

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

83. JAHRGANG 1971

HEFT 7

SEITE 221-260

Biogene Substanzen in Sedimenten und Fossilien^[**]

Von Pierre Albrecht und Guy Ourisson^[*]

Der größte Teil der Sedimentgesteine enthält in sein verteilt Zustand und in geringer Konzentration organisches Material. Die modernen Analysenmethoden erlauben es, diese Gesteinsproben eingehend zu untersuchen und Rückschlüsse auf die Herkunft der organischen Substanzen zu ziehen. Intakte oder veränderte biogene Verbindungen wie Paraffine, Isoprenoide, Alkohole, Ketone, Carbonsäuren, Steroide, Triterpene und Porphyrine sind aus den löslichen Anteilen des organischen Materials vieler Sedimente sowie aus identifizierten Fossilien verschiedenen geologischen Alters isoliert worden. Sogar präkambrische Gesteine enthalten biogene Substanzen, so daß Lebensformen schon vor mehr als drei Milliarden Jahren vorhanden gewesen sein müssen. Der Hauptbestandteil des organischen Materials ist das „Kerogen“, dessen komplizierte Polymerstruktur noch nicht aufgeklärt ist.

1. Einleitung

Der Anorganiker, und nicht der Organiker, beschäftigt sich mit der Analyse und dem Chemismus der Mineralien und der Sedimente. In der klassischen Geochemie hat man es nur selten mit organischen Stoffen wie Bernstein, Ozokerit, Fichtelit usw. zu tun – und natürlich auch mit Erdöl und Kohle.

Nach den grundlegenden Arbeiten von Treibs^[1] hat während der letzten zehn Jahre die Untersuchung organischer Substanzen in den verschiedensten Sedimentgesteinen, Fossilien und Meteoriten eine ungeahnte Entwicklung genommen. Diese ist erst dadurch möglich geworden, daß die modernen analytischen Methoden das Bestimmen und Identifizieren im Mikrogramm- bis Nanogrammbereich erlauben.

Weiterhin bedingen diese Arbeiten eine enge, freundschaftliche Zusammenarbeit zwischen Geologen und organischen Chemikern, zwei Wissenschaftlergruppen, deren Fachsprachen, Arbeitsmethoden und Denkvorgänge sich beträchtlich unterscheiden.

Die „organische Geochemie“ beschränkt sich nicht auf die praktisch wichtigen Probleme der Bildung des Erdöls, des Ölschiefers oder der Kohle, sondern hat eine sehr umfassende Problemstellung: Isolierung und Charakterisierung organischer Bestandteile in Gesteinen; Aufklärung ihrer Herkunft und der Veränderungen durch die Zeit und die Temperatur sowie bei Reaktionen, die durch Mineralien katalysiert werden (d.h. Interpretation ihrer „Diagenese“); Simulierung der Diagenese im Laboratorium; Vergleich der Bestandteile heutiger Pflanzen und verwandter Fossilien (unter Berücksichtigung ihrer Diagenese); Suche nach Zeichen der ältesten Lebensformen oder eines außerirdischen Lebens, usw. Besonders die Substanzen, die in intakter, aber auch in abgebauter oder sonstwie veränderter Form in den Sedimenten und Fossilien vorkommen, rufen das Interesse der Geologen, der Paläontologen und der Chemiker hervor.

In diesem Fortschrittsbericht werden wir die Untersuchungen an Meteoriten und Mondproben nur kurz erwähnen, weil sie bis jetzt nicht genügend abgeschlossen sind. Wir werden uns im wesentlichen mit der organischen Geochemie der Erde befassen und die Methoden und die Problematik dieses neuen Faches durch einige Beispiele veranschaulichen.

[*] Prof. Dr. G. Ourisson und Dr. P. Albrecht
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur
Laboratoire associé au C.N.R.S.
1, Rue Blaise Pascal
F-67 Strasbourg (Frankreich)

[**] Allgemeine Literatur: I. A. Breger: Organic Geochemistry. Pergamon Press, London 1963; E. T. Dugens, Geochemistry of Sediments. Prentice Hall, London 1965; B. Nagy u. U. Colombo, Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry. Elsevier, Amsterdam 1967; P. H. Abelson: Researches in Geochemistry. Wiley, New York 1967, Bd. 2; M. Calvin: Chemical Evolution. Oxford University Press, London 1969; G. Eglinton u. M. T. J. Murphy: Organic Geochemistry. Springer, Berlin 1969; s. auch Advan. Org. Geochem. 1962, 1964, 1966 u. 1968.

2. Allgemeines

Das meiste organische Material auf unserer Erde befindet sich fein verteilt in den Sedimentschichten der Erdkruste.

Die Gesamtmenge an Kohlenstoff auf der Erde wird auf ungefähr 6.4×10^{15} t geschätzt; davon sind 5×10^{15} t in den Sedimenten (besonders in den Schiefern und den Carbonaten) und etwa 1.4×10^{15} t in den metamorphen Gesteinen vorhanden. Daneben nimmt sich die Menge des Kohlenstoffs in den lebenden Organismen mit 0.003×10^{15} t fast unbedeutend aus^[2]. Auch Kohle und Erdöl, deren Mengen auf 1/500 bzw. 1/16000 der Gesamtmenge des organischen Materials der Sedimente geschätzt werden^[3], fallen dabei kaum ins Gewicht. Diese Ergebnisse beruhen auf Tausenden von Analysen vieler Forschergruppen.

Nach Welte^[2] kann der Kohlenstoffkreislauf in zwei Cyclen zerlegt werden: in den in Tagen durchlaufenden „biochemischen“ Cyclus und in den Millionen Jahre erfordernden „geochemischen“ Cyclus (Abb. 1). Dieser zweite Cyclus wird dadurch verursacht, daß etwa 0.01% der gesamten organischen Produkte in den Sedimenten „überleben“. So klein dieser Anteil auch zu sein scheint, so wird doch in Millionen Jahren eine beträchtliche Menge organischen Materials in den Sedimenten akkumuliert und konserviert und unterliegt dort dem zweiten Cyclus.

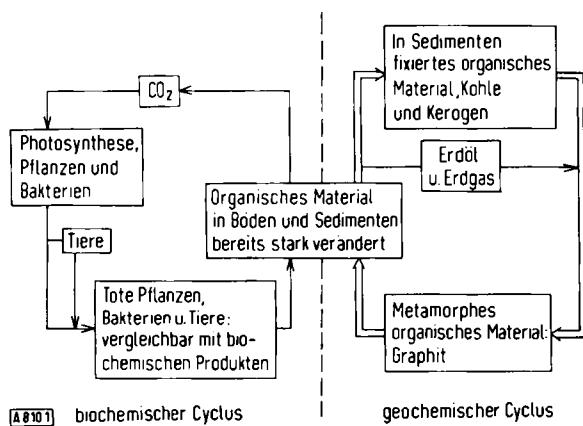


Abb. 1. Kohlenstoffkreislauf (nach [2]). Beim biochemischen Cyclus ist Sauerstoff zugegen, beim geochemischen nicht.

Das organische Material kommt in den Sedimentgesteinen in zwei charakteristischen Formen vor: in einer, die mit gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln extrahierbar ist (durchschnittlich 10%), und in einer, die in den gewöhnlichen organischen Solventien nicht löslich ist und als Kerogen bezeichnet wird (durchschnittlich 90%).

Das Kerogen ist ein hochkondensiertes Polymeres, dessen Struktur noch fast unbekannt ist. Man kann es in mehr oder weniger unveränderter Form erhalten, indem man das anorganische Material des Gesteins in Salzsäure und Flußsäure auflöst und auswäscht. Je nach seiner Herkunft bildet das Kerogen ein braunes bis schwarzes Pulver.

3. Methodik und analytische Methoden

Aus 100 g einer durchschnittlichen Sedimentprobe bekommt man etwa 100–200 mg Extrakt, der meistens sehr kompliziert zusammengesetzt ist. Die Erkennung der Bestandteile kann dadurch erschwert werden, daß bei der unvermeidlich mehrstufigen Behandlung des ursprünglichen Gesteins Spuren von Fremdstoffen eingeschleppt werden können. Spuren von Aminosäuren und Kohlenwasserstoffen haben sich an Fingerabdrücken nachweisen lassen^[4]; auch Weichmacher und Silicone sind heute übliche Verunreinigungen in der analytischen Chemie^[5]. Hoering^[6] machte darauf aufmerksam, daß viele Proben in Papier, in Textil- oder in Kunststoffmaterial eingewickelt und auch so versandt werden, daß sie also schon von vornherein kontaminiert sein können. So isolierte Brandt^[7] aus einem fossilen Farn Spuren chlorierter Biphenyle! Solche industriell hergestellten Produkte findet man jedoch nicht mehr, wenn man in der geochemischen Arbeit ständig die strengsten Vorsichtsmaßnahmen trifft.

3.1. Allgemeine Methodik

Die Oberfläche der Gesteinsproben wird zunächst sorgfältig abgekratzt. Dann zerkleinert man die Steine in Stücke von 2–3 cm Größe und wäscht sie mit 40-proz. Flußsäure, mit Wasser und schließlich mit Benzol/Methanol (3:1). Die getrockneten Stücke werden in einer Tellermühle zu einem feinen Pulver zermahlen und dann in Zentrifugengläsern unter Ultraschall nach McIver^[8] meistens mit Benzol/Methanol (3:1) extrahiert; eine Methode, die an Schnelligkeit und Wirksamkeit die kontinuierliche Soxhlet-Extraktion bei weitem übertrifft^[9]!

Nach Zentrifugieren, Dekantieren und Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographisch getrennt. Man erkennt in Abbildung 2 die entscheidende Rolle der Chromatographie an ausgewählten Adsorbenzien und die Bedeutung der 5 Å-Molekularsiebe für die Trennung geradkettiger und verzweigter Kohlenwasserstoffe.

Die isolierten Substanzen oder Gemische charakterisiert man durch die üblichen Methoden: UV- (insbesondere für die Aromaten), IR- (Mikrozellen, in einigen Fällen Strahlkondensator), NMR- (Mikrozellen, CAT) und meistens Massenspektrometrie (am besten gekoppelt mit der Gaschromatographie). Die Substanzmengen erlauben im allgemeinen nur eine solche physikalische Charakterisierung, doch lassen sich z. B. dünnenschichtchromatographisch gute Hinweise auf funktionelle Gruppen erhalten.

Oft kann man aus solchen Daten Strukturhypothesen ableiten, die sich durch Vergleiche mit Referenzsubstanzen überprüfen lassen. Wenn keine Referenzsubstanz zur Verfügung steht, können Röntgen-Strukturuntersuchungen herangezogen werden. Whitehead et al.^[11] bestimmten auf diese Weise die Strukturen einiger polycyclischer, gesättigter Kohlenwasserstoffe aus optisch aktiven Erdölfraktionen.

[*] Über Umesterungen bei Verwendung von Benzol/Methanol s. P. Arpino u. G. Ourisson, im Druck.

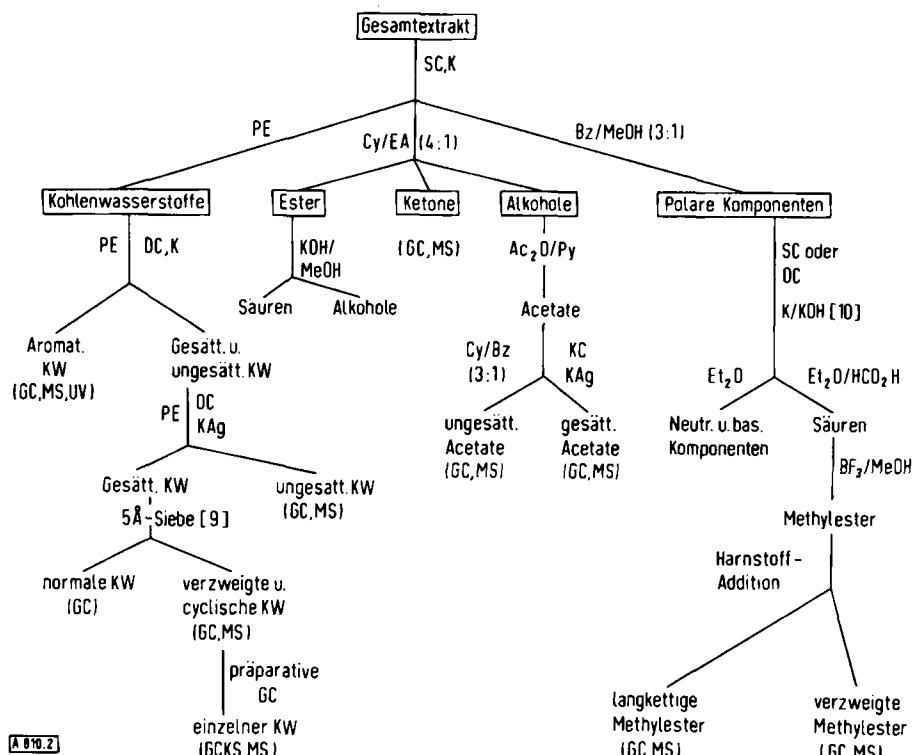


Abb. 2. Allgemeine Methodik; Gewinnung des Gesamtextraktes s. Text. Abkürzungen: SC: Säulenchromatographie; DC: Dünnschichtchromatographie; K: Kieselgel; KAg: 10% Silbernitrat auf Kieselgel; K/KOH: mit KOH imprägniertes Kieselgel; GC: Gaschromatographie; GCKS: Gaschromatographie auf Kapillarsäulen; MS: Massenspektrometrie; PE: Petroläther; Cy: Cyclohexan; Bz: Benzol; EA: Äthylacetat; Py: Pyridin; KW: Kohlenwasserstoffe.

4. Biogene Substanzen in Sedimenten und Fossilien (Übersicht)

Treibs^[11] hat durch seine Porphyrinstudien zum ersten Mal die Gegenwart biogener Substanzen im Erdöl und in Ölschiefern nachweisen können. Seitdem sind fast alle Klassen organischer Substanzen in den Sedimentextrakten eingehend untersucht worden (siehe Tab. 1). Bei gewissen biologisch sehr wichtigen Makromolekülen wie Nucleinsäuren, Proteinen, Polysacchariden und Enzymen muß man allerdings damit rechnen, daß sie in den Sedimenten weitgehend verändert werden.

Tabelle 1. Vorkommen einiger Stoffklassen in Sedimenten und Fossilien.

Proteine	in fossilen Knochen, Muscheln [12]
Chitin	in einem fossilen Insekt [13]
Kohlenhydrate	in Spuren in präkambrischen Sedimenten vorhanden [14]
Porphyrine	Weitverbreitete Komponenten, auch in den ältesten präkambrischen Steinen der Erde in Spuren vorhanden [15-18]
Aminosäuren	
Gesättigte Fettsäuren	
Alkane	
Triterpene	in Braunkohle [19]; im Ölschiefer [20]; in abgebauter Form auch in Erdölen [21]
Sterine	in rezenten Sedimenten [22], im Ölschiefer [23], in Braunkohle [24]
Carotinoide	nur in rezenten Sedimenten [25]; in reduzierter Form auch im Green-River-Ölschiefer [26]

Proteine wurden aus gegen diagenetische Effekte gut geschützten Stellen sowie aus Hohlräumen fossiler Muscheln und Knochen isoliert^[12]. Chitin, ein Polymeres aus N-Acetylglucosamin-Einheiten mit Ätherbrücken, das sich im Exoskelett der Arthropoden befindet, ist aus einem

fossilen Insekt aus dem Kambrium isoliert worden^[13] (siehe dazu Tab. 2).

Tabelle 2. Geologische Zeittabelle. Alter der Erde: 4.6×10^9 Jahre.

Zeitalter	Formation	Abteilungen und Stufen	Beginn vor Millionen Jahren
Känozoikum	Quartär	Holozän	
		Pleistozän	2
	Tertiär	Pliozän	
		Miozän	
		Oligozän	
		Eozän	
	Paläozän	Paläozän	70
Mesozoikum	Kreide	Ober-Unter-	
		Ober-Mittel-Unter-	135
	Jura	Ober-Mittel-Unter-	180
		Ober-Mittel-Unter-	
Paläozikum	Trias	Ober-Mittel-Unter-	225
		Ober-Unter-	
		Ober-Unter-	
Kambrium	Perm	Ober-Unter-	270
		Ober-Unter-	
	Karbon	Ober-Unter-	350
		Ober-Unter-	
	Devon	Ober-Unter-	400
		Ober-Unter-	
	Silur	—	440
		Ober-Unter-	
	Ordovizium	Ober-Unter-	500
		Ober-Unter-	
	Präkambrium	Ober-Mittel-Unter-	570
		—	

Die gesättigten, geradkettigen Fettsäuren und die von organischen Pigmenten wie Chlorophyll und Hämin abstammenden Porphyrine sind ihrer Stabilität wegen am besten geeignet, den geologischen Bedingungen ohne allzu großen Abbau zu widerstehen. Daneben spielen die Alkane eine sehr wichtige Rolle, da sie die stabilsten organischen Verbindungen sind. Sie können im Sediment in ursprünglicher Form oder aber als Endprodukte ehemals funktionelle Gruppen tragender Moleküle vorliegen oder schließlich auch Bruchstücke des Kerogens sein.

In Sedimenten und Fossilien vorkommende Substanzen, deren Struktur spezifisch genug ist, um ihren biologischen Ursprung zu sichern, werden von *Eglinton et al.*^[27] treffend „biologische Markierer“ genannt. Es kann sich dabei um intakte sowie um nicht allzusehr abgebauten biologischen Verbindungen handeln, bei denen eine abiogene Synthese äußerst unwahrscheinlich ist.

Diese „biologischen Markierer“ können wertvolle Indizien über den Ursprung des geologischen organischen Materials liefern und außerdem sehr oft als „paläo-ökologische Kennzeichen“ von großem Nutzen sein. Bei teilweise abgebauten Produkten kann eine Korrelation mit biologischen Vorläufern ermöglichen, sich von den Reaktionen im Sediment ein Bild zu machen.

5. Ehemalige und heutige biologische Prozesse; Möglichkeit einer Paläochemotaxonomie

Die Organismen verlieren gewöhnlich durch Abbau im Sediment ihre ursprüngliche Form, so daß meistens nicht die Möglichkeit besteht, das organische Material im Sediment einem bestimmten Lebewesen zuzuschreiben. Dieses Material stammt sehr häufig von einer großen Zahl verschiedener Pflanzen und Tiere. In besonderen Fällen kann aber die organische Substanz toter Fauna und Flora durch feinkörniges Gestein oder durch Mineralien so ersetzt worden sein, daß die ursprüngliche Morphologie erhalten bleibt. Das ist, in großen Zügen beschrieben, der Fossilienbildungsprozeß.

Man kann sich demnach vorstellen, daß in derartigen Fällen geringe Reste vom stabilsten Teil des ursprünglichen organischen Moleküls aus der Pflanze oder dem Tier an Ort und Stelle verblieben.

Beim Vergleich des organischen Materials aus sehr alten Sedimentgesteinen mit dem aus manchen jüngeren Steinen stellt man fest (siehe Abschnitt 7), daß die biochemischen Prozesse seit dem Präkambrium im wesentlichen den heutigen ähneln.

Um jedoch eine direkte Korrelation zwischen einstigen und jetzigen biochemischen Prozessen zu ermöglichen, müßten die organischen Substanzen aus fossilen und heutigen Lebewesen der gleichen Art oder wenigstens sehr nahe verwandter Arten miteinander verglichen werden. Diese Vergleiche werden aber dadurch erschwert, daß sehr viele fossile Pflanzen- und Tierarten inzwischen ausgestorben sind.

Blumer^[28] ist es bei einer Studie über Pigmente fossiler Krinoide (Seelilien) aus der Jura-Zeit (170 Millionen Jahre alt) gelungen, Hydroxychinone zu isolieren, die denen heutiger, mit den Krinoiden verwandter Lebewesen ähnlich sind (siehe Abschnitt 6.2.2).

In den Untertriasschichten des Buntsandsteins (200 Millionen Jahre alt) der Vogesen finden sich tonhaltige, geschützte Einschlüsse, die sehr reich an fossilen Pflanzen sind. Proben, die nur fossilen Schachtelhalm (*Equisetum bronognarti*) enthalten, wurden näher untersucht^[29]. Da die Gattung *Equisetum* in der heutigen Flora noch häufig vorhanden ist, können die Bestandteile des Fossils direkt mit denen der frischen Pflanze (*Equisetum silvicum*) verglichen werden. Art und Anteile der Alkane sind in beiden Fällen fast identisch (Abb. 3). Diese Ähnlichkeit wird zudem durch die Studien *Stranskys et al.*^[30] an der heutigen Pflanze *Equisetum palustre* bestätigt.

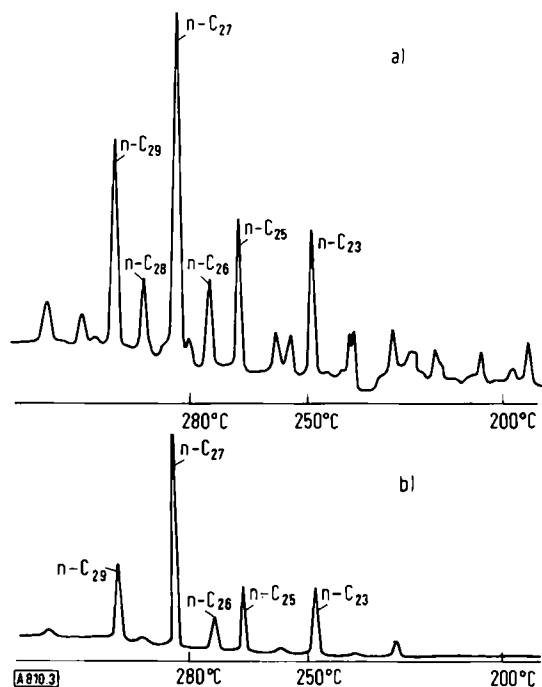


Abb. 3. Gaschromatogramm der gesättigten Kohlenwasserstoffe aus (a) fossilem und (b) frischem Schachtelhalm (nach [29]).

Die n-Alkane sind wichtige Bestandteile der Cuticula und werden in den heutigen Pflanzen in bestimmten, wenn auch von Familie zu Familie verschiedenen Verhältnissen synthetisiert, so daß eine chemotaxonomische Klassifizierung in manchen Fällen möglich ist^[31]. Die oben erwähnten Untersuchungen zeigen also, daß bei nicht zu tiefem Einteufen, also bei niedrigen Temperaturen und Drucken, wenigstens ein kleiner Teil der ursprünglichen Cuticula-Alkane in der fossilen Pflanze erhalten bleiben kann; sie eröffnen damit den Weg zu einer Paläochemotaxonomie. Diese Möglichkeit ist besonders interessant, da intakte Pflanzen für die übliche Taxonomie oft nicht zur Verfügung stehen und die Analysen der beschriebenen Art auch an unvollständigen Exemplaren durchgeführt werden können!

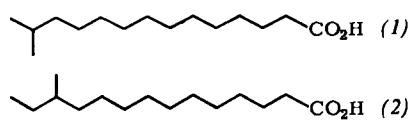
6. Biologische Substanzen unter geologischen Bedingungen

Das organische Material ist im Sediment zahlreichen dia-
genetischen Angriffen ausgesetzt. Diese Angriffe machen
sich in verschiedenen Stufen der Diagenese bemerkbar
und können in drei Hauptgruppen aufgegliedert werden. In
den ersten Stufen der Sedimentation finden zweifellos enzy-
matische und mikrobiologische Vorgänge statt. In diesen
Stufen und in einer weiteren Stufe („Frühdiagenese“)
wirken sich physiko-chemische Effekte (sauer-basische und
oxido-reduktive Bedingungen) aus. Während der Versen-
kung eines Sedimentes verursachen schließlich Tempera-
turzunahme, Druckzunahme und katalytische Effekte des
Gesteins wichtige Veränderungen des organischen Mate-
rials.

6.1. Enzymatische, mikrobiologische und andere Veränderungen in den ersten Stufen der Sedimentation

Kurz nach dem Tode der Organismen können enzymatische Veränderungen stattfinden; besonders gilt dies für komplexe biogene Polymere (Proteine, Polynucleotide usw.). Andere „spontane“ Veränderungen werden durch Autoxidation erzeugt. So ist z. B. der in seiner Struktur wenig bekannte Bernstein wahrscheinlich ein durch Luft-oxidation und Copolymerisation erzeugtes „spontanes“ Polymeres der ursprünglichen Harzsäuren. Auch bei der Bildung des Kerogens ist möglicherweise eine solche Autoxidation nicht ausgeschlossen^[32].

Zweifellos findet in den oberen Schichten eines Sediments eine mikrobiologische Zersetzung statt, die aber schon in einigen Metern Tiefe nicht mehr nachweisbar ist. Als Beweis dafür kann schon der in Sedimenten oft auftretende freie Schwefel gelten; die aus rezenten marinen Sedimenten isolierten iso- und anteiso-Säuren (1) bzw. (2) zwischen C₁₂ und C₁₈ können als Reste eines bakteriellen organischen Materials angesehen werden, da diese sonst seltenen Verbindungen in den heutigen Bakterien häufig vertreten sind^[33].



Arpino et al.^[34] haben aus einem bei Bouxwiller (Elsaß) liegenden tonreichen limnischen Sediment aus dem Eozän (30% C) neben anderen langkettigen Verbindungen auch langkettige Methylketone mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome nachgewiesen. Diese Verbindungsklasse hat man bis heute in der Pflanzencuticula nicht gefunden, sondern bislang nur aus Humusböden und aus Torf isoliert^[35]. Möglicherweise könnten diese Ketone im Sediment durch mikrobiologische Veränderung der Fettsäuren (β -Oxidation und folgende Decarboxylierung) oder der n-Alkane (Oxidation) entstanden sein, wie es an Verbindungen niedrigeren Molekulargewichts nachgewiesen worden ist^[36].

Solche in ihrem Mechanismus sehr wenig bekannte mikrobiologische Zersetzungsprozesse sind in den obersten Schichten der Sedimente sicher von größter Bedeutung und können insbesondere auch bei der Bildung des Kerogens eine wichtige Rolle spielen.

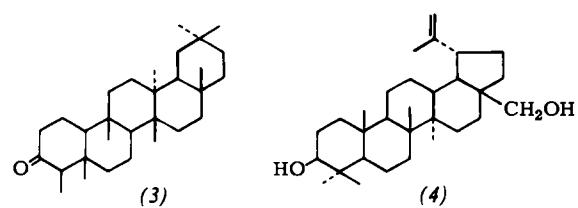
6.2. Veränderungen durch physiko-chemische Effekte bei der „Frühdiagenese“

Die im Sediment herrschenden sauer-basischen und oxido-reduktiven Bedingungen können wesentliche Veränderungen des ursprünglichen organischen Materials verursachen. Bekanntlich sind Säuren und Oxidantien am gefährlichsten für die Erhaltung der Molekülstrukturen. In Gegenwart von Reduktionsmitteln bleibt dagegen im allgemeinen das Molekülgerüst eher erhalten, wenn auch teilweise oder vollständige Hydrierung oder Hydrogenolyse eintreten kann. Unter günstigen Sedimentationsbedingungen können funktionelle Gruppen tragende Verbindungen in einem Sediment aber auch unverändert bleiben. Bei manchen Verbindungen, u.a. den Kohlenwasserstoffen, sind demnach zwei Möglichkeiten der Herkunft in Betracht zu ziehen.

Wenn ein Vergleich der gefundenen Verbindungen mit biologischen Vorläufern möglich ist, also besonders im Falle der „biologischen Markierer“, dürfen auch Rückschlüsse auf die geologischen Bedingungen gezogen werden.

6.2.1. Unveränderte biogene Substanzen in Sedimenten und Fossilien

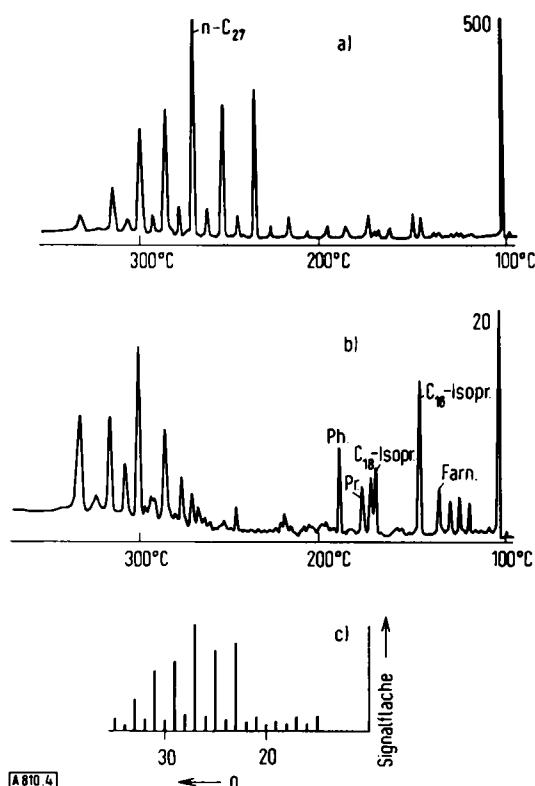
Studien an Braunkohle (also einem Sediment, das sehr arm an anorganischer Substanz ist) haben es zum ersten Mal erlaubt, neben Abbauprodukten auch unveränderte, relativ empfindliche, biologisch wichtige Moleküle zu identifizieren. So sind aus einer tschechischen Braunkohle aus dem Miozän (25 Millionen Jahre alt) z. B. die im Pflanzenreich weit verbreiteten Triterpene Friedelin (3) und Betulin (4) isoliert worden^[37].



Unsere Untersuchungen am organischen Material des eozänen Ölschiefers von Messel (bei Darmstadt)^[20] haben gezeigt, daß außer den Alkanen und den Fettsäuren auch sehr empfindliche biogene Substanzen mit funktionellen Gruppen mehr als 50 Millionen Jahre in unveränderter Form überstehen können. Der durch seine fossile Flora und Fauna berühmte Ölschiefer von Messel^[38] ist ein limnisches Sediment, das in kleinen kontinentalen Becken abgelagert worden ist und nie mehr als 200–300 m versenkt war^[39]. Die untersuchten Proben bestehen aus einem feingeschichteten, wasserhaltigen Schiefer mit etwa 30% Koh-

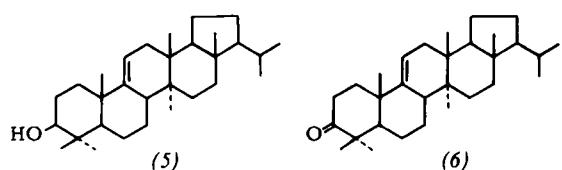
lenstoff und 35% einer Tonfraktion, die fast ausschließlich Montmorillonit enthält.

Die erste Auskunft über die kontinentale Herkunft des organischen Materials gibt die Verteilung der n-Alkane, bei der die Verbindungen mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome stark bevorzugt sind (Abb. 4).



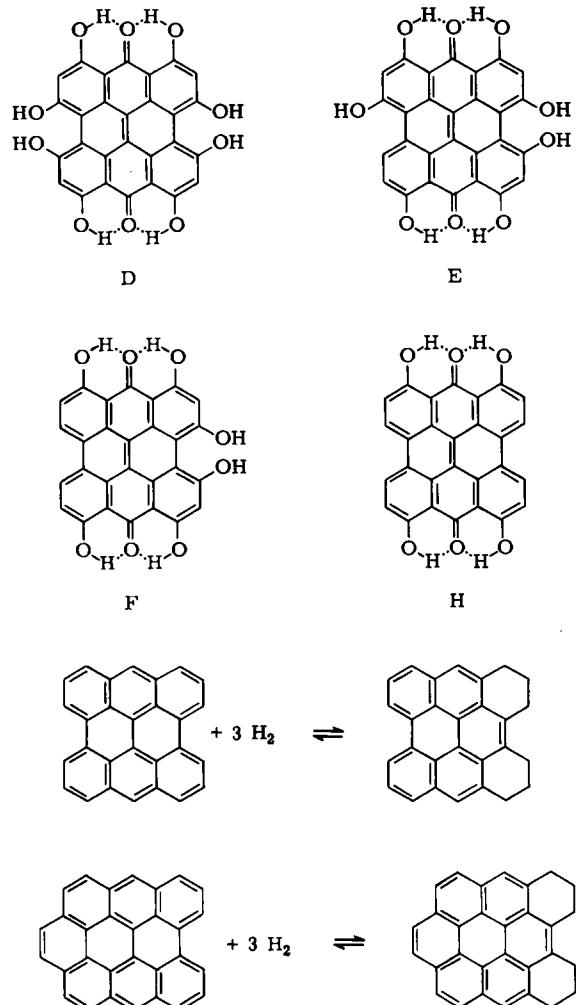
Eine solche Bevorzugung ist für die Cuticula-Paraffine höherer Pflanzen charakteristisch, wie schon am Beispiel des Schachtelhalms gezeigt wurde (Abschnitt 5).

Weitere Information liefern der Triterpenalkohol Isoarborinol (5) und das Keton Arborinon (6), die neben anderen polycyclischen Alkoholen und Ketonen im Messeler Ölschiefer vorkommen. Eine Verbindung wie das



Isoarborinol ist gegen Oxidation und Reduktion sowie gegen saure und thermische Angriffe sehr empfindlich. Ihr Vorkommen in der ursprünglichen Form spricht für milde Bedingungen während der Diagenese in den Sedimenten von Messel. Im Augenblick ist es noch nicht möglich abzuklären, in welchen fossilen Pflanzen diese Substanzen vorkommen. Die Gruppe der Triterpene vom Typ

des Arborans ist recht neu^[40] und bis jetzt nur aus tropischen Pflanzen isoliert worden. Da die im Messeler Ölschiefer gefundene fossile Flora sehr eng mit der heutigen Pflanzenwelt der tropischen Gebiete Südostasiens verwandt ist^[38, 41], ergibt sich daraus die Möglichkeit, durch Studien der organischen Verbindungen gewisser Sedimente zu einer paläo-ökologischen Annäherung zu gelangen.



Äußerst empfindliche Olefine und Steroide aus dem Messeler Ölschiefer zersetzen sich nach ihrer Isolierung schnell an der Luft^[42, 23]. Daß solche Substanzen überhaupt in einem Sediment Millionen Jahre lang in der ursprünglichen Form erhalten geblieben sind, ist eine fast unglaubliche Tatsache, die in gewissem Maße das Sediment als völlig abgeschlossenes System erscheinen läßt.

Die für die Pflanzencuticula äußerst charakteristischen langkettigen Ester wurden des öfteren aus Braunkohle und Steinkohle isoliert^[43]. Sie kommen auch im Messeler Ölschiefer und in den limnischen Sedimenten von Bouxwiller vor und sind zweifellos unveränderte biogene Substanzen^[34, 44].

Auch unveresterte freie langkettige Alkohole mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome, die ebenfalls in der Cuticula höherer Pflanzen zu finden sind, wurden im letztgenannten

Sediment nachgewiesen^[34]. Weitere freie Alkohole haben sich in mehreren rezenten und älteren Sedimenten identifizieren lassen^[45].

6.2.2. Abgebaute biogene Substanzen in Sedimenten und Fossilien

Die Untersuchungen von *Blumer*^[28] an einem fossilen Krinoid (Seelilie) weisen auf eine Korrelation zwischen den polyhydroxychinoiden Pigmenten und den im gleichen Fossil als Reduktionsprodukte der Pigmente vorkommenden aromatischen Kohlenwasserstoffen hin. Diese Substanzen scheinen eine Oxidoreduktionsserie zu bilden (Abb. 5). Zwar ist der größte Teil der Reaktionen, besonders die Reduktion der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu Alkylgruppen, unter den geologischen Verhältnissen wahrscheinlich irreversibel, doch scheinen etliche Reaktionen wie Hydrierung und Dehydrierung unter gewissen Sedimentationsbedingungen reversibel zu verlaufen.

Solche Betrachtungen werden auch durch die sehr ähnlichen Verteilungen (GC, MS) der polycyclischen Alkohole und der polycyclischen Ketone im Messeler Ölschiefer gestützt, die auf ein mögliches Gleichgewicht zwischen diesen beiden Verbindungsgruppen deuten. Es ist aber zur Zeit noch nicht möglich zu klären, ob es sich dabei um ein wirkliches Gleichgewicht oder um unvollständige irreversible Reaktionen unter geologischen Bedingungen handelt^[42].

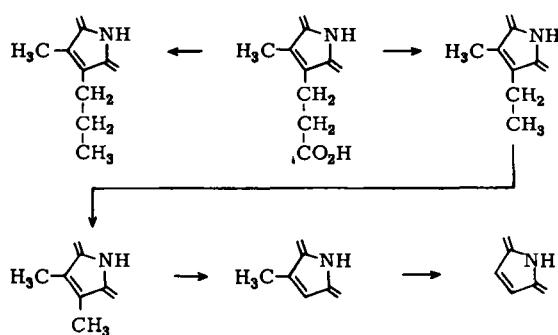
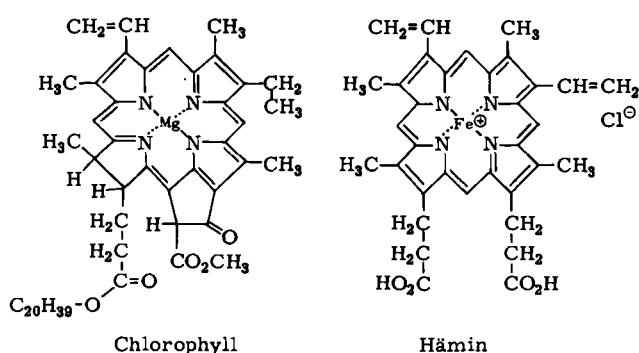


Abb. 6. Einige diagenetische Reaktionen der Pigmente (nach [28]).

Durch Dehydrierung des Chlorophylls oder des Hämoglobins entstandene Pigmente mit vier Pyrrolgruppen sind in vielen Sedimenten und Erdölen in Form von Nickel- und

Vanadylkomplexen vorhanden. *Blumer*^[28] ist es durch seine Untersuchungen an Porphyrinen des schweizerischen Ölschiefers von Serpiano (Trias, 200 Millionen Jahre alt) gelungen, einige durch das geologische Milieu bedingte Abbaureaktionen aufzuklären.

Abbildung 6 zeigt, daß nicht nur Decarboxylierung, sondern auch vollständige Reduktion durch „degradative Decarboxylierung“ der Carboxylgruppe und Spaltung von C—C-Bindungen nach *Cooper* und *Bray*^[46] stattfindet.

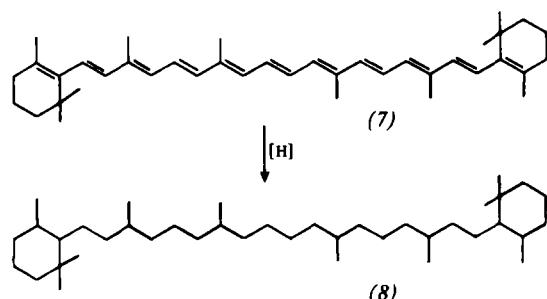
Da die Reduktion einer solchen Carboxylgruppe zur Methylgruppe im Laboratorium nur unter sehr energischen Bedingungen abläuft, ist es erstaunlich, daß derartige Reaktionen im Sediment bei niedriger Temperatur und in Gegenwart von Wasser eintreten können. In Tabelle 3 sind einige besonders durch die Studien an fossilen Pigmenten nachgewiesene irreversible und mögliche reversible geochemische Reaktionen aufgeführt.

Tabelle 3. Irreversible und reversible geochemische Reaktionen (nach [28]).

Irreversible Prozesse	Reversible Prozesse
$R-COOH \rightarrow R-H$	
$R-COOH \rightarrow R-H + \text{Säuren}$ und Kohlenwasserstoffe niedrigen und höheren Molekulargewichts	
$R-C(=C-R) \rightarrow R-C$	
$R_2C=CR_2 \rightarrow R_2HC-CHR_2$	
$R-OH \rightarrow R-H$	
$R-COOH \rightarrow R-CH_3$	
$R_2C=O \rightarrow R_2CH_2$	
	$R-H \xrightleftharpoons{?} R-\text{Metall}$
	$R-COOR \rightleftharpoons R-COOH$
	$R_2CH-OH \rightleftharpoons R_2C=O$

Abb. 7 zeigt die Zusammensetzung der Alkane des häufig studierten Green-River-Schiefers, der bei weitem wichtigsten Ölschieferreserve der USA. Dieses limnische, in Inlandseen abgelagerte Sediment ist ein feingeschichteter Schiefer, der etwa 25% Kohlenstoff enthält und dessen anorganischer Anteil arm an Ton, aber reich an Carbonaten ist.

Die in diesem Schiefer vorkommenden Verbindungen Sitostan (10), Ergostan, Cholestan, Gammaceran (12) sowie Carotan (8)^[26, 47] sind nach heutigem Wissen nicht als biogene Substanzen in Pflanzen und Tieren enthalten.



Sie entstanden daher höchstwahrscheinlich durch Reduktion der in der Natur häufig anzutreffenden Verbindungen β -Sitosterin (9), Ergosterin, Cholesterin, Gammacerin

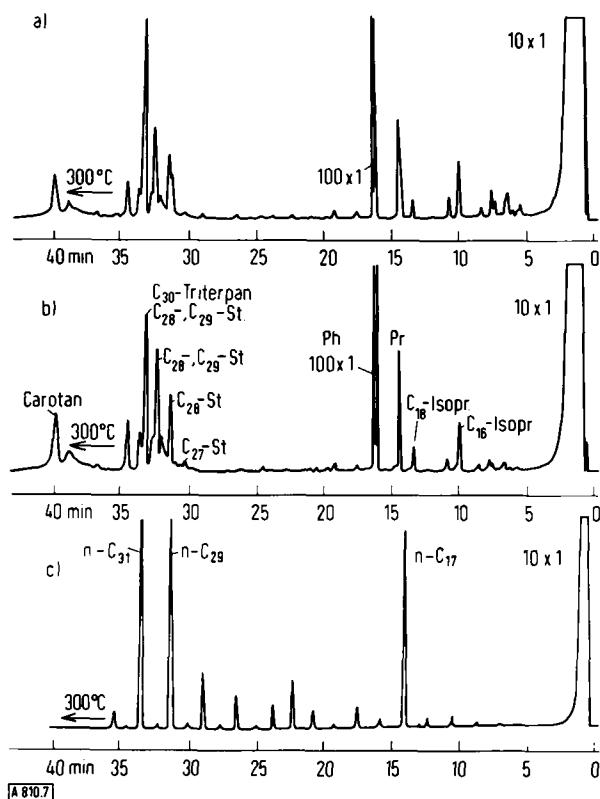
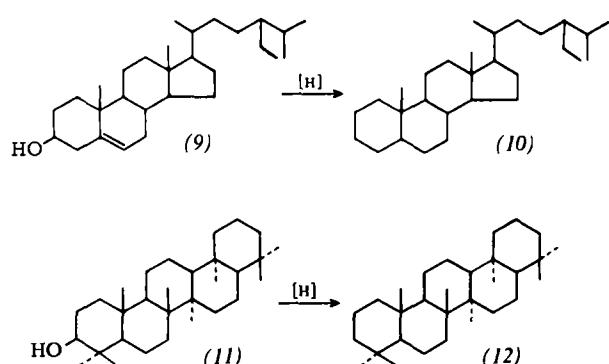


Abb. 7. Gaschromatogramm der gesättigten Kohlenwasserstoffe des Green-River-Schiefers. (a) Gesamte, (b) verzweigte und cyclische, (c) geradkettige Kohlenwasserstoffe (nach [18]). Pr. = Pristan, Ph = Phytan, St. = Steran, Isopr. = Isoprenoid. Zum Begriff Isoprenoid siehe Abschnitt 6.2.3.

(11) bzw. β -Carotin (7). Gammacerin ist kürzlich in einem Protozoon nachgewiesen worden.

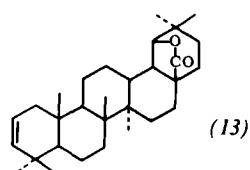
Auch in manchen Erdölen sind polycyclische Verbindungen vorhanden, die als Beweis für einen teilweise nicht-marinen Ursprung des organischen Materials gelten können. So haben Barton et al.^[48] das Triterpenlacton (13),



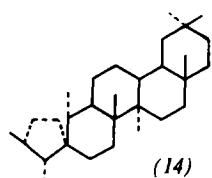
das als Produkt des säurekatalysierten Abbaus des in der Flora häufig vorkommenden Triterpens Betulin (4) zu betrachten ist, in einem amerikanischen Erdöl nachgewiesen.

Durch Kapillarsäulengaschromatographie und Massenspektrometrie haben Hills und Whitehead^[21] aus optisch aktiven Fraktionen eines nigerianischen Erdöls einige polycyclische Verbindungen isolieren können, deren biologische Vorläufer in Form von Alkoholen in der heutigen Pflanzenwelt bekannt sind.

Es ist anzunehmen, daß solche Abbaureaktionen in den frühen Stufen der Diagenese in den Sedimenten vor der Migration bei der Erdölbildung stattgefunden haben.

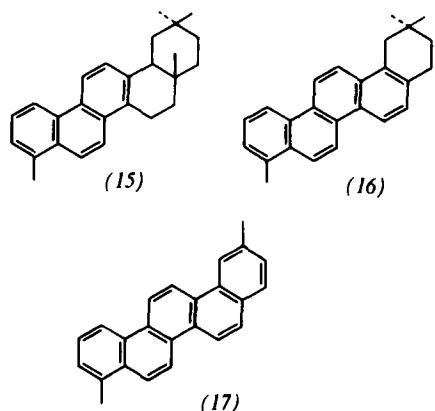


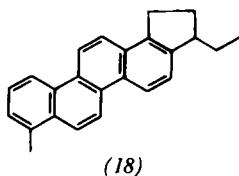
Alle diese polycyclischen, häufig gesättigten Substanzen enthalten in ihrem Ringgerüst noch genügend Information, um als „biologische Markierer“ oder sogar als „paläoökologische Markierer“ dienen zu können. Ihre Gegenwart erlaubt es, dem organischen Material eines Sedimentes einen marin oder terrestrischen, pflanzlichen oder tierischen Ursprung zuzuschreiben. Solch eine Klassifizierung ließe sich möglicherweise bei Kenntnis der Verteilungen der sauerstoffhaltigen und der ungesättigten Vorläufer in den heutigen Pflanzen und Tieren erweitern. Zur Vorsicht mahnt allerdings die Tatsache, daß aus einem nigerianischen Erdöl ein Spirotriterpan isoliert wurde [(14), Struktur röntgen-kristallographisch bestimmt], weil Spirotriterpane bis heute in Pflanzen nicht nachgewiesen werden konnten und es sich dabei höchstwahrscheinlich um ein Umlagerungsprodukt handelt, das durch die katalytische Wirkung des Tons entstand^[11]. Möglicher-



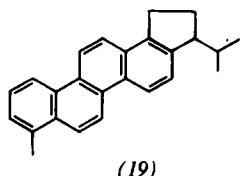
weise könnte solch eine Umlagerung sogar erst in einer späteren Phase der Diagenese stattgefunden haben.

Auch teilweise dehydrierte Substanzen treten manchmal auf. Sie können als „biologische“ oder auch als „paläoökologische Markierer“ benutzt werden, wenn ihre Struktur noch genügend Information enthält, die auf biologische Vorläufer hinweist. So haben z. B. Jarolim et al.^[49] Produkte einer Dehydrierungsreihe triterpener Vorläufer [(15), (16) und (17)] aus einer tschechischen Braunkohle isoliert. Die Verbindung (17) ist auch von Carruthers und Watkin^[50] in einem amerikanischen Erdöl gefunden worden. Im Ölschiefer von Messel konnte Albrecht^[42] geringe





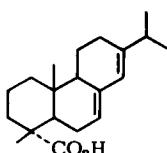
(18)



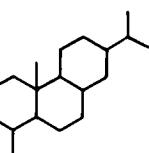
(19)

Mengen der dehydrierten triterpenoiden Substanzen (18) und (19) identifizieren. Es ist anzunehmen, daß solche Verbindungen höchstwahrscheinlich im Sediment durch oxido-reduktive Reaktionen entstehen.

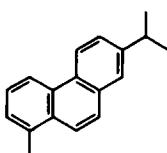
Es ist bemerkenswert, daß manche Verbindungen im gleichen Gestein in hydrierter, andere in dehydrierter Form vorkommen. Bei einigen Substanzen treten sogar beide Typen gleichzeitig auf. So wurden aus einem fossilen Holz Fichtelit (22) und Reten (21) isoliert, die sicher durch Decarboxylierung und Dehydrierung bzw. Hydrierung aus dem gleichen Ausgangsprodukt [Abietinsäure (20)] entstehen^[51]. Dehydroabieten (23), ein weiteres Abbaupro-



(20)

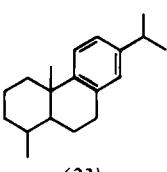


(21)

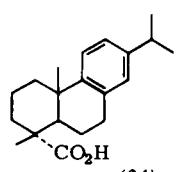


(22)

dukt der Abietinsäure, kommt in großen Mengen (4.6%) in einem kanadischen Fichtenwaldboden vor^[52], und Dehydroabietinsäure (24), das einfachste Dehydrierungsprodukt der Abietinsäure, ist als Harz im Sarg einer englischen Heiligen aus dem 16. Jahrhundert gefunden worden^[53]!



(23)



(24)

Über den Verlauf solcher Abbaureaktionen der biogenen Substanzen ist wenig bekannt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß manche der beschriebenen Reaktionen durch mikrobiologische Prozesse verursacht worden sind.

6.2.3. Duale Herkunft mancher Verbindungsgruppen

Unter „dualer Herkunft“ soll die Tatsache verstanden werden, daß eine aus Sedimenten oder Fossilien isolierte Verbindung ursprünglich als solche und auch als Vorstufe existiert hat. Als Beispiele werden hier vor allem drei Gruppen herangezogen, die von großer biologischer Bedeutung sind: die langkettigen Isoprenoide sowie die geradkettigen Alkane und Fettsäuren.

Isoprenoide Verbindungen: Den langkettigen gesättigten Isoprenoiden ist in den letzten Jahren ein besonderes Interesse entgegengebracht worden. Diese Verbindungen

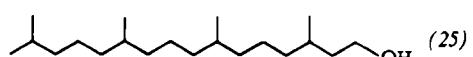
kommen in fast allen geologischen Quellen vor, wie im Erdöl^[54], in der Braunkohle^[55], in der Steinkohle^[56], in Ölschiefern^[57] und in anderen Sedimenten^[18], am häufigsten ohne funktionelle Gruppen, aber auch in Form von Säuren und Alkoholen. Der Hauptanteil der Isoprenoide liegt zwischen C₁₅ (2,6,10-Trimethyldodecan = Farnesan) und C₂₀ (2,6,10,14-Tetramethylhexadecan = Phytan) mit Ausnahme des C₁₇-Isoprenooids; oft bilden sie den Hauptanteil in der Fraktion der verzweigten Alkane (z. B. 3.4% des gesamten Benzolextraktes des Green-River-Schiefers^[57]).

Spuren des C₁₇-Isoprenooids sind von *McCarthy* und *Calvin*^[58] zum ersten Male im Antrim-Schiefer, einem 265 Millionen Jahre alten marinen Schiefer aus Michigan, nachgewiesen worden. Man findet diese Substanz auch in den tieferen Sedimenten der Oberkreide des Douala-Beckens (Kamerun)^[42].

Auch das C₂₁-Isoprenooid (2,6,10,14-Tetramethylheptadecan) ist in mehreren Sedimenten vorhanden^[59]. *Han* und *Calvin*^[60] wiesen sogar Spuren von Isoprenoiden zwischen C₂₂ und C₂₅ in einem kalifornischen Erdöl (Bell Creek Oil) nach.

Gesättigte isoprenoide Säuren zwischen C₁₄ und C₂₂ lassen sich zusammen mit geradkettigen gesättigten Säuren in freier Form aus mehreren Sedimenten und Erdölen isolieren^[61]. Vor kurzem haben *Murphy* et al.^[62] über die im Green-River-Schiefer in Spuren vorkommende isoprenoide C₁₈-Säure (6,10,14-Trimethylpentadecansäure) berichtet. *Burlingame* und *Simoneit*^[63] zeigten, daß der größte Teil der Säuren im Green-River-Schiefer wahrscheinlich als Calciumsalz vorliegt.

Sever und *Parker*^[45] haben Spuren von Dihydrophytol (25) in vielen rezenten sowie in einigen älteren Sedimenten bestimmen können.



Die langkettigen Isoprenoide, die in der belebten Natur als ungesättigte Verbindungen weit verbreitet sind, kommen als gesättigte Substanzen sehr selten vor. Spuren von Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und Phytan wurden in einigen Algen und Bakterien gefunden^[64]. Pristan ist jedoch eine relativ wichtige Verbindung des marinen Zooplanktons, in dem es zusammen mit Monolefinen mit dem gleichen Kohlenstoffkettenskelett (Zamene) und mit Phytadienen auftritt; auch in Fischölen und im Waltran ist es vorhanden^[28]. Im Zooplankton sowie in den Ölen bilden diese Verbindungen neben den isoprenoiden Säuren wahrscheinlich die Endstufe eines metabolischen Abbauweges der Phytol-Seitenkette des Phytoplankton-Chlorophylls in der marinen Nahrungskette.

Eine starke Dominanz des Pristans könnte nach diesen Ergebnissen in einem „unreifen“, d. h. in einem nicht zu tief eingetauchten Sediment auf einen marinen Ursprung des organischen Materials deuten und sich somit als „paläökologischer Markierer“ erweisen. Pristan, aber kein Phytan, fanden *Blumer* und *Snyder*^[65] in zwei rezenten marinen Sedimenten. Diese Verbindung ist auch bei weitem

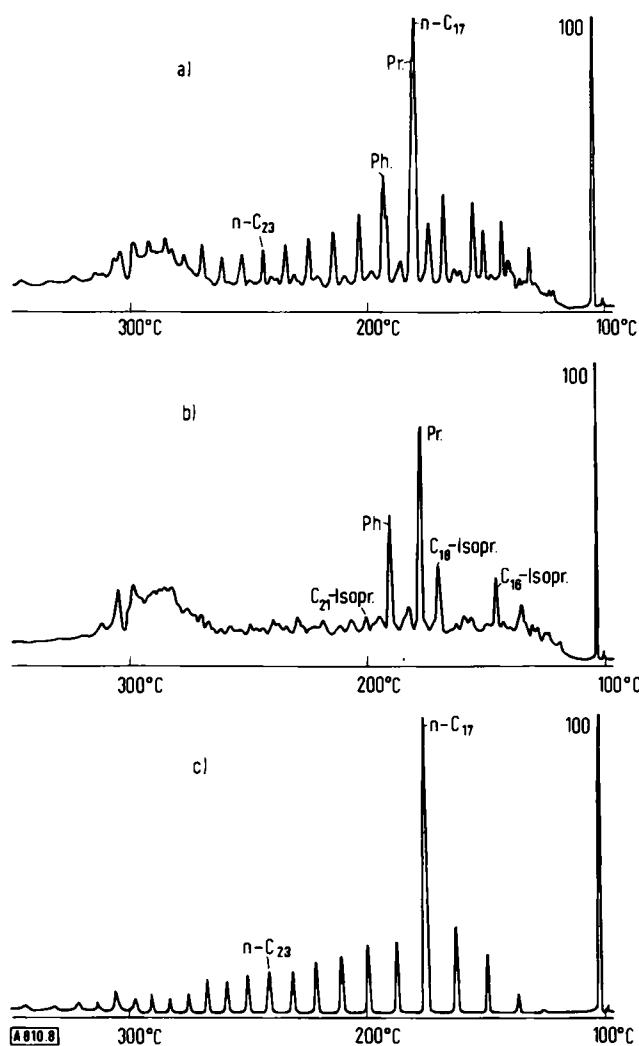


Abb. 8. Gaschromatogramm der gesättigten Kohlenwasserstoffe eines marinen Ölschiefers (Créveney, Jura). (a) Gesamte, (b) verzweigte und cyclische, (c) geradkettige Kohlenwasserstoffe. Bedingungen und Abkürzungen siehe Legende zu Abb. 4.

das häufigste verzweigte Alkan in den oberen, verhältnismäßig wenig diagenetisch veränderten Schichten der marinen Sedimente der Oberkreide des Douala-Beckens (Kamerun) (siehe Abschnitt 6.3)^[66]. Auch im französischen, 180 Millionen Jahre alten und wenig abgesunkenen marinen Ölschiefer von Créveney (Jura) (Abb. 8) ist das der Fall^[67].

In unreifen Sedimenten nichtmarinen Ursprungs – wie im Falle des Green-River-Schiefers (Abb. 7) oder des Messeler Ölschiefers (Abb. 4 und 9) – sind dagegen Phytan oder das C₁₆-Isoprenoid bevorzugt. Diese Ergebnisse erfordern

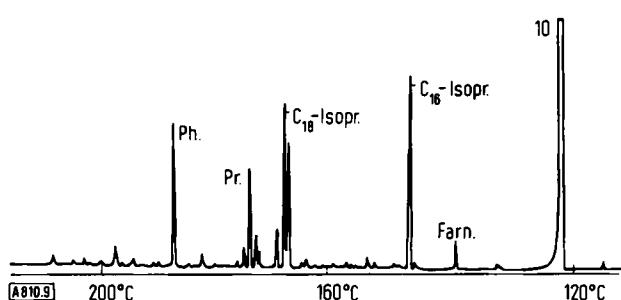
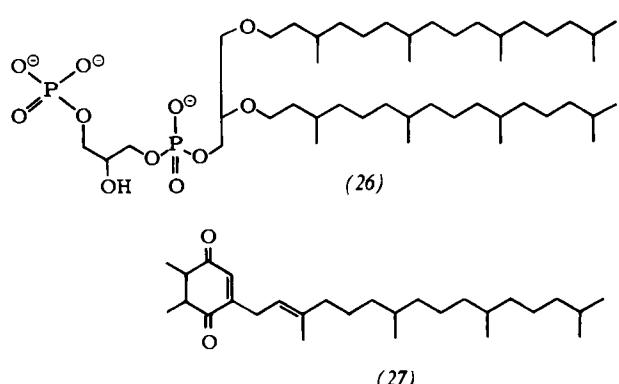


Abb. 9. Kapillarsäulen-Gaschromatogramm der niedrigmolekularen verzweigten Alkane des Messeler Ölschiefers. Polyphenyläthersäule 45 m x 0.25 mm.

jedoch noch eine weitere Bestätigung durch eine größere Anzahl geeigneter Sedimente.

Verbindungen mit isoprenoiden Ketten sind in Bakterien und Algen gefunden worden^[68], z. B. (26) im halophilen Bakterium *Halobacterium cutirubrum* und (27) in der Süßwasseralge *Euglena gracilis*. Chlorophyll ist jedoch die am



weitesten verbreitete Verbindung mit einer isoprenoiden Seitenkette (Abb. 10); es ist anzunehmen, daß ein großer Teil der Isoprenoide in Fossilien und Sedimenten aus dieser Substanz durch Oxidoreduktionsreaktionen entsteht, an denen möglicherweise auch mikrobiologische Prozesse beteiligt sind.

Phytan könnte sich aus Phytol durch Hydrierung und Hydrogenolyse oder durch Wasserabspaltung und anschließende Hydrierung des Phytadiens bilden. Eine Reduktion

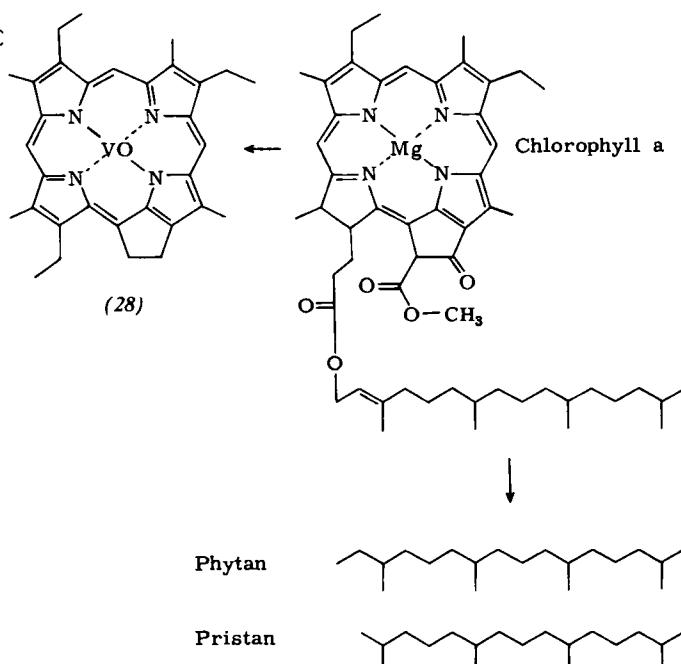


Abb. 10. Wahrscheinliche geochemische Abbaureaktionen des Chlorophylls zu Vanadyl-desoxyphylloerythrioporphyrin (28), Phytan und Pristan.

des Phytols zu dem aus Sedimenten isolierten Dihydrophytol könnte nach Oxidation zur Phytansäure führen, deren Decarboxylierung Pristan liefert. Durch weitere „degradative Decarboxylierung“ nach Cooper und Bray^[47] könnten sich dann Isoprenoide mit niedrigerem Molekul-

largegewicht bilden. Es ist aber auch möglich, daß die intermedial auftretenden Phytadiene und Phytene durch Spaltung der CC-Doppelbindungen und durch Reduktion in die gefundenen Kohlenwasserstoffe übergehen.

In tiefer eingetauften Sedimenten können Isoprenoide auch Abbauprodukte des Kerogens oder Krackprodukte der isoprenoiden Kohlenwasserstoffe sein (siehe Abschnitt 6.3).

n-Alkane sind in fast allen Sedimenten, wenn auch manchmal nur in kleinen Mengen, nachgewiesen worden. Wie die Isoprenoide können diese Verbindungen ursprüngliche biogene Substanzen sein oder sich während der Diagenese durch Reduktion aus Molekülen mit funktionellen Gruppen gebildet haben.

Besonders in unreifen Sedimenten können die *n*-Alkane oft als „paläo-ökologische Markierer“ betrachtet werden. So findet man die für höhere Pflanzen so charakteristische Bevorzugung der *n*-Alkane mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome (zwischen C_{23} und C_{35}) in terrestrischen Sedimenten, z. B. im Green-River-Schiefer (Abb. 7) oder im Messeler Ölschiefer (Abb. 4), aber auch in vielen rezenten marinen Sedimenten, wo sie als Beweis der Zufuhr terrestrischen organischen Materials dienen kann. In den meisten marinen Organismen und auch in niederen terrestrischen Pflanzen ist diese Bevorzugung allerdings nur schwach oder gar nicht ausgeprägt^[30, 64b, 69]; oft ist *n*-Heptadecan das Hauptprodukt. In mehreren noch unreifen marinen Sedimenten wie im Ölschiefer von Créveney (Abb. 8) oder in den oberen Proben der Sedimente der Oberkreide des Douala-Beckens (siehe Abb. 14) ist besonders das *n*-Heptadecan bevorzugt; zwischen C_{23} und C_{35} dominieren die Alkane mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome aber nicht mehr. Die Verteilung im Green-River-Schiefer deutet wahrscheinlich auf eine duale Herkunft des organischen Materials dieses Sediments hin, das einerseits von höheren Pflanzen, andererseits von niedrigen Süßwasserpflanzen stammt.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe einer in der unteren Trias des Buntsandsteines der Vogesen vorkommenden fossilen Konifere, *Voltzia bronngarti*, haben Knoche et al.^[70] eingehend untersucht. Diese aus 60% Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) bestehenden Fossilreste befinden sich aber nicht, wie der im Abschnitt 5 erwähnte Schachtelhalm, in schützenden tonreichen Einschlüssen, sondern im Sandstein selbst, wo sie in Form von mehr oder weniger starken Ästen auftraten. Die Zusammensetzung der Alkanfraktion (3 mg bezogen auf 2.6 kg Fossil) ist sehr bemerkenswert, weil sie fast nur aus *n*-Octacosan ($C_{28}H_{58}$) besteht. Da bekanntlich in den höheren Pflanzen Alkane mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome bevorzugt sind, haben wir es höchstwahrscheinlich mit einem modifizierten Produkt zu tun. Auf der Suche nach möglichen biologischen Vorläufern haben Knoche et al. die Extrakte einiger Koniferen analysiert, die mit der heute verschwundenen Art *Voltzia* verwandt sind. Der in *Taxodium distichum* Rich. und *Ginkgo biloba* L. vorkommende Alkohol *n*-Octacosanol ist ein möglicher Vorläufer, da er durch Reduktion der Hydroxygruppe im Sediment den gesättigten Kohlenwasserstoff liefern könnte.

Auch die leichte Bevorzugung des *n*-Docosans ($C_{22}H_{46}$) in mehreren Sedimenten^[71] könnte auf ähnliche Weise das

Ergebnis einer Reduktion des Docosanols sein. Diese Verbindung ist z. B. in der Alkoholfraktion des Green-River-Schiefers der Hauptbestandteil^[45].

Decarboxylierungen, die auch durch in-vitro-Versuche bestätigt wurden^[72], sowie völlige Reduktion der Carboxylgruppe geradkettiger Fettsäuren^[73] sind weitere Möglichkeiten einer „sekundären“ *n*-Alkanbildung in den Sedimenten.

Beim Absinken eines Sediments (siehe Abschnitt 6.3) werden die ursprünglichen Verteilungen partiell durch den von der Genese neuer Kohlenwasserstoffe verursachten Dilutionseffekt überdeckt, und es ist dann schwieriger, Schlüssefolgerungen zu ziehen. Trotzdem kann es vorkommen, daß in älteren, abgeteuften Sedimenten und sogar in Erdölen die Verbindungen mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome leicht bevorzugt bleiben.

Geradkettige Fettsäuren: Auch diese Verbindungen können möglicherweise von „primärer“ oder „sekundärer“ Herkunft sein. Oft sind sie von großer Bedeutung als „paläo-ökologische Markierer“. So ist z. B. die Bevorzugung der geradkettigen gesättigten Fettsäuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome zwischen C_{22} und C_{32} im Messeler Ölschiefer sicher als Beitrag des organischen Materials höherer Pflanzen anzusehen^[44]. In Organismen mariner oder niedriger terrestrischer Herkunft sind dagegen meistens die Fettsäuren mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome unter C_{20} am häufigsten vertreten^[74]. So bilden Tetradecansäure, Palmitinsäure und Stearinsäure die Hauptbestandteile der sauren Fraktion in manchen rezenten marinen Sedimenten^[33b]. In reiferen, tiefer versenkten Ablagerungen sind die Verbindungen mit gerader Anzahl Kohlenstoffatome oft nur sehr wenig bevorzugt. Es scheinen sich dort während der Diagenese u. a. auch Fettsäuren mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome gebildet zu haben. Zwischen der Verteilung von *n*-Alkanen und *n*-Carbonsäuren scheint besonders in reiferen Sedimenten eine Korrelation zu herrschen^[17]. Dieses Problem harrt jedoch noch der endgültigen Aufklärung.

An dieser Stelle soll noch einiges über die Gültigkeit des Konzeptes der „biologischen Markierer“ gesagt werden. Der größte Teil des in Fossilien und Sedimenten vorkommenden organischen Materials ist zweifellos biologischen Ursprungs. Bei den wenigen Proben, bei denen ein abiotischer Ursprung möglich zu sein scheint^[75] – bei vielen präkambrischen Sedimenten und bei außerirdischen Gesteinsproben – fehlen die meisten, in den oben genannten Beispielen erwähnten „biologischen Markierer“. Auch die leichte Bevorzugung der *n*-Alkane mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome ist in diesen Fällen nicht mehr nachweisbar. Am meisten erwartet man zur Zeit von den langkettigen Isoprenoiden. Einige Beschränkungen müssen jedoch hierbei gemacht werden^[76]. Polyisoprenoide Ketten können durch Polymerisation von Isopren mit Spezialkatalysatoren wie $Al(C_2H_5)_3 - VCl_3$ (2:1) stereospezifisch synthetisiert werden^[77]; es ist jedoch äußerst unwahrscheinlich, daß solche Verbindungen als Katalysatoren jemals auf der Erde zur Verfügung gestanden haben. Eine von Studier et al.^[78] mit D_2 und Meteoritenpulver als Katalysator durchgeführte Fischer-Tropsch-Synthese hat aber unter anderem Spuren der deuterierten Isoprenoide zwischen C_9 und C_{14} ergeben.

Obwohl langketige Isoprenoide wie Pristan und Phytan dabei nicht nachzuweisen waren, zeigt das Ergebnis, daß eine abiogene Synthese gewisser langkettiger Isoprenoide im geologischen Bereich doch nicht völlig ausgeschlossen werden kann.

McLean et al.^[79] ist es gelungen, Diastereomere veresterte isoprenoide Säuren aus dem Green-River-Schiefer durch Kapillarsäulen-Gaschromatographie aufzutrennen und damit zu zeigen, daß diese Säuren wahrscheinlich aus dem Chlorophyll stammen. Eine Trennung der Diastereomeren des Phytans und der Nachweis ihrer optischen Aktivität könnten zur Lösung solcher Fragen wichtige Beiträge liefern.

6.3. Einfluß der Tiefe auf die organischen Sedimente

Wenn ein Sediment in einem Becken versenkt wird, ist es einer allmählichen Temperatur- und Druckzunahme unterworfen. Es verliert den größten Teil seines Wassers, und das anorganische Material sowie die organische Substanz verändern sich. Laboratoriumsversuche haben gezeigt, daß durch Erhitzen des Kerogens Kohlenwasserstoffe erzeugt werden können^[3]. Solche Versuche können jedoch in den meisten Fällen nur eine annähernde Idee von der Wirklichkeit geben, weil sie die Zeit, die in der Geologie eine wesentliche Rolle spielt, durch eine zu große Temperatursteigerung zu ersetzen versuchen.

Einige Untersuchungen sind auch an Proben durchgeführt worden, die eine natürliche Diagenese erlebt haben. Solche Experimente interessieren im Zusammenhang mit den Problemen des Erdölsprungs und der Erdölgene.

Louis und Tissot^[80] untersuchten die Veränderungen des organischen Materials der toarzischen Sedimentschicht (180 Millionen Jahre alt) des Pariser Beckens. Diese unterschiedlich versenkte Formation erscheint am Beckenrand an der Oberfläche, in der Beckenmitte dagegen in 2500 m Tiefe. Es handelt sich dabei um Proben gleichen Alters, die aber in verschiedenen Tiefen gelagert sind. Ab 1400 m Tiefe und bei 60°C beginnt das Verhältnis von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff zu steigen. Diese Zunahme, die eine Kohlenwasserstoffgenese signalisiert, dauert bis zur Maximaltiefe von 2500 m an (Abb. 11a).

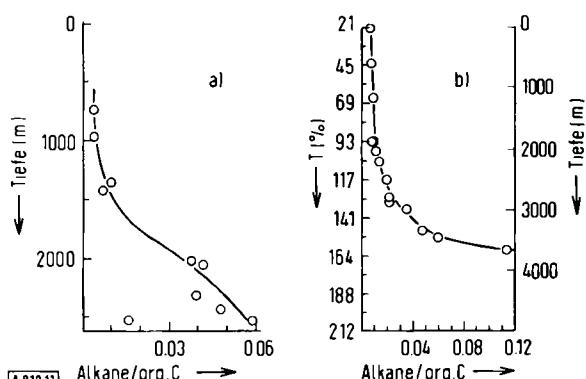


Abb. 11. Veränderung des Verhältnisses von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff (org. C) mit der Tiefe (a) in der toarzischen Formation des Pariser Beckens (nach [80]), (b) im Becken von Los Angeles (nach [81]).

Philippi^[81] analysierte die Kohlenwasserstoffe verschiedener Proben der kalifornischen Becken von Los Angeles und Ventura. Es handelt sich dabei um Bohrproben, deren unterste Schichten aus dem Miozän (12–15 Millionen Jahre alt) stammen. Abbildung 11b zeigt, daß im Becken von Los Angeles eine sehr deutliche Zunahme der Kohlenwasserstoffkonzentration bei 2400 m Tiefe und bei 115°C zu verzeichnen ist, die bis 3500 m andauert. Die Zunahme ist mit einer Veränderung der Alkanverteilung verbunden. Die oberhalb 2400 m für den terrestrischen Einfluß charakteristische starke Bevorzugung der Verbindungen mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome zwischen C₂₇ und C₃₃ beginnt von dieser Tiefe an nachzulassen und ist ab 3300 m unbedeutend, weil die neugebildeten Kohlenwasserstoffe die ursprünglich vorhandenen verdünnen.

Wir haben die Kohlenwasserstoffe aus Bohrproben von Sedimenten der Oberkreide (80 Millionen Jahre alt) des Douala-Beckens (Logbaba, Kamerun) untersucht^[66, 42]. Wesentliche Merkmale dieser Serie gehen aus der geologischen Geschichte des Beckens sowie aus einer genauen Analyse des anorganischen Materials hervor^[82]. In den untersten Schichten werden dank der großen Sedimentdecke (4000 m) hohe Temperaturen (150°C) und Drücke (650 bar) erreicht. Diese geochemisch homogene Serie, deren Ablagerungszeit vom geologischen Standpunkt aus relativ kurz ist (etwa 15 Millionen Jahre), besteht aus sehr tonreichen, flachlaufenden Sedimentschichten, die öfter von kleinen Sandsteinbänken durchzogen sind. Die Diagenese der Tonfraktion ist ausführlich beschrieben; demnach werden die Tonminerale allmählich verändert. Besonders der in den oberen Schichten häufig vorkommende Montmorillonit wandelt sich ab 1200 m in ein Montmorillonit-Illit-Wechsellegerungsmineral um, das schließlich im untersten Teil des Beckens (3500 m) in den nicht mehr quellenden Illit übergeht^[82]. Man kann somit annehmen, daß diese homogene Serie für Studien über das organische Material besonders geeignet ist und Veränderungen als Folge einer Diagenese durch Tiefe interpretiert werden können.

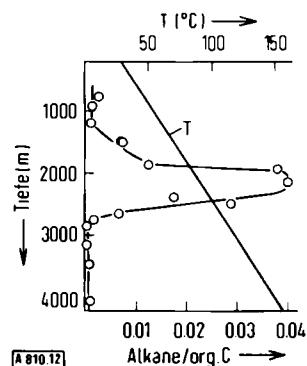


Abb. 12. Veränderung des Verhältnisses von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff (org. C) mit der Tiefe in den Sedimenten der Oberkreide des Beckens von Douala (Kamerun).

Abbildung 12 zeigt die Veränderung des Verhältnisses von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff mit der Versenkungstiefe (der Gesamtgehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff beträgt in diesen Sedimenten 1–2%). Bei 1200 m ist eine bedeutende Zunahme des Verhältnisses

zu registrieren, die die Ergebnisse von *Louis* und *Tissot* sowie von *Philippi* bestätigt. Es ist jedoch auch ein Zusammenhang zwischen Zeit und Genesetemperatur festzustellen. In geologisch jüngeren Becken wie dem von Los Angeles (15 Millionen Jahre alt) benötigen die Geneseprozesse viel höhere Temperaturen (115°C) als im Falle der älteren Becken von Douala (80 Millionen Jahre alt, 65°C) oder von Paris (180 Millionen Jahre alt, 60°C). Der Druck scheint dabei eine untergeordnetere Rolle zu spielen. In der Tat sind Zeit und Temperatur in einem gewissen Maße austauschbare Faktoren.

Wegen der großen Tiefe und des Alters dieser Douala-Sedimentserie sind auch noch andere Phänomene zu beobachten. Bei 2200 m (95°C) beginnt das Verhältnis von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff, nachdem es durch ein Maximum gegangen ist, wieder abzunehmen und fällt ab 2800 m auf geringe Werte zurück. Es ist sicher, daß die besonders durch thermische Effekte verursachten Ergebnisse das Resultat einer Diagenese durch Teufe sind, denn die Veränderung des Verhältnisses von Alkanen zu organisch gebundenem Kohlenstoff ist mit einer sehr regelmäßigen Variation der Verteilung der n-Alkane sowie der verzweigten Alkane verknüpft (Abb. 13 und 14). C_R/C_T („Carbon ratio“), das Verhältnis des bei 900°C unter Stickstoff nicht flüchtigen (C_R) zum gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff (C_T) des Kerogens^[83], nimmt regelmäßig mit der Tiefe zu, was auf einen allmählichen Übergang des organischen Materials in Graphit deutet^[84]. Daß

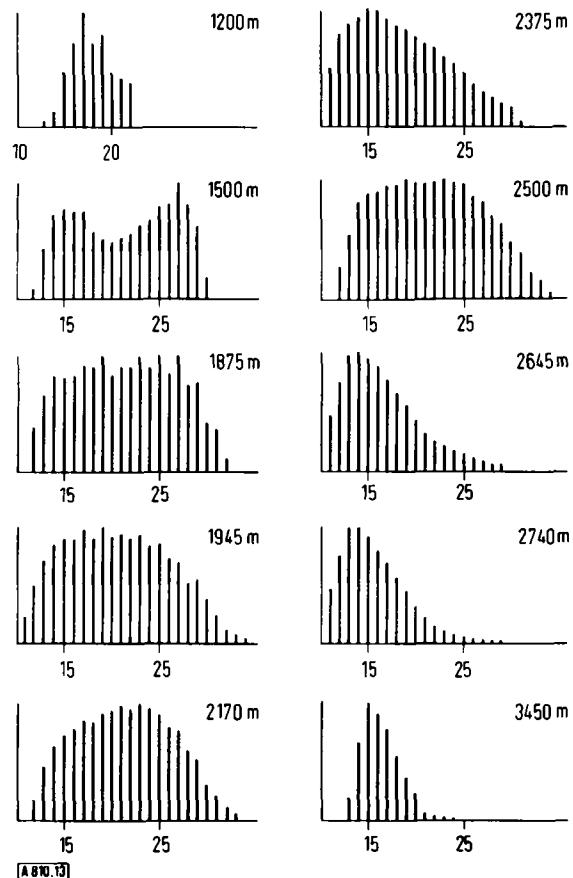


Abb. 13. Veränderung der Verteilung der n-Alkane mit der Tiefe in den Sedimenten der Oberkreide des Beckens von Douala (Kamerun). Ordinate: Signalfläche; Abszisse: Anzahl der Kohlenstoffatome.

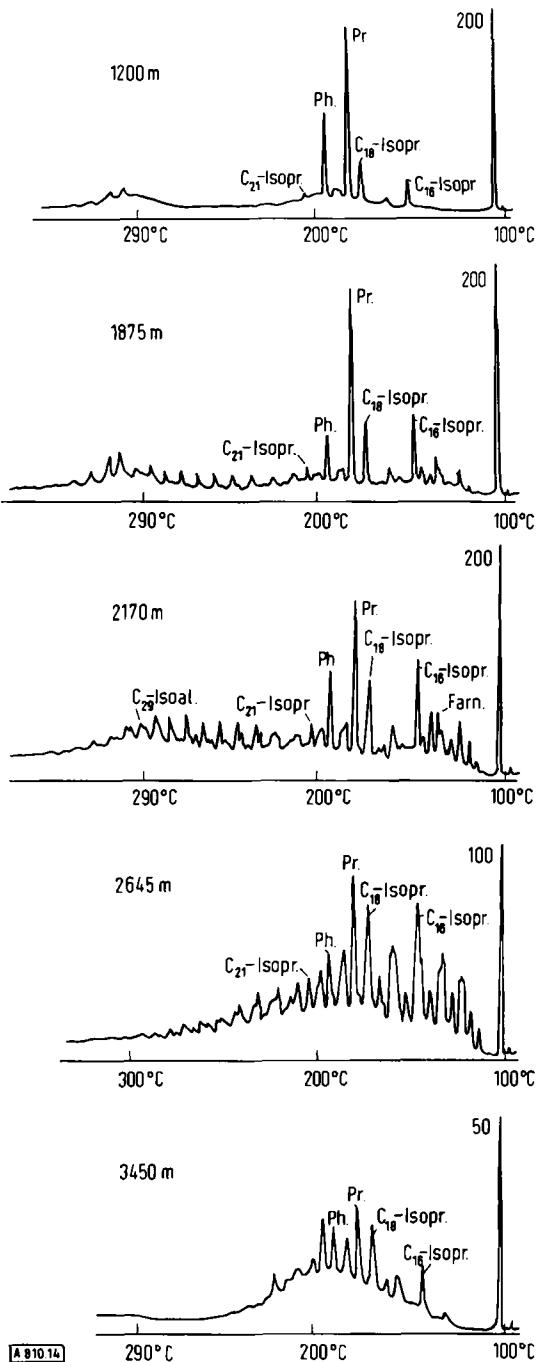


Abb. 14. Veränderung der Verteilung der verzweigten Alkane mit der Tiefe in den Sedimenten der Oberkreide des Beckens von Douala (Kamerun).

die Isoprenoide unabhängig von der Tiefe in praktisch gleichen Verhältnissen auftreten, bestätigt die Homogenität des ursprünglichen organischen Materials^[85]; die ausgeprägte Dominanz des Pristans sowie die Verteilung der n-Alkane in den obersten Sedimentablagerungen weisen auf ein Material marinen Ursprungs hin. Schließlich haben im Laboratorium durchgeführte Erhitzungsversuche der obersten Proben die wichtigsten Resultate der Untersuchung bestätigen können^[42]. Die neu erzeugten Kohlenwasserstoffe kommen teils durch Entfernung funktioneller Gruppen im löslichen Anteil des organischen Materials, teils durch Spalten von Bindungen im Kerogen zustande. Ab 2200 m werden in der westafrikanischen Serie des Douala-Beckens auch häufig C—C-Bindungen durch die höhere

Temperatur unter der katalytischen Wirkung des Tons gekracht. Das beweist der Schwund hochmolekularer zu gunsten niedrigmolekularer Verbindungen sowie das allmähliche Erscheinen eines gaschromatographisch unauflösbarer Isomerengemisches in der Reihe der verzweigten Alkane. Modellreaktionen mit trockenen Tonen als Katalysator verlaufen bekanntlich nach einem Carbonium-ionsenmechanismus^[72], der verzweigte Verbindungen begünstigt^[72].

Solche Studien interessieren besonders im Zusammenhang mit Problemen des Erdöls. Aller Wahrscheinlichkeit entsteht das Erdöl im feinverteilten organischen Material der Sedimentgesteine, das bei den Migrationsprozessen in poröse Speichersteine wie Carbonate oder Sandsteine wandert, wo sich die Ölphase von der Wasserphase trennt. Es wird im allgemeinen angenommen, daß diese „primäre“ Migration sich meistens auf geringe Entfernungen beschränkt^[86]. In Abbildung 15 werden die Alkane eines in einer Sandsteinlinse bei 2360 m Tiefe in der Sediment-

zentrationen als im Sediment, was mit den neueren Migrationstheorien, z. B. der Theorie der Mizellensolubilität nach Baker^[87] oder der des Frontalchromatographieprozesses nach Meinschein et al.^[88], übereinstimmt.

7. Untersuchungen an präkambrischen Sedimenten

Nach dem Darwinschen Kontinuitätsprinzip müßte auf der Erde der biologischen eine chemische Evolution vor ausgegangen sein. Der Übergang von der chemischen zur biologischen Entwicklung hätte z. B. nach der Theorie von Oparin^[89] möglicherweise über die Bildung von Membranen um kleine Tröpfchen organischer Substanzen stattfinden können und hätte zu einer weit zurückliegenden Zeit wichtige Veränderungen in der Zusammensetzung des organischen Materials mit sich bringen müssen^[90]. Die Untersuchungen an präkambrischen Gesteinen wurden ursprünglich in der Hoffnung ausgeführt, solche Übergänge im organischen Material der Sedimente festzustellen.

Das Alter der bis jetzt untersuchten präkambrischen Sedimente, das mit guter Präzision durch Isotopen-Datierungs methoden bestimmt werden kann, geht von einer Milliarde Jahren für den nordamerikanischen Nonesuch-Schiefer bis zu über drei Milliarden Jahren für die Fig-Tree- und für die Onverwacht-Serie von Südafrika. Zum Vergleich: das Alter der Erde wird auf rund 4.6 Milliarden Jahre geschätzt.

Aus den Zeiten vor dem Kambrium sind nur sehr wenige morphologisch gut bestimmte Fossilien bekannt. Einige Mikrofossilien, die den heutigen Mikroalgen und Bakterien entsprechen, lassen sich jedoch in präkambrischen Sedimenten nachweisen^[91]. Da es oft sehr schwierig ist, die geologische Geschichte solcher alten Gesteine zu bestimmen, ist die Kontaminierung durch jüngeres organisches Material, z. B. durch jüngere Erdöle, eines der Hauptprobleme bei der Untersuchung präkambrischer Ablagerungen. Die häufig angewandten $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Bestimmungen, die je nach der Herkunft des organischen Materials kleine, aber mit den modernen massenspektrometrischen Methoden gut messbare Unterschiede anzeigen^[92], können in diesem Falle nützlich sein, weil sich in den meisten jüngeren Sedimenten das $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Verhältnis der löslichen Fraktion von der des Kerogens kaum unterscheidet. Nimmt man an, daß das Kerogen ein nicht migrationsfähiges, ursprüngliches polymerisiertes Material ist, so kann man mit dieser Methode beweisen, daß wahrscheinlich etliche präkambrische Sedimente kontaminiert worden sind^[61]. Jedoch ist es nicht völlig auszuschließen, daß das Isotopenverhältnis durch äußere Einwirkung verändert worden ist^[90, 93].

In den geringen – aber trotzdem häufig untersuchten – löslichen Extraktten wurden n-Alkane und Isoprenoide^[94] sowie Spuren von Fettsäuren^[95], Porphyrinen^[96] und Aminosäuren^[97] nachgewiesen. Die Kerogenfraktion ist der jüngerer Sedimente sehr ähnlich^[61].

Obwohl man bei den Untersuchungen an präkambrischen Sedimenten bis jetzt keinen Übergang von chemischer zu biologischer Evolution finden konnte, hat man doch mit

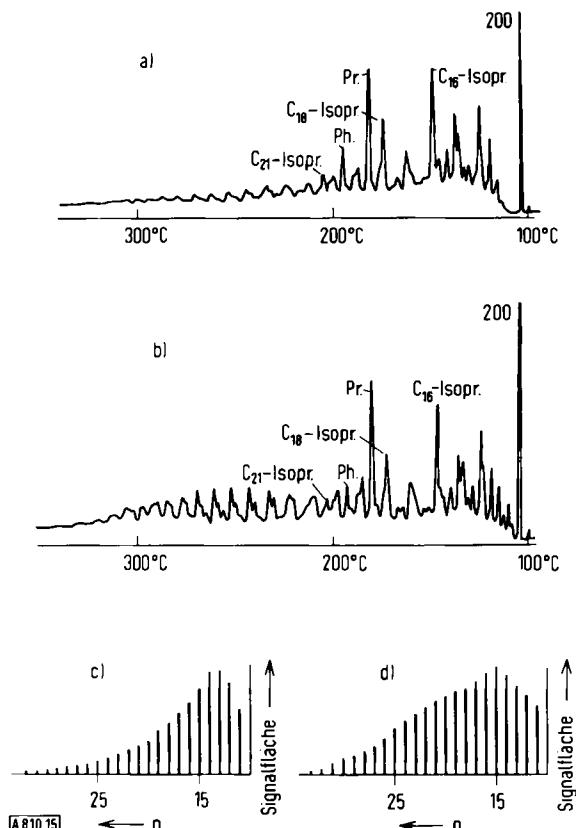


Abb. 15. Vergleich der Verteilung der Alkane eines Erdöls und einer unter dem Speicherstein liegenden Gesteinsprobe (Oberkreide des Beckens von Douala, Kamerun). (a) Erdöl, verzweigte Alkane, (b) Gestein, verzweigte Alkane, (c) Erdöl, n-Alkane, (d) Gestein, n-Alkane. Abkürzungen siehe Legende zu Abb. 7. n = Anzahl der Kohlenstoffatome.

mentserie des Douala-Beckens gefundenen Erdöls mit denen einer darunterliegenden Ablagerung (2364 m) verglichen, deren organisches Material möglicherweise zur Bildung des Öls beigetragen hat. Die sehr ähnliche Verteilung der Isoprenoide bestätigt, daß wahrscheinlich eine Beziehung zwischen dem Öl und dem organischen Material des Sediments besteht. Die hochmolekularen n-Alkane und Isoalkane befinden sich im Öl in viel niedrigeren Kon-

großer Wahrscheinlichkeit beweisen können, daß vor mehr als drei Milliarden Jahren biologisches Material auf der Erde existiert hat. Ein Übergang von der chemischen zur biologischen Entwicklung müßte also noch vor dieser Zeit, recht „früh“ nach Bildung unseres Planeten, stattgefunden haben.

8. Außerirdische Gesteinsproben

Die Untersuchungen an außerirdischen Proben interessierten bis jetzt besonders im Hinblick auf die Möglichkeit extraterrestrischen Lebens. Hätte ein solches Leben einmal bestanden, so hätte es auch zur Erde gebracht werden können. Einige Autoren bejahren diese Idee, weil die schon komplizierten, in den älteren präkambrischen Sedimenten nachgewiesenen biologischen Prozesse verhältnismäßig wenig Zeit für eine chemische Evolution lassen^[98].

Hayes hat das Thema sehr kritisch diskutiert^[99]. Ein großer Teil der untersuchten extraterrestrischen Proben sind kohlige Chondrite, deren Kohlenstoffgehalt dem irdischen Sedimenten ähnelt; in diesen Meteoritenproben ließen sich n-Alkane sowie die Isoprenoide Pristan und Phytan nachweisen^[100]. Auch Spuren von Aromaten und biologischen Verbindungen wie Porphyrinen, heterocyclischen Basen und Aminosäuren sind gefunden worden.

Das Hauptproblem bei solchen Analysen sind wiederum die Verunreinigungen. Dabei handelt es sich weniger um eine bei der Bestimmung auftretende Kontaminierung, die oft durch Blindversuche erkannt werden kann^[101], als vielmehr um Verunreinigungen durch die Berührung mit dem Erdboden und durch eine oft lange Lagerung in Museen (100 Jahre beim berühmten Orgueil-Meteoriten). „Biologische Markierer“, deren Gegenwart normalerweise weitreichende Schlüsse gestattet, sollten deshalb für den Beweis außerirdischen Lebens nicht herangezogen werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich ein Teil der organischen Materie in diesen Proben *in situ* auf abiogene Weise gebildet hat. Viele in den Meteoriten identifizierte Substanzen können nämlich im Laboratorium unter den Bedingungen der irdischen Uratmosphäre aus einfachen organischen und anorganischen Ausgangsverbindungen abiogen synthetisiert werden^[99, 102].

Die Analyse des im Februar 1969 in Mexiko niedergegangenen Pueblito-de-Allende-Meteoriten hat zu einem sehr merkwürdigen Ergebnis geführt^[103]. Die schon Anfang März 1969 mit einer gekoppelten Apparatur zur Kapillarsäulen-Gaschromatographie und Massenspektrometrie durchgeführten Bestimmungen haben bewiesen, daß das lösliche organische Material sich auf die äußersten Schichten des Meteoriten beschränkt; im Innern sind keine löslichen Substanzen mehr nachzuweisen. Das organische Material der Meteoritenrinde, das dem anderer Meteoriten sehr ähnlich ist, enthält Spuren von n-Alkanen und Isoprenoiden sowie gesättigten und ungesättigten Carbonsäuren.

Diese Analyse beweist also, daß solche Proben sehr schnell „verseucht“ werden; damit stellt sie viele ältere Resultate in Frage und zeigt zudem, mit welcher Vorsicht Studien auf diesem Gebiet aufzunehmen sind. Möglicherweise

könnte eine genaue Analyse des unlöslichen organischen Materials solcher Proben weiterhelfen^[104].

Die von den Apollo-Expeditionen zur Erde gebrachten Mondgesteinproben werden unter extremen Vorsichtsmaßnahmen analysiert^[105]. Den ersten Ergebnissen nach sollen in diesen Proben nur sehr geringe, meistens im Bereich der Kontaminierung liegende, Mengen organischen Materials vorhanden sein^[106].

9. Das Kerogen

Der Name Kerogen bezeichnet den unlöslichen, polymeren, organischen Anteil der Sedimente. Sicher gibt es nicht nur ein Kerogen, sondern zahlreiche Kerogen-Sorten. Ein grober Klassifizierungsversuch von *Forsman* und *Hunt*^[107] unterscheidet zwischen einem kohligen und einem nicht-kohligen Kerogen-Typ. Geomikrobiologische Untersuchungen haben erwiesen, daß wenigstens ein Teil des Kerogens aus verschiedenen mikrobiologischen Einheiten besteht.

Obwohl das Kerogen die am häufigsten vorkommende Form organischen Materials auf der Erde ist, weiß man über seine Struktur oder über seine Strukturelemente sehr wenig. Wie in Abschnitt 6.3 bereits erwähnt, liefert es in den tiefer abgeteuften Sedimenten einen wesentlichen Teil der Kohlenwasserstoffe und somit auch einen großen Teil des Erdöls. In der Ölschieferindustrie werden durch Erhitzen des Kerogens auf hohe Temperaturen Kohlenwasserstoffe hergestellt, die denen des Erdöls fast gleichen. Das Kerogen ist also eine potentielle Kohlenwasserstoffquelle.

Es ist versucht worden, die Bildung des Kerogens, die in den ersten Stufen der Sedimentation stattfinden muß, auf verschiedene Weise zu erklären. So könnten sich nach *Abelson*^[132] nach dem Tode des Planktons die Zellmembranen verändern. Während des sehr langsam Absinkens solcher mikroskopischen Einheiten kann der vorhandene Sauerstoff mit reaktiven Substanzen in Berührung kommen. Die Bildung sehr reaktionsfähiger Peroxide würde dann, ähnlich wie bei der Leinölhärtung, zu einer Kettenverknüpfung führen. *Brooks* und *Shaw*^[108] stellen eine gewisse Ähnlichkeit des Kerogens mit Sporopollenin fest, einem Bestandteil der Pollen- und Sporenzellwände. Dieses Polymere, das u.a. Carotinester enthält, liefert bei der Oxidation ähnliche Substanzen wie das Kerogen einiger Sedimente. Das Problem ist aber sicher nicht so einfach, denn es scheinen auch einfache Moleküle als Einschlüsse oder chemisch an das Kerogen gebunden zu sein. So haben z.B. *Blumer* und *Snyder*^[109] bewiesen können, daß Porphyrine in den hochmolekularen Asphaltenen des schweizerischen Ölschiefers von Serpiano eingebaut sind; solche Einschlüsse sind sicher auch auf irgendeine Weise im Kerogen vorhanden, wie die Extraktion von Porphyrinen aus dem erhitzten Kerogen eines rezenten Sedimentes gezeigt hat^[110].

Das Kerogen des Green-River-Schiefers (65% C) ist häufig durch thermischen und chemischen Abbau untersucht worden^[111]. *Burlingame* und *Simoneit*^[112] konnten es durch 48-stündige Oxidation mit CrO₃ in Lösung bringen. Massenspektrometrie und Gaschromatographie zeigten, daß

vor allem langkettige und isoprenoide Säuren gebildet werden. Douglas et al.^[113] wiesen schon früher n-Alkane, Olefine und Isoprenoide beim thermischen Abbau dieses Kerogens nach. Auch eine bei hoher Temperatur durchgeführte, in der Ölschiefer- und Kohlenindustrie häufig angewandte Hydrogenolyse brachte 90% des Green-River-Kerogens in Lösung und führte u.a. zur Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer starken Bevorzugung der Isoprenoide, besonders des Pristans^[114].

Das Kerogen des Messeler Ölschiefers (60% C, 7% H, 1.5% N) liefert beim thermischen Abbau langkettige n-Alkane; arbeitet man bei niedriger Temperatur, läßt sich noch eine Bevorzugung der Alkane mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatome nachweisen^[39b]. Bei mäßigem Erhitzen (200°C, 40 Std. unter N₂) bilden sich neben n-Paraffinen auch verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich aus Isoprenoiden bestehen^[42] (Abb. 16).

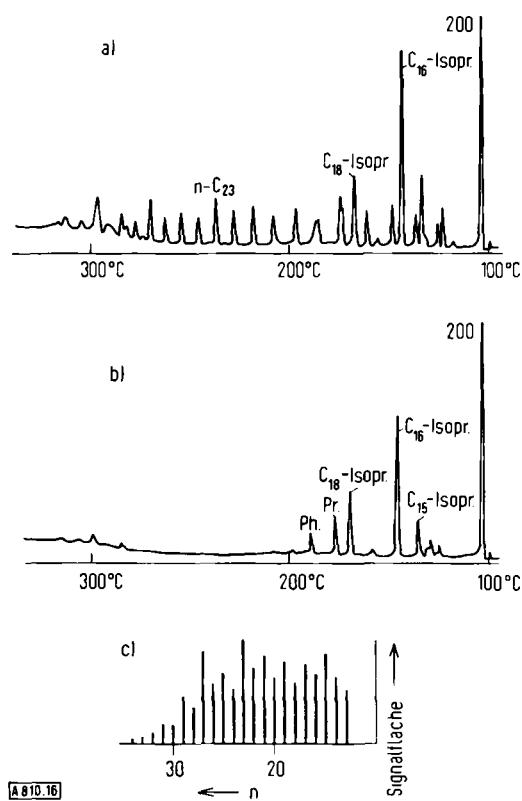


Abb. 16. Gaschromatogramm der durch thermischen Abbau (40 Std., 200°C, unter N₂) des Kerogens aus dem Ölschiefer von Messel gebildeten Alkane. (a) Gesamte, (b) verzweigte und cyclische, (c) geradkettige Alkane. Abkürzungen siehe Legende zu Abb. 7. n = Anzahl der Kohlenstoffatome.

Nach diesen vorläufigen Ergebnissen scheint das Kerogen dieser Ölschiefer ein polykondensiertes Material mit langen geraden und isoprenoiden Ketten zu sein.

10. Schlußbetrachtung

Untersuchungen mit modernsten analytischen Methoden haben unsere Kenntnisse über Zusammensetzung und Ursprung des fein verteilten organischen Materials der Sedimente und Fossilien erweitert und vertieft. Eine Kontami-

nierung kann bei diesen Studien sehr häufig wegen der kleinen Mengen organischer Substanz nur durch beträchtliche Vorsichtsmaßnahmen vermieden werden.

Das Vorkommen ursprünglicher oder abgebauter biologischer Verbindungen in Sedimenten und Fossilien zeigt, daß das organische Material aus diesen geologischen Quellen mit wenigen Ausnahmen biologischen Ursprungs ist.

Diese „biologischen Markierer“ können in vielen Fällen als „paläo-ökologische Kennzeichen“ herangezogen werden, da sie es gestatten, den Ursprung der organischen Substanz mit größerer Sicherheit abzuschätzen und sie möglicherweise zu klassifizieren. Außerdem liefern sie wertvolle Auskünfte über wesentliche Abbaureaktionen des biologischen Materials in der geologischen Umgebung. In den ersten Schichten der Sedimente sind diese Prozesse wahrscheinlich durch Einwirkung von Mikroorganismen sowie oxido-reduktive oder sauer-basische Effekte der Umgebung bedingt. Eine bessere Kenntnis der Abbaumechanismen wäre sehr zu wünschen. Wenn ein Sediment in einem Becken eingetragen wird, so ist es allmählich steigenden Temperaturen und höheren Drücken ausgesetzt. Bei einer vom Alter und der Lithologie des Beckens abhängenden Tiefe und Temperatur werden im löslichen sowie im unlöslichen organischen Anteil des Gesteins Bindungen gespalten, so daß neue Kohlenwasserstoffe entstehen, die ebenfalls gespalten werden können.

Das Erdöl entstammt dem fein verteilten organischen Material der Sedimentgesteine, das sich bei den Migrationsprozessen in porösen Speichersteinen sammelt.

Die biologischen Prozesse sind wahrscheinlich seit dem Präkambrium unverändert geblieben. Die Gegenwart „biologischer Markierer“ in den ältesten Sedimenten unserer Erde beweist mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, daß das Leben vor mehr als drei Milliarden Jahren, also – vom geologischen Standpunkt aus betrachtet – verhältnismäßig schnell nach der Entstehung der Erde begonnen hat. „Biologische Markierer“ wurden auch eingehend in außerirdischen Gesteinen untersucht, um Leben außerhalb der Erde nachzuweisen. Eine definitive Antwort auf derartige Fragen kann aber heute noch nicht gegeben werden!

Das Kerogen bildet den größten Teil des organischen Materials der Sedimente und ist somit die allgemeinste Form des organischen Materials auf Erden. Unverändertes Kerogen ist ein kompliziertes, wohl u.a. durch Ester- und Ätherbrücken kondensiertes Polymeres mit langen geraden und isoprenoiden Ketten.

Beim Erhitzen des Kerogens finden Abbaureaktionen statt, die zu neuen Kohlenwasserstoffen führen. Eine bessere Kenntnis seiner Struktur könnte seinen Ursprung und seinen Bildungsweg aufklären helfen. Dadurch wäre auch ein besseres Verständnis der während der Tiefe der Sedimente stattfindenden Kohlenwasserstoffgenese möglich.

Auch die Anordnung des organischen und des anorganischen Materials in den Sedimenten ist von großer Bedeutung. Es erhebt sich die Frage, in welchem Maße die Veränderungen des organischen und des anorganischen Materials während der Ablagerung gekoppelt sind.

Schließlich könnten die hier aufgeführten Methoden auch auf Gebieten wie Ozeanographie, Bodenforschung und Umwelthygiene von Nutzen sein.

Unsere hier erwähnten Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungsprogramms D.G.R.S.T. Nr. 64-FR-058 durchgeführt. Für die Überlassung der Proben von Logbaba (Kamerun) sowie von Messel danken wir der Firma E.R.A.P. (Entreprise de Recherches et d'Activités Pétrolières), dem Institut Français du Pétrole sowie der Firma YTONG AG. Diese unsere Arbeiten wären ohne die ausgezeichnete Zusammenarbeit mit dem Geologischen Institut, Strasbourg, unter Leitung von Professor Dr. G. Millot, sowie Professor Dr. J. Lucas, Professor Dr. G. Dunoyer de Segonzac, Dr. C. Sittler, Dr. J.C. Gall und Herrn L. Grauvogel nicht zustande gekommen. Ferner möchten wir unseren Mitarbeitern Dr. R. Brandt, Dr. H. Knoche, Dr. G. Mattern, Dr. O. Sieskind, Dipl.-Chem. P. Arpino und Dipl.-Chem. M. Vercaemer sehr herzlich danken für die gute kollegiale Zusammenarbeit, für die nützlichen Diskussionen und für die große Begeisterung, mit der sie die häufig aufgetretenen Schwierigkeiten immer wieder gemeistert haben. Auch Herrn J. Connan, S.N.P.A., Pau, möchten wir für die hilfreichen Diskussionen und für die durchgeführten Analysen unseren besten Dank aussprechen. Schließlich danken wir Herrn Professor Dr. Eglinton, Bristol University, für die Zeit, die einer von uns (P.A.) in seinem Laboratorium verbringen durfte.

Eingegangen am 26. Juni 1970 [A 810]

- [1] A. Treibs, Liebigs Ann. Chem. 509, 103 (1934); Angew. Chem. 49, 682 (1936).

[2] D. H. Welte, Naturwissenschaften 57, 17 (1970).

[3] J. M. Hunt, III. Int. Wiss. Konf. Geochemie, Mikrobiologie und Erdölchemie (8. – 13. Okt. 1962), herausgeg. von v. Bese, Budapest 1963, S. 394.

[4] P. B. Hamilton, Nature 205, 284 (1965); G. Eglinton, P. M. Scott, T. Belsky, A. L. Burlingame, W. Richter u. M. Calvin, Advan. Org. Geochem. 1966, 41.

[5] K. Biemann, Mass Spectrometry. McGraw Hill, New York 1962, S. 170.

[6] T. C. Hoering in P. H. Abelson: Researches in Geochemistry. Wiley, New York 1967, Bd. 2, S. 87.

[7] R. Brandt, unveröffentlichte Ergebnisse (1967).

[8] R. D. McIver, Geochim. Cosmochim. Acta 26, 343 (1962).

[9] J. G. O'Connor, F. H. Burow u. M. S. Norris, Anal. Chem. 34, 82 (1962).

[10] R. D. McCarthy u. A. H. Duthie, J. Lipid Res. 3, 117 (1962); A. G. Douglas u. T. G. Powell, J. Chromatogr. 43, 241 (1969).

[11] I. R. Hills, G. W. Smith u. E. V. Whitehead, Nature 219, 243 (1968).

[12] P. H. Abelson, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 17, 379 (1959).

[13] D. B. Carlisle, Biochem. J. 90, 1 (1964).

[14] F. M. Swain in G. Eglinton u. M. T. J. Murphy: Organic Geochemistry. Springer, Berlin 1969, S. 374.

[15] G. W. Hodgson, B. Hitchon, K. Taguchi, B. L. Baker u. E. Peake, Geochim. Cosmochim. Acta 32, 737 (1968).

[16] a) P. E. Hare in G. Eglinton u. M. T. J. Murphy: Organic Geochemistry, Springer, Berlin, 1969, S. 438; b) J. Connan, Dissertation, Université de Strasbourg 1970.

[17] K. A. Kvenvolden, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 44, 628 (1967).

[18] R. B. Johns, T. Belsky, E. D. McCarthy, A. L. Burlingame, P. Haug, H. K. Schnoes, W. Richter u. M. Calvin, Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1191 (1966).

[19] V. Jarolim, M. Streibl, M. Horak, K. Hejno u. F. Šorm, Chem. Ind. (London) 1958, 1142.

[20] P. Albrecht u. G. Ourisson, Science 163, 1192 (1969).

[21] I. R. Hills u. E. V. Whitehead, Nature 209, 977 (1966).

[22] R. B. Schwendinger u. J. G. Erdman, Science 144, 1575 (1964).

- [23] *G. Mattern*, unveröffentlichte Ergebnisse (1970).

[24] *R. Ikan* u. *J. McLean*, *J. Chem. Soc.* 1960, 893.

[25] *R.B. Schwendiger* in *G. Eglinton* u. *M.T.J. Murphy*: *Organic Geochemistry*. Springer, Berlin 1969, S. 425.

[26] *M.T.J. Murphy*, *A. McCormick* u. *G. Eglinton*, *Science* 157, 1040 (1967).

[27] *G. Eglinton*, *P.M. Scott*, *T. Besky*, *A.L. Burlingame* u. *M. Calvin*, *Science* 145, 263 (1964).

[28] *M. Blumer*, *Science* 149, 722 (1965).

[29] *H. Knoche* u. *G. Ourisson*, *Angew. Chem.* 79, 1107 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 1085 (1967).

[30] *K. Stransky*, *M. Streibl* u. *V. Herout*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 32, 3213 (1967).

[31] *A.G. Douglas* u. *G. Eglinton* in *T. Swain*: *Comparative Phytochemistry*, Academic Press, London 1966, S. 57.

[32] *P.H. Abelson*, *Proc. World Petrol. Congr.*, Sect. I, Frankfurt a. M. 1963, S. 397.

[33] a) *R.F. Leo* u. *P.L. Parker*, *Science* 152, 649 (1966); b) *W.J. Cooper* u. *M. Blumer*, *Deep-Sea Res.* 15, 535 (1968).

[34] *P. Arpino*, *P. Albrecht* u. *G. Ourisson*, *C.R. Acad. Sci. Paris D* 270, 1761 (1970).

[35] *R.I. Morrison* u. *W. Bick*, *Chem. Ind. (London)* 1966, 596.

[36] *J.B. Davis*, *Petroleum Microbiology*. Elsevier, Amsterdam 1967, S. 65, 345.

[37] *V. Jarolim*, *K. Hejno*, *M. Streibl*, *M. Horak* u. *F. Šorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 26, 451 (1961); 26, 459 (1961).

[38] *H. Engelhardt*, *Abh. Hess. Geol. Landesanst.* 7, 17 (1922).

[39] a) *G. Matthes*, *Jahresber. Mitt. Oberrhein. Geol. Ver.* 38, 11 (1956); b) *D.H. Welte*, *Geol. Rdsch.* 55, 131 (1965).

[40] *O. Kennard*, *L.R. di Sanseverino*, *H. Vorbrüggen* u. *C. Djerassi*, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3433.

[41] *C. Sittler*, *Mem. Bur. Rech. Géol. Minière (France)* Nr. 58; *Colloque sur l'Eocène*, Paris 1968, S. 165.

[42] *P. Albrecht*, *Dissertation*, Université de Strasbourg 1969.

[43] a) *V. Wollrab*, *M. Streibl* u. *F. Šorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 28, 1904 (1963); b) *J.D. Brooks* u. *J.W. Smith*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1183 (1969).

[44] *P. Arpino*, unveröffentlichte Ergebnisse (1969).

[45] *J. Sever* u. *P.L. Parker*, *Science* 164, 1052 (1969).

[46] *J.E. Cooper* u. *E.E. Bray*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27, 1113 (1963). Die beiden Autoren haben einen Mechanismus vorgeschlagen, nach dem ein Carbonsäuremolekül durch Decarboxylierung über ein Radikal in Alkane und Carbonsäuren niedrigeren Molekulargewichts übergeht:

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2^{\bullet} + \text{CO}_2 + \text{H}^{\bullet}$$

[47] a) *W. Henderson*, *V. Wollrab* u. *G. Eglinton*, *Chem. Commun.* 1968, 710; b) *P. C. Anderson*, *P. M. Gardner*, *E. V. Whitehead*, *D. E. Anders* u. *W.E. Robinson*, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1304 (1969); c) *I.R. Hills*, *E.V. Whitehead*, *D.E. Anders*, *J.J. Cummins* u. *W.E. Robinson*, *Chem. Commun.* 1966, 752.

[48] *D.H.R. Barton*, *W. Carruthers* u. *K.H. Overton*, *J. Chem. Soc.* 1956, 788.

[49] *V. Jarolim*, *K. Hejno*, *F. Hemmert* u. *F. Šorm*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 873 (1965).

[50] *W. Carruthers* u. *D.A.M. Watkin*, *Chem. Ind. (London)* 1963, 1433.

[51] *G. Eglinton*, *Advan. Org. Geochem.* 1968, 1.

[52] *E.P. Swan*, *Forest Prod. J.* 15, 272 (1965).

[53] *P. Bey* u. *G. Ourisson*, unveröffentlichte Ergebnisse (1964).

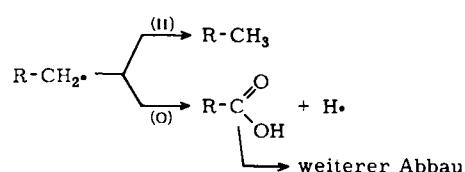
[54] *R.A. Dean* u. *E.V. Whitehead*, *Tetrahedron Lett.* 21, 768 (1961).

[55] *K. Kochloefl*, *P. Schneider*, *R. Pericha* u. *V. Bažant*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 28, 3362 (1963).

[56] a) *L. Birkofen* u. *W. Pauly*, *Brennstoff-Chem.* 50, 30 (1969); b) *J.D. Brooks*, *K. Gould* u. *J.W. Smith*, *Nature* 222, 257 (1969).

[57] *J.J. Cummins* u. *W.E. Robinson*, *J. Chem. Eng. Data* 9, 304 (1964).

[58] *E.D. McCarthy* u. *M. Calvin*, *Tetrahedron* 23, 2609 (1967).



- [47] a) *W. Henderson, V. Wollrab u. G. Eglinton, Chem. Commun. 1968, 710; b) P. C. Anderson, P. M. Gardner, E. V. Whitehead, D. E. Anders u. W.E. Robinson, Geochim. Cosmochim. Acta 33, 1304 (1969); c) I. R. Hills, E. V. Whitehead, D.E. Anders, J.J. Cummins u. W.E. Robinson, Chem. Commun. 1966, 752.*

[48] *D. H. R. Barton, W. Carruthers u. K. H. Overton, J. Chem. Soc. 1956, 788.*

[49] *V. Jarolim, K. Hejno, F. Hemmert u. F. Šorm, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 873 (1965).*

[50] *W. Carruthers u. D.A.M. Watkin, Chem. Ind. (London) 1963, 1433*

[51] *G. Eglinton, Advan. Org. Geochem. 1968, 1.*

[52] *E.P. Swan, Forest Prod. J. 15, 272 (1965).*

[53] *P. Bey u. G. Ourisson, unveröffentlichte Ergebnisse (1964).*

[54] *R. A. Dean u. E. V. Whitehead, Tetrahedron Lett. 21, 768 (1961).*

[55] *K. Kochloefl, P. Schneider, R. Pericha u. V. Bažant, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 3362 (1963).*

[56] a) *L. Birköfer u. W. Pauly, Brennstoff-Chem. 50, 30 (1969); b) J.D. Brooks, K. Gould u. J. W. Smith, Nature 222, 257 (1969).*

[57] *J.J. Cummins u. W.E. Robinson, J. Chem. Eng. Data 9, 304 (1964).*

[58] *E.D. McCarthy u. M. Calvin, Tetrahedron 23, 2609 (1967).*

- [59] E.D. McCarthy, W. van Hoeven u. M. Calvin, *Tetrahedron Lett.* 45, 4437 (1967).
- [60] J. Han u. M. Calvin, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 733 (1969).
- [61] a) G. Eglinton, A.G. Douglas, J.R. Maxwell, J.N. Ramsay u. S. Ställberg-Stenhagen, *Science* 153, 1133 (1966); b) J. Cason u. D.W. Graham, *Tetrahedron* 21, 471 (1965).
- [62] R.C. Murphy, M.V. Djuricic, S.P. Markey u. K. Biemann, *Science* 165, 595 (1969).
- [63] A.L. Burlingame u. B.R. Simoneit, *Nature* 218, 252 (1968).
- [64] a) J. Oro, T.G. Törnbäne, D.W. Nooner u. E. Gelpi, *J. Bacteriol.* 93, 1811 (1967); b) J. Han u. M. Calvin, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 64, 436 (1969).
- [65] M. Blumer u. W.D. Snyder, *Science* 150, 1588 (1965).
- [66] P. Albrecht u. G. Ourisson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 138 (1969).
- [67] M. Vercaemer, unveröffentlichte Ergebnisse (1969).
- [68] a) M. Kates, L.S. Yengoyan u. P.S. Sastry, *Biochim. Biophys. Acta* 98, 252 (1965); b) G.R. Whistane u. D.R. Threlfall, *Phytochemistry* 9, 213 (1970).
- [69] a) R.C. Clark jr. u. M. Blumer, *Limnol. Oceanogr.* 12, 79 (1967); b) E. Gelpi, H. Schneider, J. Mann u. J. Oro, *Phytochemistry* 9, 603 (1970).
- [70] H. Knoche, P. Albrecht u. G. Ourisson, *Angew. Chem.* 80, 666 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 631 (1968).
- [71] P.A. Schenk, *Advan. Org. Geochem.* 1968, 261.
- [72] a) J.W. Jurg u. E. Eisma, *Science* 144, 1451 (1964); b) O. Sieskind, unveröffentlichte Ergebnisse (1969).
- [73] D.H. Welte u. G. Ebhardt, *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 465 (1968).
- [74] H. Schneider, E. Gelpi, E.O. Bennet u. J. Oro, *Phytochemistry* 9, 613 (1970).
- [75] C. Ponnamperuma u. K.L. Pering, *Nature* 209, 279 (1966).
- [76] E.D. McCarthy u. M. Calvin, *Nature* 216, 642 (1967).
- [77] G. Natta, L. Porri, P. Corradini u. D. Morero, *Chim. Ind. (Milano)* 40, 362 (1958).
- [78] M.H. Studier, R. Hayatsu u. E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 151 (1968).
- [79] I. McLean, G. Eglinton, K. Douraghi-Zadeh, R.G. Ackman u. S.N. Hooper, *Nature* 218, 1019 (1968).
- [80] M.C. Louis u. B.P. Tissot, *Proc. 7. World Petrol. Congr.*, Mexico 1967, Elsevier, Amsterdam 1967, Bd. 2, S. 47.
- [81] G.T. Philippi, *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 1021 (1965).
- [82] a) G. Dunoyer de Segonzac, *Bull. Carte Géol. Alsace Lorraine* 17, 287 (1964); b) G. Dunoyer de Segonzac, *Dissertation, Université de Strasbourg* 1969.
- [83] J.A. Grunsch u. E. Eisma, *Advan. Org. Geochem.* 1966, 407.
- [84] J. Connan, unveröffentlichte Ergebnisse (1967).
- [85] R.A. Dean u. E.V. Whitehead, *Proc. World Petrol. Congr.*, Frankfurt a.M. 1963, Sect. 5, S. 261; D.H. Welte, *Erdöl - Kohle - Erdgas - Petrochem.* 20, 65 (1967).
- [86] D.H. Welte, *Erdöl - Kohle - Erdgas - Petrochem.* 17, 417 (1964); *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 49, 2246 (1965); J.M. Hunt, *World Oil* 167, 140 (1968).
- [87] E.G. Baker, *Science* 129, 871 (1959); E.G. Baker, *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists* 46, 76 (1962).
- [88] W.G. Meinschein, Y.M. Sternberg u. R.W. Klusman, *Nature* 220, 1185 (1968).
- [89] A.I. Oparin: *The Origin of Life*, Oliver and Boyd, Edinburgh 1957.
- [90] M. Calvin: *Chemical Evolution*, Oxford University Press, London 1969.
- [91] E.S. Barghoorn u. J.W. Schopf, *Science* 152, 758 (1966); A.E.J. Engel, B. Nagy, L.A. Nagy, C.G. Engel, G.O. Kremp u. C.M. Drew, *ibid.* 161, 1005 (1968).
- [92] S.R. Silverman in H. Graig, S.L. Miller u. G.J. Wasserburg: *Isotopic and Cosmic Chemistry*, North Holland, Amsterdam 1964, S. 92.
- [93] E.T. Degens in G. Eglinton u. M.T.J. Murphy: *Organic Geochemistry*, Springer, Berlin 1969, S. 304.
- [94] J. Oro, D.W. Nooner, A. Zlatkis, S.A. Wikström u. E.S. Barghoorn, *Science* 148, 77 (1965); W.G. Meinschein, *ibid.* 150, 601 (1965).
- [95] W. van Hoeven, J.R. Maxwell u. M. Calvin, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 877 (1969); J. Han u. M. Calvin, *Nature* 224, 576 (1969).
- [96] W.G. Meinschein, E.S. Barghoorn u. J.W. Schopf, *Science* 148, 461 (1965); K.A. Kvenvolden u. G.W. Hodgson, *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 1195 (1969).
- [97] J.W. Schopf, K.A. Kvenvolden u. E.S. Barghoorn, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 59, 639 (1968); K.A. Kvenvolden, E. Peterson u. G.E. Pollock, *Nature* 221, 141 (1969).
- [98] R. Robinson, *Nature* 212, 1291 (1966).
- [99] J.M. Hayes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1395 (1967).
- [100] D.W. Nooner u. J. Oro, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 1359 (1967).
- [101] R. Keller, *Dissertation, Universität Heidelberg* 1966.
- [102] R. Hayatsu, M.H. Studier, A. Oda, K. Fuse u. E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, 175 (1968); G.W. Hodgson u. B.L. Baker, *ibid.* 33, 943 (1969).
- [103] J. Han, B.R. Simoneit, A.L. Burlingame u. M. Calvin, *Nature* 222, 364 (1969).
- [104] J. Brooks u. G. Shaw, *Nature* 223, 754 (1969); W.M. Scott, V.E. Modzeleski u. B. Nagy, *ibid.* 225, 1129 (1970).
- [105] G.H. Draffan, G. Eglinton, J.M. Hayes, J.R. Maxwell u. C.T. Pillinger, *Chem. Brit.* 5, 296 (1969).
- [106] Artikelserie in *Science* 167, 751-779 (1970); P.I. Abell, G. Eglinton, J.R. Maxwell, C.T. Pillinger u. J.M. Hayes, *Nature* 226, 251 (1970).
- [107] J.P. Forsman u. J.M. Hunt, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 15, 170 (1958).
- [108] J. Brooks u. G. Shaw, *Nature* 220, 678 (1968).
- [109] M. Blumer u. W.D. Snyder, *Chem. Geol.* 2, 35 (1967).
- [110] R.M. Mitterer u. T.C. Hoering, *Carnegie Institution Year Book* 66, 510 (1968).
- [111] W.E. Robinson in G. Eglinton u. M.T.J. Murphy: *Organic Geochemistry*, Springer, Berlin 1969, S. 619.
- [112] A.L. Burlingame u. B.R. Simoneit, *Nature* 222, 741 (1969).
- [113] A.G. Douglas, K. Douraghi-Zadeh, G. Eglinton, J.R. Maxwell u. J.N. Ramsay, *Advan. Org. Geochem.* 1966, 315.
- [114] G.S. Bayliss, *Vortrag beim Amer. Chem. Soc. Meeting, San Francisco* 1968.