist. Im Bereich zwischen diesen beiden Flözen sowie in größeren Teufen ($> 944,8$ m) der Bohrung ist das Secohopan dagegen nicht nachweisbar.

Ein möglicher Vorläufer von MASH sowie weiterer homologer 8,14-Secohopane ($C_{27} - C_{35}$) sind die Hopane, aus denen die einzelnen 8,14-Secohopane durch D-Ring-Aromatisierung und nachfolgende thermo-katalytische Spaltung der relativ schwachen 8,14-Bindung entstehen können (HUSSLER et al. 1984). Aufgrund der Tatsache, daß in den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord neben MASH keine weiteren 8,14-Secohopanoide auftreten, ist aber auch eine Genese aus Arborenen und Fernenen denkbar (VLIEX, 1994). Dafür spricht zudem, daß MASH nur in den Proben der Bohrung auftritt, in denen gleichzeitig auch Vertreter der Arboran-/Fernanderivate identifiziert werden konnten. Ebenso wie für die Arboran-/Fernanderivate ist auch für MASH keine Korrelation zwischen dem Fehlen der Verbindung und der Höhe der Inkohlung bzw. den Pristan/Phytan-Verhältnissen und damit den Ablagerungsbedingungen im Bereich der Bohrung zu beobachten. Daraus läßt sich folgern, daß das Auftreten von MASH ähnlich wie das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 im Zusammenhang mit dem Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze zu sehen ist.

7.1.4 Die Verbreitung ausgewählter geochemischer Fossilien in Kohlen- und Sedimentproben aus dem Unterperm des Saar/Nahe-Beckens (Bohrungen Meisenheim und Nußbach) im Vergleich zur Biomarkerzusammensetzung des Oberkarbons (Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

Im Gegensatz zur Bohrung Wemmetsweiler-Nord wurden aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach lediglich einzelne Proben, die stratigraphisch ins Rotliegende zu stellen sind, organisch-geochemisch analysiert. Anders als die Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord sind die Papierschiefer aus der Bohrung Meisenheim ebenso wie die Proben aus der Bohrung Nußbach durch deutlich niedrigere organische Kohlenstoffgehalte (0,2 - 2 %) gekennzeichnet, die sich für die Bohrung Meisenheim auch bei SCHÄFER et al. (1990) finden.

Eine Bewertung der Ablagerungsbedingungen mit Hilfe der Pristan/Phytan-Verhältnisse ist nicht für alle Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach möglich, da entweder Phytan (zwei Proben aus der Bohrung Nußbach) oder Pristan und Phytan (zwei Proben aus der Bohrung Meisenheim) nicht als separate Peaks in den Chromatogrammen erscheinen. Die Pristan/Phytan-Verhältnisse der übrigen Proben liegen mit Werten zwischen 0,97 und 4,17 (Bohrung Meisenheim) bzw. zwischen 1,01 und 3,63 (Bohrung Nußbach) insbesondere in der Bohrung Nußbach auf einem erheblich niedrigeren Niveau als bei den Karbonproben. Insgesamt sind aufgrund der Pristan/Phytan-Verhältnisse ($>$ bzw. ≈ 1) aber auch für die hier untersuchten Permproben oxische bis wechselnde Ablagerungsbedingungen anzunehmen (DIDYK et al., 1978).

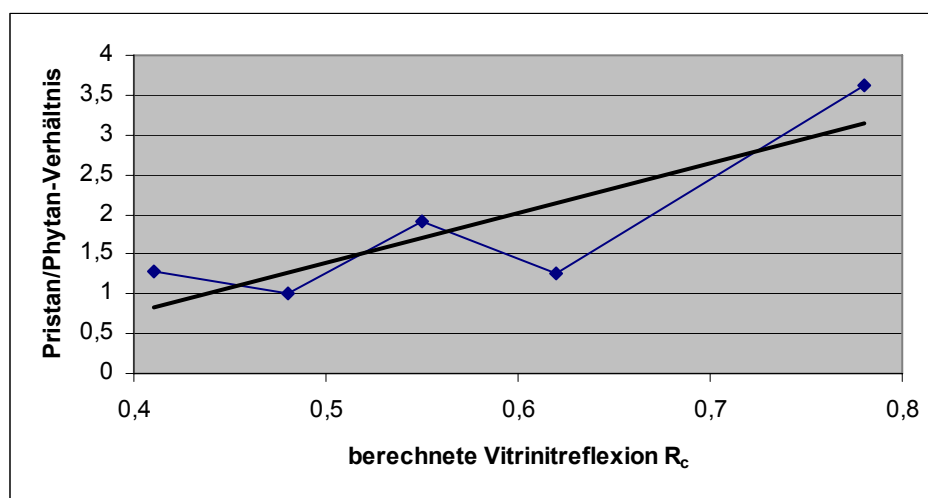


Abb. 7.3: Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Pristan/Phytan-Verhältnis am Beispiel von Kohlen- und Sedimentproben aus der Bohrung Nußbach

Extrem niedrige, auf reduzierende Ablagerungsbedingungen hindeutende Pristan/Phytan-Verhältnisse ($< 0,4$) und sedimentologische Befunde, die auf ein anaerobes Milieu hindeuteten, wurden in früheren Arbeiten für einzelne Proben aus der Bohrung Meisenheim festgestellt (SCHÄFER et al., 1990; CLAUSING et al., 1992; VLIEX, 1994). Diese Werte traten im vorliegenden Probensatz aus der Bohrung Meisenheim nicht auf. Dagegen läßt sich die in der Literatur (RADKE et al., 1980; GOOSSENS et al., 1984; TEN HAVEN et al., 1987) beschriebene Zunahme der Pristan/Phytan-Verhältnisse mit dem Inkohlungsgrad bei den untersuchten Proben aus der Bohrung Nußbach beobachten (Abb. 7.3).

Ähnlich wie in den Proben aus dem Oberkarbon treten auch in den untersuchten Proben aus dem Perm sowohl eine Serie von n-Alkanen (n-C₁₁ bis n-C₃₇) als auch n-Fettsäuren und n-Alkanole auf. Für die n-Alkane ist dabei keine grundsätzliche Präferenz zugunsten der geradzahligen oder ungeradzahligen Homologen zu beobachten. Die Tatsache, daß auch in den Permproben durchweg langkettige Vertreter der homologen Reihe ($> n-C_{20}$) auftreten, deutet daraufhin, daß auch die Bioproduzenten der organischen Substanz des Unterperm zu den höheren Landpflanzen gehörten (ALBRECHT & OURISSON, 1971; PÜTTMANN & KALPKREUTH, 1989). Während sich also in bezug auf die n-Alkane kaum Unterschiede zwischen den Karbon- und den Permproben zeigen, sind die n-Alkanole (n-C₁₂ bis n-C₃₀), die in den Karbonproben lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, in den Permproben und hier insbesondere in den Proben aus der Bohrung Nußbach mit größeren Anteilen nachzuweisen. Dabei treten ausschließlich die geradzahligen Homologen der Serie mit einem Intensitätsmaximum beim n-C₁₈-Alkanol auf. Die n-Fettsäuren treten dagegen in den Permproben anders als in den Karbonproben nur in vergleichsweise geringen Anteilen auf. So konnten in den Proben aus der Bohrung Meisenheim n-Fettsäuren mittlerer Kettenlänge (n-C₁₆ bis n-C₂₂) nachgewiesen werden, wobei in drei der sechs Proben einzig die n-C₁₆- und die n-C₁₈-Fettsäure auftreten. Die Proben aus der Bohrung Nußbach enthalten nur kurzkettige Fettsäuren (n-C₉ bis n-C₁₆), in einem Teil der Proben konnte sogar ausschließlich die n-C₁₂-Fettsäure identifiziert werden. Wie schon bei den Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ist jedoch auch bei diesen Proben zu beachten, daß das Auftreten von n-Fettsäuren und n-Alkanolen aufgrund des Alters der Proben sowie der Höhe der Inkohlung wahrscheinlich auf eine rezente Überprägung zurückzuführen ist.

Die bicyclischen Sesquiterpane, für die, wie bereits erwähnt, sowohl höhere Landpflanzen (PHILP, et al., 1981; RAYMOND et al., 1989; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; VLIEX, 1994) als auch Mikroorganismen (ALEXANDER et al., 1983; RAYMOND et al., 1989) als Ursprung diskutiert werden, sind nur in zwei Proben aus der Bohrung Meisenheim

identifiziert worden; in allen anderen Permproben fehlen sie. Tetracyclische Diterpane, die auf den Eintrag terrestrischen organischen Materials hindeuten, konnten im Gegensatz zu den Karbonproben ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Da die Permproben ähnlich gering inkohlt sind wie die Karbonproben, in denen tetracyclische Diterpane identifiziert werden konnten, ist deren Fehlen aber nicht auf die Höhe der Inkohlung zurückzuführen. Eine weitere Möglichkeit für das Fehlen besteht darin, daß die Verbindungen im biologischen Ausgangsmaterial nicht vorhanden waren. Da insbesondere 16 β (H)-Phyllocladan sowie die ent-Kaurane und ent-Beyerane als Biomarker für Koniferen gelten (NOBLE et al., 1985a; SCHULZE & MICHAELIS, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a; OTTO et al., 1997), ist anzunehmen, daß zumindest im Bereich der beprobten Abschnitte des Rotliegenden der Bohrungen Meisenheim und Nußbach möglicherweise keine Koniferen anzutreffen waren. Andererseits konnte mit Reten ein weiterer Biomarker für höhere Pflanzen, aber insbesondere auch für Koniferen (WHITE & LEE, 1980; SIMONEIT, 1986), in allen untersuchten Proben aus der Bohrung Meisenheim nachgewiesen werden. Im Bereich der Bohrung Nußbach konnte Reten allerdings nur in zwei der sieben untersuchten Proben identifiziert werden. Insgesamt ergibt sich also bezüglich des Auftretens von verschiedenen Koniferenmarkern in den untersuchten Permproben kein eindeutiges Bild, so daß eine Klärung der Frage, ob und in welchem Ausmaß Koniferen zum Aufbau der organischen Substanz des Rotliegenden im Bereich der beiden Bohrungen beigetragen haben, nicht möglich ist. In diesem Zusammenhang ist außerdem zu beachten, daß für Reten auch alternative Quellen (Algen, Bakterien) diskutiert werden (NAIHUANG et al., 1995; WEN et al. 2000).

Desweiteren konnten auch in den Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach verschiedene Gruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, die allerdings in den Permproben in der Regel in wesentlich geringeren Konzentrationen als in den Karbonproben auftreten. Einzig Phenanthren und seine Alkylhomologen sind in den untersuchten Proben aus dem Perm noch mit teilweise hohen relativen Intensitäten zu finden. Daher konnten auch für die Permproben die Methylphenanthren-Indices MPI 1 und daraus die berechneten Vitrinitreflexionen R_c bestimmt werden (vgl. Tab. 6.4 sowie Tab. A-06). Dabei zeigte sich, daß sowohl die Proben aus der Bohrung Meisenheim mit R_c -Werten zwischen 0,67 und 0,77 % als auch die Proben aus der Bohrung Nußbach mit R_c -Werten zwischen 0,41 und 0,78 % als gering inkohlt einzustufen sind. Ähnlich wie schon bei der Bohrung Wemmetsweiler-Nord ist allerdings auch hier zu beachten, daß Inkohlungsverhältnisse von $< 0,5$ %, die im allgemeinen für Braunkohlen gefunden werden, unwahrscheinlich sind. Die berechneten Vitrinitreflexionen R_c für die fraglichen Proben aus der Bohrung Nußbach sollten

daher durch entsprechende Messungen der Rr-Werte überprüft werden. Naphthalin und seine Alkylhomologen sind in den Permproben durchweg nur in sehr geringen Anteilen enthalten. Somit ist in bezug auf diese beiden unspezifischen Biomarkergruppen eine Umkehrung der Verhältnisse dahingehend zu beobachten, daß in den Permproben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach anders als in den Karbonproben die Phenanthrene gegenüber den Naphthalinen dominieren. Die Biphenyle, Dibenzofurane und Fluorene sowie verschiedene weitere PAK treten in den Permproben nicht durchgängig und im Vergleich zu den Karbonproben mit deutlich geringeren Anteilen auf. Dabei ist es aber durchaus denkbar, daß die fehlenden Verbindungen in den Gesamtextrakten dieser Biomarkergruppen aufgrund der geringen organischen Kohlenstoffgehalte der Proben zu gering konzentriert waren, um sie im Rahmen der GC/MS-Analysen nachweisen zu können.

Anders als in den Karbonproben konnten in den Permproben neben Cholesterol noch weitere Sterole identifiziert werden. So sind in vier der sechs Proben aus der Bohrung Meisenheim zusätzlich β -Sitosterol, Stigmasterol und Fucosterol nachweisbar. In einer Probe aus der Bohrung Nußbach treten neben Cholesterol und β -Sitosterol, die in der gesamten Probenserie zu finden sind, Stigmasterol, Fucosterol sowie Campesterol auf. Obwohl β -Sitosterol, Stigmasterol und Campesterol die dominierenden Sterole rezenter höherer Pflanzen (HUANG & MEINSCHEN, 1979; BRASELL & EGLINTON, 1983; VOLKMAN, 1986) darstellen und Fucosterol ebenfalls in rezenten höheren Pflanzen wie beispielsweise Weizen (ROZENBERG et al., 2003; PELILLO et al., 2003), Dinkel (ROZENBERG et al., 2003), Feigen (JEONG & LACHANCE, 2001) oder Eukalyptus (GUTIERREZ et al., 1999) dokumentiert ist, ist das Auftreten der Verbindungen in den Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach aufgrund des Alters der Proben sowie der Höhe der Inkohlung als sekundäre Überprägung zu werten.

Betrachtet man zusammenfassend die Biomarkergruppen, die auf höhere Landpflanzen hindeuten, so lassen sich mit Ausnahme des Fehlens der tetracyclischen Diterpane in allen Permproben sowie des Fehlens der bicyclischen Sesquiterpane in den Proben aus der Bohrung Nußbach durchaus Parallelen zwischen den Biomarkerzusammensetzungen der Proben aus dem Oberkarbon und dem Unterperm des Saar/Nahe-Beckens erkennen. Daher ist anzunehmen, daß auch während des Rotliegenden die Bioproduzenten des überwiegenden Teils der organischen Substanz zu den höheren Landpflanzen gehörten. In bezug auf die Biomarker mikrobiellen Ursprungs unterscheiden sich die Permproben jedoch zum Teil von den Karbonproben. So sind Vertreter der gesättigten Hopane lediglich in drei Proben aus der Bohrung Meisenheim eindeutig sowie in zwei Proben aus der Bohrung Nußbach in Spuren

nachweisbar. In allen anderen Proben fehlen die gesättigten Hopane ebenso wie die Benzohopane, die in keiner der Permproben auftreten. Das Ausmaß der mikrobiellen Überarbeitung des untersuchten permischen Materials scheint also vergleichsweise geringer zu sein. Schließlich ist auch das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH, das im Stefan sowie vereinzelt im obersten Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord auftritt, in den Permproben nicht nachweisbar. Das durchgängige Fehlen von MASH einerseits, sowie das Auftreten von Hopanen als ein möglichen Vorläufer (HUSSLER et al., 1984) in einigen der Proben andererseits, spricht für die von VLIEX (1994) diskutierte Genese von MASH aus Arboranen und Fernenen. Für diesen Ansatz spricht zudem, daß auch die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 in den Bohrungen Meisenheim und Nußbach nicht nachgewiesen werden konnten. Ihr Fehlen in den Permproben soll unter anderem in Kapitel 7.1.5 näher diskutiert werden.

7.1.5 Die Bedeutung der Arboran-/Fernanderivate zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, lassen palynologische Studien an Kohlen aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken im Verlauf des Oberkarbons einen Wechsel in der Florenzusammensetzung der Kohlensümpfe erkennen, wobei insbesondere an der Westfal/Stefan-Grenze ein deutlicher paläobotanischer Wechsel zu beobachten ist. Infolge einer deutlich höheren Sedimentations- und Klimadynamik ab dem Ende des Westfal starben baumförmige Bärlappe und andere Pflanzen der hydrophilen Assoziationen, die sehr stabile ökologische Bedingungen benötigten, aus oder wurden in ökologische Nischen zurückgedrängt. Gleichzeitig gewannen Samenpflanzen an Bedeutung, da sie besser an die trockeneren Klimabedingungen des Stefan angepasst waren (PHILLIPS et al., 1974; PHILLIPS & PEPPERS, 1984; PHILLIPS et al., 1985; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000; DI MICHELE et al., 2001). Dieser massive Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze ist auch im Saar/Nahe-Becken zu beobachten. So treten in Kohlen und Sedimenten aus dem Westfal des Saar/Nahe-Beckens hohe Anteile von Sporen auf, die auf Bärlappgewächse (Lycophyten) zurückzuführen sind. Beim Übergang vom oberen Westfal zum unteren Stefan ist dann eine abrupte, deutliche Verminderung der Anteile dieser Palynomorphengruppe festzustellen, während gleichzeitig saccate Formgattungen, die bis zum obersten Westfal D kaum nachweisbar sind, ab der Westfal/Stefan-Grenze an Bedeutung gewinnen (VLIEX, 1994). Farnsamer, Cordaiten und erste Koniferen waren also im Stefan in größeren Anteilen an der

Floregemeinschaft beteiligt als noch während des Westfal. Die Farne spielen im Zusammenhang mit dem Florenwechsel nur eine untergeordnete Rolle. Der Anteil ihrer Sporen verbleibt im gesamten Oberkarbon auf einem konstant hohen Niveau.

Da der überwiegende Teil der zur Zeit des Oberkarbons abgelagerten Biomasse auf höhere Landpflanzen zurückzuführen ist, kommen zur Beschreibung des palynologisch erkennbaren Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis verschiedene Biomarkergruppen in Frage. Die Biomarkerzusammensetzungen von Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord des Saar/Nahe-Beckens, die in der vorliegenden Arbeit analysiert wurden, zeigen jedoch, daß die meisten der fraglichen Biomarkergruppen wie beispielsweise die bicyclischen Sesquiterpane, die auf höhere Landpflanzen zurückzuführen sind (PHILP, et al., 1981; RAYMOND et al., 1989; VLIEX, 1994), oder die tetracyclischen Diterpane, die im Zusammenhang mit paläozoischen Koniferen und Cordaiten zu sehen sind (RAYMOND et al., 1989; SCHULZE & MICHAELIS, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a), in nahezu allen Proben aus der Bohrung nachgewiesen werden können und somit zur Beschreibung des Florenwechsels nicht geeignet sind. Die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 sind dagegen lediglich im Bereich des Stefan durchgängig zu finden, während sie im Bereich des Westfal nur isoliert in den Flözen Waldwiese und Eilert (oberes Westfal D) und dort lediglich in geringen Konzentrationen auftreten. Offenbar besteht also ein Zusammenhang zwischen dem erstmaligen Auftreten dieser Arboran-/Fernanderivate im Bereich der Westfal-/Stefan-Grenze und dem vermehrten Auftreten von Samenpflanzen wie Farnsamern, Cordaiten und ersten Koniferen. Dieser Befund bestätigt die Ergebnisse von VLIEX (1994), der diesen Aspekt außerdem statistisch durch eine signifikante Korrelation untermauern konnte. Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate im Stefan und ihr Fehlen im Westfal des Saar/Nahe-Beckens, trotz ähnlicher Ablagerungsbedingungen, spricht zudem gegen einen mikrobiellen Ursprung der Verbindungen, wie er von HAUKE et al. (1992a,b) angenommen wurde. Trotz der guten Korrelation muß beachtet werden, daß neben dem primären Pflanzeneintrag mit der Höhe der Inkohlung und den Ablagerungsbedingungen zwei weitere limitierende Faktoren für das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate bekannt sind (vgl. Kapitel 7.1.3.2). Im Fall der untersuchten Bohrung Wemmetsweiler-Nord haben diese beiden Faktoren allerdings keine Bedeutung und das Fehlen der Verbindungen ist daher in erster Linie im Zusammenhang mit dem primären Pflanzeneintrag zu sehen. In anderen Euramerischen Kohlenbecken können Inkohlung und Ablagerungsbedingungen jedoch durchaus variieren und damit das Auftreten bzw. Fehlen der Verbindungen beeinflussen. Im Einzelfall ist daher immer zunächst eine Überprüfung dieser Parameter notwendig, bevor die

Arboran-/Fernanderivate zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze herangezogen werden können.

Anders als im Stefan des Saar/Nahe-Beckens konnten die Arboran-/Fernanderivate sowie MASH in Proben aus den Bohrungen Meisenheim und Nußbach, die stratigraphisch ins Rotliegende zu stellen sind, nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund widerspricht den Ergebnissen von VLIEX (1994), der MAPH und MATH ins Rotliegende der Bohrung Meisenheim weiterverfolgen konnte. Das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in den vorliegenden Proben ist dabei nicht auf die Höhe der Inkohlung zurückzuführen, da diese ähnlich wie die oberkarbonischen Proben als gering inkohlt einzustufen sind. Die Auswertung der Pristan/Phytan-Verhältnisse deutet zudem darauf hin, daß auch im Bereich der Bohrungen Meisenheim und Nußbach zumindest keine rein anoxischen Ablagerungsbedingungen herrschten. Da sich für einige der Proben Pristan/Phytan-Verhältnisse nahe eins ergeben, sind abschnittsweise aber durchaus wechselnde Ablagerungsbedingungen denkbar. Trotzdem ist ein Zusammenhang zwischen dem Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in den Permproben und den Ablagerungsbedingungen unwahrscheinlich, da die Verbindungen in Proben, für die aufgrund der Pristan/Phytan-Verhältnisse rein oxische Ablagerungsbedingungen anzunehmen sind, ebenfalls nicht nachweisbar sind (z.B.: Meisenheim, 582 m Teufe, Pri./Phy. 4,17). Somit scheint das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate zumindest im Bereich der beiden Bohrungen auf ein Fehlen der Bioproduzenten im primären Pflanzeneintrag des Rotliegenden hinzudeuten. Dies ist insofern überraschend, da sich die Stefan/Rotliegend-Grenze anders als die Westfal/Stefan-Grenze nicht durch einen Florenwechsel sondern durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung der stefanischen Flora auszeichnet (VLIEX, 1994). So ist beispielsweise im Verlauf des Perm unter anderem eine weitere Ausbreitung der Koniferen zu beobachten (STEWART & ROTHWELL, 1993; VLIEX, 1994). Möglicherweise waren die Verbindungen in den untersuchten Gesamtextrakten aber auch lediglich zu gering konzentriert, um sie im Rahmen der GC/MS-Analysen identifizieren zu können.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Arboran-/Fernanderivate basierend auf den vorliegenden Ergebnissen in besonderem Maße dazu geeignet sind, den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze zu beschreiben. Aufgrund der beschriebenen Korrelationen sind dabei Farnsamer, Cordaiten oder frühe Koniferen als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen, wobei es bisher jedoch nicht gelungen war, die Verbindungen einer der genannten Pflanzengruppen zuzuordnen. Um näher einzugrenzen, zu welcher Pflanzengruppe die Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate tatsächlich gehören, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich

organisch-geochemische und paläobotanische Analysen an isolierten Makrofossilien verschiedener Pflanzengruppen (Farne, Bärlappe, Schachtelhalme, Farnsamer, Cordaiten, Koniferen) durchgeführt.

7.2 Organische Geochemie der Pflanzenfossilien

7.2.1 Die Bedeutung der Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs verschiedener fossiler Pflanzengruppen (Schachtelhalmgewächse, Bärlappe, Farne, Nadelbäume, Farnsamer, Cordaiten)

Die Ausgangsstoffe, aus denen im Rahmen der Biosynthese organische Substanz aufgebaut wird, sind Wasser und Kohlendioxid. Während des komplexen, enzymatisch gesteuerten Prozesses der Photosynthese finden verschiedene Carboxylierungsreaktionen statt, die jeweils mit Isotopenfraktionierungen verbunden sind. Damit die Photosynthese stattfinden kann, muß zunächst externes CO₂ in den Innenraum der Zelle diffundieren und in der Zellflüssigkeit gelöst werden. Anschließend erfolgt die Fixierung an das Enzym Ribulose-Biphosphat-Carboxylase (RuBP), wobei die typische Isotopenfraktionierung erfolgt. Die Gesamtfractionierung zwischen atmosphärischem CO₂ ($\delta^{13}\text{C} \approx -7 \text{ ‰}$) und den organischen Substanzen (mittleres $\delta^{13}\text{C} \approx -27 \text{ ‰}$) beträgt rund 20 ‰ zugunsten des leichteren Isotops ¹²C. Aus dem entstehenden, drei Kohlenstoffatome enthaltenden Substrat Phosphoglyzerinsäure werden dann durch weitere enzymatische Synthesewege die unterschiedlichen Zellsubstanzen wie beispielsweise Disaccharide, Polysaccharide, Lipide oder Fettsäuren aufgebaut, die aufgrund der verschiedenen Synthesewege isotopisch zum Teil sehr verschieden sein können. Die mittlere Isotopenzusammensetzung einer Pflanze ist folglich abhängig von den am häufigsten vorkommenden Zellbestandteilen. Bei höheren Pflanzen sind dies Zellulose, Zucker und Polysaccharide (SCHOELL, 1984; FAURE, 1986; HOEFS, 1997). Rund 90 % der rezenten Pflanzen verwenden den hier beschriebenen biochemischen Syntheseweg und werden als C₃-Pflanzen bezeichnet. Daneben existieren noch zwei weitere Photosynthesewege, der C₄- sowie der CAM-(Crassulacean Acid Metabolism)-Mechanismus, bei denen im Vergleich zum C₃-Mechanismus andere enzymatische Reaktionen ablaufen (HOEFS, 1997).

Aufgrund der Kohlenstoff-Fraktionierung können die photosynthesebetreibenden Pflanzen auf Basis ihrer $\delta^{13}\text{C}$ -Werte unterschieden werden. So weisen die meisten Landpflanzen (C₃-Pflanzen) $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -23 und -34 ‰ auf, da zum Beispiel im Vergleich zu

marinen Organismen bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop ^{12}C eingebaut wird (SCHOELL, 1984; FAURE, 1986). Bei C_4 -Pflanzen sind $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich von -6 bis -23 ‰ zu beobachten, bei CAM-Pflanzen zwischen -11 und -33 ‰. Wasserpflanzen und tropische Gräser weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -6 und -19 ‰ auf, Algen und Flechten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -12 und -19 ‰ (FAURE, 1986; JONES, 1994; HOEFS, 1997). Allgemein gilt, daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von verschiedenen Pflanzenarten, die in derselben Region wachsen, voneinander abweichen können, während verschiedene Pflanzen derselben Art, die zudem im gleichen Biotop wachsen, gleiche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen sollten (FAURE, 1986). Ist eine Pflanze schließlich einmal in fossiler Form konserviert, entsprechen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der kohligen Substanz in etwa den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der ursprünglichen Pflanze, unabhängig vom Alter und dem Grad der Inkohlung des jeweiligen Pflanzenfossils. In diesem Zusammenhang ist jedoch zu beachten, daß es im ersten Stadium der Degradation von ligninhaltigem, rezenten pflanzlichen Materials zu einer Anreicherung an ^{12}C und zu negativeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (um bis zu 4 ‰) kommen kann, da zunächst bevorzugt die mit ^{13}C angereicherte, schwere Zellulose abgebaut wird und es somit zur Anreicherung von isotopisch leichterem, mit ^{12}C angereichertem Lignin kommt (BENNER et al., 1987). Andererseits wird bei der Inkohlung CH_4 frei, das bevorzugt das leichtere Kohlenstoffisotop ^{12}C enthält (JONES, 1994). Während der Diagenese findet also insgesamt lediglich eine geringfügige Isotopenfraktionierung statt, so daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte fossiler Pflanzenreste durchaus mit denen rezenter Pflanzen verglichen werden können (DEGENS, 1969; JONES, 1994; ARENS et al., 2000).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten fossilen Cordaiten-Reste liegen zwischen $-21,45$ und $-24,65$ ‰ und damit in einem Bereich, der sich auch in der Literatur finden läßt (z.B. BEERLING et al., 2002: *Cordaites borassifolius*, $\delta^{13}\text{C} = -23,8$ ‰). Als durchschnittlicher Wert ergab sich für die Gruppe der Cordaiten $-22,79$ ‰ (Tabelle 7.1). Betrachtet man die unterschiedlichen Probenlokationen, so zeigt sich, daß die durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Cordaiten aus dem Saar/Nahe-Becken ($-22,62$ ‰) und aus den mitteldeutschen Kohlenbecken ($-22,63$ ‰) nahezu identisch sind. Die Cordaiten-Reste aus Blanzky weisen dagegen mit einem durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-23,78$ ‰ eine um rund 1 ‰ negativere Kohlenstoffisotopie auf. Allerdings sind auch zwischen verschiedenen Cordaiten-Fossilien aus derselben Lokation durchaus Schwankungen zu beobachten. So liegen die Kohlenstoffisotopien verschiedener Cordaiten-Reste aus der Grube Reisbach mit Werten zwischen $-21,82$ ‰ und $-22,67$ ‰ in einem Intervall von 0,85 ‰. Es könnte sich folglich bei diesen fossilen Cordaiten-Resten aus der Grube Reisbach zum Teil um unterschiedliche Arten

handeln, da verschiedene Vertreter derselben Pflanzenart, die im gleichen Biotop wachsen, auch gleiche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen sollten (FAURE, 1986).

Der durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aller untersuchten fossilen Farnsamere-Reste liegt bei $-23,62\text{ ‰}$. Auch bei den Farnsamern ergeben sich bei Betrachtung der unterschiedlichen Probenlokationen lediglich geringfügige Schwankungen (Tabelle 7.1). Am Beispiel von *Alethopteris* läßt sich zudem verdeutlichen, daß wie oben beschrieben Vertreter einer Art, die an dergleichen Lokation gewachsen sind, tatsächlich auch nahezu identische Kohlenstoffisotopien aufweisen (FAURE, 1986). So wurden für eine *Alethopteris* aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord und eine *Alethopteris* aus der Grube Reisbach mit $-23,65\text{ ‰}$ bzw. $-23,38\text{ ‰}$ nur geringfügig voneinander abweichende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch für zwei fossile *Odontopteris*-Reste aus Blanzky, die Kohlenstoffisotopien von $-22,39\text{ ‰}$ (*Odontopteris brardii*) bzw. $-22,90\text{ ‰}$ (*Odontopteris subcrenulata*) aufweisen. Vergleicht man dagegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der *Odontopteris*-Reste mit dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer anderen Farnsamereart aus Blanzky (*Lescuropteris genuina*; $\delta^{13}\text{C} = -26,58\text{ ‰}$), so zeigt sich, daß verschiedene Pflanzenarten, die an derselben Lokation wachsen, durchaus auch deutlich unterschiedliche Kohlenstoffisotopien aufweisen können (FAURE, 1986).

Pflanzengruppe	Probenanzahl	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]
Cordaiten gesamt	20	-22,79
Cordaiten Saar/Nahe-Becken	13	-22,62
Cordaiten Blanzky	3	-23,78
Cordaiten mitteldeutsche Kohlenbecken	4	-22,63
Farnsamere gesamt	8	-23,62
Farnsamere Saar/Nahe-Becken	3	-23,52
Farnsamere Blanzky	3	-23,96
Farnsamere mitteldeutsche Kohlenbecken	2	-23,21
Koniferen	5	-23,38
Farne	3	-24,51
Schachtelhalmgewächse	5	-24,59
Bärlappe	3	-24,14

Tab. 7.1: Durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener fossiler Pflanzengruppen

Die untersuchten fossilen Koniferen-Reste haben mit $-23,38\text{ ‰}$ einen durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der zwischen dem der Cordaiten und Farnsamere anzusiedeln ist. Interessant ist, daß Koniferenwedel aus Odernheim mit $-24,75\text{ ‰}$ bzw. $-24,40\text{ ‰}$ eine um $1,87\text{ ‰}$ bzw. $1,52\text{ ‰}$ negativere Kohlenstoffisotopie als ein Koniferenholz ($\delta^{13}\text{C}$: $-22,88\text{ ‰}$) aus Odernheim besitzen. Möglicherweise sind diese Schwankungen aber auch darauf zurückzuführen, daß es sich um unterschiedliche Koniferenarten handelt bzw. daß die untersuchten Koniferenreste zwar alle aus Odernheim stammen, dort allerdings von

verschiedenen Lokationen. Die Wedel stammen vom Hasenkopf, während das Holz aus Klauswald stammt. Desweiteren ergab sich für die fossilen Farne (ausschließlich *Pecopteris* aus dem Saar/Nahe-Becken) ein durchschnittlicher $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-24,51\text{ ‰}$ (vgl. BEERLING et al., 2002: *Pecopteris plumosa-dentata*: $\delta^{13}\text{C} = -24,2\text{ ‰}$), für die Gruppe der fossilen Schachtelhalme wurden durchschnittlich $-24,59\text{ ‰}$ gemessen. Die untersuchten fossilen Bärlappesten schließlich weisen einen durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-24,14\text{ ‰}$ auf (vgl. BEERLING et al., 2002: *Lepidostrobus variabilis*: $\delta^{13}\text{C} = -24,3\text{ ‰}$). Dabei zeigt sich auch bei den Bärlappen erneut, daß verschiedene Pflanzenarten, die an derselben Lokation wachsen, unterschiedliche Kohlenstoffisotopien aufweisen können. Für einen fossilen *Sigillaria*-Rest aus dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord wurden $-24,82\text{ ‰}$ gemessen, während ein fossiler *Lepidodendron*-Rest aus dem Westfal derselben Bohrung mit $-23,07\text{ ‰}$ eine um $1,75\text{ ‰}$ schwerere Kohlenstoffisotopie aufwies.

Zusammenfassend ist bei Betrachtung der einzelnen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen fossilen Pflanzenreste kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Kohlenstoffisotopie und Lokation bzw. zwischen Kohlenstoffisotopie und Pflanzengruppe zu beobachten. Ein Zusammenhang zwischen dem geologischen Alter der Pflanzenfossilien (Oberkarbon oder Perm) und den jeweiligen Kohlenstoffisotopien konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Betrachtet man dagegen die durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Pflanzengruppen, sind durchaus leichte Schwankungen zwischen der Kohlenstoffisotopie und den Pflanzengruppen bzw. Lokationen erkennbar (vgl. Tabelle 7.1). Darüberhinaus sind die Kohlenstoffisotopien der fossilen Pflanzenreste aller untersuchten Pflanzengruppen insgesamt durchweg mit den Kohlenstoffisotopien rezenter C_3 -Pflanzen ($\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -23 und -34 ‰) zu vergleichen. Da Pflanzen mit den alternativen C_4 - bzw. CAM- Photosynthesewegen erst ab der Kreide bekannt sind (JONES, 1994), deuten die Kohlenstoffisotopien darauf hin, daß bei den hier untersuchten Pflanzengruppen aus dem Oberkarbon und dem Perm (Cordaiten, Farnsamer, Koniferen, Farne, Schachtelhalme und Bärlappe) ebenfalls ein C_3 -Photosyntheseweg vorhanden war.

7.2.1.1 Vergleich der Kohlenstoffisotopie fossiler Pflanzenreste mit der Kohlenstoffisotopie des unmittelbar benachbarten Sedimentgesteins

Im Rahmen der Messungen der Kohlenstoffisotopie an fossilen Pflanzenresten aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord wurden zusätzlich auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Sedimentvergleichs-Proben bestimmt, die in unmittelbarer Nähe der einzelnen fossilen

Pflanzenreste entnommen wurden. Beim Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen fossilen Pflanzenreste mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des entsprechenden Nachbargesteins ist allerdings keine einheitliche Tendenz festzustellen (vgl. Abb. 6.3). Es gibt sowohl fossile Pflanzenreste, deren Kohlenstoffisotopie negativere Werte im Vergleich zum Nachbargestein aufweist (z. B. Calamites Stefan: $\delta^{13}\text{C} = -24,76 \text{ ‰}$; Nebengestein: $\delta^{13}\text{C} = -23,62 \text{ ‰}$) als auch fossile Pflanzenreste mit positiverer Kohlenstoffisotopie (z. B. Cordait Westfal: $\delta^{13}\text{C} = -24,05 \text{ ‰}$; Nebengestein: $\delta^{13}\text{C} = -24,4 \text{ ‰}$). Ein Zusammenhang zwischen den einzelnen Pflanzengruppen und dem Vorzeichen der entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ -Verschiebung der Sedimentprobe ist ebenfalls nicht festzustellen. Zudem sind die jeweiligen Differenzen zwischen Pflanzenfossil und Nachbargestein relativ gering, selbst die maximalen Abweichungen liegen lediglich bei $+0,69 \text{ ‰}$ (*Neuropteris* Westfal \leftrightarrow Nachbargestein) bzw. $-1,14 \text{ ‰}$ (Calamites Stefan \leftrightarrow Nachbargestein). Insgesamt weisen die untersuchten fossilen Pflanzenreste aus der Bohrung Wemmetweiler-Nord also keine signifikant anderen Kohlenstoffisotopien auf als die Bulk-Proben aus der Bohrung. Daher wurde im weiteren Verlauf der Messungen der Kohlenstoffisotopie auf die Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Sediment-Vergleichsproben verzichtet.

7.2.2 Die Verbreitung geochemischer Fossilien in der extrahierbaren organischen Substanz fossiler Pflanzenreste

7.2.2.1 Allgemeine Biomarkerzusammensetzung

Mit Hilfe von GC/MS-Analysen konnte in den derivatisierten Gesamtextrakten von fossilen Pflanzenresten aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken ein Großteil der in Tabelle A-09 zusammengestellten 113 Verbindungen identifiziert werden, die zuvor bereits in den Bulk-Proben nachgewiesen werden konnten.

Um auch für die fossilen Pflanzenreste die Ablagerungsbedingungen bewerten zu können, wurden soweit möglich die Pristan/Phytan-Verhältnisse bestimmt. Insgesamt sind für die untersuchten fossilen Pflanzenreste aufgrund der Pristan/Phytan-Verhältnisse, die mit wenigen Ausnahmen Werte $> 1,3$ erreichen, oxische Ablagerungsbedingungen anzunehmen (DIDYK et al., 1978), wobei für die Fossilien aus dem Saar/Nahe-Becken mit Werten zwischen 0,62 und 8,7 vergleichsweise große Schwankungen festzustellen sind. Mit Pristan/Phytan-Verhältnissen zwischen 0,93 und 1,24 sind für drei der fossilen Koniferen-Reste aus Odernheim auch wechselnde Ablagerungsbedingungen denkbar. Ein auf rein

anoxische Ablagerungsbedingungen hindeutendes Pristan/Phytan-Verhältnis (DIDYK et al., 1978) wurde mit 0,62 lediglich für einen fossilen *Neuropteris*-Rest aus dem Westfal der Bohrung Wemmetweiler-Nord errechnet. Weitere Parameter, die für nahezu alle Proben bestimmt werden konnten, sind die Methylphenanthren-Indices (MPI 1) und die Vitritreflexionen (R_c). Mit R_c -Werten zwischen 0,52 und 0,86 % sind dabei alle fossilen Pflanzenreste als gering inkohlt einzustufen.

Wie schon in den Bulk-Proben aus dem Oberkarbon und Perm des Saar/Nahe-Beckens treten auch in den Extrakten der fossilen Pflanzenreste eine Serie von n-Alkanen (n-C₁₂ bis n-C₃₂) sowie n-Fettsäuren und n-Alkanole auf, wobei das Auftreten von n-Fettsäuren und n-Alkanolen aufgrund des Alters der Proben sowie der Höhe der Inkohlung auch hier als rezente Überprägung zu werten ist. Für die n-Alkane ist dabei wie in den Bulk-Proben keine grundsätzliche Präferenz zugunsten der geradzahigen oder ungeradzahigen Homologen zu beobachten. In bezug auf das Verteilungsmuster ist auffällig, daß die höchsten Intensitäten in der Regel im Bereich zwischen n-C₁₆ und n-C₂₀ zu finden sind, mit dem Maximum der Alkanverteilung beim n-C₁₇-Alkan. Die für höhere Landpflanzen typischen langkettigen Vertreter der homologen Reihe (ALBRECHT & OURISSON, 1971; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989) sind dagegen meist nur mit sehr geringen Intensitäten vertreten, obwohl alle untersuchten fossilen Pflanzenreste den höheren Landpflanzen zuzuordnen sind. Bei den n-Alkanolen sowie den n-Fettsäuren ist ebenfalls eine Dominanz der kurzkettigen Vertreter zu beobachten. Während bei den n-Alkanolen jedoch ausschließlich kurzkettige Vertreter (n-C₁₀ – n-C₁₈) auftreten, finden sich bei den n-Fettsäuren (n-C₈ – n-C₂₈) auch Vertreter aus dem Bereich zwischen n-C₁₆ und n-C₂₂.

Mit den bicyclischen Sesquiterpanen 8 β (H)-Homodriman und 8 β (H)-Driman konnten in den untersuchten Gesamtextrakten zwei weitere Verbindungen nachgewiesen werden, deren Auftreten in höheren Landpflanzen in der Literatur dokumentiert ist (PHILP, et al., 1981; RAYMOND et al., 1989; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; VLIEX, 1994) und deren Auftreten somit in den untersuchten Pflanzenfossilien zu erwarten war. Auffällig ist, daß die beiden Verbindungen in den fossilen Koniferen-Resten mit deutlich höheren Anteilen auftreten als in den fossilen Resten der anderen untersuchten Pflanzenreste. Zudem können in den Koniferen-Extrakten auch zwei Nordrimane identifiziert werden, die in den übrigen untersuchten Extrakten fehlen. Die tetracyclischen Diterpane wiederum konnten mit einer Ausnahme in keinem der untersuchten Extrakte identifiziert werden. So ist mit 16 β (H)-Phyllocladan lediglich im fossilen Rest eines Koniferenholzes aus Odernheim ein Vertreter dieser Biomarkergruppe nachweisbar. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Literatur

und bestätigt somit die Bedeutung der tetracyclischen Diterpane als Biomarker sowohl für moderne Koniferen als auch für paläozoische Koniferen (NOBLE et al., 1985a; SCHULZE & MICHAELIS, 1990; TEN HAVEN et al., 1992a). Die Tatsache, daß 16 β (H)-Phyllocladan im Gegensatz zu dem Koniferenholz in verschiedenen fossilen Resten von Koniferenwedeln aus Odernheim fehlt, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Verbindungen in den Nadeln im Vergleich zum Holz in geringeren Konzentrationen enthalten sind und daher bei den GC/MS-Analysen nicht erfasst wurden. Desweiteren konnten die tetracyclischen Diterpane im Gegensatz zu den Ergebnissen von RAYMOND et al. (1989), die neben den Koniferen auch Cordaiten als mögliche Bioproduzenten vorschlugen, in den hier untersuchten Gesamtextrakten fossiler Cordaiten-Reste nicht identifiziert werden. Daher ist zumindest für 16 β (H)-Phyllocladan eine Herkunft aus Cordaiten unwahrscheinlich, insbesondere da RAYMOND et al. (1989) ihre Vermutung auf ein einziges Cordaiten-Holz stützen, während in der vorliegenden Arbeit insgesamt 20 fossile Cordaiten-Reste, die zudem aus unterschiedlichen Euramerischen Kohlenbecken stammen, untersucht wurden.

Neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen konnten in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste mit den Biphenylen und Dibenzofuranen sowie verschiedenen PAK unabhängig von der Pflanzengruppe verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe identifiziert werden, die ebenfalls auf höhere Landpflanzen zurückgeführt werden können (CHAFFEE & JOHNS, 1984; PÜTTMANN & GOBEL, 1988; PÜTTMANN & KALKREUTH, 1989; OTTO, 1996) und deren Auftreten somit in den hier untersuchten kohligen Rückständen zu erwarten war. Insbesondere für die PAK (u.a. Benz(a)anthracen, Chrysen, Benz(a)pyren, Benz(g,h,i)perylen) sind aber auch die Verbrennung von organischem Material (Wildfeuer) und anthropogene Einflüsse (VENKATESAN & KAPLAN, 1982; OTTO, 1996) u.a. im Zusammenhang mit der Lagerung der fossilen Pflanzenreste nicht auszuschließen. In bezug auf die Biphenyle und Dibenzofurane ist auffällig, daß diese einzig in den Gesamtextrakten der fossilen Koniferen-Reste aus Odernheim fehlen. Ein Zusammenhang mit der Pflanzengruppe ist jedoch unwahrscheinlich, da Biphenyle und Dibenzofurane im Gesamtextrakt fossiler Koniferen-Reste aus Bletterbach (Südtirol) auftreten. Reten, ein weiterer Biomarker für höhere Pflanzen konnte mit Ausnahme einiger weniger Proben durchgängig in allen fossilen Pflanzenresten identifiziert werden. Dies bestätigt, daß Reten zwar als Biomarker für höhere Pflanzen, allerdings nicht, wie in einigen älteren Arbeiten beschrieben (z.B. WHITE & LEE, 1980; SIMONEIT, 1986), insbesondere als Biomarker für Koniferen verwendet werden kann. Dagegen spricht auch, daß Reten in drei der fünf Koniferenproben aus Odernheim nicht nachgewiesen werden konnte. Dies ist aber durchaus

ähnlich wie bei 16 β (H)-Phyllocladan auf zu geringe Konzentrationen, unterhalb der Nachweisgrenze, zurückzuführen. Zudem ist, wie oben bereits erwähnt, zu beachten, daß auch Algen und Bakterien als Quellen für Reten diskutiert werden (WEN et al., 2000).

Insgesamt sind also in bezug auf die verschiedenen bisher vorgestellten Biomarkergruppen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Gesamtextrakten von fossilen Pflanzenresten und den Gesamtextrakten der Bulk-Proben zu beobachten. Ebenso sind auch für die Gesamtextrakte von Sedimentvergleichs-Proben, die in unmittelbarer Nähe einiger der fossilen Pflanzenreste entnommen wurden, keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Mit Glycerin, das als Bestandteil aller Fette in Pflanzen und Tieren weit verbreitet ist, und der Benzoesäure treten in den Extrakten der fossilen Pflanzenreste allerdings auch zwei Verbindungen auf, die in den Bulk-Proben nicht identifiziert werden konnten. Benzoesäure ist dabei möglicherweise das Resultat der Zersetzung von Proteinen (GOÑI et al., 2000), wurde aber oft auch zur Konservierung von Fossilien in Sammlungen genutzt. Ansonsten sind in den Gesamtextrakten der fossilen Pflanzenreste insbesondere Vertreter der Biomarkergruppen zu finden, die auf höhere Landpflanzen zurückzuführen sind, wie zum Beispiel bicyclische Sesquiterpane, Biphenyle oder Dibenzofurane. Desweiteren können in allen Proben unspezifische Biomarker wie die Naphthaline, Phenanthrene oder Cholesterol identifiziert werden. Andere für höhere Landpflanzen typische Sterole wie β -Sitosterol, Stigmasterol oder Campesterol (HUANG & MEINSCHEN, 1979; VOLKMAN, 1986) sind dagegen in den Extrakten wie aufgrund der Inkohlung und des Alters der Proben zu erwarten nicht nachweisbar. Darüberhinaus treten wie schon in den Bulk-Proben auch in fast allen fossilen Pflanzenresten verschiedene gesättigte Hopane auf, so daß auch für die Pflanzenfossilien ein gewisser mikrobieller Einfluß nicht auszuschließen ist. Die ebenfalls auf mikrobielle Quellen hinweisenden Benzohopane fehlen dagegen weitgehend. Lediglich in einigen Cordaiten-Extrakten finden sich Spuren dieser Verbindungen. Schließlich ist festzuhalten, daß in bezug auf die hier vorgestellten Biomarkergruppen auch zwischen den Gesamtextrakten von Fossilien verschiedener Pflanzengruppen nur geringfügige Unterschiede festzustellen sind. So konnte beispielsweise die Rolle von 16 β (H)-Phyllocladan als Marker für Koniferen bestätigt werden. Dagegen sind die Cordaiten entgegen den Ergebnissen früherer Arbeiten (RAYMOND et al., 1989) aufgrund der hier untersuchten fossilen Cordaiten-Reste als Bioproduzenten von 16 β (H)-Phyllocladan unwahrscheinlich.

7.2.2.2 MASH

Das monoaromatische 8,14-Secohopan MASH, das in Bulk-Proben aus dem Stefan und dem obersten Westfal D (Bohrung Wemmetsweiler-Nord, s.o.) nachgewiesen werden konnte, tritt auch in einigen der untersuchten Gesamtextrakte fossiler Pflanzenreste auf. Neben der Bildung von MASH aus Hopanen (HUSSLER et al., 1984) wurde von VLIEX (1994) auch eine Genese aus Arborenen und Fernenen und damit ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der Verbindung und dem Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze diskutiert. Daher ist eine Überprüfung des Auftretens von MASH insbesondere in der extrahierbaren organischen Substanz von Samenpflanzen (Farnsamer, Cordaiten, Koniferen) von Bedeutung, da deren Anteile ebenfalls ab der Westfal/Stefan-Grenze deutlich zunehmen.

In den untersuchten Extrakten fossiler Koniferen-Reste tritt MASH lediglich in der extrahierbaren organischen Substanz von Koniferen-Resten aus Odernheim (Saar/Nahe-Becken) auf, in Proben aus Südtirol und Hessen fehlt die Verbindung. In den Farnsamer-Extrakten ist MASH ebenfalls nur vereinzelt zu finden, nämlich in einem *Neuropteris*- (Bohrung Wemmetsweiler-Nord), einem *Alethopteris*- (Grube Reisbach) sowie einem *Odontopteris reichiana*-Gesamtextrakt (Oberhohndorf bei Zwickau). Dagegen ist MASH in den Extrakten verschiedener anderer *Alethopteris*- (Bohrung Wemmetsweiler-Nord, Blanzky) bzw. *Odontopteris*-Reste (Cainsdorf, Blanzky), sowie in den Extrakten von *Lescuropteris genuina* (Blanzky) und *Macroneuropteris subauriculata* (Zwickau-Lugau) nicht nachweisbar. Ähnlich uneinheitlich ist die Situation bei den Cordaiten. Während MASH in der extrahierbaren organischen Substanz verschiedener fossiler Cordaiten-Reste aus dem Saar/Nahe-Becken (Ensdorf, Reisbach, Wemmetsweiler-Nord) sowie aus Blanzky identifiziert werden konnte, fehlt die Verbindung in den Extrakten von Cordaiten-Resten aus Callbach (Saar/Nahe-Becken), Lally (Frankreich) sowie verschiedenen mitteldeutschen Lokationen. Im Zusammenhang mit den Cordaiten ist auffällig, daß MASH in der extrahierbaren organischen Substanz einzelner Cordaiten-Reste aus dem Saar/Nahe-Becken (Wemmetsweiler-Nord, Ensdorf) sowie aus Blanzky enthalten ist, während die Verbindung in den Extrakten der jeweiligen Sedimentvergleichs-Proben fehlt. Dies kann als Hinweis auf einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von MASH und der Pflanze gedeutet werden. Trotzdem ist aber insgesamt kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Auftreten von MASH und einer der drei Pflanzengruppen festzustellen. Außerdem konnte MASH nicht nur in einzelnen Extrakten von Samenpflanzen sondern auch in verschiedenen Extrakten von fossilen *Pecopteris*- und Schachtelhalm-Resten (Bohrung Wemmetsweiler-Nord) identifiziert werden, so daß neben den Samenpflanzen auch Farne und Schachtelhalme, die sowohl im Westfal als auch im

Stefan verbreitet waren (STEWART & ROTHWELL, 1993), als Bioproduzenten der Vorläufer der Verbindung denkbar sind. Dagegen spricht jedoch, daß MASH in den Bulk-Proben aus dem Westfal der Bohrung Wemmetsweiler-Nord weitgehend fehlt. Bei einem Zusammenhang zwischen MASH sowie Farnen und Schachtelhalmen, sollte die Verbindung auch in diesen Bulk-Proben nachweisbar sein.

Zusammenfassend deutet das Vorkommen von MASH in Farn- und Schachtelhalm-Extrakten in Verbindung mit dem uneinheitlichen Auftreten von MASH in Farnsamer-, Cordaiten- und Koniferen-Extrakten darauf hin, daß zum einen verschiedene Pflanzengruppen als Bioproduzenten der Vorläufer von MASH in Frage kommen und daß zum anderen der Pflanzeneintrag wahrscheinlich nicht der einzige limitierende Faktor für das Auftreten von MASH ist. Weitere denkbare Faktoren wie die Höhe der Inkohlung bzw. die Ablagerungsbedingungen sind allerdings für das Auftreten von MASH im vorliegenden Probenmaterial ebenfalls ohne Bedeutung. Folglich ist MASH zur Beschreibung des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis eher ungeeignet.

Ebenso wie die Frage nach dem oder den Bioproduzenten von MASH läßt sich anhand des untersuchten Probenmaterials auch die Frage nach den möglichen Vorläuferverbindungen von MASH nicht eindeutig klären. So ist die von VLIEX (1994) diskutierte Genese von MASH aus Arborenen und Fernenen nicht schlüssig zu belegen, da in den Extrakten der fossilen Pflanzenreste anders als bei den Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken keine Korrelation zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate und MASH zu beobachten ist. Es gibt sowohl Gesamtextrakte von fossilen Pflanzenresten, in denen MASH auftritt und die Arboran-/Fernanderivate fehlen (verschiedene Farn-, Farnsamer- und Koniferen-Extrakte) als auch Gesamtextrakte, in denen die Arboran-/Fernanderivate zu finden sind und MASH fehlt (verschiedene Farnsamer- und Cordaiten-Extrakte). Ebenso wenig ist zwischen dem Auftreten von MASH und den von HUSSLER et al. (1984) als möglichen Vorläufern der 8,14-Secohopane vorgeschlagenen Hopanen eine Korrelation zu erkennen, da in nahezu allen untersuchten Gesamtextrakten zumindest einige Vertreter der Hopane identifiziert werden konnten. Lediglich in den Cordaiten-Extrakten aus den mitteldeutschen Kohlenbecken fehlen sowohl die Hopane als auch MASH, allerdings sind dort auch die Arboran-/Fernanderivate nicht nachweisbar. Insgesamt sind also tatsächlich sowohl Arborene und Fernene wie auch Hopane als Vorläufer von MASH denkbar. Welche Voraussetzungen für die Bildung von MASH erfüllt sein müssen, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden.

7.3 Die Arboran-/Fernanderivate – ein möglicher Biomarker für Cordaiten

7.3.1 Arboran-/Fernanderivate in Makrofossilien verschiedener Pflanzen- gruppen

Die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie die Verbindung H 17 konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Bulk-Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord beginnend mit dem obersten Westfal D nachgewiesen werden und sind damit offenbar in besonderem Maße geeignet, den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis zu beschreiben. Da das erstmalige Auftreten der Arboran-/Fernanderivate mit dem verstärkten Auftreten von Cordaiten, Farnsamern und ersten Koniferen ab der Westfal/Stefan-Grenze korreliert (VLIEX, 1994; vgl. Kapitel 2.5 und 2.6), war ein Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten anderer fossiler Pflanzengruppen aus dem Oberkarbon nicht zu erwarten. Trotzdem wurde auch die extrahierbare organische Substanz weiterer Makrofossilien (Farne, Bärlappe, Schachtelhalme) bezüglich des Auftretens der Arboran-/Fernanderivate untersucht, insbesondere da MASH, anders als aufgrund der Bulk-Proben zu erwarten war, auch in *Pecopteris*- und Schachtelhalm-Extrakten auftritt.

Die Bärlappe waren die am weitesten verbreiteten Pflanzen der oberkarbonischen Kohlensümpfe. Insbesondere der Schuppenbaum (*Lepidodendron*) und der Siegelbaum (*Sigillaria*), zwei Formen der Bärlappbäume, lieferten viele der Stämme, aus denen sich im weiteren Verlauf die Kohleflöze bildeten (STEWART & ROTHWELL, 1993; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000). Gleichzeitig waren die Bärlappe die vom Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze am stärksten betroffene Pflanzengruppe, die infolge der zunehmend trockeneren Klimabedingungen im Laufe des Oberkarbons immer weiter in ökologische Nischen zurückgedrängt wurde (STEWART & ROTHWELL, 1993; VLIEX, 1994; KERP, 1996a; DI MICHELE, 2000). Wie aufgrund dieses gegenläufigen Trends zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in Bulk-Proben aus dem Saar/Nahe-Becken und den gleichzeitig stark rückläufigen Anteilen der Bärlappe zu erwarten war, konnten die Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten fossiler Bärlapp-Reste (*Sigillaria*, *Sigillaria*-Blätter, *Lepidodendron*) nicht identifiziert werden (Abb. 6.20, A-14). Folglich sind die Bärlappe als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate auszuschließen.

Weitere Vegetationselemente der oberkarbonischen Steinkohlensümpfe waren Schachtelhalmgewächse (baumartige Calamiten und buschige Sphenophyllen), die ähnlich wie die Bärlappe sehr feuchte Standorte besiedelten, sowie Farne. Beide Pflanzengruppen waren dabei sowohl im Westfal als auch im Stefan anzutreffen (STEWART & ROTHWELL, 1993; STANLEY, 1994; VLIEX, 1994; KERP, 1996a; DI MICHELE, 2000). Insbesondere die Anteile der Farnsporen verbleiben während des gesamten Oberkarbon auf einem konstant hohen Niveau (VLIEX, 1994), wobei aber an der Westfal/Stefan-Grenze Arten verschwinden und durch neue Arten ersetzt werden. Wie schon in den Bärlapp-Extrakten sind die Arboran-/Fernanderivate auch in der extrahierbaren organischen Substanz verschiedener fossiler Schachtelhalm-Reste (sowohl Stämme als auch Blätter) aus dem Westfal nicht enthalten. Zum gleichen Ergebnis führten auch die GC/MS-Analysen an den Gesamtextrakten von fossilen *Pecopteris*-Resten aus dem Westfal. Da die Arboran-/Fernanderivate in den Bulk-Proben erst ab dem Stefan nachgewiesen werden konnten, stellte sich die Frage, ob unter Umständen erst in fossilen Schachtelhalm- und Farn-Resten aus dem Stefan die Möglichkeit besteht, MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 nachzuweisen. Allerdings konnten die Verbindungen auch in den Gesamtextrakten eines fossilen Schachtelhalm- sowie eines fossilen *Pecopteris*-Restes aus dem Stefan nicht nachgewiesen werden. Folglich waren auch die Farn- bzw. Schachtelhalmmarten aus dem Stefan offenbar nicht in der Lage, die Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol bzw. Fernenol, zu produzieren.

Neben dem Pflanzeneintrag sind mit der Höhe der Inkohlung und den Ablagerungsbedingungen zwei weitere bestimmende Faktoren zu beachten, die allerdings für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Bärlapp-, Schachtelhalm- und Farn-Reste ohne Bedeutung sind. So liegt der Inkohlungsgrad der Proben durchweg unter der von VLIEX (1994) ermittelten Grenze von 0,97 % Rr, ab der es zur Degradation der Verbindungen kommt und auch die Pristan/Phytan-Verhältnisse weisen mit Werten $> 1,4$ durchweg auf oxische Ablagerungsbedingungen hin, wie sie zur Bildung der Arboran-/Fernanderivate aus Isoarborinol bzw. Fernenol erforderlich sind. Zudem konnten mit Isoarborinol und Fernenol auch die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate nicht in den Extrakten der drei genannten Pflanzengruppen identifiziert werden, was ebenfalls unterstreicht, daß das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate nicht auf den Inkohlungsgrad oder die Ablagerungsbedingungen sondern auf das ursprüngliche Pflanzenmaterial zurückzuführen ist. Insgesamt bestätigt sich also, daß Bärlappe, Schachtelhalme und Farne tatsächlich, wie

aufgrund früherer palynologischer Untersuchungen zu erwarten war, nicht als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzusehen sind.

7.3.1.1 Cordaiten

Die Cordaiten, die den Gymnospermen zugeordnet werden, sind, wie in Kapitel 7.1.5 bereits erwähnt, eine der drei Pflanzengruppen, die als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen sind. Die heute ausgestorbenen, frühen Verwandten der Koniferen, waren eine wichtige Gruppe der spätpaläozoischen Landvegetation und bildeten wahrscheinlich große Bestände, die am ehesten Ähnlichkeit mit heutigen Kiefernwäldern hatten. Als Samenpflanzen waren sie unabhängig von feuchten Biotopen, so daß sie mit dem zunehmend trockeneren Klima im höheren Oberkarbon besser zurecht kamen als beispielsweise die Bärlappe. Neben verschiedenen Wuchsformen werden daher auch unterschiedliche Standorte angenommen. So gab es neben Vertretern, die höher gelegene Standorte der trockeneren Hinterländer besiedelten, auch Formen, die Teil der oberkarbonischen Sumpfvvegetation waren, sowie wahrscheinlich auch Arten, die heutigen Mangroven entsprechende Lebensräume besiedelten (RAVEN et al., 1987; STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000; FALCON-LANG & SCOTT, 2000; ZODROW et al., 2000; RAYMOND et al., 2001). Die Cordaiten traten mit einem zunächst untergeordneten Anteil ab dem mittleren Karbon auf, bevor sie ab der Westfal/Stefan-Grenze aufgrund des zunehmend trockeneren Klimas, parallel zum Auftreten der Arboran-/Fernanderivate, deutlich an Bedeutung gewannen. Ab dem Zechstein war der Anteil der Cordaiten dann rückläufig, bevor sie mit dem Ende des Perm vollständig verschwanden (vgl. Abb. 2.9; STOCKEY, 1981; STEWART & ROTHWELL, 1993).

Aufgrund der zeitlichen Korrelation zwischen dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in den Bulk-Proben und der zunehmenden Bedeutung von Cordaiten ab der Westfal/Stefan-Grenze wurde das Auftreten der Verbindungen in der extrahierbaren organischen Substanz fossiler Cordaiten-Reste aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken eingehend untersucht. Die berechneten Vitrinitreflexionen R_c sowie die Pristan/Phytan-Verhältnisse (soweit bestimmbar) weisen für alle untersuchten Cordaiten-Fossilien auf eine geringe Inkohlung sowie auf oxische Ablagerungsbedingungen hin (siehe Anhang Tab. A-08). Im Rahmen der GC/MS-Analysen konnten die Arboran-/Fernanderivate, mit Ausnahme weniger fossiler Cordaiten-Reste aus mitteldeutschen Kohlenbecken, in den Gesamtextrakten aller untersuchten Cordaiten-Extrakte nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich, daß das Auftreten

der Arboran-/Fernanderivate nicht auf das Oberkarbon beschränkt ist, sondern auch in fossilen Cordaiten-Resten aus dem Unterperm weiterverfolgt werden kann. Dies steht in Einklang mit der oben erwähnten Evolution der Cordaiten, die erst zum Ende des Perm endgültig verschwanden (STOCKEY, 1981; STEWART & ROTHWELL, 1993). Insgesamt ist auffällig, daß die Konzentrationen der einzelnen Arboran-/Fernanderivate zwischen den Cordaiten-Resten relativ stark schwanken, wobei jedoch kein Zusammenhang zu den jeweiligen Probenlokalationen zu erkennen ist (vgl. Tab. 6.9 und 6.10). Ein Zusammenhang zwischen den Konzentrationsschwankungen und der Höhe der Inkohlung (Tab. A-08 im Anhang) und damit einer unterschiedlich starken Degradation der Arboran-/Fernanderivate oder mit den durch die Pristan/Phytan-Verhältnisse charakterisierten Ablagerungsbedingungen (Tab. A-08 im Anhang) und damit einer unterschiedlich stark ausgeprägten Genese der Verbindungen aus ihren biologischen Vorläufern ist ebenfalls nicht feststellbar. MATH und MAPH, die in der extrahierbaren organischen Substanz der Cordaiten-Reste durchgängig enthalten sind, erreichen aus der Gruppe der Arboran-/Fernanderivate jeweils die höchsten Konzentrationen und bilden teilweise sogar die Hauptbestandteile des höhersiedenden Bereiches der Gesamtextrakte (Abb. 6.28). DAPH 1, DAPH 2 und H 17 treten dagegen in der Regel in niedrigeren Konzentrationen auf und sind in den Gesamtextrakten einiger fossiler Cordaiten-Reste aus der Grube Reisbach bzw. aus Blanzky lediglich in Spuren nachweisbar oder fehlen vollständig. Diese Konzentrationsunterschiede innerhalb der Gruppe der Arboran-/Fernanderivate weisen möglicherweise darauf hin, daß die Bildung der monoaromatischen Arboran-/Fernanderivate MATH und MAPH unter den gegebenen Ablagerungsbedingungen gegenüber der Bildung der diaromatischen Arboran-/Fernanderivate DAPH 1 und DAPH 2 begünstigt war. Alternativ ist denkbar, daß zunächst die monoaromatischen Arboran-/Fernanderivate gebildet werden, bevor im weiteren Verlauf der Diagenese auch diaromatische Arboran-/Fernanderivate entstehen. So ist bekannt, daß sich aus MAPH durch fortschreitende Aromatisierung in Verbindung mit der Abspaltung einer der geminalen Methylgruppen DAPH 1 bilden kann (HAUKE et al., 1992a; Abb. 2.7). Unter Umständen ist daher zur Bildung der diaromatischen Arboran-/Fernanderivate ein im Vergleich zu den monoaromatischen Vertretern längerer Diagenesezeitraum erforderlich, so daß MATH und MAPH deshalb in der extrahierbaren organischen Substanz der Pflanzen in der Regel stärker überliefert sind. Schließlich tritt auch die Verbindung H 17, deren Struktur bisher nicht geklärt ist, meist in ähnlichen Konzentrationen wie DAPH 1 und DAPH 2 auf. In den Extrakten von Sedimentvergleichs-Proben, die in unmittelbarer Nähe einiger fossiler Pflanzenreste entnommen wurden, konnten die in den entsprechenden Cordaiten-Extrakten

nachweisbaren Arboran-/Fernanderivate nicht (Saar/Nahe-Becken; Abb. 6.29) bzw. nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen (Blanzy-Montceau-Becken) identifiziert werden. MATH ist zum Beispiel in einem Cordaiten-Rest aus Emsdorf (Saar/Nahe-Becken) mit 2,56 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ enthalten und fehlt in der entsprechenden Sedimentvergleichs-Probe. In einer Sedimentvergleichs-Probe aus Blanzy ist MATH zwar mit einer Konzentration von 1,01 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ enthalten, im dazugehörigen Cordaiten-Extrakt ist die Verbindung jedoch mit einer deutlich höheren Konzentration von 6,22 $\mu\text{g/g C}_{\text{org}}$ zu finden. Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate ist also in der Regel auf die extrahierbare organische Substanz der Cordaiten beschränkt und somit offenbar in unmittelbarem Zusammenhang mit den fossilen Cordaiten-Resten zu sehen. Die geringen Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate in den Sedimentvergleichs-Proben aus Blanzy sind daher auf eine Überprägung des Sediments durch den Einfluß der in das Sediment eingebetteten Cordaiten zurückzuführen.

Die Tatsache, daß die Arboran-/Fernanderivate auch in den Extrakten von Cordaiten-Resten aus dem Blanzy-Montceau-Becken sowie im Extrakt eines Makrofossils aus Lally (Frankreich) nachgewiesen werden konnten, unterstreicht desweiteren, daß das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in Cordaiten-Fossilien nicht nur auf eine Lokation (Saar/Nahe-Becken) beschränkt ist, sondern auch in anderen Euramerischen Kohlenbecken zu beobachten ist. Dieser Aspekt ist von durchaus entscheidender Bedeutung für die Frage, ob die Arboran-/Fernanderivate als Biomarker für Cordaiten verwendet werden können, da die Vegetation des Karbon grob in drei paläogeographische Provinzen, die Euramerische Provinz, die Angara Provinz sowie die Gondwana Provinz, unterteilt werden kann, die trotz einiger Überschneidungen durch deutliche Unterschiede in der Florenzusammensetzung gekennzeichnet sind (DI MICHELE et al., 2001). Als Konsequenz dieser Florenprovinzen sollten die Arboran-/Fernanderivate, eine Vitrinitreflexion $< 0,97\%$ sowie oxische Ablagerungsbedingungen vorausgesetzt, durchweg in der extrahierbaren organischen Substanz fossiler Cordaiten-Reste enthalten sein, unabhängig davon aus welchem Euramerischen Kohlenbecken die Fossilien stammen. Zumindest für vier verschiedene Lokationen, Saar/Nahe-Becken, Blanzy-Montceau-Becken, Lally und Kladno konnte dieser Ansatz bestätigt werden. Daher lassen die bisherigen Ergebnisse den Schluß zu, daß die Cordaiten als einer der Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 anzusehen sind. Lediglich in einigen wenigen Cordaiten-Extrakten aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken (Döhlen-Becken, Thüringer Wald-Becken, Erzgebirge-Becken) konnten die Arboran-/Fernanderivate nicht identifiziert werden. Mögliche Gründe für das Fehlen der

Verbindungen in Extrakten aus diesen Becken sollen in Kapitel 7.4 diskutiert werden. Andere Euramerische Kohlenbecken, die zur weiteren Überprüfung der bisherigen Ergebnisse geeignet sind, befinden sich in Nordamerika, wo Cordaiten beispielsweise im Karbon der maritimen Becken im Osten Kanadas (Nova Scotia, Neufundland) beschrieben wurden (ZODROW et al., 2000), sowie im Donezk-Becken und im Gamonedo-Cabrales-Becken (Cantabrische Zone) in Nord-Spanien.

7.3.1.2 Farnsamer

Eine weitere Pflanzengruppe, die ebenfalls, wie bereits in Kapitel 7.1.5 erwähnt, als möglicher Bioproduzent für die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate identifiziert wurde, sind die Farnsamer (Pteridospermen), eine im Oberkarbon in den Tiefländern weit verbreitete Gruppe von Gymnospermen mit farnähnlichen Wedelblättern. Die Farnsamer, von denen es neben kleineren Bäumen auch lianenartige Wuchsformen gab, bildeten einen Großteil des Unterholzes in den Kohlensämpfen. Sie besiedelten aber auch trockenere Standorte der oberkarbonischen Tiefländer wie zum Beispiel die sandigen Uferwälle von Flüssen (STEWART & ROTHWELL, 1993; DI MICHELE & PHILLIPS, 1994; STANLEY, 1994; KERP, 1996a,b; DI MICHELE, 2000).

Im Rahmen der GC/MS-Analysen wurde das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in der extrahierbaren organischen Substanz von fossilen Farnsamer-Resten sechs verschiedener Arten (*Alethopteris*, *Dicroidium*, *Lescuropteris*, *Macroneuropteris*, *Neuropteris* und *Odontopteris*) untersucht. Dabei konnten die Arboran-/Fernanderivate in den Extrakten von *Alethopteris* (Saar/Nahe-Becken), *Neuropteris* (Saar/Nahe-Becken), *Macroneuropteris subauriculata* (Zwickau-Lugau-Oelsnitz) und *Dicroidium* (Oberperm, Totes Meer) sowie im Gesamtextrakt einer Farnsamer-Astgabel (Saar/Nahe-Becken) nicht identifiziert werden. Da die berechneten Vitritreflexionen R_c sowie die Pristan/Phytan-Verhältnisse wie schon bei den Cordaiten-Fossilien auf eine geringe Inkohlung sowie auf oxische Ablagerungsbedingungen hinweisen (siehe Anhang Tab. A-08), ist das Fehlen der Verbindungen nicht auf diese limitierenden Faktoren zurückzuführen. Daher ist anzunehmen, daß die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, die in den Extrakten ebenfalls nicht nachweisbar sind, bereits im ursprünglichen Pflanzenmaterial nicht vorhanden waren. Folglich sind die genannten Farnsamerarten nicht als Bioproduzenten dieser Verbindungen anzunehmen.

Im Gegensatz dazu konnten die Arboran-/Fernanderivate MATH und MAPH in den Gesamtextrakten verschiedener fossiler *Odontopteris*-Reste (*Odontopteris brardii* und

Odontopteris subcrenulata) aus Blanzky sowie aus mitteldeutschen Kohlenbecken (*Odontopteris reichiana*, Oberhohndorf; *Odontopteris alpina*, Cainsdorf) identifiziert werden. Zusätzlich treten in einigen dieser Extrakten auch DAPH 1, DAPH 2 sowie H 17 auf. Ähnlich wie in den Cordaiten-Extrakte sind die monoaromatischen Vertreter MATH und MAPH auch hier in höheren Konzentrationen vertreten als die diaromatischen Arboran-/Fernanderivate DAPH 1 und DAPH 2. In Sedimentvergleichs-Proben, die in unmittelbarer Nähe der fossilen *Odontopteris*-Reste entnommen wurden, konnten die Arboran-/Fernanderivate ebenfalls eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 6.26). Dabei ist jedoch auffällig, daß die Arboran-/Fernanderivate in den Sedimentvergleichs-Proben eines *Odontopteris brardii*- und eines *Odontopteris subcrenulata*-Restes aus Blanzky sowie eines *Odontopteris alpina*-Restes aus Cainsdorf, anders als in den Sedimentvergleichs-Proben der fossilen Cordaiten-Reste aus Blanzky (s.o.), in höheren bzw. ähnlichen Konzentrationen enthalten sind wie in den Gesamtextrakten der jeweiligen Makrofossilien. Lediglich im Gesamtextrakt eines weiteren *Odontopteris brardii*-Restes aus Blanzky weisen MATH (4,35 µg/g C_{org.}) und H 17 (2,83 µg/g C_{org.}) im Vergleich zur Sedimentprobe (2,76 µg/g C_{org.} MATH bzw. 1,15 µg/g C_{org.} H 17) höhere Konzentrationen auf. Die Konzentrationen von MAPH (0,97 µg/g C_{org.}) und DAPH 2 (0,73 µg/g C_{org.}) liegen hingegen auch in diesem Gesamtextrakt im Bereich bzw. unter den Konzentrationen der Verbindungen im Gesamtextrakt der Sedimentvergleichs-Probe (je 0,92 µg/g C_{org.}). Folglich ist das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in den Sedimentvergleichs-Proben der Farnsamer-Reste anders als in den Sedimentvergleichs-Proben der Cordaiten-Reste wahrscheinlich nicht auf eine Überprägung des Sedimentes durch *Odontopteris* zurückzuführen. Vielmehr ist aufgrund der im Vergleich zum Sediment überwiegend geringeren Konzentrationen der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen, daß das Auftreten der Verbindungen in den *Odontopteris*-Extrakten die Folge einer Überprägung des Pflanzenmaterials durch das umgebende Sediment ist, wobei der Ursprung der Arboran-/Fernanderivate im Sediment aber nicht eindeutig bestimmbar ist. Teilweise ist eine Überprägung durch Cordaiten denkbar, da die betreffenden *Odontopteris*-Makrofossilien aus Sedimenten stammen, die auch Reste von Cordaiten führen. Ein weiterer Aspekt der dagegen spricht, das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate auf *Odontopteris* zurückzuführen, besteht in der Tatsache, daß die Arboran-/Fernanderivate im Gesamtextrakt eines ebenfalls aus Blanzky stammenden Makrofossils von *Lescuropteris genuina* (Abb. 6.27), einer Farnsamerart, die oft mit *Odontopteris* verglichen wird (KRINGS & KERP, 1997), sowie im Gesamtextrakt einer fossilen *Odontopteris reichiana* GUTBIER aus der Grube Warndt (Saar/Nahe-Becken) nicht identifiziert werden konnten.

Insgesamt ist auf Basis des vorliegenden Probenmaterials also nicht endgültig zu klären, in wie weit *Odontopteris* als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen ist. Ein Ansatz zur weiteren Klärung dieses Sachverhaltes besteht unter Umständen in der Analyse der extrahierbaren organischen Zusammensetzung weiterer *Odontopteris*-Arten, wie sie beispielsweise im Saarkarbon beschrieben wurden (DOUBINGER & GERMER, 1971), oder der Analyse von fossilen *Odontopteris*-Resten aus anderen Euramerischen Kohlenbecken (beispielsweise Nova Scotia; ZODROW, 1985). Dieses Material stand jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zur Verfügung.

7.3.1.3 Nadelbäume (Koniferen)

Die dritte Pflanzengruppe, die als möglicher Bioproduzent für die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate identifiziert wurde, sind die Koniferen, die im Oberkarbon noch eine untergeordnete Rolle spielten. Mit den Voltziales, die bis zur Kreide nachzuweisen sind und als direkte Vorläufer anderer Koniferengruppen wie zum Beispiel der Taxales oder Coniferales gelten, war lediglich eine Gruppe der Koniferen bereits im Oberkarbon anzutreffen (STOCKEY, 1981).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in der extrahierbaren organischen Substanz von verschiedenen fossilen Koniferen-Resten (Holz, Wedel) aus drei Lokationen (Odernheim, Saar/Nahe-Becken; Frankenberg, Hessen; Bletterbach, Südtirol, Nähe Bozen) untersucht, wobei die Verbindungen jedoch in keinem der untersuchten Gesamtextrakte identifiziert werden konnten. Da die berechneten Vitritreflexionen R_c (siehe Anhang Tab. A-08) auf eine geringe Inkohlung hinweisen, ist das Fehlen der Verbindungen dabei nicht auf die Reife des Materials zurückzuführen. Dies gilt weitgehend auch für die Ablagerungsbedingungen, die aufgrund der ermittelten Pristan/Phytan-Verhältnisse (Tab. A-08) oxisch gewesen sein dürften. Lediglich für drei der fossilen Koniferen-Reste aus Odernheim sind mit Pristan/Phytan-Verhältnissen zwischen 0,93 und 1,24 auch wechselnde Ablagerungsbedingungen denkbar. Trotzdem ist das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate auch für diese Proben nicht mit den Ablagerungsbedingungen zu erklären, da bei wechselnden Ablagerungsbedingungen zumindest zeitweise die für die Genese der Arboran-/Fernanderivate erforderlichen oxischen Bedingungen geherrscht haben. Außerdem sind auch die in den Kapiteln 7.1.3.1 und 7.2.2.1 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Pristan/Phytan-Verhältnisse zu beachten. Daher ist anzunehmen, daß die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, wie schon bei den meisten Farnsamerarten nicht im ursprünglichen Pflanzenmaterial vorhanden

waren. Folglich sind auch die Koniferen eher nicht als Bioproduzenten der Verbindungen anzunehmen. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da die Gruppe der Cordaiten, die auf Basis der GC/MS-Analysen als Bioproduzent der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen ist, immer wieder als möglicher Vorläufer der Koniferen diskutiert wird. Allerdings gibt es bezüglich der genauen Beziehung verschiedene, zum Teil gegensätzliche Hypothesen. Während FLORIN (1950, 1951) die Cordaiten als mögliche direkte Vorfahren der Koniferen interpretierte, gehen andere Arbeiten davon aus, daß sich sowohl Cordaiten als auch Koniferen ausgehend von bestimmten Farnsamern entwickelt haben (ROTHWELL, 1982, 1988). In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß mit Fern-9(11)-en auch in rezenten Koniferen lediglich in einer Art der Podocarpaceae, einer Familie der Coniferales, ein Vertreter aus der Gruppe der Arborane bzw. Fernane identifiziert werden konnte (SILVA et al., 1972).

Pflanzenfossilien	MATH	MAPH	DAPH 1	DAPH 2	H 17
Cordaiten	++	++	++	+	+
Cordaiten (ostdt. Kohlenbecken)	-	-	-	-	-
Koniferen	-	-	-	-	-
<i>Odontopteris</i> (Farnsamer)	+	+	+	+	+
<i>Odontopteris</i> (Saar/Nahe-Becken)	-	-	-	-	-
andere Farnsamer	-	-	-	-	-
Farne (<i>Pecopteris</i>)	-	-	-	-	-
Bärlappe (<i>Sigillaria</i> , <i>Lepidodendron</i>)	-	-	-	-	-
Schachtelhalme (<i>Calamites</i>)	-	-	-	-	-

Tab. 7.2: Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten verschiedener Pflanzengruppen

Zusammenfassend sind also aufgrund der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten GC/MS-Analysen offenbar die Cordaiten als einer, möglicherweise sogar als „die“ Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 anzusehen. Während die Koniferen als Bioproduzenten von Isoarborinol bzw. Fernenol eher auszuschließen sind, konnte für die Gruppe der Farnsamer, insbesondere für *Odontopteris*, nicht endgültig geklärt werden, ob sie ebenfalls die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate produziert haben. Zusätzlich ist neben einem pflanzlichen Ursprung der Arboran-/Fernanderivate aber auch weiterhin ein primär bakterieller Ursprung für die Arboran-/Fernanderivate, wie ihn HAUKE et al. (1992a,b) vermuteten, nicht endgültig auszuschließen (siehe Kapitel 7.5).

7.4 Mögliche Ursachen für das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in Extrakten von Cordaitenfossilien aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken

7.4.1 Bedeutung der Ablagerungsbedingungen für die Bildung der Arboran-/Fernanderivate aus den biologischen Vorläuferverbindungen

Die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 konnten im Gegensatz zu den untersuchten Cordaiten-Fossilien aus anderen Euramerischen Kohlenbecken in Cordaiten-Extrakten aus verschiedenen mitteldeutschen Kohlenbecken (Döhlen-Becken, Thüringer Wald-Becken, Erzgebirge-Becken) nicht identifiziert werden (vgl. Kapitel 7.3.1.1). Neben der Höhe der Inkohlung sind für das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate, wie bereits erwähnt, auch die Ablagerungsbedingungen als ein limitierender Faktor von Bedeutung, da zur Genese der Verbindungen aus ihren Vorläuferverbindungen Isoarborinol bzw. Fernenol spezielle Ablagerungsbedingungen (oxisch, sauer) erforderlich sind (VLIEX, 1994). Die Pristan/Phytan-Verhältnisse als ein Indikator für die Paläoredoxbedingungen (DIDYK et al., 1978) weisen mit einer Ausnahme aber auch für die fraglichen Cordaiten-Extrakte aus den mitteldeutschen Kohlenbecken auf oxische Ablagerungsbedingungen hin. Im Zusammenhang mit einer Cordaiten-Probe aus dem Döhlen-Becken, deren Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.: 0,68) auf reduzierende Ablagerungsbedingungen hindeutet, ist zu beachten, daß diese Probe mit einem Farbvertiefer behandelt wurde. Folglich sollten die Ergebnisse für diese Probe mit Vorsicht behandelt werden, insbesondere da sich für eine andere Cordaiten-Probe aus dem Döhlen-Becken ein Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.: 1,82) errechnet, das auf oxische Ablagerungsbedingungen hinweist.

Generell sind die Ablagerungsbedingungen in den erwähnten Lokationen als ähnlich einzustufen. Es handelt sich überwiegend um kleinere bis mittlere Beckenstrukturen im Oberkarbon und Perm der inneren Varisziden, in denen die Senken aufgrund erhöhter Grundwasserstände vermoorten und umstürzende Pflanzen unter Luftabschluß konserviert und vertorft wurden (RÖBLER 2004, pers. Mitteilung). Daher sollten diese Bereiche ähnlich wie die Süßwassermoore des Saar/Nahe-Beckens durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet gewesen sein (etwa pH 3-4; BUSTIN et al., 1989), so daß das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate also insgesamt offenbar nicht auf die Ablagerungsbedingungen zurückzuführen ist.

7.4.2 Degradation der Arboran-/Fernanderivate

Eine weitere denkbare Ursache für das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 in den Cordaiten-Extrakten aus dem Döhlen-Becken, dem Thüringer Wald-Becken und dem Erzgebirge-Becken, besteht in einer Degradation der Verbindungen. Zwei der möglichen Degradationspfade für Arboran-/Fernanderivate sind in Abbildung 7.4 ausgehend von Isoarborinol dargestellt (BORREGO et al., 1997).

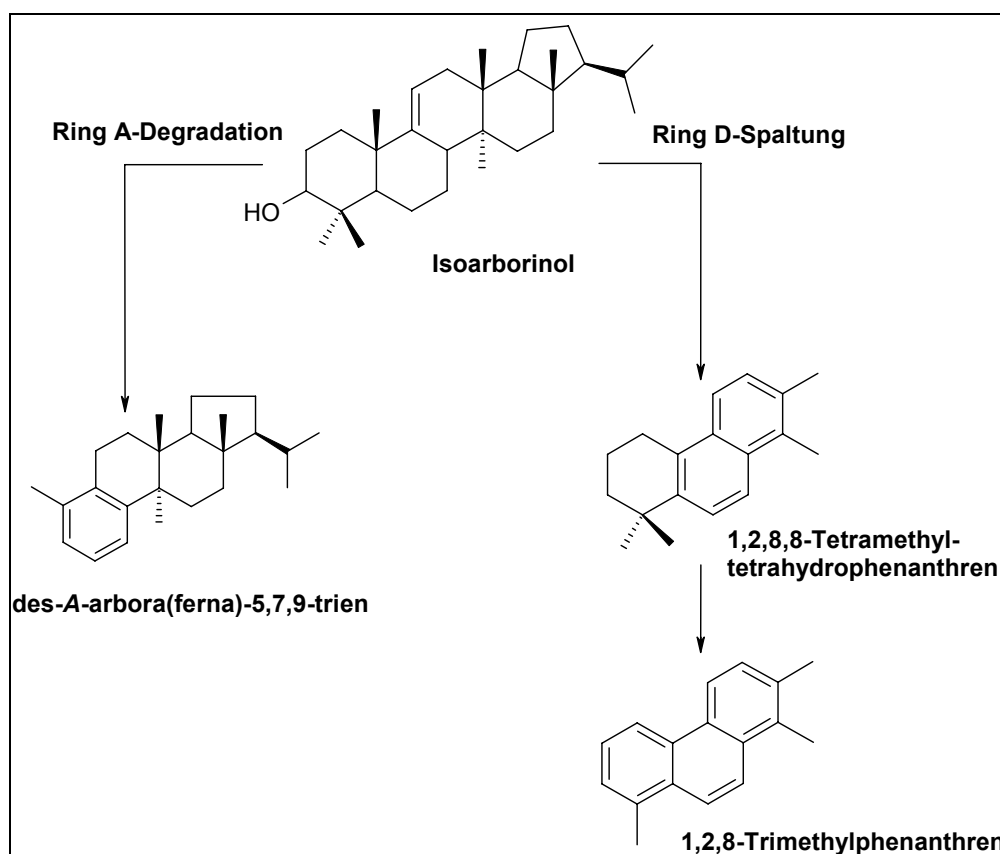


Abb. 7.4: Mögliche Degradationspfade für Isoarborinol (Arboran-/Fernanderivate) (BORREGO et al., 1997)

Die auf der rechten Seite der Abbildung dargestellte Spaltung des D-Ringes führt durch Aromatisierung des Spaltungsproduktes über 1,2,8,8-Tetramethyl-tetrahydrophenanthren zu 1,2,8-Trimethylphenanthren (1,2,8-TMP). HAYATSU et al. (1987) konnten diesen Degradationspfad in Laborversuchen beobachten, in denen sie die durch Montmorillonit katalysierte, thermische Umwandlung verschiedener pentacyclischer Triterpenoide untersuchten. So bildeten sich bei thermischer Belastung (150 °C) aus einer Mischung verschiedener Fernene neben weiteren Di- und Trimethylphenanthrenen auch signifikante Mengen 1,2,8-Trimethylphenanthren. Als weitere Folge der Ring D-Spaltung ist darüberhinaus auch die Bildung von 1,2,7,8-Tetramethylphenanthren denkbar. Die dazu erforderliche Umlagerung einer geminalen Methylgruppe des Isoarborinols/Fernenols von C4 nach C3 wurde in der Literatur bereits für andere pentacyclische Triterpenoide wie

beispielsweise β -Amyrin beschrieben (Olean-12-en-3 β -ol) (PÜTTMANN & VILLAR, 1987; SCHAEFFER et al., 1995).

Sollte es bei den fraglichen Cordaiten-Proben aus den mitteldeutschen Kohlenbecken entsprechend dieses Degradationspfades zu einem Abbau der Arboran-/Fernanderivate zu 1,2,8-Trimethylphenanthren gekommen sein, sind für diese Gesamtextrakte vergleichsweise erhöhte 1,2,8-Trimethylphenanthren-Konzentrationen zu erwarten. Daher wurde 1,2,8-Trimethylphenanthren in ausgewählten Extrakten durch den Vergleich mit einer ebenfalls per GC/MS (bei gleichen Parametern) analysierten Standard-Lösung von 1,2,8-Trimethylphenanthren (3 μg) quantifiziert (Tabelle 7.3).

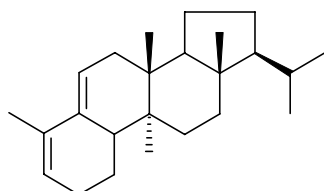
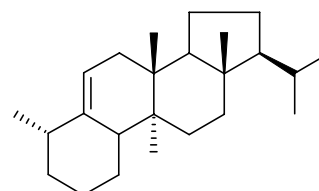
Beschreibung der Proben	[$\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$] 1,2,8-TMP	Arboran-/Fernanderivate
Cordait, Crock/Thüringen, Unterperm (Asselium)	5,69	
<i>Cordaites principalis</i> , Döhlen-Becken, Unterrotliegend	3,93	
Cordaites auf Tonstein, Döhlen-Becken, Unterrotliegend	n.q.	
Cordait, Zwickau-Lugau-Oelsnitz, Westfal D	n.q.	
<i>Cordaites principalis</i> , Kladno, frischer Aufbruch	3,99	
<i>Cordaites principalis</i> , Kladno, dickeres Holzstück	2,92	MATH, MAPH
<i>Odontopteris reichiana</i> , Oberhohndorf, Westfal D	5,86	MATH, MAPH
<i>Odontopteris alpina</i> , Cainsdorf, Westfal D	4,88	MATH, MAPH, DAPH 2
Cordait Wemmetsweiler, Westfal	9,62	MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2, H 17
Cordait Reisbach	2,43	MATH, MAPH, DAPH 1, H 17
Cordait Callbach	14,35	MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2, H 17
Cordait Ensdorf, Stefan A	3,25	MATH, MAPH, DAPH 1, H 17
Cordait Reisbach	4,38	MATH, MAPH, DAPH 1, H 17
Cordait Reisbach	2,8	MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2, H 17

Tab. 7.3: Konzentration von 1,2,8-Trimethylphenanthren (1,2,8-TMP) und Vorkommen der Arboran-/Fernanderivate in Gesamtextrakten ausgewählter fossiler Pflanzenreste (n.q. \equiv nicht quantifizierbar)

Dabei sind für 1,2,8-Trimethylphenanthren zwischen den einzelnen fossilen Pflanzenresten zwar relativ große Konzentrationsschwankungen zu beobachten, ein direkter Zusammenhang zwischen dem Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in den Gesamtextrakten fossiler Cordaiten-Reste aus dem Döhlen-Becken, dem Thüringer Wald-Becken sowie dem Erzgebirge-Becken und der 1,2,8-Trimethylphenanthren-Konzentration ist jedoch nicht festzustellen. In den Gesamtextrakten von zwei der vier fraglichen fossilen Cordaiten-Reste (Thüringer Wald-Becken, Döhlen-Becken) konnte 1,2,8-Trimethylphenanthren nicht quantifiziert werden, da die Verbindung in diesen Extrakten nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnte. Mit 5,69 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ und 3,93 $\mu\text{g/g C}_{\text{org.}}$ errechnet sich jedoch für die zwei weiteren fraglichen Cordaiten-Fossilien aus dem Döhlen- bzw. Erzgebirge-Becken eine 1,2,8-Trimethylphenanthren-Konzentration, die in der gleichen Größenordnung bzw. niedriger liegt als die 1,2,8-Trimethylphenanthren-Konzentrationen in Extrakten von fossilen Pflanzenresten, in denen die Arboran-/Fernanderivate identifiziert werden konnten.

Die auf der linken Seite von Abbildung 7.4 dargestellte Ring A-Degradation ist sowohl von Arboranderivaten (JAFFÉ & HAUSMANN, 1995) als auch von verschiedenen C3-funktionalisierten Triterpenoiden der Lupan-, Oleanan- und Ursan-Serie (TRENDEL et al., 1989) bekannt. Auch Inkubationsversuche von rezentem Schlamm mit Tritium-markiertem β -Amyrin bestätigten die wahrscheinlich durch Mikroorganismen induzierte Ring A-Degradation (LOHMANN et al., 1989). Die entstehende Verbindung Des-*A*-arbora(ferna)-5,7,9-trien (Abb. 7.4) konnte beispielsweise in stefanischen (BORREGO et al., 1997) bzw. eoziänen (HAUKE et al., 1992a) Ölschiefen, in permischen Kupferschiefen (HAUKE et al., 1992a) sowie in triassischem Schwarzschiefer (HAUKE et al., 1993) nachgewiesen werden. Im Zusammenhang mit der Ring A-Degradation ist zu beachten, daß bei den Arboran-/Fernanderivaten MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 im Rahmen der Diagenese zunächst eine Funktionalisierung des A-Ringes, beispielsweise durch eine Oxidation, erforderlich ist.

In den Cordaiten-Proben aus dem Döhlen-Becken, dem Thüringer Wald-Becken sowie dem Erzgebirge-Becken, in denen die Arboran-/Fernanderivate im Gegensatz zu den Cordaiten-Proben aus anderen Euramerischen Kohlenbecken nicht nachgewiesen werden konnten, konnte Des-*A*-arbora(ferna)-5,7,9-trien anhand seines Massenspektrums (HAUKE et al., 1992a) nicht identifiziert werden. Das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate in diesen Proben ist somit offenbar nicht auf deren Abbau im Rahmen einer Ring A-Degradation zurückzuführen. In den weiteren untersuchten Gesamtextrakten verschiedener fossiler Pflanzenreste fehlt die Verbindung ebenfalls. Darüberhinaus sind auch zwei der frühdiagenetischen Vorläuferverbindungen von Des-*A*-arbora(ferna)-5,7,9-trien, Des-*A*-arbora-5(10),9(11)-dien und 10 β (H)-des-*A*-arbor-9(11)-en, die JAFFÉ & HAUSMANN (1995) in Sedimenten eines Süßwasser-Sees nachweisen konnten, mit einer Ausnahme in den untersuchten Gesamtextrakten nicht nachweisbar. Lediglich im Gesamtextrakt eines Cordaiten-Restes aus der Grube Reisbach konnte Des-*A*-arbora-5(10),9(11)-dien anhand seines Massenspektrums (JAFFÉ & HAUSMANN, 1995) identifiziert werden.

Des-*A*-arbora-5(10),9(11)-dien10 β (H)-des-*A*-arbor-9(11)-en

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß das Fehlen der Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1, DAPH 2 sowie H 17 in den Gesamtextrakten von Cordaiten-Fossilien aus dem Döhlen-Becken, dem Thüringer Wald-Becken und dem Erzgebirge-Becken offenbar

nicht auf eine Degradation der Verbindungen gemäß den in Abbildung 7.4 dargestellten Degradationspfaden zurückzuführen ist. Warum die Verbindungen in diesen Cordaiten-Extrakten im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Cordaiten-Resten fehlen und ob möglicherweise andere Degradationsprozesse dafür verantwortlich sind, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht endgültig geklärt werden und erscheint nur durch die Analyse weiterer Cordaiten-Proben aus diesen Kohlenbecken, die jedoch nicht zur Verfügung standen, möglich. Eine Verwendung der Arboran-/Fernanderivate als Biomarker für Cordaiten, wie in Kapitel 7.3 vorgeschlagen, beinhaltet daher bis zur endgültigen Klärung eine gewisse Unsicherheit. Da die Arboran-/Fernanderivate jedoch mit Ausnahme dieser vier Proben in allen anderen Cordaiten-Extrakten nachgewiesen werden konnten, sollten die Cordaiten aufgrund der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten GC/MS-Analysen insgesamt trotzdem als einer, möglicherweise sogar als „die“ Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 gewertet werden.

7.5 Sekundärer Befall durch Pilz- bzw. Bakterienkulturen – eine alternative Quelle für die biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate?

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von VLIEX (1994), der eine Korrelation zwischen dem verstärkten Auftreten von Samenpflanzen und dem Auftreten der Arboran-/Fernanderivate feststellte, sowie den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, nach denen die Cordaiten als einer, möglicherweise sogar als „die“ Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate, Isoarborinol und Fernenol, anzusehen sind, vermuteten andere Autoren einen primär mikrobiellen Ursprung dieser Verbindungen (vgl. Kapitel 2.5; HAUKE et al., 1992a,b; JAFFÉ & HAUSMANN, 1995). Zusätzlich wurden auch Algen als Bioproduzenten diskutiert (HAUKE et al., 1992a,b). So findet sich Isoarborinol zum Beispiel als Hauptbestandteil in Gesamtextrakten des überwiegend aus Algen entstandenen Messeler Ölschiefers (Eozän), konnte aber in Bakterien bislang nicht identifiziert werden. Fernanderivate konnten zwar aus dem photosynthesebetreibenden Bakterium *Rhodomicrobium vanniellii* isoliert werden, allerdings lediglich in sehr geringen Konzentrationen (HOWARD et al., 1984). Obwohl also bislang kein direkter Zusammenhang zwischen den Arboran-/Fernanderivaten und Mikroorganismen hergestellt werden konnte, soll im Folgenden die Frage diskutiert werden, ob das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate

tatsächlich, wie aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zu schließen, ausschließlich auf den primären Pflanzeneintrag (durch Cordaiten) zurückzuführen ist oder ob daneben auch Mikroorganismen eine Rolle als alternative Quelle für die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate spielen.

Wenn abgestorbenes Pflanzenmaterial nicht vollständig zersetzt werden kann und in feuchter Umgebung, wie zum Beispiel in den oberkarbonischen Steinkohlensümpfen, unter Luftabschluß gerät, kommt es zur Bildung von Torf. Daraus kann dann im Laufe der Zeit durch Einwirkung von Druck und Wärme Braunkohle bzw. Steinkohle entstehen. Den Großteil der Biomasse, die in den Kohlensümpfen des Oberkarbons umgesetzt wurde, lieferten terrestrische höhere Pflanzen (STACH et al., 1982). Ein weit verbreiteter Bestandteil rezenter höherer Landpflanzen ist Lignin, das nach der Zellulose den mengenmäßig bedeutendsten Bestandteil rezenter Pflanzen bildet. So liegt zum Beispiel der Ligningehalt in Nadelhölzern zwischen 28 und 30 %. Eine wichtige Rolle beim Abbau des schwer zersetzbaren Lignins, dessen Bindungen nur durch oxidative Reaktionen gespalten werden können, spielen neben verschiedenen anderen Mikroorganismen auch die aerob lebenden Actinomyceten („Strahlenpilze“), eine Gruppe von Bakterien mit pilzähnlichem Wachstum (SCHLEGEL, 1992; HAIDER, 1999; NOTASH, 2001). Da die Hölzer von Cordaiten, frühen Verwandten der Koniferen, ebenfalls schon Lignin (STACH et al., 1982) enthielten, ist für abgestorbene Cordaiten, die in den oberkarbonischen Steinkohlensümpfen nicht direkt unter Luftabschluß gerieten, ein den rezenten Nadelbäumen ähnlicher, aerober Abbau des Lignins durch Mikroorganismen durchaus wahrscheinlich. Daher stellt sich die Frage, ob die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate unter Umständen nicht nur primär auf die Cordaiten selbst, sondern vielmehr auch auf den sekundären Befall der abgestorbenen Pflanzen durch Pilz- bzw. Bakterienkulturen zurückzuführen sind. Die Tatsache, daß die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1, DAPH 2 sowie H 17 im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit Ausnahme von *Odontopteris* ausschließlich in den Gesamtextrakten fossiler Cordaiten-Reste identifiziert werden konnten, ist möglicherweise damit zu erklären, daß es zur Zeit des Oberkarbons bestimmte Mikroorganismen gab, die bevorzugt abgestorbenes Cordaiten-Material besiedelt haben. Derartig enge Beziehungen zwischen Pflanzen und Mikroorganismen lassen sich rezent zum Beispiel in den teilweise sehr spezifischen Symbiosen zwischen Pflanzen-(wurzeln) und Pilzen (den sogenannten Mykorrhizapilzen) beobachten (SCHLEGEL, 1992). So bevorzugen Mykorrhizapilze häufig bestimmte Baumgattungen, wie zum Beispiel der Birkenpilz (*Leccinum scabrum*) Birken oder der Goldröhrling (*Suillus grevillei*) Lärchen (www.botanik.biologie.uni-muenchen.de, Stand

08/2004). Als Konsequenz ist auch eine spezifische Symbiose zwischen Cordaiten und bestimmten Mikroorganismen nicht auszuschließen, insbesondere da paläozoische Mykorrhiza auch von Cordaiten-Wurzeln (*Amyelon radicans*) bekannt sind (STACH et al., 1982). Die Tatsache, daß aus Flechten (Symbiosen aus Pilzen und Algen) sowohl Isoarborinol (*Cladina macaronesica*; GONZÁLEZ et al., 1991) als auch verschiedene Fernanderivate (*Pseudocyphellaria aurata*; WILKINS & ELIX, 1990) isoliert werden konnten, lässt eine symbiotische Beziehung zwischen Cordaiten und bestimmten Mikroorganismen ebenfalls nicht unmöglich erscheinen. Sollte sich ein derartiger mikrobieller Ursprung für die Arboran-/Fernanderivate bestätigen, könnten die Verbindungen als Konsequenz lediglich als eine Art „sekundärer Biomarker“ für Cordaiten verwendet werden.

Es ist bekannt, daß sich etwaige mikrobielle Einflüsse im Rahmen der Diagenese auch in der Kohlenstoffisotopie der organischen Substanz widerspiegeln. So verwenden Bakterien bevorzugt das leichtere ^{12}C -Kohlenstoffisotop, was zu einer deutlichen Abnahme des ^{13}C -Gehaltes in der Biomasse führt (HAYES et al., 1987; FREEMAN et al., 1990). Die Kohlenstoffisotopien der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten fossilen Pflanzenreste sowie der Kohlen- und Sedimentproben lassen jedoch eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des Materials eher unwahrscheinlich erscheinen ($\delta^{13}\text{C} = -21$ bis -25 ‰). Lediglich eine Sediment-Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Tiefe) weist mit $-31,68$ ‰ einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf, der auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des organischen Materials dieser Probe hindeutet. Da diese Probe gleichzeitig die mit Abstand höchsten Arboran-/Fernanderivat-Konzentrationen enthält, wurde sie mit Hilfe von Auflicht- und Fluoreszenzmikroskopie weitergehend untersucht. Dabei zeigte sich, daß zum Aufbau des Sedimentes dieser speziellen Probe überwiegend Algen beigetragen haben. Relikte von höheren Landpflanzen sind nur geringfügig vertreten. Zudem deutet der erhebliche Bituminitanteil der Probe auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des Materials hin. Eine Möglichkeit zur Klärung der Herkunft der Arboran-/Fernanderivate in dieser Probe besteht in komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopiemessungen (GC-IRMS). HAUKE et al. (1992a,b;1993) führten solche Messungen für verschiedene Arboran-/Fernanderivate durch und ermittelten dabei für einige der Verbindungen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von rund -33 ‰, die in etwa den Kohlenstoffisotopien von Benzohopanen ($-32,4$ bis $-33,4$ ‰) entsprechen, die nach HUSSLER et al. (1984) bakteriellen Ursprungs sind. Für MAPH, einem der Arboran-/Fernanderivate, die im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen, stellten HAUKE et al. (1992b) einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-31,3$ ‰ fest, der im Bereich der Kohlenstoffisotopie der auffälligen Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m

Teufe, $\delta^{13}\text{C} = -31,68 \text{ ‰}$) liegt. Allerdings ist zu beachten, daß MAPH von HAUKE et al. (1992b) nicht aus einer karbonischen Kohle, sondern aus einem bituminösen Kalkstein (Jura) isoliert wurde, so daß von unterschiedlichen Ablagerungsmilieus auszugehen ist. Um zu überprüfen, ob die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1 und DAPH 2 in der Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe) eine ähnlich negative, auf mikrobielle Einflüsse hindeutende Kohlenstoffisotopie wie die Gesamtprobe aufweisen, werden zur Zeit von Prof. Dr. Michaelis (Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg) die komponentenspezifischen Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der Verbindungen bestimmt.

Unter der Voraussetzung, daß die Verbindungen in dieser speziellen Probe ebenfalls $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $< -30 \text{ ‰}$ aufweisen, können die Ergebnisse insgesamt dahingehend interpretiert werden, daß die Arboran-/Fernanderivate in der kohligen Substanz von Cordaiten, die durchweg $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -21 und -25 ‰ aufweisen, von Fernen bzw. Fernenol und somit von höheren Landpflanzen abstammen. Dagegen ist für die Arboran-/Fernanderivate in stark degradierten Ölschiefen, wie etwa der Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe), Isoarborinol als biologische Vorläufersubstanz und somit ein mikrobieller Ursprung anzunehmen. In diesem Fall tritt eine deutliche Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu negativeren Werten auf. Erste Hinweise auf die Möglichkeit dieser Interpretation lieferten bereits Messungen der optischen Rotation an isolierten Reinsubstanzen aus Extrakten von Sedimenten unterschiedlichen Alters (Oberkarbon bis Tertiär). So konnte beispielsweise MAPH, das zuvor aus einer Kohle aus dem Karbon des Saar/Nahe-Beckens isoliert wurde, durch Messung der optischen Rotation ($[\alpha]_{\text{D}} = -12$; zum Vergleich: $[\alpha]_{\text{D}} = -23$ für synthetisch aus Fern-9(11)-en hergestelltes MAPH) der Fernanserie zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu weisen die Werte der optischen Rotation für MAPH ($[\alpha]_{\text{D}} = +16$), des-*A*-arbora(ferna)-5,7,9-trien ($[\alpha]_{\text{D}} +25$ bis $+37$) und DAPH 1 ($[\alpha]_{\text{D}} = +31$), die aus jüngeren Sedimenten (Eozän bis zum Perm) isoliert wurden, auf ein Arborangerüst und somit auf Isoarborinol als biologische Ausgangsverbindung hin (HAUKE et al., 1995, vgl. auch Kapitel 7.1.3.2). Ein endgültiger Beweis für diese Interpretation der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wäre durch weitere Messungen der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopien sowie der optischen Rotationen der Arboran-/Fernanderivate zu erbringen, die zum einen aus der kohligen Substanz von Cordaiten und zum anderen aus der stark degradierten Ölschieferprobe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe) isoliert werden müßten.

7.6 Zusammenfassung

Kohlen- und Sedimentproben

Die Ergebnisse der Messungen der Kohlenstoffisotopie an Kohlen- und Sedimentproben aus dem Westfal und dem Stefan der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (Saar/Nahe-Becken) deuten zwar einerseits darauf hin, daß die Bioproduzenten der organischen Substanz zu den höheren Landpflanzen gehörten (FREEMAN et al., 1994), der Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze ist in den Kohlenstoffisotopien jedoch nicht wiederzufinden. So bewegen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit einer Ausnahme in einem Bereich zwischen -22 und -25 ‰. Lediglich die Probe aus 432,1 Metern Teufe weist mit $-31,68$ ‰ eine deutlich negativere Kohlenstoffisotopie auf. Im Rahmen der GC/MS-Analysen konnten in den derivatisierten Gesamtextrakten der Proben 113 Komponenten verschiedener Verbindungsklassen identifiziert werden, wobei mit Ausnahme des hochsiedenden Bereiches der Chromatogramme keine signifikanten Unterschiede zwischen den Biomarkerzusammensetzungen von Proben aus dem Westfal und dem Stefan festzustellen sind. Die meisten der identifizierten Biomarkergruppen, wie zum Beispiel die bicyclischen Sesquiterpane, tetracyclischen Diterpane, Biphenyle oder Dibenzofurane, deuten ähnlich wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben darauf hin, daß die Bioproduzenten des überwiegenden Teils der organischen Substanz zu den höheren Landpflanzen gehörten. Mit Hopanen und Benzohopanen treten zudem Biomarker auf, die auf den Eintrag von bakteriellem organischem Material und damit auf eine zumindest teilweise mikrobielle Überarbeitung des Materials hindeuten. Allerdings sind diese verschiedenen Biomarkergruppen nicht dazu geeignet, den Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze zu beschreiben, da sie im Profil durchgängig zu finden sind. Die Arboran-/Fernanderivate MAPH, MATH, DAPH 1, DAPH 2 sowie H 17 konnten hingegen mit einer Ausnahme zwar in allen Proben aus dem Stefan identifiziert werden, im Westfal traten die Verbindungen jedoch lediglich in Proben aus den Flözen Waldwiese und Eilert (oberstes Westfal D) auf. Folglich sind die Arboran-/Fernanderivate offenbar in besonderem Maße dazu geeignet, den aus paläobotanischen Untersuchungen bekannten, klimatisch gesteuerten Florenwechsel an der Westfal/Stefan-Grenze auf molekularer Basis zu beschreiben. Dies bestätigt die Ergebnisse früherer Arbeiten (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995), in denen Farnsamer, Cordaiten und frühe Koniferen als potentielle Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate (Isoarborinol bzw. Fernenol) vorgeschlagen wurden. Bisher war es jedoch nicht gelungen, die Verbindungen einer der genannten Pflanzengruppen zuzuordnen. Die Tatsache, daß die Arboran-/Fernanderivate in Proben aus dem Rotliegenden des Saar/Nahe-Beckens (Bohrungen Meisenheim

und Nußbach) nicht identifiziert werden konnten, widerspricht dagegen früheren Arbeiten (VLIEX, 1994; VLIEX et al., 1994, 1995) und ist unter Berücksichtigung der vorliegenden Daten (geringe Inkohlung, oxische Ablagerungsbedingungen, Florenzzusammensetzung) nicht zu erklären. Möglicherweise waren die Verbindungen in den untersuchten Gesamtextrakten aber auch lediglich zu gering konzentriert, um sie massenspektrometrisch identifizieren zu können. Die Analyse der Biomarkerzusammensetzung der Proben aus dem Unterperm des Saar/Nahe-Beckens verdeutlicht jedoch, daß die Bioproduzenten des überwiegenden Teils der organischen Substanz auch während des Rotliegenden zu den höheren Landpflanzen gehörten.

Fossile Pflanzenreste

Um näher einzugrenzen, zu welcher Pflanzengruppe die Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate tatsächlich gehören, wurden organisch-geochemische und paläobotanische Analysen an isolierten Makrofossilien verschiedener Pflanzengruppen (Farne, Bärlappe, Schachtelhalme, Farnsamer, Cordaiten, Koniferen) aus verschiedenen Euramerischen Kohlenbecken durchgeführt. Für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der verschiedenen fossilen Pflanzenreste ist dabei kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffisotopie und der Lokation bzw. der Kohlenstoffisotopie und der jeweiligen Pflanzengruppe erkennbar. Eventuell in den fossilen Pflanzenresten angereicherte Biomarker haben also keinen Einfluß auf die Kohlenstoffisotopie der untersuchten Fossilien. Ein Zusammenhang zwischen dem geologischen Alter der Pflanzenfossilien (Oberkarbon bzw. Perm) und den jeweiligen Kohlenstoff-Isotopieverhältnissen konnte ebenfalls nicht festgestellt werden. Allerdings zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der fossilen Pflanzenreste, die durchweg mit den Kohlenstoffisotopien rezenter C_3 -Pflanzen zu vergleichen sind, daß bei den untersuchten Pflanzengruppen aus dem Oberkarbon und Perm ebenfalls ein C_3 -Photosyntheseweg vorhanden war.

Im Rahmen der GC/MS-Analysen konnten in den Gesamtextrakten der verschiedenen fossilen Pflanzenreste zahlreiche der 113 Verbindungen, die bereits in den Bulk-Proben nachgewiesen worden waren, identifiziert werden. Wie erwartet sind dabei insbesondere Vertreter der Biomarkergruppen zu finden, die auf höhere Landpflanzen zurückzuführen sind, wie zum Beispiel bicyclische Sesquiterpane, Biphenyle oder Dibenzofurane. Darüberhinaus treten aber wie schon in den Bulk-Proben auch in fast allen fossilen Pflanzenresten Hopane auf, so daß ein gewisser mikrobieller Einfluß auch für diese Proben nicht auszuschließen ist.

Die Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1, DAPH 2 und H 17 konnten in den Gesamtextrakten von fossilen Schachtelhalmen, Farnen und Bärlappen nicht identifiziert werden, so daß diese Pflanzengruppen entsprechend den Ergebnissen palynologischer

Untersuchungen (VLIEX, 1994) als Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate auszuschließen sind. In den untersuchten Gesamtextrakten fossiler Koniferen-Reste konnten die Arboran-/Fernanderivate ebenfalls nicht nachgewiesen werden, so daß auch die Koniferen als Ursprung der biologischen Vorläuferverbindungen der Arboran-/Fernanderivate auszuschließen sind. Im Gegensatz dazu konnten die Arboran-/Fernanderivate in nahezu allen untersuchten Gesamtextrakten fossiler Cordaiten-Reste identifiziert werden, wobei MAPH und MATH zum Teil die Hauptkomponenten des höhersiedenden Bereiches der Chromatogramme darstellen. Lediglich in den Gesamtextrakten von vier Cordaiten-Fossilien aus dem Döhlen-Becken, dem Thüringer Wald-Becken und dem Erzgebirge-Becken fehlen die Verbindungen, was jedoch weder auf den Grad der Inkohlung noch auf die Ablagerungsbedingungen zurückzuführen ist. Möglicherweise sind Degradationsprozesse für das Fehlen der Verbindungen verantwortlich. In den Extrakten von Sedimentvergleichs-Proben, die in unmittelbarer Nähe der Cordaiten-Reste entnommen wurden, konnten die Arboran-/Fernanderivate nicht bzw. nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen identifiziert werden. Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate ist also in der Regel auf die extrahierbare organische Substanz der Cordaiten beschränkt und somit offenbar in unmittelbarem Zusammenhang mit den Pflanzenfossilien zu sehen. Die geringen Arboran-/Fernanderivat-Konzentrationen in den Sedimentvergleichs-Proben aus Blanzky dürften daher auf eine Überprägung des Sediments durch den Einfluß eingebetteter Cordaiten zurückzuführen sein. Für die Gruppe der Farnsamer schließlich konnte nicht endgültig geklärt werden, ob sie die Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate produziert haben. Dies gilt insbesondere für *Odontopteris*, da MAPH und MATH in den Gesamtextrakten verschiedener fossiler *Odontopteris*-Reste aus Blanzky und dem Erzgebirge-Becken identifiziert werden konnten. Zusätzlich treten in einigen dieser Extrakte auch DAPH 1, DAPH 2 sowie H 17 auf. In Sedimentvergleichs-Proben, die in unmittelbarer Nähe dieser *Odontopteris*-Reste entnommen wurden, konnten die Arboran-/Fernanderivate jedoch ebenfalls eindeutig nachgewiesen werden. Dabei sind die Verbindungen in den Sedimentvergleichs-Proben der *Odontopteris*-Reste, anders als in den Sedimentvergleichs-proben der fossilen Cordaiten-Reste, in höheren bzw. ähnlichen Konzentrationen enthalten wie in den Gesamtextrakten der jeweiligen Makrofossilien. Das Auftreten der Arboran-/Fernanderivate in den Sedimentvergleichs-Proben der Farnsamer-Reste ist daher wahrscheinlich nicht auf eine Überprägung des Sedimentes durch *Odontopteris* zurückzuführen. Vielmehr ist das Auftreten der Verbindungen in den *Odontopteris*-Extrakten wahrscheinlich als Folge einer Überprägung des Pflanzenmaterials durch das umgebende

Sediment zu sehen. Dabei ist zumindest teilweise eine Überprägung durch Cordaiten denkbar, da die betreffenden *Odontopteris*-Makrofossilien aus Sedimenten stammen, die auch Reste von Cordaiten führen. Da die Arboran-/Fernanderivate in anderen Farnsamern wie *Alethopteris*, *Dicroidium*, *Neuropteris*, *Macroneuropteris* und *Lescuropteris* sowie im Gesamtextrakt einer fossilen *Odontopteris reichiana* GUTBIER aus dem Saar/Nahe-Becken nicht identifiziert werden konnten, sind die Farnsamern insgesamt als Ursprung der biologischen Vorläuferverbindungen eher unwahrscheinlich.

Zusammenfassend sind daher aufgrund der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten GC/MS-Analysen die Cordaiten als einer, möglicherweise sogar als „die“ Bioproduzenten der Ausgangsverbindungen der Arboran-/Fernanderivate MATH, MAPH, DAPH 1 und DAPH 2 sowie H 17 anzusehen. Trotzdem ist aber auch ein primär mikrobieller Ursprung der Arboran-/Fernanderivate, wie ihn HAUKE et al. (1992a,b) vermuteten, nicht auszuschließen. Eine Sedimentprobe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord, deren vergleichsweise negative Kohlenstoffisotopie (-31,68 ‰) auf eine verstärkte mikrobielle Überarbeitung des organischen Materials hindeutet, enthielt die mit Abstand höchsten Arboran-/Fernanderivat-Konzentrationen aller untersuchten Proben. Mit Hilfe von Fluoreszenz- und Auflichtmikroskopie konnte in dieser Probe ein erheblicher Bituminitanteil nachgewiesen werden, der ebenfalls auf eine verstärkte mikrobielle Aktivität hindeutet. Höhere Landpflanzen sind dagegen in der Probe ohne Bedeutung. Dies legt nahe, daß die Arboran-/Fernanderivate tatsächlich auch von Mikroorganismen abstammen können. In diesem Fall, zum Beispiel in einer Probe aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (432,1 m Teufe), tritt dann eine deutliche Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu negativeren Werten auf, wie es im Fall von Isoarborinol als biologischem Vorläufer zu erwarten ist (HAUKE et al., 1992a). Da andererseits eine derartige Isotopenverschiebung bei den Cordaiten nicht auftritt, sind für diese Fernene bzw. Fernenol als biologische Vorläufer der Arboran-/Fernanderivate anzunehmen (HAUKE et al., 1995).

8. Literaturverzeichnis

Albrecht, P. & Ourisson, G. (1969): Triterpene alcohol isolation from oil shale. *Science* **163**, 1192-1193

Albrecht, P. & Ourisson, G. (1971): Biogene Substanzen in Sedimenten und Fossilien. *Angew. Chem.* **83**, 221-260

Albrecht, P. (1986): Origin and significance of chemical fossils in sediments, crude oils and coals. Seminar "Geochemie, Inkohlung und Gasbildung tiefliegender Steinkohlen", Studiengesellschaft Kohlegewinnung Zweite Generation e.V., RWTH Aachen.- Essen

Alexander, G., Kagi, R.I., Noble, R. (1983): Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 226-228

Alexander, G., Hazai, I., Grimalt, J., Albaiges, J. (1987): Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2065-2073

Aplin, R.T., Arthur, H.R., Hui, W.H. (1966): The structure of the triterpene simiarenol (a E:B-friedo-Hop-5-ene) from the Hong Kong species of *Rhododendron simiarum*. *J. Chem. Soc. (C)*, 1251-1255

Archangelsky, S. (1990): Plant distribution in Gondwana during the Late Paleozoic. In: T.N. Taylor & E.L. Taylor (Eds.), *Antarctic Paleobiology*. - Springer Verlag Berlin, 102-117

Arens, N.C., Jahren, A.H., Amundson, R. (2000): Can C3 plants faithfully record the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide? *Paleobiology* **26**, 137-164

Arpino, P. & Ourisson, G. (1971): Interactions between rock and organic matter. Esterification and transesterification induced in sediments by methanol and ethanol. *Anal. Chem.* **43**, 1656-1657

- Bambach, R.K., Scotese, C.R., Ziegler, A.M. (1980): Before Pangea: The geographies of the Paleozoic world. *Am. Sci.* **68**, 26-38
- Baset, Z.H., Pancirov, R.J., Ashe, T.R. (1980): Organic compounds in coal: structure and origin. In: Douglas, A. G. & Maxwell, J. R. (Eds), *Adv. Org. Geochem.* 1979, 619-630
- Becker, H. & Knapp, K.G. (1965): Die geologischen Lagerungsverhältnisse des Steinkohlengebirges im Bereich der Grube Warndt-Velsen. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **117**, 217-224
- Beerling, D.J., Lake, J.A., Berner, R.A., Hickey, L.J., Taylor, D.W., Royer, D.L. (2002): Carbon isotope evidence implying high O₂/CO₂ ratios in the Permo-Carboniferous atmosphere. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3757-3767
- Benner, R., Fogel, M.L., Sprague, E.K., Hodson, R.E. (1987): Depletion of ¹³C in lignin and its implications for stable carbon isotope studies. *Nature* **329**, 708-710
- van Bergen, P.F., Scott, A.C., Barrie, P.J., de Leeuw, J.W., Collinson, M.E. (1994): The chemical composition of Upper Carboniferous pteridosperm cuticles. *Org. Geochem.* **21**, 107-112
- van Bergen, P.F., Collinson, M.E., Scott, A.C., de Leeuw, J.W. (1995): Unusual resin chemistry from Upper Carboniferous pteridosperm resin rodlets. In: Anderson, K.B. & Crelling, J.C. (Eds.), *Amber, resinite and fossil resins.* – ACS Symp. Ser. 617: 149-169, American Chemical Society, Washington D.C.
- Berner, R.A. (1999): A new look at the long-term carbon cycle. *GSA Today* **9**, 1-6
- Berner, R.A. (2001): Modeling atmospheric O₂ over Phanerozoic time. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 685-694
- Borrego, A.G., Hagemann, H.W., Prado, J.G., Guillén, M.D., Blanco, C.G. (1996): Comparative petrographic and geochemical study of the Puertollano oil shale kerogens. *Org. Geochem.* **24**, 309-321

- Borrego, A.G., Blanco, C.G., Püttmann, W. (1997): Geochemical significance of the aromatic hydrocarbon distribution in the bitumens of the Puertollano oil shales, Spain. *Org. Geochem.* **26**, 219-228
- Brassell, S.C., Eglinton, G. (1983): Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators. In: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. – Wiley, Chichester, 684-697
- Brooks C.J.W., Horning E.C., Young J.S. (1968): Characterization of sterols by gas chromatography-mass spectrometry of the trimethylsilyl ethers. *Lipids* **3**, 391-402
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W. (1969): Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature* **222**, 257-259
- Buchardt, B., Clausen, J., Thomsen, E. (1986): Carbon isotope composition of Lower Palaeozoic kerogen: Effects of maturation. *Org. Geochem.* **10**, 127-134
- Budzikiewicz, H., Wilson, J.N., Djerassi, C. (1963): Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3688-3699
- Bullwinkel, V. (2003): Organische Petrologie und Mikrofazies der mitteleozänen Seesedimente des Eckfelder Maares (Südwesteifel). *Dissertation*, Georg-August-Universität Göttingen
- Burger, K., Hess, J.C., Lippolt, H.J. (1997): Tephrochronologie mit Kaolin-Kohlesteinen: Mittel zur Korrelation paralischer und limnischer Ablagerungen des Oberkarbons. *Geol. Jb.* **147**, 3-39
- Bustin, R.M., Cameron, A.R., Grieve, D.A., Kalkreuth, W.D. (1989): Coal petrology – its principles, methods and applications. Geological Association of Canada, Ottawa
- Chaffee, A.L. & Johns, R.B. (1984): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2141-2155

- Chaffee, A.L., Strachan, M.G., Johns R.B., (1984): Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals. II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2037-2043
- Chaloner, W.G. & Meyen, S.V. (1973): Carboniferous and Permian floras of the northern continents. In: A. Hallam (Ed.), *Atlas of Palaeobiogeography*. – Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 169-186
- Clausing, A., Schmidt, D., Schindler, T. (1992): Sedimentologie und Paläoökologie unterpermischer Seen in Mitteleuropa. 1. Meisenheim-See (Rotliegend; Saar-Nahe-Becken). *Mainzer geowiss. Mitt.* **21**, 159-198
- Clayton, J.L. & Bostick, N. (1986): Temperature effects on kerogen and on molecular and isotopic composition of organic matter in Pierre Shale near an igneous dike. *Org. Geochem.* **10**, 127-134
- 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, A.C. & Fleet, A.J. (Eds.), *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks?*. – Geological Society Special Publication **77**, 31-70
- Crowley, T.J. & North, G.R. (1988): Abrupt climate change and extinction events in earth history. *Science* **240**, 996-1002
- Degens, E.T. (1969): Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton, G. & Murphy, M.T.J. (Eds.), *Organic Geochemistry, Methods and Results*. – Springer Verlag Berlin, 304-329
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G. (1978): Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* **272**, 216-222
- Di Michele, W.A. (2000): Carboniferous coal-swamp forests. In: Briggs, D.E.G. & Crowther, P.R. (Eds.), *Palaeobiology II*. – Blackwell Science London, 79-82

- Di Michele, W.A. & Phillips, T.L. (1994): Paleobotanical and paleoecological constraints on models of peat formation in the Late Carboniferous of Euramerica. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **106**, 39-90
- Di Michele, W.A., Pfefferkorn, H.W., Gastaldo, R.A. (2001): Response of Late Carboniferous and Early Permian Plant Communities to climate change. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **29**, 461-487
- Disnar, J.R. & Harouna, M. (1994): Biological origin of tetracyclic diterpanes, *n*-alkanes and other biomarkers found in Lower Carboniferous Gondwana coals (Niger). *Org. Geochem.* **21**, 143-152
- Doubinger, J. & Germer, R. (1971): Die Gattung *Odontopteris* im Saarkarbon. *Palaeontogr. Abt. B* **136**, 129-147
- Doubinger, J., Vetter, P., Langiaux, J., Galtier, J., Broutin, J. (1995): La flore fossile du bassin houiller de Saint-Étienne. *Mém. Mus. natn. Hist. Nat.* **164**, 1-357
- Eglinton, G., Scott, P.M., Belsky, T., Burlingame, A.L., Calvin, M. (1964): Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science* **145**, 263-264
- Ekweozor, C.M. & Udo, O.T. (1988): The oleananes: Origin, maturation and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins. *Org. Geochem.* **13**, 131-140
- Falcon-Lang, H.J. & Scott, A.C. (2000): Upland ecology of some Late Carboniferous cordaitalean trees from Nova Scotia and England. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **156**, 225-242
- Falke, H. (1971): Zur Paläogeographie des kontinentalen Perms in Süddeutschland. *Abh. hess. Landesamt Bodenforsch.* **60**, 223-234
- Falke, H. & Kneuper, G. (1972): Das Karbon in limnischer Entwicklung. *C. R. 7. Congr. Internat. Strat. Geol. Carbonifère Krefeld* **1**, 49-67

Faure, G. (1986): Principles of isotope geology. – 2. Auflage, Wiley, New York

Florin, R. (1950): Upper Carboniferous and Lower Permian conifers. *Bot. Rev.* **16**, 258-282

Florin, R. (1951): Evolution in cordaites and conifers. *Acta Horti Bergiani* **15**, 285-389

Frakes, L.A., Francis, J.E., Syktus, J.I. (1992): Climate Modes of the Phanerozoic. – Cambridge University Press, Cambridge

Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.M., Albrecht, P. (1990): Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, **343**, 254-256

Freeman, K.H., Boreham, C.J., Summons, R.E., Hayes, J.M. (1994): The effect of aromatization on the isotopic compositions of hydrocarbons during early diagenesis. *Org. Geochem.* **21**, 1037-1049

Galimov, E.M., Migdisov, A.A., Romov, A.B. (1975): Variation in the isotopic composition of carbonate and organic carbon in sedimentary rocks during Earth's history. *Geochem. Int.* **12**, 1-19

Gastaldo, R.A., Di Michele, W.A., Pfefferkorn, H.W. (1996): Out of the Icehouse into the Greenhouse: A Late Paleozoic analog for modern global vegetational change. *GSA Today* **6** (10), 1-7

Gebhardt, U. & Schneider, J. (1993): Palökologie und Paläobiogeographie mariner Kalkalgen im kontinental-lakustrischen Niederhäslich-Kalk des intramontanen Döhlen-Beckens (Unterrotliegend, Assel, Elbe-Zone. – Paläontologie, Stratigraphie, Fazies, 1. *Freiberger Forschungshefte C* **450**, 82-107

Germer, R., Kneuper, G., Schönenberg, R. (1965): Zur stratigraphischen Stellung des Reisweiler- (Labacher-, Hirteler-) Flözes auf Blatt Heusweiler (Saarland) der geologischen Karte 1: 2500. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **117**, 323-329

Germer, R., Kneuper, G., Wagner, R.H. (1968): Zur Westfal/Stefan-Grenze und zur Frage der asturischen Faltungsphase im Saarbrücker Hauptsattel. *Geol. et Palaeontol.* **2**, 59-71

Germer, R. & Kneuper, G. (1970): Zur biostratigraphischen Gliederung des Saarkarbons. *C. R. 6. Congr. Internat. Strat. Géol. Carbonifère, Sheffield, 1967* **2**, 797-808

Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C. (1984): Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature* **312**, 440-442

Goñi, M.A., Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Eglinton, T.I. (2000): Distribution and sources of organic biomarkers in arctic sediments from the Mackenzie River and Beaufort Shelf. *Mar. Chem.* **71**, 23-51

González, A.G., Barrera, J.B., Rodriguez Pérez, E.M., Hernández Padrón, C.E. (1991): Chemical constituents of the lichen *Cladina macaronesica*. *Z. Naturforsch.* **46c**, 12-18

Guthörl, P. (1954): Die Westfal-Stefan-Grenze im Saarkarbon im Bereich der Grube Götterborn. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **106**, 461-467

Gutiérrez, A., del Rio, J.C., González-Vila, F.J., Martin, F. (1999): Chemical composition of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. wood. *Holzforschung* **53**, 481-486

Habicht, H. (1963): Die permo-karbonischen Aufschlußbohrungen der Nahe-Senke des Mainzer Beckens und der Zweibrücker Mulde. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **115**, 631-649

Haider, K. (1999): Von der toten organischen Substanz zum Humus. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **162**, 363-371

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Schwark, L., Keely, B.J., Peakman, T.M. (1992a): Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part I. *Tetrahedron* **48**, 3915-3924

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Hopfgartner, G., Gülaçar, F.O., Buchs, A., Eakin, P.A. (1992b): Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments: Part II. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3595-3602

Hauke, V., Graff, R., Wehrung, P., Hussler, G., Trendel, J.M., Albrecht, P., Riva, A., Connan, J. (1993): Rearranged des-*E*-hopanoid hydrocarbons in sediments and petroleum. *Org. Geochem.* **20**, 415-423

Hauke, V., Adam, P., Trendel, J.M., Albrecht, P., Schwark, L., Vliex, M., Hagemann, H., Püttmann, W. (1995): Isoarborinol through geological times: Evidence for its presence in the Permian and Triassic. *Org. Geochem.* **23**, 91-93

ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté (1987): Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* **330**, 641-643

ten Haven, H.L. & Rullkötter, J. (1988): The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2543-2548

ten Haven, H.L., Littke, R., Rullkötter, J. (1992a): Hydrocarbon biological markers in Carboniferous coals of different maturities. In: Moldowan J.M., Albrecht P. & Philp R.P. (Eds.): Biological markers in sediments and petroleum.- pp. 142-155.- Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J.

ten Haven, H.L., Peakman, T.M., Rullkötter, J. (1992b): Δ^2 -Triterpenes: Early intermediates in the diagenesis of terrigenous triterpenoids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1993-2000

Hayatsu, R., Botto, R.E., Scott, R.G., McBeth, R.L., Winans, R.E. (1987): Thermal catalytic transformation of pentacyclic triterpenoids: Alteration of geochemical fossils during coalification. *Org. Geochem.* **11**, 245-250

Hayes, J.M., Takigiku, R., Ocampo, R., Callot, H.J., Albrecht, P. (1987): Isotopic compositions and probable origins of organic molecules in the Eocene Messel shale. *Nature* **329**, 48-51

Hayes, J.M., Freeman, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H. (1990): Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.* **16**, 1115-1128

- Hayes, J.M., Strauss, H., Kaufman, A.J. (1999): The abundance of $\delta^{13}\text{C}$ in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chem. Geol.* **161**, 103-125
- Hoefs, J. (1997): Stable isotope geochemistry. – 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- Hollerbach, A. (1980). Organische Substanzen biologischen Ursprungs in Erdölen und Kohlen. *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie* **33**, 362-367
- Howard, D.L., Simoneit, B.R.T., Chapman, D.J. (1984): Triterpenoids from lipids of *Rhodomicrobium vanniellii*. *Arch. Microbiol.* **137**
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G. (1976): Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 323-330
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G. (1979): Sterols as ecological indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 739-745
- Hussler, G., Connan, J., Albrecht, P. (1984): Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils. *Org. Geochem.* **6**, 39-49
- Jaffé, R. & Hausmann, K.B. (1995): Origin and early diagenesis of arborinone/isoarborinol in sediments of a highly productive freshwater lake. *Org. Geochem.* **22**, 231-235
- Jeong, W.-S. & Lachance, P.A. (2001): Phytosterols and fatty acids in fig (*Ficus carica*, var. Mission) fruit and tree components. *J. Food Sci.* **66**, 278-281
- Jones, T.P. (1994): ^{13}C enriched Lower Carboniferous fossil plants from Donegal, Ireland: carbon isotope constraints on taphonomy, diagenesis and palaeoenvironment. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **81**, 53-64
- Kerp, H. (1996a): Der Wandel der Wälder im Laufe des Erdaltertums. *Natur und Museum* **126**, 421-430

- Kerp, H. (1996b): Post-Variscan late Palaeozoic Northern Hemisphere gymnosperms: the onset to the Mesozoic. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **90**, 263-285
- Kimble, B.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P., Eglinton, G. (1974): Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry. *Chem. Geol.* **14**, 173-198
- Kneuper, G. (1966): Zur Entstehung und Entwicklung der Saar-Nahe-Senke. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **117**, 312-322
- Kneuper, G. (1976): Regionalgeologische Folgerungen aus der Bohrung Saar 1. *Geol. Jb. A* **27**, 499-510
- Knights, B.A. (1967): Identification of plant sterols using combined GLC/mass spectrometry. *J. of G. C.*, 273-282
- Krings, M. (1997): Möglichkeiten und Grenzen der Kutikularanalyse – das Beispiel der Samenfarne aus dem Stefan (Oberkarbon) von Blanzky-Montceau (Zentralmassiv, Frankreich). *Veröff. Museum für Naturkunde Chemnitz* **20**, 57-70
- Krings, M. & Kerp, H. (1997): Cuticles of *Lescuropteris genuina* from the Stephanian (Upper Carboniferous) of Central France: evidence for a climbing growth habit. *Bot. J. Linn. Soc.* **123**, 73-89
- Lippolt, H.J., Hess, J.C., Holub, V.M., Pešek, J. (1986): Correlation of Upper Carboniferous deposits in the Bohemian Massif (Czechoslovakia) and in the Ruhr District (FR Germany). – Evidence from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of tuff layers. *Z. dt. Geol. Ges.* **137**, 447-464
- Lohmann, F., Trendel, J.-M., Hetru, C., Albrecht, P. (1989): C-29 tritiated β -amyrin: chemical synthesis aiming at the study of aromatization processes in sediments. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **28**, 377-386
- Logan, G.A. (1992): Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit, Clarkia, Northern Idaho, USA. *PhD thesis*, University of Bristol

Lorenz, V. & Haneke, J. (2004): Relationship between diatremes, dykes, sills, laccoliths, intrusive-extrusive domes, lava flows and tephra deposits with unconsolidated water-saturated sediments in the Late Variscan intermontane Saar-Nahe-Basin, SW Germany. In: Breitzkreuz, C. & Petford, N. (Eds.), *Physical geology of high-level magmatic systems*. – Geological Society, London, Special Publication **234**

Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M., Durand, J.R. (1980): Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. – I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1709-1721

Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eglinton, G., Maxwell, J.R. (1982): Chemical fossils: The geological fate of steroids. *Science* **217**, 491-504

Mattern, G., Albrecht, P., Ourisson, G (1970): 4-Methylsterols and sterols in Messel shale (Eocene). *Chem. Commun.* **1629**, 1570-1571

Naihuang, J., Zhenyan, T., Dongling, R., Fuqing, S., Dongsheng, Y., Changding, Z., Yijun, G. (1995): The Discovery of Retene in Precambrian and Lower Paleozoic Marine Formations. *Chin. J. Geochem.* **14**, 41-51

Nishimoto, K., Ito, M., Natori, S., Ohmoto, T. (1968): The structures of arundoin, cylindrin and fernenol – triterpenoids of fernane and arborane groups of *Imperata cylindrica* var. *Koenigii*. *Tetrahedron* **24**, 735-752

Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J. (1985a): Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2141-2147

Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I., Knox, J. (1985b): Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum. *Org. Geochem.* **10**, 825-829

Noble, R.A., Alexander, R., Kagi, R.I. (1987): Configurational isomerization in sedimentary bicyclic alkanes. *Org. Geochem.* **11**, 151-156

Notash, M.S. (2001): Untersuchungen zur Isolierung und Identifizierung von Stoffwechselprodukten des Abbaus von Koniferenrinde durch Pilze und Prüfung der Wirkung der Metabolite auf die Mobilisierung von Schwermetallen aus kontaminierten Böden. *Dissertation*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Opluštil, S. & Vízdal, P. (1995): Pre-sedimentary palaeo-relief and compaction: controls on peat deposition and clastic sedimentation in the Radnice Member, Kladno Basin, Bohemia. In: M.K.G. Whateley & D.A. Spears (Eds.), *European Coal Geology*. – Geological Society Special Publication **82**, 267-283

Otto, A. (1996): Paläobotanische und organisch-geochemische Untersuchungen an zwei oligozänen Tonprofilen aus dem Weißelster-Becken, Sachsen. *Dissertation*, RWTH Aachen

Otto, A., Walther, H., Püttmann, W. (1997): Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. *Org. Geochem.* **26**, 105-115

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1979): The hopanoids - palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure & Appl. Chem.* **51**, 709-729

Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1984): Der mikrobielle Ursprung fossiler Brennstoffe. *Spektrum der Wissenschaft* **10**, 54-64

Paul, J., Kalkreuth, W., Naylor, R., Smith, W. (1989): Petrology, Rock-Eval and facies analyses of the McLeod coal seam and associated beds, Pictou Coalfield, Nova Scotia, Canada. *Atlantic Geology* **25**, 81-92

Paull, R., Michaelsen, B.H., McKirdy, D.M. (1998): Fernens and other triterpenoid hydrocarbons in *Dicroidium*-bearing Triassic mudstones and coals from South Australia. *Org. Geochem.* **29**, 1331-1343

Peakall, D.B. (1975): Phthalate esters: Occurrence and biological effect. *Residue Rev.* **54**, 1-41

- Pelillo, M., Iafelice, G., Marconi, E., Caboni, M.F. (2003): Identification of plant sterols in hexaploid and tetraploid wheats using gas chromatography with mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**, 2245-2252
- Peters-Kottig, W., Strauss, H., Kerp., H. (2002): Kohlenstoffisotopenuntersuchungen an terrestrischem organischen Material. Abstract-Band zum Berichtskolloquium 2002 des DFG SPP 1054: „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie“, 25-26
- Peters-Kottig, W., Strauss, H., Kerp., H. (2003): Langzeittrends in der Kohlenstoffisotopie von Landpflanzen: Rückschlüsse auf den Phanerozoischen Kohlenstoffkreislauf. Abstract-Band zum Berichtskolloquium 2003 des DFG SPP 1054: „Evolution des Systems Erde während des jüngeren Paläozoikums im Spiegel der Sediment-Geochemie“, 5-7
- Pfefferkorn, H.W. & Thomson, M.C. (1982): Changes in dominance patterns in Upper Carboniferous plant-fossil assemblages. *Geology* **10**, 641-644
- Philp, R.P., Gilbert, T.D., Friedrich, J. (1981): Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1173-1180
- Philp, R.P. (1985): Fossil fuel biomarkers. Applications and spectra. *Methods in Geochem. and Geophys.* **23**, 1-294
- Phillips, T.L., Peppers, R.A., Avcin, M.J., Laughnan, P.F. (1974): Fossil plants and coal: patterns of change in Pennsylvanian Coal Swamps of the Illinois Basin. *Science* **184**, 1367-1369
- Phillips, T.L. (1981): Stratigraphic occurrences and vegetational patterns of Pennsylvanian pteridosperms in Euramerican coal swamps. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **32**, 5-26
- Phillips, T.L. & Peppers, R.A (1984): Changing patterns of Pennsylvanian coal-swamps vegetation and implications of climatic control on coal occurrence. *Int. J. Coal Geol.* **3**, 205-255

- Phillips, T.L., Peppers, R.A., Di Michele, W.A. (1985): Stratigraphic and interregional changes in Pennsylvanian coal-swamp vegetation: environmental inferences. *Int. J. Coal Geol.* **5**, 43-109
- Plumstead, E.P. (1973): The Late Palaeozoic *Glossopteris* Flora. In: A. Hallam (Ed.), Atlas of Palaeobiogeography. – Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam, 187-205
- Pšenička, J. (1999): *Fortopteris radnicensis* (Němejc) Boersma, comb. nov. from the Upper Carboniferous of Czech Republic. *Bull. Czech Geol. Survey* **74**, 243
- Püttmann, W. & Bracke, R. (1995): Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Org. Geochem.* **23**, 43-54
- Püttmann, W. & Goßel, W. (1988): Analytik von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Abraummateriale aus dem Steinkohlenbergbau. *Wissenschaft und Umwelt* **3**, 123-130
- Püttmann, W. & Kalkreuth, W. (1989): Comparison of hydrocarbon compositions in a sequence of humic coals, cannel coals and oil shales from the Pictou Coalfield, Nova Scotia. *Atlantic Geology* **25**, 93-103
- Püttmann, W. & Villar, H. (1987): Occurrence and geochemical significance of 1,2,5,6-tetramethylnaphthalene. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 3023-3029
- Püttmann, W., Eckardt, C.B., Schaefer, R.G. (1988): Analysis of hydrocarbons in coal and rock samples by on-line combination of thermodesorption, gas chromatography and mass spectrometry. *Chromatographia* **25**, 279-288
- Püttmann, W., Sun, Y.Z., Kalkreuth, W. (1994): Variation of petrological and geochemical compositions in a sequence of humic coals, cannel coals and oil shales. *Energy & Fuels* **8**, 1460-1468
- Racheboeuf, P.R., Vannier, J., Anderson, L.I. (2002): A new three-dimensionally preserved xiphosuran chelicerate from the Montceau-les-Mines Lagerstätte (Carboniferous, France). *Palaeontology* **45**, 125-147

- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., Teichmüller, M. (1980): Composition of soluble organic matter in coals: relation to rank and liptinite fluorescence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1787-1800
- Radke, M. & Welte, D.H. (1981): The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.): *Advances in Organic Geochemistry* - pp. 504-512; Wiley et Sons, Chichester
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1982a): Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1-10
- Radke, M., Willsch, H., Leythaeuser, D., Teichmüller, M. (1982b): Aromatic components of coal: relation of distribution to rank. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1831-1848
- Radke, M., Schaefer, R.G., Leythaeuser, D., Teichmüller, M. (1985): Bildung und Umwandlung schwerflüchtiger Kohlenwasserstoffe in Kohlen des Ruhrkarbons in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.* **33**, 197-217
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H. (1986): Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. – In: Leythäuser, D., Rullkötter, J. (Eds.): *Advances in Organic Geochemistry (Org. Geochem. 10)* - pp. 51-63; Pergamon, Oxford
- Raven, P.H., Evert, R.F., Curtis, H. (1987): *Biologie der Pflanzen*. - de Gruyter, New York
- Raymond, A.C., Liu, S.Y., Murchinson, D.G., Taylor, G.H. (1989): The influence of microbial degradation and volcanic activity on a Carboniferous wood. *Fuel* **68**, 66-73
- Raymond, A., Constanza, S.H., Slone, E.D.J. (2001): Was Cordaites a Late Carboniferous mangrove? *GSA Annual Meeting Paper No. 172-0* Abstract
- Robinson, N., Eglinton, G., Cranwell, P.A., Zeng, Y.B. (1989): Messel oil shale (Western Germany): Assessment of depositional palaeoenvironment from the content of biological marker compounds. *Chem. Geol.* **76**, 153-173

- Rößler, R. & Dunlop, J.A. (1997): Redescription of the largest trigonotarbid arachnid – *Kreischeria wiedei* GLEINITZ 1882 from the Upper Carboniferous of Zwickau, Germany. *Paläontologische Zeitschrift* **71**, 237-245
- Rößler, R. & Barthel, M. (1998): Rotliegend taphocoenoses preservation favoured by rhyolitic explosive volcanism. *Freiberger Forschungshefte C* **474**, 59-101
- Rothwell, G.W. (1982): New interpretations of the earliest conifers. *Rev. Palaeobot. Palynol.* **37**, 7-28
- Rothwell, G.W. (1988): Cordaitales. In: C.B. Beck (Ed.), Origin and evolution of gymnosperms. – Columbia University Press, New York, 273-297
- Rowley, D.B., Raymond, A., Parrish, J.T., Lottes, A.L., Scotese, C.R., Ziegler, A.M. (1985): Carboniferous paleogeographic, phytogeographic and paleoclimatic reconstructions. *Int. J. Coal Geol.* **5**, 7-42
- Rozenberg, R., Ruibal-Mendieta, N.L., Petitjean, G., Cani, P., Delacroix, L., Delzenne, N.M., Meurens, M., Quetin-Leclercq, J., Habib-Jiwan, J.-L. (2003): Phytosterol analysis and characterization in spelt (*Triticum aestivum* ssp. *Spelta* L.) and wheat (*T. aestivum* L.) lipids by LC/APCI-MS. *J. Cereal Sci.* **38**, 189-197
- Rücklin, H. (1955): Das Holzer Konglomerat im Saarkarbon. *Geol. Jb.* **70**, 436-507
- Schäfer, A. (1980): Sedimenttransport im Permokarbon des Saar-Nahe-Beckens (Oberkarbon und Unterrotliegendes) – Konsequenz für die Entwicklung des Ablagerungsraumes. *Z. deutsch. Geol. Ges.* **131**, 815-841
- Schäfer, A. (1986): Die Sedimente des Oberkarbons und Unterrotliegenden im Saar-Nahe-Becken. *Mainzer Geowiss. Mitt.* **15**, 239-365
- Schäfer, A. (1989): Variscan molasse in the Saar-Nahe Basin (W-Germany), Upper Carboniferous and Lower Permian. *Geol. Rundschau* **78**, 499-524

Schäfer, A., Rast, U., Stamm, R. (1990): Lacustrine paper shales in the Permocarboneous Saar-Nahe Basin (West Germany) – Depositional environment and chemical characterization. In: Heling, D., Rothe, P., Förstner, U., Stoffers, P. (Eds.), *Sediments and environmental geochemistry – selected aspects and case histories.* – Springer-Verlag, 221-238

Schaeffer, P., Trendel, J.-M., Albrecht, P. (1995): An unusual aromatization process of higher plant triterpenes in sediments. *Org. Geochem.* **23**, 273-275

Schlegel, H.G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie.* - 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Schneider, J.W. (2001): Rotliegendestratigraphie – Prinzipien und Probleme. *Beitr. Geol. Thüringen N.F.* **8**, 7-42

Schoell, M. (1984): Wasserstoff- und Kohlenstoffisotope in organischen Substanzen, Erdölen und Erdgasen. *Geol. Jahrbuch D* **67**, 1-164

Schulze, T. & Michaelis, W. (1990): Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals. *Org. Geochem.* **16**, 1051-1058

Schwarzkopf, T. & Schoell, M. (1985): Die Variation der C- und H- Isotopenverhältnisse in Kohlen und deren Abhängigkeit von Maceralzusammensetzung und Inkohlungsgrad. *Fortschr. Geol. Rheinld. U. Westf.* **33**, 161-168

Scotese, C.R. & McKerrow, W.S. (1990): Revised world maps and introduction. In: W.S. McKerrow & C.R. Scotese (Eds.), *Palaeozoic palaeogeography and biogeography.* – Geological Society Memoir No.12, London, 1-21

Scotese, C.R. (1997): *Paleogeographic Atlas, PALEOMAP Progress Report 90-0497.* - Department of Geology, University of Texas at Arlington, Arlington, Texas, 37 pp.

Scotese, C.R., Boucot, A.J., McKerrow, W.S. (1999): Gondwanan palaeogeography and palaeoclimatology. *Journal of African Earth Sciences* **28**, 99-114

- Scott, A. (1974): The earliest conifer. *Nature* **251**, 707-708
- Shiojima, K. & Ageta, H. (1990): Fern constituents: Two new triterpenoid hydrocarbons, hop-16-ene and isohop-22(29)-ene, isolated from *Davallia mariesii*. *Chem. Pharm. Bull.* **38**, 347-349
- Shiojima, K., Arai, Y., Masuda, K., Takase, Y., Ageta, T., Ageta, H. (1992): Mass spectra of pentacyclic triterpenoids. *Chem. Pharm. Bull.* **40**, 1683-1690
- Silva, M., Hoeneisen, M., Sammes, P.G. (1972): Podocarpaceae – Some constituents of *Podocarpus saligna*. *Phytochemistry* **11**, 433-434
- Simoneit, B.R.T. (1986): Cyclic terpenoids of the geosphere. In: Johns, R.B. (Ed.): Biological markers in the sedimentary record, 43-99
- Simoneit, B.R.T., Schoell, M., Stefanova, M., Stojanova, G., Nosyrev, I.E., Goranova, M. (1995): Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal. 2. Compound-specific isotope analyses. *Fuel* **74**, 1194-1199
- Šimůnek, Z. (2000): Cuticles of *Cordaites* from the Westphalian, Stephanian and Autunian of the Bohemian Massif (Czech Republic) (a preliminary study). *Acta Palaeobot.* **40(1)**, 25-34
- Smith, D.J., Eglinton, G., Morris, R.J., Poutanen, E.L. (1982): Aspects of steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. *Oceanol. Acta* **5**, 365-378
- Spykerelle, C., Greiner, A.C., Albrecht, P., Ourisson, G. (1977): Aromatic hydrocarbons from geological sources. Part III. A tetrahydrochrysene derived from triterpenes in recent and old sediments: 3,3,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochrysene. *J. Chem. Research (S)* 330-331; *J. Chem. Research (M)* 3746-3777
- Stach, E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmüller, R. (1982): Stach's textbook of coal petrology. – 3. Auflage, Bornträger, Berlin, Stuttgart

Stanley, S.M. (1994): Historische Geologie. Eine Einführung in die Geschichte der Erde und des Lebens. - Spektrum Akademischer Verlag

STD (2002): Stratigraphische Tabelle von Deutschland 2002. Deutsche Stratigraphische Kommission (Hrsg.). – ISBN 3-00-010197-7

Stefanova, M., Simoneit, B.R.T., Stojanova, G., Nosyrev, I.E., Goranova, M. (1995): Composition of the extract from a Carboniferous bituminous coal: 2. Bulk and molecular constitution. *Fuel* **74**, 768-778

Stewart, W.N. & Rothwell, G.W. (1993): Paleobotany and the evolution of plants. – 2. Auflage, Cambridge University Press, London

Stockey, R.A. (1981): Some comments on the origin and evolution of conifers. *Can. J. Bot.* **59**, 1932-1940

Strachan, M.G., Alexander, R., Kagi, R.I. (1988): Trimethylnaphthalenes in crude oils and sediments: Effects of source and maturity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1255-1264

Summons, R.E. & Jahnke, L.L. (1990): Identification of the methylhopanes in sediments and petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 247-251

Teichmüller, M. (1974): Über neue Macerale der Liptinit-Gruppe und die Entstehung von Micrinit. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.* **24**, 37-64

Trendel, J.-M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P. (1989): Identification of des-A-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* **45**, 4457-4470.

Tulloch, A.P. (1976): Chemistry of waxes of higher plants. In: Kolattukudy, P.E. (Ed.), Chemistry and biochemistry of natural waxes.- Elsevier, Amsterdam, 235-288

Tulloch, A.P. (1982): Epicuticular wax of *Eragrostis curvula*. *Phytochemistry* **21**, 661-664

- Trendel, J.M., Lohmann, F., Kintzinger, J.P., Albrecht, P., Chiaroni, A., Riche, C., Cesario, M., Guilhem, J., Pascard, C. (1989): Identification of des-*A*-triterpenoid hydrocarbons occurring in surface sediments. *Tetrahedron* **45**, 4457-4470
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G., Strauss, H. (1999): $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater. *Chem. Geol.* **161**, 59-88
- Venkatesan, M.I. & Kaplan, I.R. (1982): Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan Outer Continental Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2135-2149
- Vliex, M. (1994): Kohlenpetrographische und organisch-geochemische Untersuchungen an Kohlen und Sedimentgesteinen des Saar-Nahe-Beckens – Ein Beitrag über die Bedeutung geochemischer Fossilien als Anzeiger für Veränderungen der Flora zwischen dem Westfal C und dem Unterrotliegenden. *Dissertation*, RWTH Aachen
- Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W. (1994): Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in Upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4689-4702
- Vliex, M., Hagemann, H.W., Püttmann, W. (1995): Rekonstruktion des Florenwechsels an der Westfal/Stefan-Grenze im Saar-Nahe-Becken über die Analytik von Biomarkern. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* **197**, 225-251
- Volkman, J.K. (1986): A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* **9**, 83-99
- Wagner, R.H. (1966): Palaeobotanical dating of Upper Carboniferous folding phases in NW Spain. *Mem. Inst. Geol. Min. Espana* **66**, 1-169
- Wagner, R.H., Park, R.K., Winkler Prins, C.F., Lys, M. (1977): The post-Leonian basin in Palencia, a report on the stratotype of the Cantabrian stage. In: V.M. Holub & R.H. Wagner (Eds.), *Proc. Symp. Carbonif. Strat. Prague* **1973**, 89-146; Prag

Walter, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa. 5. Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) Stuttgart

Weingardt, H.W. (1976): Das Oberkarbon in der Tiefenbohrung Saar 1. *Geol. Jb. A* **27**, 399-408

Welte, D.H., Kalkreuth, W., Hoefs, J. (1975): Age-trend in carbon isotopic composition in Paleozoic sediments. *Naturwissenschaften* **62**, 482-483

Wen, Z., Ruiyong, W., Radke, M., Qingyu, W., Guoying, S., Zhili, L. (2000): Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Org. Geochem.* **31**, 757-762

White, C.M. & Lee, M.L. (1980): Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1825-1832

Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. Acetate fermentation – Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 693-709

Whiticar, M.J. & Faber, E. (1986): Methane oxidation in sediment and water column environments – Isotope evidence. *Org. Geochem.* **10**, 759-768

Wilkins, A.L. & Elix, J.A. (1990): New fernene triterpenes from the lichen *Pseudocyphellaria aurata*. *Austr. J. Chem.* **43**, 623-627

Ziegler, A.M., Scotese, C.R., McKerrow, W.S., Johnson, M.E., Bambach, R.K. (1979): Paleozoic paleogeography. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **7**, 473-502

Zodrow, E.L. (1985): *Odontopteris* BRONGNIART in the Upper Carboniferous of Canada. *Palaeontogr. Abt. B* **196**, 79-110

Zodrow, E.L., Mastalerz, M., Orem, W.H., Šimůnek, Z., Bashforth, A.R. (2000): Functional groups and elemental analyses of cuticular morphotypes of *Cordaites principalis* (Germar) Geinitz, Carboniferous Maritimes Basin, Canada. *Internat. Journal of Coal Geology* **45**, 1-19

Anhang

Tab. A-01: Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord (n.d. ≡ nicht nachweisbar; n.q. ≡ nicht quantifizierbar)

Teufe	MATH [µg/g C _{org.}]	MAPH [µg/g C _{org.}]	DAPH 1 [µg/g C _{org.}]	DAPH 2 [µg/g C _{org.}]	H 17 [µg/g C _{org.}]
269,8 m	0,28	0,32	n.q.	n.q.	5,2
322,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
363,6 m	0,3	0,32	n.q.	n.q.	n.d.
431,4 m	18,04	8,7	8,03	3,03	4,67
431,9 m	8,58	8,89	0,68	n.q.	1,8
432,1 m	192,5	295,7	468,3	170,7	45,91
515,2 m	11,22	1,57	10,43	0,73	2,01
524,0 m	11,5	7,95	5,75	0,88	3,61
541,0 m	2,27	1,92	n.q.	n.d.	n.d.
662,0 m	2,2	2,2	1,76	n.d.	0,25
667,6 m	1,41	0,92	0,56	0,1	0,25
699,0 m	19,1	12,1	14,9	4,56	3,37
820,0 m	3,75	1,6	2,68	1,07	1,4
826,0 m	0,27	0,09	0,05	n.q.	n.d.
926,8 m	0,95	0,63	0,6	n.d.	0,43
927,8 m	1,33	n.d.	1,05	n.d.	0,84
928,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
941,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
943,8 m	0,79	0,32	0,67	0,23	0,29
944,5 m	0,92	0,46	0,83	0,27	0,4
944,8 m	0,5	0,33	0,66	0,27	0,23
1013,6 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1015,6 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1017,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1085,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1093,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1115,7 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1199,3 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1204,8 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1250,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1258,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1334,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
1362,4 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. A-02: Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Meisenheim (n.d. ≡ nicht nachweisbar; n.q. ≡ nicht quantifizierbar)

Probe	MATH [µg/g C _{org.}]	MAPH [µg/g C _{org.}]	DAPH 1 [µg/g C _{org.}]	DAPH 2 [µg/g C _{org.}]	H 17 [µg/g C _{org.}]
336,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
524,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
582,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.
902,5 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
529/2015	n.d.	n.d.	n.d.	n.q.	n.d.
487/2242	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. A-03: Arboran-/Fernanderivate in Proben aus der Bohrung Nußbach (n.d. ≡ nicht nachweisbar; n.q. ≡ nicht quantifizierbar)

Teufe	MATH [µg/g C _{org.}]	MAPH [µg/g C _{org.}]	DAPH 1 [µg/g C _{org.}]	DAPH 2 [µg/g C _{org.}]	H 17 [µg/g C _{org.}]
68,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
201,4 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
208,3 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
228,8 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
240,0 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
310,75 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
328,4 m	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. A-04: Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitritreflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt (C_{org.}) und Kohlenstoffisotopie (δ¹³C) für Proben aus der Bohrung Wemmetsweiler-Nord

Teufe	Extraktausbeute [ppm]	MPI 1	R _c [%]	Pri./Phy.	C _{org.} [%]	δ ¹³ C
269,8 m	108	0,37	0,63	3,1	0,571	-22,39
322,5 m	67	0,08	0,45	2,7	0,132	-22,77
363,6 m	199	0,08	0,45	3,6	1,891	-22,30
431,4 m	10341	0,43	0,66	5,5	72,73	-24,79
431,9 m	8083	0,38	0,63	6,1	52,912	-24,84
432,1 m	41096	0,28	0,57	6,95	42,068	-31,68
515,2 m	1869	0,29	0,58	7,05	15,056	-24,49
524,0 m	739	0,13	0,48	1,94	10,435	-25,12
541,0 m	97	0,04	0,42	3,4	0,255	-24,97
662,0 m	180	0,51	0,71	4,2	0,455	-23,45
667,6 m	224	0,75	0,85	1,28	1,417	-23,97
699,0 m	6145	0,65	0,79	3,6	62,725	-24,11
820,0 m	256	0,48	0,69	2,2	1,866	-23,41
826,0 m	152	0,42	0,65	2,3	1,917	-23,50
926,8 m	467	0,7	0,82	4,9	2,837	-24,33
927,8 m	4537	0,28	0,57	5,06	28,654	-24,12
928,5 m	379	0,81	0,88	2,4	2,415	-23,09
941,0 m	259	0,7	0,82	3,9	1,103	-23,97
943,8 m	2558	0,58	0,75	4,3	25,279	-24,08
944,5 m	1853	0,78	0,87	3,7	10,83	-24,07
944,8 m	1155	0,64	0,79	5,2	6,017	-24,60
1013,6 m	29810	0,51	0,71	5,3	59,431	-24,21
1015,6 m	206	0,55	0,73	2,5	0,789	-23,67
1017,5 m	22287	0,42	0,65	5,4	69,61	-23,86
1085,5 m	1544	0,73	0,84	4,5	18,259	-24,03
1093,5 m	588	0,53	0,72	2,7	2,123	-24,16
1115,7 m	10743	0,7	0,82	3,2	78,943	-24,13
1199,3 m	11066	0,67	0,8	3,7	80,15	-24,17
1204,8 m	229	0,67	0,8	3	1,2	-24,80
1250,0 m	22150	0,63	0,78	4,25	79,163	-23,70
1258,0 m	15033	0,66	0,79	5,7	78,251	-23,16
1334,0 m	11483	0,69	0,81	3,9	38,684	-24,07
1362,4 m	689	0,74	0,84	1,8	2,112	-24,04

Tab. A-05: Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitritreflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für Proben aus der Bohrung Meisenheim (n.d. \equiv nicht nachweisbar)

Probe	Extraktausbeute [ppm]	MPI 1	R_c [%]	Pri./Phy.	$C_{org.}$ [%]	$\delta^{13}C$
336,0 m	450	0,48	0,69	3,67	2,015	-26,27
524,0 m	21	0,45	0,67	n.d.	0,86	-23,09
582,0 m	90	0,62	0,77	4,17	1,195	-23,01
902,5 m	53	0,49	0,69	1,47	1,055	-20,97
529/2015	30	0,53	0,72	0,97	0,565	-22,22
487/2242	40	0,44	0,67	n.d.	0,69	-21,29

Tab. A-06: Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitritreflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für Proben aus der Bohrung Nußbach (n.d. \equiv nicht nachweisbar)

Teufe	Extraktausbeute [ppm]	MPI 1	R_c [%]	Pri./Phy.	$C_{org.}$ [%]	$\delta^{13}C$
68,0 m	20	0,03	0,41	1,28	0,38	-21,12
201,4 m	145	0,25	0,55	1,92	0,285	-21,99
208,3 m	87	0,64	0,78	3,63	1,5	-22,68
228,8 m	83	0,36	0,62	1,25	0,47	-22,7
240,0 m	27	0,36	0,62	n.d.	0,245	-21,56
310,75 m	40	0,13	0,48	1,01	0,505	-21,58
328,4 m	31	0,04	0,43	n.d.	0,28	-20,65

Tab. A-07: Arboran-/Fernanderivate in fossilen Pflanzenresten (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.q. \equiv nicht quantifizierbar)

Probe	MATH [$\mu\text{g/g } C_{org.}$]	MAPH [$\mu\text{g/g } C_{org.}$]	DAPH 1 [$\mu\text{g/g } C_{org.}$]	DAPH 2 [$\mu\text{g/g } C_{org.}$]	H 17 [$\mu\text{g/g } C_{org.}$]
Wemetsweiler-Nord <i>Pecopteris</i> Westfal 1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pecopteris</i> Westfal 2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Pecopteris</i> Stefan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Alethopteris</i> Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Neuropteris</i> Westfal	?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	?	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Farnsamer Astgabel (1307,85 m)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Calamites Stefan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Calamites Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Calamitenblätter Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Schachtelhalmgewächs Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Schachtelhalm Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sigillaria Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sigillariablätter Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lepidodendron Westfal	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cordaites Westfal	32,02	25,16	9,15	3,43	10,29
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Reisbach Cordait (<i>Cord_3</i>)	1,93	0,48	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_4</i>)	1,13	0,68	n.q.	n.d.	0,083
Cordait (<i>Cord_5</i>)	0,45	0,28	n.d.	n.d.	0,037
Cordait (<i>Cord_10</i>)	0,91	0,8	n.q.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_11</i>)	1,12	0,84	n.q.	n.d.	0,12
Cordait (<i>Cord_14</i>)	0,05	0,04	n.q.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_15</i>)	0,74	0,61	n.q.	n.q.	0,08
Cordait (<i>Cord_16</i>)	0,37	0,34	0,091	n.q.	0,042
Cordait (<i>Cord_19</i>)	0,32	0,21	n.q.	n.q.	n.d.
Callbach Cordait (<i>Cord_6</i>)	0,56	0,53	0,53	1,04	0,26
Ensdorf Cordait (<i>Cord_8</i>)	0,61	0,47	0,61	0,4	0,12
Cordait Stefan A (<i>Cord_9</i>)	2,56	1,11	1,11	n.d.	0,45
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Odernheim Koniferenholz Klauswald	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_2</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_3</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_4</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_5</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Grube Warndt <i>Odontopteris reichiana</i> Westfal D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Lally (F) Cordait Unterperm	n.q.	n.q.	n.q.	n.d.	n.d.
Blanzky (F) Cordait (<i>Cord_12</i>)	3,08	0,86	n.d.	n.d.	0,29
Sedimentvergleich	0,55	0,16	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_13</i>)	1,11	0,49	n.d.	n.d.	n.d.
Sedimentvergleich	0,31	0,13	n.d.	n.d.	n.d.
Cordait (<i>Cord_17</i>)	6,22	1,61	0,29	n.q.	0,56
Sedimentvergleich	1,01	0,35	n.d.	n.d.	0,11
<i>Lescuropteris genuina</i>	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Odontopteris brardii</i> (<i>Farns_4</i>)	0,28	0,16	n.d.	n.d.	0,16
Sedimentvergleich	1,7	1,34	n.d.	n.d.	0,56
<i>Odontopteris brardii</i> (<i>Farns_5</i>)	4,35	0,97	n.q.	0,73	2,83
Sedimentvergleich	2,76	0,92	n.q.	0,92	1,15
<i>Odontopteris subcrenulata</i>	0,57	0,3	0,12	n.q.	0,46
Sedimentvergleich	0,48	0,16	0,16	n.q.	0,18
Bletterbach Südtirol Coniferae Oberperm (<i>Konif_6</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Coniferae Oberperm (<i>Konif_8</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Frankenberg Hessen Coniferae	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Totes Meer <i>Dicroidium</i> Oberperm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Crock/Thüringen Cordait Unterperm	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Döhlen-Becken <i>Cordaites principalis</i> Unterrotliegend	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cordaites auf Tonstein Unterrotliegend	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Zwickau-Lugau-Oelsnitz Cordait Westfal D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Macroneuropteris subauriculata</i> Westfal D	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Oberhohndorf <i>Odontopteris reichiana</i> Westfal D	2,81	1,52	n.d.	n.d.	n.d.
Cainsdorf <i>Odontopteris alpina</i> Westfal D	1,58	0,72	n.d.	0,57	n.d.
Sedimentprobe Aufschluß Cainsdorf	4,26	0,71	n.d.	0,85	n.d.
Kladno <i>Cordaites principalis</i> Westfal C (<i>Cord_24</i>)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Cordaites principalis</i> Westfal C (<i>Cord_25</i>)	0,19	0,25	n.d.	n.d.	n.d.
<i>Asterophyllites</i> sp. Westfal C	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tab. A-08: Extraktausbeute, Methylphenanthren-Index (MPI 1), berechnete Vitritreflexion (R_c), Pristan/Phytan-Verhältnis (Pri./Phy.), organischer Kohlenstoffgehalt ($C_{org.}$) und Kohlenstoffisotopie ($\delta^{13}C$) für fossile Pflanzenreste (n.d. \equiv nicht nachweisbar; n.b. \equiv nicht bestimmbar)

Probe	Ausbeute [%]	MPI 1	R_c [%]	Pri./Phy.	$C_{org.}$ [%]	$\delta^{13}C$
Wemetsweiler-Nord <i>Pecopteris</i> Westfal 1	23,20	0,57	0,75	n.d.	15,53	-25,71
Sedimentvergleich	4,01	0,38	0,63	n.d.	1,08	-25,58
<i>Pecopteris</i> Westfal 2	8,01	0,52	0,71	1,42	22,068	-23,81
Sedimentvergleich	1,20	n.b.	n.b.	n.b.	0,34	-24,03
<i>Pecopteris</i> Stefan	10,67	0,49	0,7	1,9	18,387	-23,88
Sedimentvergleich	2,07	n.b.	n.b.	n.b.	0,45	-24,30
<i>Alethopteris</i> Westfal	7,95	0,54	0,72	1,69	3,992	-23,73
Sedimentvergleich	2,67	n.b.	n.b.	n.b.	0,88	-23,65
<i>Neuropteris</i> Westfal	3,99	0,54	0,72	0,62	11,656	-23,63
Sedimentvergleich	2,40	0,58	0,75	n.d.	0,46	-24,32
Farnsamer Astgabel (1307,85 m)	0,93	0,72	0,83	n.d.	n.b.	n.b.
Calamites Stefan	3,61	0,44	0,67	1,39	22,397	-24,76
Sedimentvergleich	2,07	0,22	0,53	1,34	0,35	-23,62
Calamites Westfal	5,18	0,49	0,69	4,02	22,167	-24,51
Sedimentvergleich	2,09	0,3	0,58	2,82	0,19	-24,48
Calamitenblätter Westfal	12,70	0,57	0,74	1,82	9,57	-25,13
Sedimentvergleich	1,91	n.b.	n.b.	n.b.	2,55	-24,56
Schachtelhalmgewächs Westfal	4,60	0,51	0,71	2,92	n.b.	-24,18
Sedimentvergleich	2,02	n.b.	n.b.	n.b.	0,23	-24,33
Schachtelhalm Westfal	1,40	0,64	0,78	7,44	31,913	-24,49
Sigillaria Westfal	1,16	0,64	0,78	4,44	21,852	-24,82
Sedimentvergleich	1,66	n.b.	n.b.	n.b.	0,29	-24,24
Sigillariablätter Westfal	4,96	0,64	0,78	2,07	14,69	-24,41
Sedimentvergleich	1,92	n.b.	n.b.	n.b.	0,49	-25,00
Lepidodendron Westfal	5,43	0,44	0,67	3,07	15,433	-23,07
Sedimentvergleich	1,67	n.b.	n.b.	n.b.	0,32	-23,73
Cordaites Westfal	5,33	0,34	0,61	1,45	46,598	-24,05
Sedimentvergleich	1,91	0,37	0,62	3,24	0,393	-24,40
Reisbach Cordait (<i>Cord_3</i>)	1,74	0,32	0,59	n.d.	36,05	-22,26
Cordait (<i>Cord_4</i>)	0,89	0,41	0,65	n.d.	55	-22,53
Cordait (<i>Cord_5</i>)	0,38	0,45	0,67	1,44	60,09	-22,50
Cordait (<i>Cord_10</i>)	6,06	0,53	0,72	1,74	53,25	-21,88
Cordait (<i>Cord_11</i>)	3,52	0,51	0,71	1,96	53,25	-22,30
Cordait (<i>Cord_14</i>)	0,31	0,65	0,79	1,34	68,99	-22,67
Cordait (<i>Cord_15</i>)	1,20	0,38	0,63	3,98	47,28	-21,96
Cordait (<i>Cord_16</i>)	0,27	0,4	0,64	2,27	53,78	-21,82
Cordait (<i>Cord_19</i>)	0,36	0,72	0,83	2,33	70,22	-22,29
Callbach Cordait (<i>Cord_6</i>)	2,32	0,36	0,61	8,7	66,29	-23,24

Ensdorf Cordait (<i>Cord_8</i>)	1,11	0,68	0,81	4,19	72,75	-22,72
Cordait Stefan A (<i>Cord_9</i>)	5,64	0,6	0,76	2,27	66,01	-23,46
Sedimentvergleich	0,39	0,48	0,69	2,18	n.b.	n.b.
Odernheim Koniferenholz Klauswald	6,37	0,49	0,69	n.d.	66,57	-22,88
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_2</i>)	13,20	0,37	0,62	1,24	24,65	-24,75
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_3</i>)	12,66	0,53	0,72	1,4	n.b.	n.b.
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_4</i>)	5,45	0,3	0,58	0,93	47,95	-24,40
Koniferenwedel Hasenkopf (<i>Konif_5</i>)	8,29	0,63	0,78	1,11	n.b.	n.b.
Grube Warndt <i>Odontopteris reichiana</i> Westfal D	3,54	0,78	0,86	1,87	n.b.	n.b.
Sedimentvergleich	0,44	0,7	0,82	1,56	n.b.	n.b.
Lally (F) Cordait Unterperm	9,68	0,26	0,55	1,46	n.b.	n.b.
Blanzky (F) Cordait (<i>Cord_12</i>)	2,79	0,38	0,63	2,74	38,95	-22,92
Sedimentvergleich	0,07	0,3	0,58	1,92	0,89	n.b.
Cordait (<i>Cord_13</i>)	4,24	0,47	0,68	2,98	60,91	-24,65
Sedimentvergleich	0,07	0,28	0,57	2,69	1,17	n.b.
Cordait (<i>Cord_17</i>)	1,98	0,2	0,52	3,3	67,39	-23,79
Sedimentvergleich	0,10	0,17	0,5	2,42	2,19	n.b.
<i>Lescuropteris genuina</i>	8,98	0,49	0,69	2,89	3,94	-26,58
<i>Odontopteris brardii</i> (<i>Farns_4</i>)	3,42	0,34	0,6	2,75	62,1	-22,39
Sedimentvergleich	0,26	0,4	0,64	2,96	2,16	n.b.
<i>Odontopteris brardii</i> (<i>Farns_5</i>)	4,13	0,49	0,69	2,3	17,08	n.b.
Sedimentvergleich	1,75	0,33	0,6	2,31	1,9	n.b.
<i>Odontopteris subcrenulata</i>	1,00	0,46	0,67	2,24	33,16	-22,9
Sedimentvergleich	0,10	0,24	0,54	2,16	1,9	n.b.
Bletterbach Südtirol Coniferae Oberperm (<i>Konif_6</i>)	0,25	0,23	0,54	1,38	n.b.	n.b.
Coniferae Oberperm (<i>Konif_8</i>)	0,66	0,23	0,54	1,38	24,26	-22,93
Frankenberg Hessen Coniferae	0,60	0,35	0,61	2,75	25,45	-21,92
Totes Meer <i>Dicroidium</i> Oberperm	6,34	n.d.	n.d.	n.d.	n.b.	n.b.
Crock/Thüringen Cordait Unterperm	2,23	0,69	0,82	2,39	12,96	-22,19
Döhlen-Becken <i>Cordaites principalis</i> Unterrotliegend	2,64	0,5	0,7	1,82	52,62	-21,45
Cordaites auf Tonstein Unterrotliegend	4,29	0,61	0,76	0,68	n.b.	n.b.
Zwickau-Lugau-Oelsnitz Cordait Westfal D	4,44	0,2	0,52	n.d.	n.b.	n.b.
<i>Macroneuropteris subauriculata</i> Westfal D	4,51	0,21	0,53	n.d.	n.b.	n.b.
Oberhohndorf <i>Odontopteris reichiana</i> Westfal D	4,26	0,36	0,62	n.d.	36,3	-23,41
Cainsdorf <i>Odontopteris alpina</i> Westfal D	1,57	n.d.	n.d.	1,67	10,96	-23,01
Sedimentprobe Aufschluß Cainsdorf	0,08	n.d.	n.d.	n.d.	0,54	n.b.
Kladno <i>Cordaites principalis</i> Westfal C (<i>Cord_24</i>)	2,71	0,45	0,67	2,2	57,88	-23,11
<i>Cordaites principalis</i> Westfal C (<i>Cord_25</i>)	3,29	0,31	0,58	3,16	53,12	-23,75
<i>Asterophyllites</i> sp. Westfal C	3,58	0,31	0,59	3,04	n.b.	n.b.

Abb. A-01: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan
(Teufe: 699 m; Retentionszeit: 10-26 min)

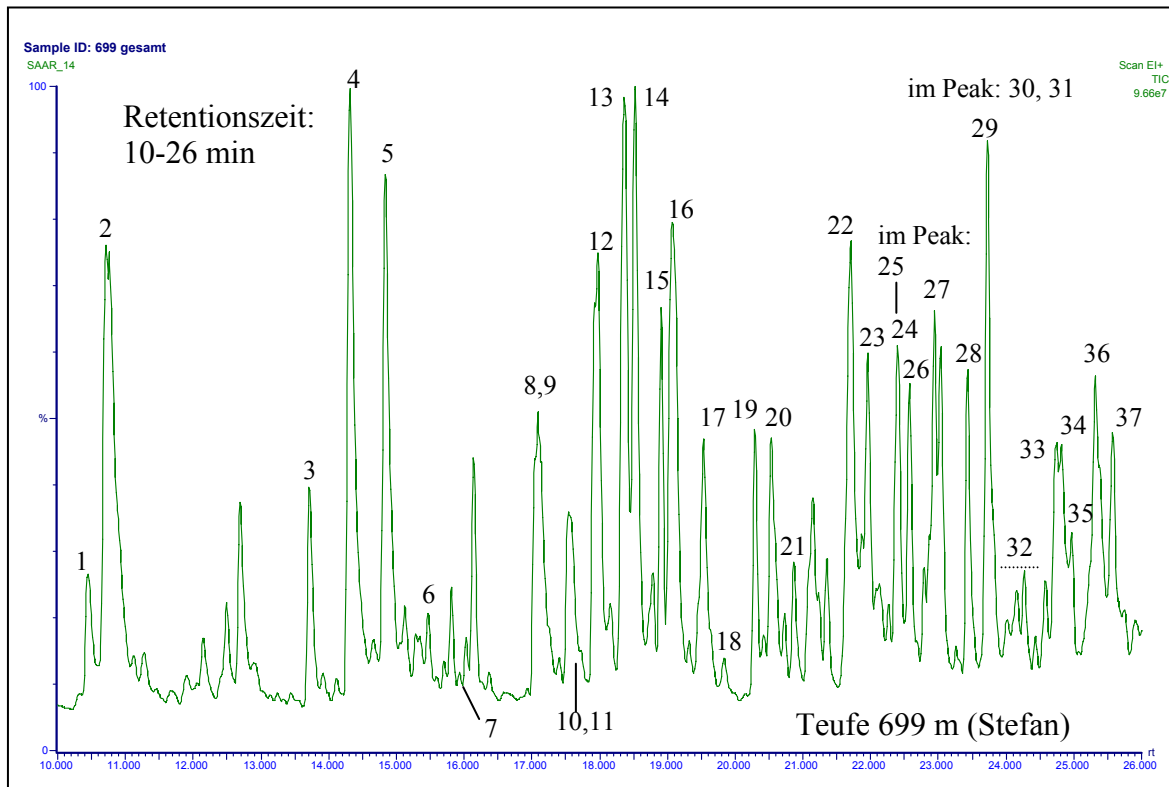


Abb. A-02: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan
(Teufe: 699 m; Retentionszeit: 26-55,5 min)

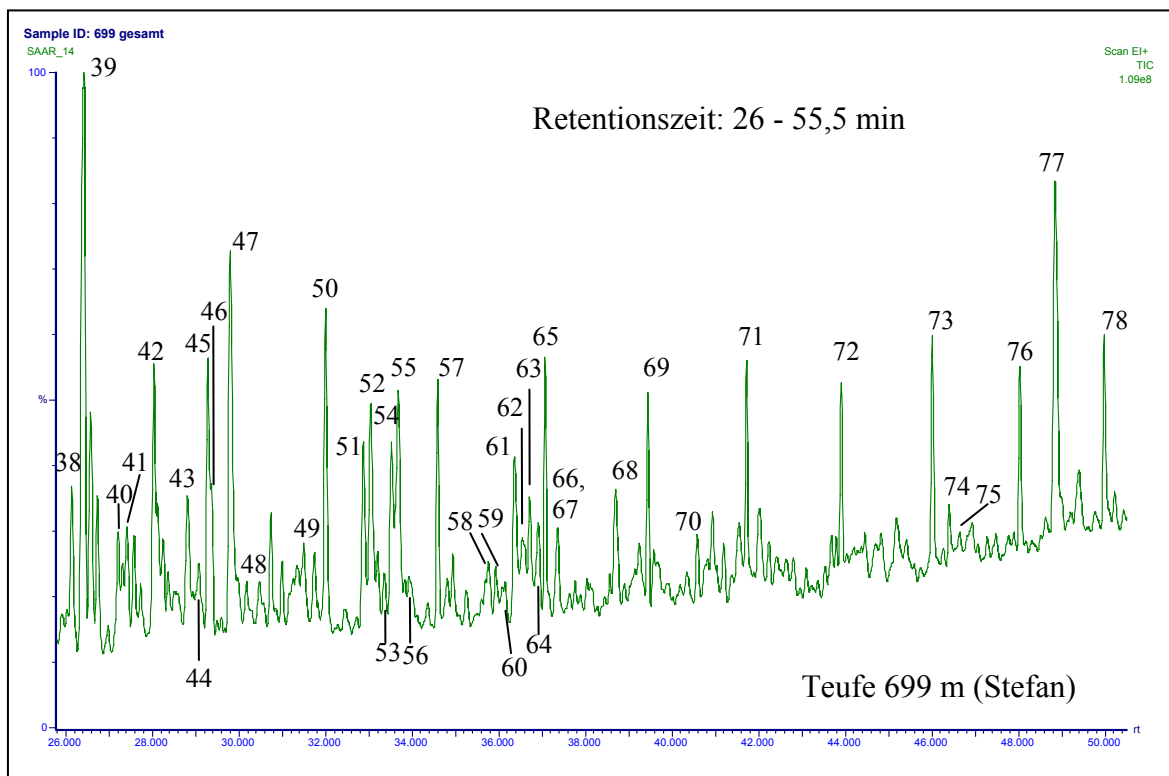


Abb. A-03: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Stefan (Teufe: 699 m; Retentionszeit: 51-69 min)

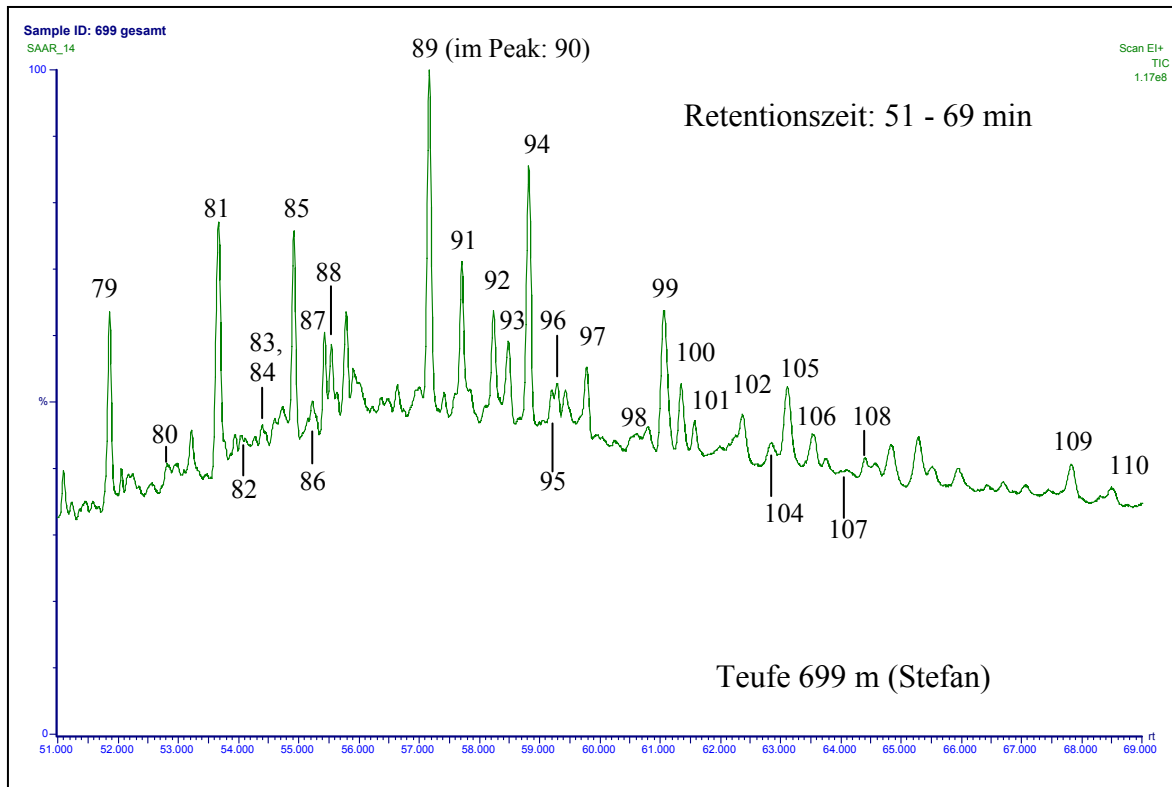


Abb. A-04: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 10-26 min)

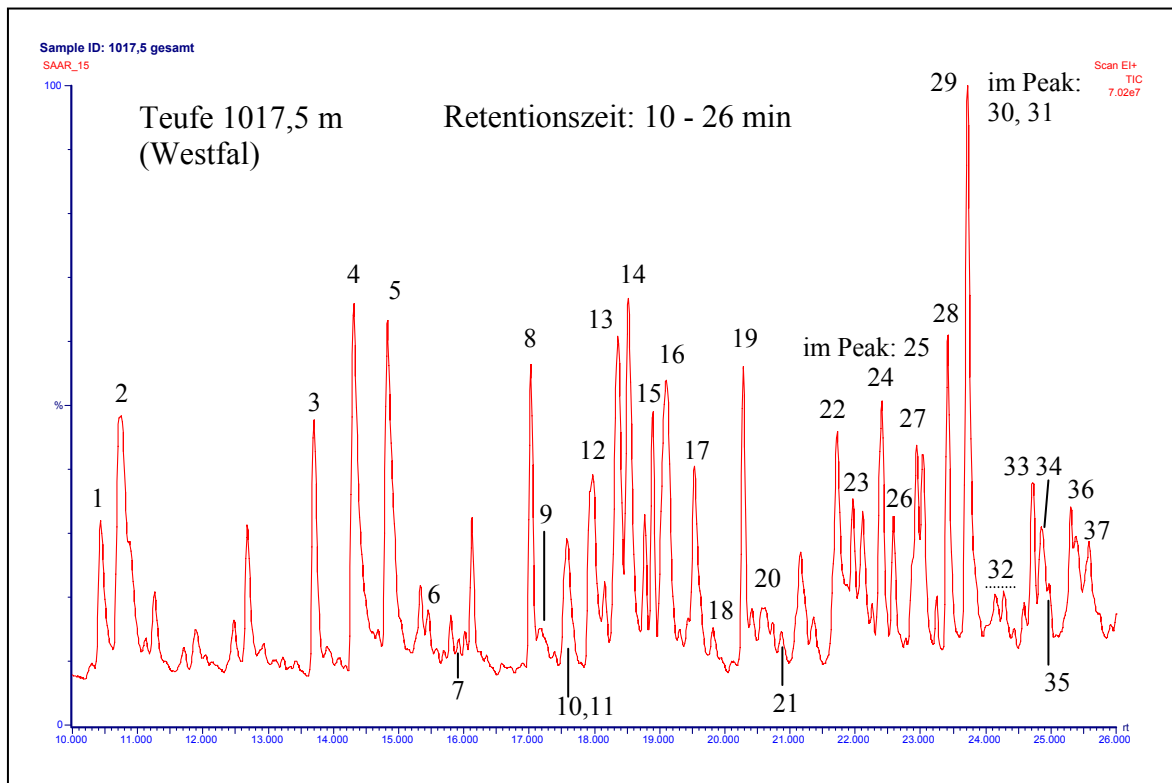


Abb. A-05: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 26-50,5 min)

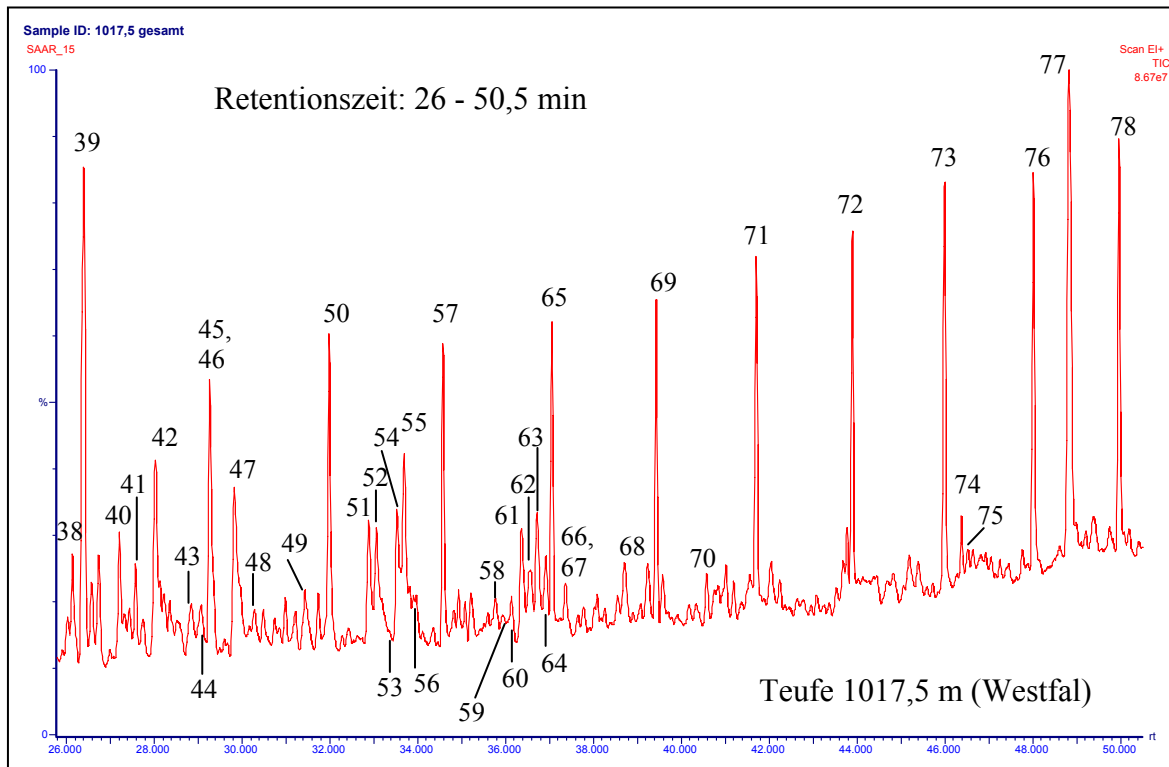
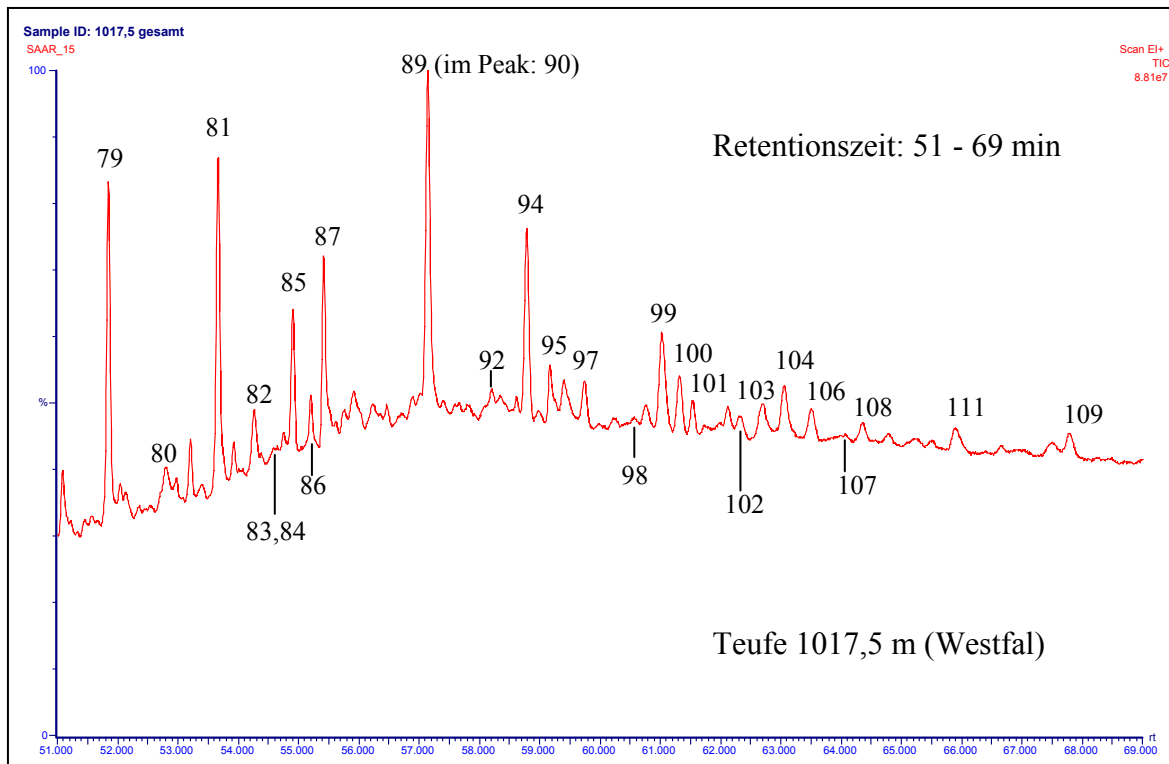


Abb. A-06: Gaschromatogramm eines Gesamtextraktes einer Kohleprobe aus dem Westfal (Teufe: 1017,5 m; Retentionszeit: 51-69 min)



Tab. A-09: Identifizierte Komponenten in den derivatisierten Gesamtextrakten von Kohlen, Sedimentgesteinen und fossilen Pflanzenresten

Peak-Nr.	Verbindung	Peak-Nr.	Verbindung
1	n-C ₁₂ Alkan	2	Naphthalin
3	n-C ₁₃ Alkan	4	2-Methylnaphthalin
5	1-Methylnaphthalin	6/7	Nordrimane
8	n-C ₁₄ Alkan	9	Biphenyl
10	2-Etyhlnaphthalin	11	1-Ethylnaphthalin
12	2,6-/2,7-Dimethylnaphthaline	13	1,3-/1,7-Dimethylnaphthaline
14	1,6-Dimethylnaphthalin	15	1,4-/2,3-Dimethylnaphthaline
16	1,5-Dimethylnaphthalin	17	1,2-Dimethylnaphthalin
18	8β (H)-Driman	19	n-C ₁₅ Alkan
20	3-/4-Methylbiphenyl	21	Dibenzofuran
22	1,3,7-Trimethylnaphthalin	23	1,3,6-Trimethylnaphthalin
24	1,3,5-/1,4,6-Trimethylnaphthaline	25	8β (H)-Homodriman
26	2,3,6-Trimethylnaphthalin	27	1,2,7-/1,6,7-/1,2,6-Trimethylnaphthaline
28	n-C ₁₆ Alkan	29	1,2,5-Trimethylnaphthalin
30	Fluoren	31	3,5-Dimethylbiphenyl
32	3,3'-/3,4'-/4,4'-Dimethylbiphenyl	33	Norpristan
34	4-Methyldibenzofuran	35	3,4-Dimethylbiphenyl
36	2-/3-Methyldibenzofuran	37	1-Methyldibenzofuran
38	n-C ₁₇ Alkan	39	Pristan
40	2-Methylfluoren	41	1-Methylfluoren
42	1,2,5,6-Tetramethylnaphthalin	43	Dimethyldibenzofuran
44	Dimethyldibenzofuran	45	n-C ₁₈ Alkan
46	Phytan	47	Phenanthren
48	Anthracen	49	Di- <i>n</i> -butylphthalat
50	n-C ₁₉ Alkan	51	3-Methylphenanthren
52	2- Methylphenanthren	53	2-Methylanthracen
54	9- Methylphenanthren	55	1- Methylphenanthren
56	Di- <i>iso</i> -butylphthalat	57	n-C ₂₀ Alkan
58	3,6-Dimethylphenanthren	59	3,5-/2,6-Dimethylphenanthrene
60	2,7-Dimethylphenanthren	61	2,10-/3,10-/1,3-/3,9-Dimethylphenanthrene
62	2,9-/1,6-Dimethylphenanthrene	63	1,7-Dimethylphenanthren
64	2,3-Dimethylphenanthren	65	n-C ₂₁ Alkan
66	4,9-/1,9-Dimethylphenanthrene	67	Fluoranthren
68	Pyren	69	n-C ₂₂ Alkan
70	Reten	71	n-C ₂₃ Alkan
72	n-C ₂₄ Alkan	73	n-C ₂₅ Alkan
74	Benz(a)anthracen	75	Chrysen
76	n-C ₂₆ Alkan	77	Squalan (interner Standard)
78	n-C ₂₇ Alkan	79	n-C ₂₈ Alkan
80	Benz(b,j,k)fluoranthren	81	n-C ₂₉ Alkan
82	Benz(e)pyren	83	Benz(a)pyren
84	Perylen	85	17α (H)-22,29,30-Trisnorhopan
86	17β (H)-22,29,30-Trisnorhopan	87	n-C ₃₀ Alkan

88	MASH	89	17 α ,21 β (H)-Norhopan
90	n-C ₃₁ Alkan	91	MATH
92	17 β ,21 α (H)-Norhopan	93	MAPH
94	17 α ,21 β (H)-Hopan	95	n-C ₃₂ Alkan
96	H 17	97	17 β ,21 α (H)-Hopan
98	Benz(g,h,i)perylen	99	17 α ,21 β (H)-Homohopan (22S)
100	17 α ,21 β (H)-Homohopan (22R)	101	n-C ₃₃ Alkan
102	17 β ,21 α (H)-Homohopan	103	Indeno(1,2,3-cd)pyren
104	17 α ,21 β (H)-Bishomohopan (22S)	105	DAPH 1
106	17 α ,21 β (H)-Bishomohopan (22R)	107	Methylethylcyclopentanochrysen
108	n-C ₃₄ Alkan	109	n-C ₃₅ Alkan
110	DAPH 2	111	17 α ,21 β (H)-Trishomohopan
112	C ₃₂ -Benzohopan	113	C ₃₃ -Benzohopan

Abb. A-07: Massenspektrum von MAPH

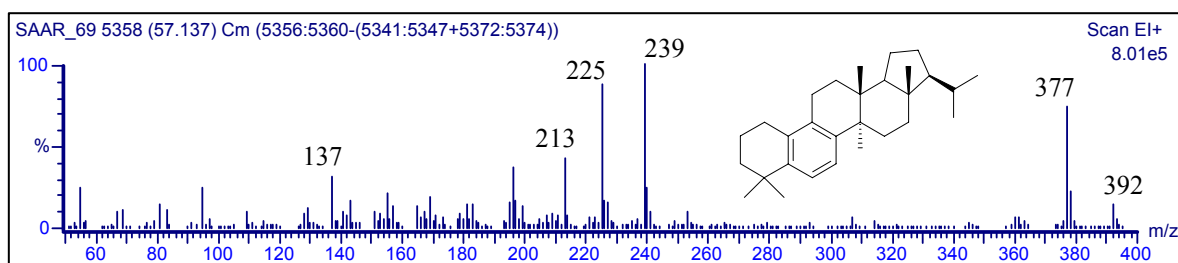


Abb. A-08: Massenspektrum von MATH

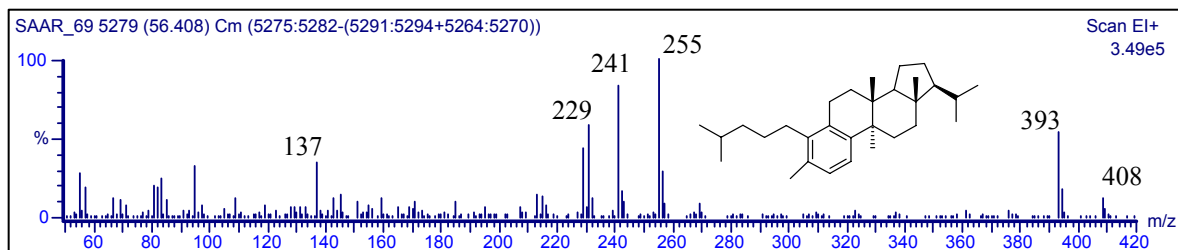


Abb. A-09: Massenspektrum von DAPH 1

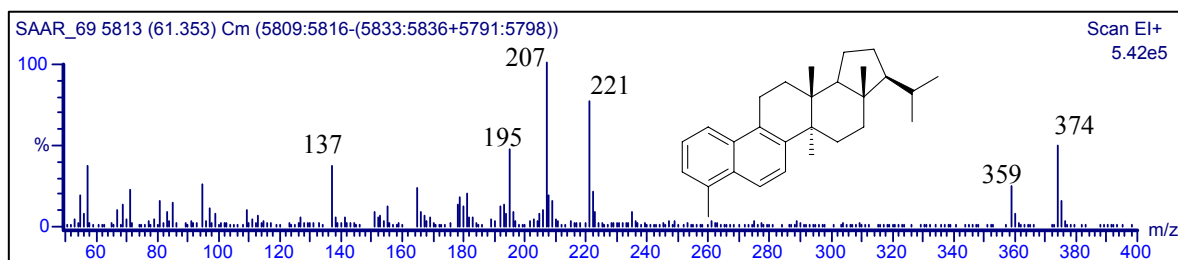


Abb. A-10: Massenspektrum von DAPH 2

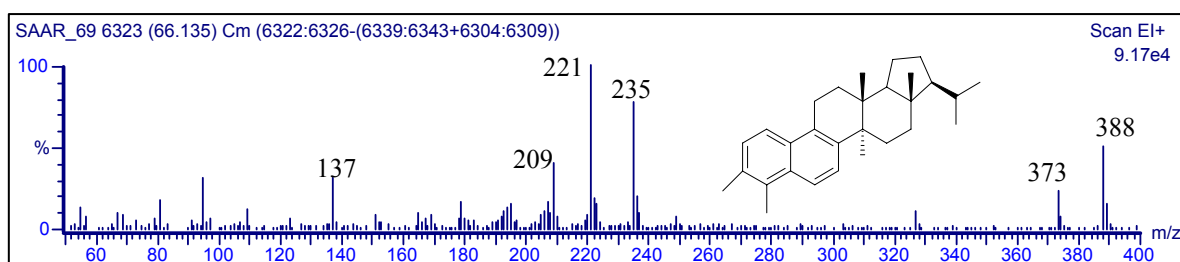


Abb. A-11: Massenspektrum von H 17

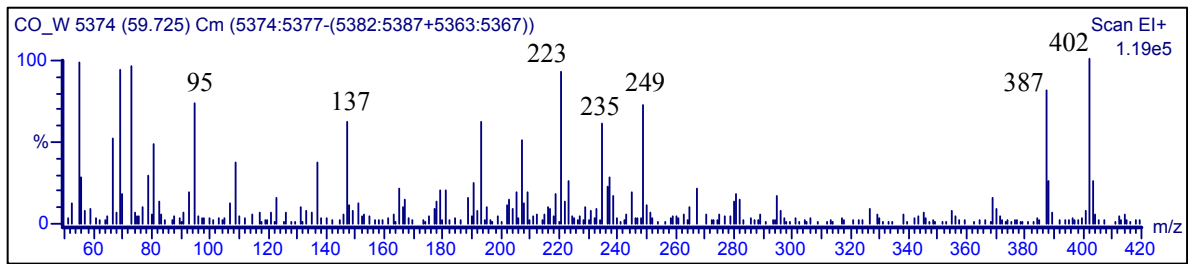


Abb. A-12: Massenspektrum von MASH

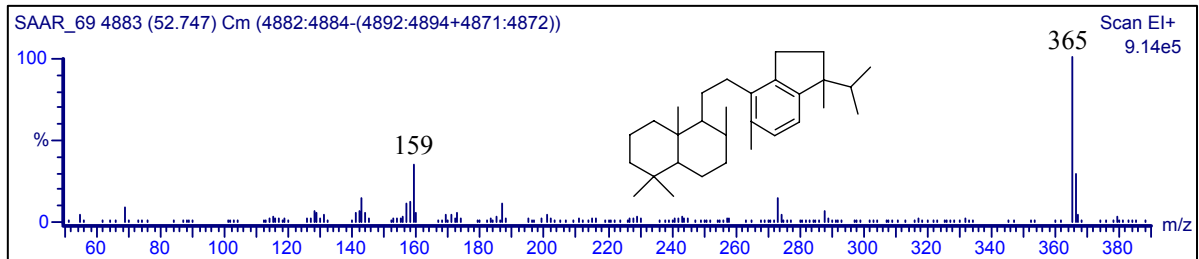


Abb. A-13: Massenspektrum von Methylethylpentanochrysen

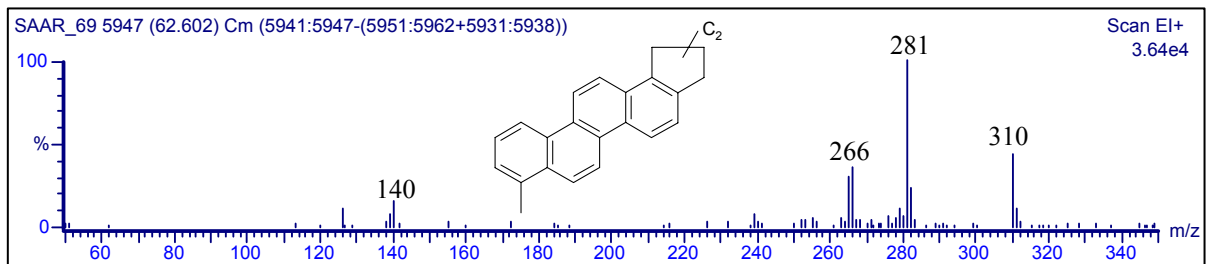
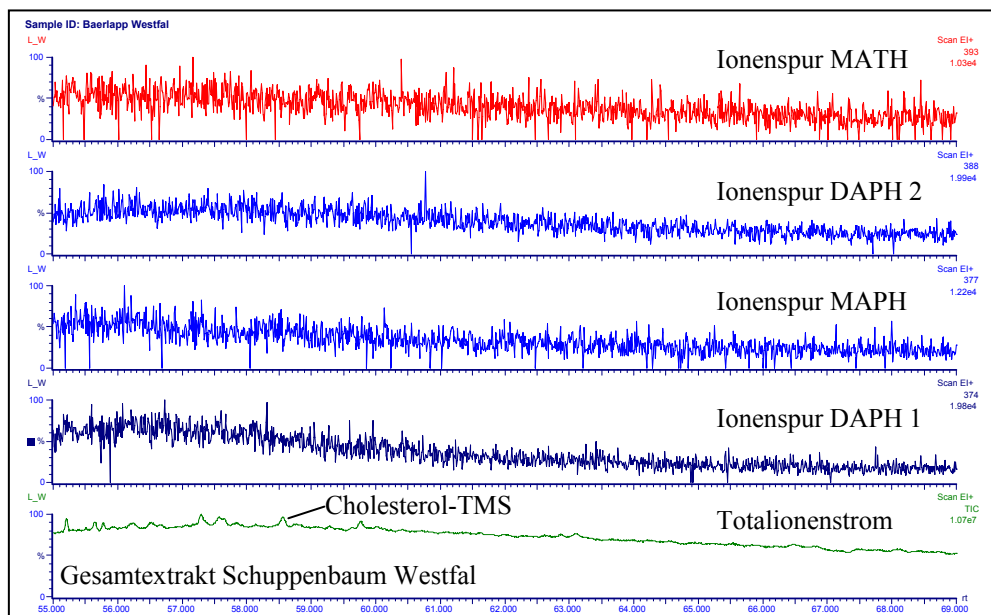
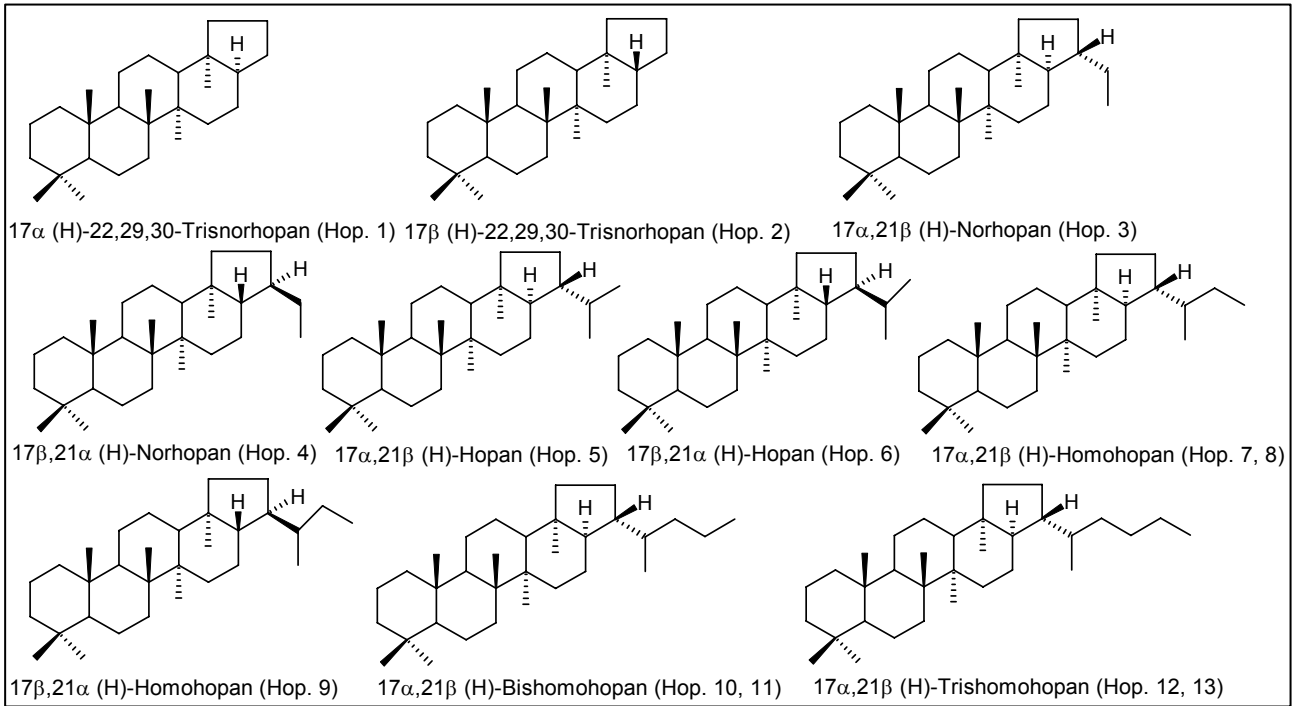
Abb. A-14: Hochsiedender Bereich des Chromatogramms des Gesamtextraktes eines Schuppenbaumes (*Lepidodendron*, Westfal, Bohrung Wemmetsweiler-Nord)

Abb. A-15: Strukturformeln verschiedener pentacyclischer Triterpane des Hopantyps



Lebenslauf

Name: Stefan Auras

Geburtsdatum: 24. Februar 1973

Geburtsort: Wiesbaden

Familienstand: Ledig

Schulbildung:
1979 – 1983 Grundschule St. Norbert, Vreden
1983 – 1992 Gymnasium Georgianum, Vreden
Schulabschluss: Abitur

Wehr-/Ersatzdienst:
01. Okt. 1992 – 31. Dez. 1993 Zivildienst in der Biologischen Station Zwillbrock e.V., Vreden

Studium:
01. April 1994 - 09. Aug. 2000 Chemie-Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt/M.
27. Juni 1996 Vordiplom
März – September 1997 Studienaufenthalt an der Leopold Franzens-Universität in Innsbruck
09. August 2000 Diplom
Diplomarbeit am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M. (Prof. Dr. Wilhelm Püttmann, Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen)
Thema: "Kombinierte mikroskopische und geochemische Analytik des Ölschiefers der Grube Messel"

seit 01. Dez. 2000: Dissertation am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M. (Prof. Dr. Wilhelm Püttmann, Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen)

seit SS 2001 Promotionsstudium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Berufstätigkeit:
01. Feb. 2000 – 31. Juli 2000 studentische Hilfskraft am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M.
01. Dez. 2000 – 31. Jan. 2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Mineralogie, Abteilung Umweltanalytik der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M.