

**CHEMOFAZIES DER OLIGOZÄNEN SCHWARZPELITE  
VON ENSPEL (WESTERWALD, RHEINLAND-PFALZ)**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Guido Lüniger**

aus Neuss

2002

Berichtersteller:

Priv.-Doz. Dr. Lorenz Schwark

Prof. Dr. Detlev Leythaeuser

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 2002

# INHALT

	<b>Danksagung</b>	<b>V</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>VII</b>
	<b>Summary</b>	<b>IX</b>
<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung	2
1.2	Geologischer Überblick	6
1.3	Paläogeographie	9
1.4	Klimaentwicklung während des Tertiärs und Stellung der Schwarzpelite von Enspel	10
1.5	Kenntnisstand zur Paläoökologie von Enspel	12
1.6	Die Forschungsbohrung Enspel 1996/1	14
<b>2</b>	<b>PROBENAHE UND ANALYTIK</b>	<b>17</b>
2.1	Auswahl und Entnahme der Proben	17
2.2	Elementar-Analytik	17
2.3	Rock-Eval Pyrolyse	19
2.4	Extraktion	19
2.5	Alkalische Extraktion (Hydrolyse)	20
2.6	Extraktion separierter Blätter	20
2.7	Auftrennung der ASE-Extrakte	21
	2.7.1 Säulenchromatographische Abtrennung von Carboxylsäuren und hochpolaren Komponenten	21
	2.7.2 Auftrennung der Neutralfraktion mittels MPLC	21
2.8	Zugabe interner Standards	22
2.9	Derivatisierung der Carboxylsäuren und Alkohole	22
2.10	GC-FID Analytik	23
2.11	GC-MS Analytik	23
2.12	$\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis des organischen Materials	23
2.13	Bestimmung der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie (GC-irm-MS)	24
<b>3</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DES ORGANISCHEN MATERIALS ANHAND ORGANISCH-GEOCHEMISCHER PAUSCHAL-PARAMETER</b>	<b>26</b>
3.1	Ergebnisse	26
	3.1.1 Elementar-Analytik: Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff	26
	3.1.2 $\delta^{13}\text{C}$ des organischen Materials	29
	3.1.3 Rock-Eval Pyrolyse: $S_2$ , $S_3$ , HI, OI, $T_{\max}$	30
3.2	Diskussion	32

<b>4</b>	<b>LIPIDVERTEILUNGEN ALS INDIKATOR FÜR DIE HERKUNFT DES ORGANISCHEN MATERIALS</b>	<b>43</b>
4.1	Ergebnisse	43
4.1.1	Ausbeute der sequentiellen ASE-Extraktion	43
4.1.2	Zusammensetzung der Extrakte	45
4.1.3	Homologe Biomarker-Reihen: n-Alkylipide	47
4.1.4	Hopane und Hopansäuren	52
4.1.5	Steroid-Alkohole und andere Terpenoid-Alkohole	56
4.1.6	Extraktionen individueller Blätter	60
4.2	Diskussion	62
4.2.1	Molekulare Indikatoren für die Herkunft des organischen Materials	62
4.2.2	Variation des Lipidsignals über die Seegeschichte	67
4.2.2.1	Lipide allochthoner Herkunft	67
4.2.2.2	Lipide autochthoner Quellen	72
4.2.3	Mögliche Ursachen für die Dominanz des terrigenen organischen Materials	76
4.2.4	Bakterielle Bioproduktion	78
<b>5</b>	<b>KOMPONENTENSPEZIFISCHE KOHLENSTOFFISOTOPIE ZUR DIFFERENZIERUNG DER LIPIDQUELLEN</b>	<b>83</b>
5.1	Ergebnisse	84
5.2	Diskussion	87
5.2.1	Aquatische Primärproduzenten	87
5.2.2	Lipide allochthoner Herkunft	89
5.2.3	Isotopische Hinweise auf die Zusammensetzung der bakteriellen Bioproduktion	93
<b>6</b>	<b>ZEITLICHE ENTWICKLUNG DES ENSPEL-SEES</b>	<b>96</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>102</b>

### **Anhang**

A	Verzeichnis der Abbildungen im Text
B	verwendete Abkürzungen
C	Tabellen der Analysenergebnisse

### **Lebenslauf**

## DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde angeregt und begleitet durch Priv.-Doz. Dr. L. Schwark. Durch seine stete Diskussionsbereitschaft und seine vielfältigen Hinweise in allen fachlichen Belangen trug er maßgeblich zur erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit bei.

Das Probenmaterial, der Bohrung Enspel 1996/1 wurde freundlicherweise durch Dr. M. Wuttke, Abt. Bodendenkmalpflege des Rheinland-Pfälzischen Landesamts für Denkmalpflege, zur Verfügung gestellt.

Für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Laborarbeiten gilt mein Dank vor allem Renate Lösing. Darüber hinaus war sie mir, ebenso wie Yassin Hardi und Bianca Stapper, eine große Hilfe bei der Durchführung der GC-FID und GC-MS Analytik.

Dr. M. Thönnessen, Geographisches Institut Universität Köln, hat die Durchführung der Stickstoff-Messungen übernommen.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen des organischen Materials wurden von Sylvia Strecker durchgeführt, der ich ebenso wie Silke Vogt für zahlreiche Hilfestellungen und Diskussionen danke.

Die bearbeiteten fossilen Blattfragmente wurden freundlicherweise von Dr. Juliana Köhler, Landschaftsmuseum Westerwald, Hachenburg, bestimmt.

Dr. Sven-Oliver Franz, Geologisches Institut Universität Bonn, danke ich für die Erlaubnis, einen Teil seiner RFA-Daten benutzen zu dürfen.

Für die Möglichkeit der Diazomethan-Derivatisierung danke ich Dr. Rörden, Zentrale Wasseranalytik der GEW Köln, recht herzlich.

Bei Dr. Stefan Schouten und Dr. Jaap Sinninghe Damsté, Netherlands Institute for Sea Research (NIOZ), Texel, bedanke ich mich für die Möglichkeit der GC-irm-MS Messungen sowie zahlreiche anregende fachliche Diskussionen. Ebenfalls danke ich Dr. Josef Werne für seine Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während der Meßzeiten. Darüber hinaus gilt mein Dank allen Mitarbeitern der MBT-Gruppe des NIOZ für die wiederholten angenehmen Aufenthalte.

Diese Arbeit profitierte auch von zahlreichen Diskussionen mit anderen Bearbeitern der Enspel-Sedimente. Hier sind vor allem Dr. Andreas Clausing, Dr. Marita Felder sowie Dr. Sven-Oliver Franz zu nennen.

Ganz besonderer Dank geht an alle Kollegen und Freunde am Geologischen Institut der Universität Köln, die zu dieser Arbeit in vielfältiger Weise beigetragen haben. Nicht zuletzt gilt mein Dank Nicole Juraschek, Volker Schillak und Veronika Lüniger, die mir besonders in der Endphase dieser Arbeit eine große Hilfe waren.



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Sedimente des oberoligozänen Maarsees von Enspel wurden mit Hilfe von molekular- und isotopengeochemischen Methoden untersucht. Neben der Identifizierung der Herkunft des organischen Materials stand dabei die Rekonstruktion der zeitlichen Entwicklung des Ökosystems im Vordergrund. Aus der 140 m mächtigen Seesedimentabfolge wurden 102 Proben entnommen, an denen Elementaranalytik, Rock-Eval Pyrolyse sowie die Bestimmung der organischen Kohlenstoffisotopie durchgeführt wurde. Für die anschließende molekulare Detailanalytik der frei extrahierbaren und ester-gebundenen Lipide wurde ein repräsentativer Satz von 24 Proben ausgewählt. Ergänzend wurde an ausgewählten Proben die komponentenspezifische Kohlenstoffisotopie der Aliphaten- und Carboxylsäurefraktion bestimmt.

Die Daten der Elementaranalytik liefern C/N-Verhältnisse zwischen 25 und 66, was ebenso wie die pauschale Kohlenstoffisotopie des organischen Materials von -21,5 bis -33,7 ‰ vornehmlich auf eine Landpflanzen-Herkunft des organischen Materials hindeutet. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse der Rock-Eval Pyrolyse mit hohen HI-Werten von bis zu 800 mg KW/g Gestein sowie hohen  $S_2/TOC$ -Verhältnissen einen hohen Wasserstoffgehalt des organischen Materials an, wie er allgemein mit Algenbioproduktion verbunden wird. Hohe C/N-Verhältnisse zeigen dabei eine gute Korrelation mit hohen HI-Werten sowie hohen  $S_2/S_3$ -Verhältnissen, was dem zu erwartenden niedrigen Wasserstoffgehalt terrigenen organischen Materials widerspricht. Als Erklärungsmodell wird eine Transportfraktionierung des eingetragenen allochthonen organischen Materials postuliert, die zu einem bevorzugten Eintrag terrigener Blattwaxse führt. Es kann gezeigt werden, daß die Standardinterpretation der Rock-Eval Analytik für diagenetisch wenig belastete limnische Sedimente nicht ohne weiteres anwendbar ist und unter Umständen zu Fehlinterpretationen führen kann. Darüber hinaus kann jedoch auch belegt werden, daß die Rock-Eval Pyrolyse bei Beachtung dieser Einschränkung gut zur schnellen Charakterisierung des organischen Materials unreifer limnischer Sedimente geeignet ist.

Die molekulare Detailanalytik bestätigt mit einer Dominanz der langkettigen n-Alkane ( $nC_{27, 29, 31}$ ), n-Carboxylsäuren und n-Alkohole (jeweils  $nC_{26, 28, 30}$ ) die vornehmlich terrigene Herkunft des organischen Materials. Kurzkettige Lipide bis  $nC_{20}$  treten nur in einzelnen Proben in erhöhten Konzentrationen auf. Die Extraktion der ester-gebundenen Lipide zeigt für diese Proben einen ebenfalls deutlich höheren Anteil algenstämmiger  $nC_{16}$ - und  $nC_{18}$ -Carboxylsäuren, jedoch dominieren auch bei diesen Proben in der Summe beider Extrakte die Lipide allochthoner Herkunft. Die stichprobenartige

Extraktion einzelner fossiler Blattindividuen läßt keine klare taxonomische Zuordnung der Lipidverteilungsmuster erkennen, bestätigt aber in den Verteilungen der langkettigen n-Alkane und n-Carboxylsäuren die terrigene Herkunft dieser Lipide. Gleichfalls wird die überwiegend allochthone Herkunft durch die relativen Anteile von C<sub>27</sub>- bis C<sub>29</sub>-Stanolen bestätigt. Der Nachweis von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin belegt darüber hinaus die Anwesenheit von Angiospermen-Vegetation im Einzugsgebiet des Sees. Gegenüber der übrigen Seeabfolge wird das Lipidspektrum innerhalb des geringmächtigen Teufenintervalls zwischen 62,3 und 61,5 m nahezu ausschließlich durch die nC<sub>28</sub>-Carboxylsäure bestimmt, das korrespondierende nC<sub>27</sub>-Alkan tritt ebenfalls in deutlich erhöhten Konzentrationen auf. Beides wird als nahezu monospezifischer Eintrag eines speziellen Faunenelements interpretiert, das temporär die terrigene Umgebungsvegetation dominiert. Mit Werten um -20 ‰ sind zudem die Kohlenstoff-Isotopensignaturen der nC<sub>28</sub>-Carboxylsäure extrem schwer und liegen in einem für C<sub>4</sub>-Pflanzen typischen Bereich. Das mögliche Auftreten von C<sub>4</sub>-Pflanzen schon während des Oligozäns wird deshalb diskutiert.

Als dominierende aquatische Primärproduzenten können in verschiedenen Teufenabschnitten Dinoflagellaten durch Dinostanol- und Dinosterol-Gehalte von bis zu 1.500 µg/g TOC nachgewiesen werden. Daneben tragen Diatomeen bzw. Chrysophyceen maßgeblich zur autochthonen Primärproduktion bei, was durch hohe organische SiO<sub>2</sub>-Gehalte sowie eine Bevorzugung der nC<sub>15</sub>- und nC<sub>17</sub>-Alkane dokumentiert wird. Gesicherte Hinweise auf Cyanobakterien als photosynthetische Produzenten fehlen jedoch. Makrophytische Ufervegetation kann in verschiedenen Intervallen der Seegeschichte anhand der Bevorzugung charakteristischer n-Alkylipide im Bereich nC<sub>20</sub> bis nC<sub>24</sub> sowie der um bis zu 6 ‰ leichteren Kohlenstoffisotopien der betreffenden Lipide identifiziert werden. Hinweise auf mikrobielle Bioproduktion liefert der Nachweis verschiedener Hopane und Hopansäuren. 2 $\beta$ -Methylhopane und 2 $\beta$ -Methylhopansäuren können aufgrund der auffällig leichten Kohlenstoffisotopie der Hopanoide mit methanotrophen Organismen assoziiert werden und belegen einen aktiven Methanogenesezyklus im Ökosystem des Enspel-Sees. Die vergleichsweise schwere Isotopie der Trishomohopansäure belegt eine photosynthetische bakterielle Aktivität innerhalb der Wassersäule, in der als drittes mikrobielles Konsortium chemoautotrophe Bakterien einer „mid-water community“ differenziert werden können.

Basierend auf diesen Befunden wird in einem Modell die organofazielle Entwicklungsgeschichte des Enspel-Sees rekonstruiert.

## SUMMARY

Sediments of the Upper Oligocene Enspel oilshale deposit were analysed by bulk and molecular organic geochemistry and isotope geochemistry aiming towards a precise identification of the sources of organic matter and the reconstruction of the paleo-environmental conditions of Lake Enspel. From a 140 m sequence of lake sediments 102 samples were chosen for elemental analysis, Rock-Eval analysis and analysis of bulk organic carbon isotopic composition. A representative set of 24 samples was selected for detailed molecular investigations of the free extractable and ester-bound lipids. Additionally, compound specific carbon isotopic analysis was carried out on the aliphatics and carboxylic acids of selected samples.

Elemental C/N ratios in the range of 25 to 66 as well as bulk organic carbon isotopic data between  $-21,5$  and  $-33,7$  ‰ indicate mainly allochthonous terrestrial derived organic matter input. Conversely, Rock-Eval pyrolysis revealed HI values as high as 800 mg HC/g TOC and high  $S_2$ /TOC ratios showing high hydrogen contents of the organic matter as it would normally be associated with algal organic matter. High C/N ratios reveal a good correlation with high HI values and high  $S_2$ /TOC ratios which is in contrast with the expected low hydrogen content of terrigenous derived organic matter. An explanation is offered in the fractionation of terrigenous derived organic matter during transport into the lake leading to a preferential input of waxy leaf lipids into the lake sediments. Therefore, it can be shown that standard interpretation of Rock-Eval data should be applied carefully to diagenetically immature limnic sediments and can lead to misinterpretations. When this limitations are taken into account, Rock-Eval analysis is a suitable tool for fast organic matter typing in immature limnic sediments.

Molecular lipid analysis confirms the preferentially terrigenous derived organic matter input by a predominance of long chained n-alkanes ( $nC_{27, 29, 31}$ ), n-carboxylic acids and n-alcohols (both  $nC_{26, 28, 30}$ ). Short chain lipids up to  $nC_{20}$  contribute only in a few samples significantly to the extractable lipid composition. For these samples, the ester-bound lipids also reveal a higher proportion of algal derived  $nC_{16}$  and  $nC_{18}$  carboxylic acids. In the sum of both extracts, all samples show a predominance of terrigenous derived lipids. The extraction of randomly selected individual leaves reveals no significant lipid pattern allowing for a taxonomical assignment of the sedimentary lipid distributions. However, the terrigenous origin of the long chained lipids is confirmed by the leaf lipid distributions. Additionally, the relative proportions of  $C_{27}$  to  $C_{29}$  stanols verify the allochthonous origin of the lipids and the occurrence of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amyrin argues for the presence of angiosperm vegetation in the surrounding of the lake. In contrast to most parts of the lake

sequence, the depth interval between 62,3 and 61,5 m core depth shows a strong predominance of the nC<sub>28</sub> carboxylic acid accompanied by high concentrations of the corresponding nC<sub>27</sub> alkane. This is interpreted as an almost monospecific input of a special floral element which temporarily dominates the surrounding vegetation. Compound specific carbon isotopic data of the nC<sub>28</sub> carboxylic acids yield values around -20 ‰ which is clearly within the range of C4 plant material. Therefore, the possibility of C4 plant occurrence within the lake catchment as early as in Oligocene times is discussed.

Dinoflagellates have been identified as the predominant aquatic primary producers within several depth intervals as indicated by dinostanol and dinosterol concentrations up to 1.500 µg/g TOC. Additionally, significant contributions of diatoms or chrysophytes to the autochthonous bioproduction is indicated by high organic SiO<sub>2</sub> contents and elevated concentrations of nC<sub>15</sub> and nC<sub>17</sub> alkanes. No proof for a significant contribution of cyanobacteria to the photosynthetic community was obtained. Aquatic macrophytes vegetation in shallow waters can be identified in several stages of the lake history by elevated concentrations of characteristic lipids in the nC<sub>20</sub> to nC<sub>24</sub> range. For these samples nC<sub>20</sub> to nC<sub>24</sub> lipid carbon-isotope values depleted by more than 6 ‰ were encountered. Indications for microbial activity within the lake are given by the identification of a suite of hopanes and hopanoic acids. Based on their isotopic composition, 2β-hopanes and 2β-hopanoic acids can be attributed to methylotrophic organisms and indicate an active methanogenetic cycle within the Lake Enspel ecosystem. Furthermore, the comparably heavy carbon isotopic composition of the trishomohopanoic acid indicates photosynthetic bacterial activity within the water column. As a third bacterial consortium chemo-autotrophic bacteria belonging to a "mid-water community" can be differentiated.

Based on this results, a model of the organofacies evolution of Enspel lake is reconstructed.

## 1 EINLEITUNG

Seit dem beginnenden Tertiär ist der überwiegende Teil Zentraleuropas durchgehend landfest. Marine Ingressionen sind sowohl räumlich als auch zeitlich auf Senkungsstrukturen wie den Oberrheingraben oder den Leinetalgraben begrenzt, so daß umfangreiche und kontinuierliche Sedimentabfolgen weitgehend fehlen (Ziegler, 1988). Im Verlauf des Tertiärs kam es in dem vom französischen Massif Central bis zum tschechischen Egergraben reichenden Zentraleuropäischen Vulkangürtel zu zeitlich und räumlich ausgedehnten vulkanischen Aktivitätsperioden, mit denen eine Reihe bekannter und teilweise gut dokumentierter Seesysteme in genetischem Zusammenhang stehen (Pirrung et al., 2001). Die Entwicklung dieser Seen erfolgte häufig in lokalen vulkano-tektonischen Depressionen in der direkten Folge von Maar-Eruptionen.

Im deutschen Teil der tertiären Zentraleuropäischen Vulkanprovinz, die neben Eifel, Siebengebirge und Westerwald auch den Sprendlinger Horst, Vogelsberg und die Röhn umfaßt, sind mehr als 20 isolierte Seevorkommen bekannt (Pirrung et al., 2001). Zu erwähnen sind vor allem die eozänen Seesysteme von Eckfeld (Lutz et al., 1998; Pirrung, 1998; Mertz et al., 2000) und Messel (Jankowski & Littke, 1986; Goth et al., 1988; Michaelis et al., 1988; Nip et al., 1988; Püttmann & Goth, 1988; Rullkötter et al., 1988; Schaal & Ziegler, 1988; Freeman et al., 1990; Goth, 1990; Hayes et al., 1990). Weitere Seevorkommen des Zentraleuropäischen Vulkanfeldes sind neben den Sedimenten von Sieblos/Röhn (Martini, 1969, 1987) die oligozänen Maare von Hammerunterwiesenthal, Kleinsaubernitz und Baruth (Suhr & Goth, 1996; Goth & Suhr, 1998), die Seesedimente des Kunkskopfs bei Burgbrohl/Eifel (Ahrens, 1929) und des Stößchens bei Königswinter (Gaudant, 1988) sowie die vor allem aufgrund ihres Fossilinhaltes bekannten Seesedimente von Rott (Gaudant, 1988; Mörs, 1995, 1996). Eine umfassende Bearbeitung steht für die meisten der heute bekannten Lokalitäten jedoch noch aus. Als weitere Seeabfolgen tertiären Alters in Mitteleuropa sind in erster Linie die eozänen Sedimente des Geiseltals bei Halle (Haubold & Hellmund, 1997) sowie die miozänen Seesedimente aus den Impaktstrukturen des Steinheimer Beckens und des Nördlinger Ries zu nennen (Hollerbach et al., 1977; Jankowski, 1981; Bahrig et al., 1986; Barakat & Rullkötter, 1994, 1995, 1997; Schudack & Janz, 1997). Daneben sind außerhalb der Zentraleuropäischen Vulkanprovinz vor allem die eozäne Green-River Formation (Colorado, USA) (Collister, 1989, 1992; Collister et al., 1994; Horsfield et al., 1994) und die miozäne Clarkia Formation (Idaho, USA) (Sidow et al., 1991; Logan & Eglinton, 1994; Logan et al., 1995; Huang et al., 1995, 1996) intensiv bearbeitet worden und gut dokumentiert. Letztere zeigt analog zu den Sedimenten des Enspel-Sees eine teilweise erhebliche

Beeinflussung des ökologischen Systems durch benachbarten, aktiven Vulkanismus (Smiley & Rember, 1981).

Bedingt durch die vorgegebene Morphologie besitzen isolierte lakustrine Systeme vulkanotektonischer Herkunft eine Größe von selten mehr als wenigen km<sup>2</sup> und verfügen über ein nur sehr begrenztes hydrologisches Einzugsgebiet, wobei sie häufig übersteilte Uferhänge sowie eine im Verhältnis zur Oberfläche große Wassertiefe aufweisen. So besitzt der rezente Lac du Bouchet (Massif Central, Frankreich) bei einem Durchmesser von etwa 800 m lediglich ein Einzugsgebiet von 0,97 km<sup>2</sup> (Patience et al., 1995; Sifeddine et al., 1996). In gemäßigten Breiten ist für rezente Seen dieses Typs eine jahreszeitenabhängige thermische Stratifizierung des Wasserkörpers begleitet von anoxischen oder suboxischen Bedingungen im Monimolimnion charakteristisch (Lampert & Sommer, 1999). Sie unterscheiden sich damit grundlegend von solchen Seen, die an überregionale tektonische Strukturen gebunden sind und beträchtliche Größe erreichen können, wie etwa die rezenten Seen der Ostafrikanischen Riftzone oder die Großen Seen Nordamerikas.

Solche lakustrinen Systeme stellen ökologische Inseln dar, die im Unterschied zum marinen Sedimentationsraum wesentlich deutlicher von regionalen Umweltbedingungen beeinflusst werden. Durch die isolierte Lage und die direkte Beeinflussung durch den Eintrag terrigenen organischen Materials sind in ihren Sedimenten neben autochthonen Signalen des aquatischen Ökosystems auch Änderungen des umgebenden kontinentalen Umfeldes dokumentiert (Meyers, 1997). Gemessen an marinen Sedimentationsräumen ist die Lebensdauer lakustriner Systeme und damit der Zeitinhalt ihrer Sedimentabfolgen zumeist deutlich kleiner. Die schnelle Reaktion auf Umweltänderungen (Bick, 1998) und die häufig sehr hohe zeitliche Auflösung ihrer Sedimente erlauben die Dokumentation auch kurzfristiger paläoökologischer Veränderungen, deren Erfassung in marinen Sedimenten allgemein nicht möglich ist (u. a. Crowley et al., 1986; Mingram, 1998). Für den Zeitrahmen des Tertiärs stellen deshalb die Sedimente isolierter Seesysteme wichtige Archive für die Rekonstruktion von Umweltbedingungen und des Klimas im kontinentalen Mitteleuropa dar.

## **1.1 Zielsetzung**

Mit dem Kernmaterial der 1996 gemeinsam durch das Geologische Landesamt und dem Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz abgeteuften Forschungsbohrung Enspel 1996/1 steht ein Sedimentarchiv zur Verfügung, welches die gesamte Seegeschichte erfaßt. Damit wird erstmals für den zentraleuropäischen Raum die umfassende Rekonstruktion eines oligozänen Maarsees ermöglicht.

Von zentraler Bedeutung für die ökologische Interpretation ist die sichere und eindeutige Identifizierung der Quellen des organischen Materials. Während große Seesysteme, wie etwa die Großen Seen Nordamerikas, Gegenstand einer Vielzahl von Studien sind und der Hauptanteil des organischen Materials in solchen Systemen allgemein auf autochthone Bioproduktion zurückgeht (Meyers et al., 1980; Andren & Strand, 1981; Meyers & Ishiwatari, 1993; Silliman et al., 1996; Meyers & Takemura, 1997), kann in verhältnismäßig kleinen lakustrinen Systemen wie Maarseen die Quelle des organischen Materials abhängig von der Beckenmorphologie, Höhe der aquatischen Bioproduktion und Topographie des Einzugsgebietes wesentlich stärker variieren (Cranwell, 1974; Brooks et al., 1976; Ishiwatari et al., 1980). Neben der Dominanz autochthoner Bioproduktion kann der allochthone Eintrag organischen Materials durch Zuflüsse, Windfracht sowie Oberflächenabfluß aus der unmittelbaren und mittelbaren Umgebung des Sees einen erheblichen Anteil am organischen Material des Sees ausmachen (Meyers & Ishiwatari, 1993).

In einem ersten Schritt soll deshalb mit Hilfe pauschaler organisch-geochemischer Proxies die Herkunft des organischen Materials geklärt werden. Parameter wie das C/N-Verhältnis und die Isotopie des organischen Materials ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) sind in der Literatur gut dokumentiert und in ihrer Anwendbarkeit auf thermisch unreife Sedimente wie die Schwarzpelite von Enspel durch verschiedene Studien subrezenter lakustriner Systeme belegt (u. a. Prahl et al., 1980; Meyers & Ishiwatari, 1993; Tyson, 1995; Meyers, 1997; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Vergleichsweise selten findet zur Charakterisierung solcher Sedimente die Rock-Eval Pyrolyse Verwendung (Talbot & Livingstone, 1989; Ariztegui et al., 1996a, 1996b; Patience et al., 1996; Sifeddine et al., 1996; Wilkes et al., 1999). Üblicherweise stützt sich dabei die Interpretation auf die Verwendung des Wasserstoff-Index (HI). Niedrige HI-Werte werden mit terrigen-stämmigem organischem Material assoziiert, wogegen organisches Material der aquatischen Bioproduktion durch deutlich höhere HI-Werte ausgezeichnet ist (Espitalié et al., 1977, 1985; Hunt, 1995). In dieser Studie soll die Eignung der Rock-Eval Pyrolyse zur Charakterisierung des organischen Materials in lakustrinen Sedimenten beleuchtet werden. Zudem soll in Kombination mit zusätzlichen, etablierten Proxy-Parametern die Herkunft des organischen Materials geklärt werden.

Ein differenzierteres Bild über die Quellen des organischen Materials liefert die molekulare Detailanalytik der Lipide. Gut dokumentiert sind die Verteilungsmuster homologer Alkylipide wie n-Alkane, n-Carboxylsäuren und n-Alkohole. In Abhängigkeit von der Organismengruppe werden diese Lipide bevorzugt in unterschiedlichen Kettenlängen synthetisiert. Während die in-situ Bioproduktion durch mikrobielle Organismen und

aquatische Algen vor allem anhand kurzketziger Lipide mit Kettenlängen bis  $nC_{22}$  gekennzeichnet ist (Erwin, 1973; Shaw, 1974; Cranwell, 1976), zeichnen sich Blattwachsstämmige Lipide der allochthonen, terrigenen Vegetation durch eine deutliche Bevorzugung der langkettigen Homologen zwischen  $nC_{27}$  und  $nC_{33}$  (Alkane) sowie  $nC_{26}$  und  $nC_{32}$  (Carboxylsäuren und Alkohole) aus (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy & Walton, 1972; Kolattukudy, 1976). Gegenüber Laub- und Nadelgehölzen ist Grasvegetation dabei durch eine Tendenz zu durchschnittlich längeren Lipiden gekennzeichnet. Daneben haben sich *n*-Alkane im Bereich von  $nC_{21}$  bis  $nC_{25}$  sowie *n*-Carboxylsäuren mit Kettenlängen zwischen  $nC_{22}$  und  $nC_{24}$  als indikativ für makrophytische Flachwasservegetation erwiesen (Barnes & Barnes, 1978; Cranwell, 1984; Ficken et al., 1998; Ficken et al., 2000). Ebenso eignet sich die relative Verteilung der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Steroidalkohole zur Herkunftscharakterisierung des organischen Materials (Huang & Meinschein, 1976). Darüber hinaus sollen die Beiträge verschiedener Organismengruppen durch spezifische Biomarker belegt werden. Neben möglichen Indikatoren für verschiedene Algenpopulationen wie Botryococcene (*Botryococcus braunii*) oder 4-Methylsterole (Dinoflagellaten), können Terpenoid-Alkohole des Oleanol- und Ursanoltyps zum Nachweis von Angiospermen-Vegetation im Einzugsgebiet des Sees dienen (Killops & Frewin, 1994).

In Sonderfällen sind langkettige *n*-Alkane auch aus Algen bekannt (Gelpi, 1968; Metzger et al., 1986), so daß die Herkunft der langkettigen Lipide besonders zu beleuchten ist. Die Extraktion einzelner, aus den Sedimenten separierter fossiler Blattindividuen soll hier in Stichproben das Lipidspektrum der allochthonen Umgebungsvegetation belegen. Durch die artgenaue Bestimmung der Blattfragmente soll zudem der Versuch unternommen werden, die Lipidverteilungen der beiden häufigst auftretenden Arten mit den Lipidverteilungen in den Sedimenten zu korrelieren.

Der Nachweis von Hopanen und Hopansäuren gibt Auskunft über die bakterielle Bioproduktion im Ökosystem des Enspel-Sees. Idealerweise können hierbei verschiedene Gemeinschaften mit deutlich unterschiedlichen Lebensbedingungen differenziert werden (Schoell et al., 1994). So kann durch die Identifizierung von Hopanen oder Hopansäuren mit einer zusätzlichen Methylgruppe in C2- oder C3-Position unter Umständen der Nachweis eines aktiven Methanogenese-Zyklus erbracht werden (Freeman, et al., 1990; Collier et al. 1992; Summons et al., 1999).

Neben der Analyse der freien, extrahierbaren Lipide ist für eine umfassende Betrachtung die Gewinnung solcher Lipide notwendig, die frühdiagenetisch in das makromolekulare Netzwerk des partikulären Protokerogens eingebunden wurden. In der alkalischen Hydrolyse des zuvor ASE-extrahierten Probenmaterials werden die ester-gebundenen

Lipide freigesetzt und sind so der gaschromatographischen Analytik zugänglich. Je nach Herkunft des organischen Materials ist der Anteil auf diese Weise gebundener Lipide unterschiedlich hoch. So werden Lipide der aquatischen Bioproduktion bevorzugt in das makromolekulare organische Material eingebunden und demzufolge durch die alleinige Extraktion der freien Lipide nicht erfaßt. Dies kann zu einer deutlichen Überbewertung des terrigenen Anteils des organischen Materials führen (Eglinton & Murphy, 1969; Cranwell, 1978; Meyers & Ishiwatari, 1993).

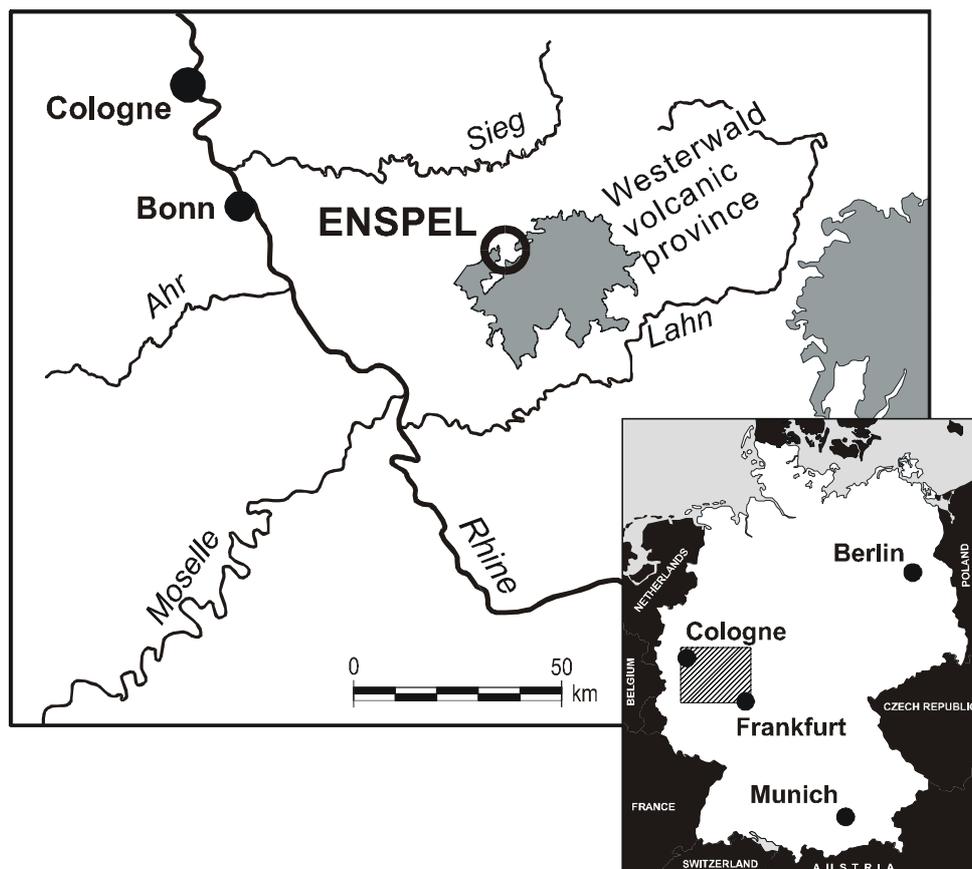
Ergänzend liefert die komponentenspezifische Kohlenstoffisotopie (GC-irm-MS Analytik) Hinweise auf die Herkunft des organischen Materials (Freeman et al., 1990; Rieley et al., 1991; Collister, 1992). Während Hopane und Hopansäuren mit einer zusätzlichen Methylgruppe in C3-Position eindeutig mit methanogenetischen Organismen in Verbindung stehen, sind C2-methylierte Hopanoide neben methylotrophen Bakterien auch aus Cyanobakterien bekannt (Summons et al., 1999). Eine eindeutige Zuordnung ist hier mit Hilfe der Kohlenstoffisotopie der Hopane möglich (Freeman et al., 1990). Daneben liefern die Isotopenverhältnisse der algenstämmigen Lipide Hinweise auf den Grad der Rezyklierung organischen Materials in der Wassersäule.

Mit ausschließlich molekular-geochemischen Methoden oder der paläontologischen Untersuchung von Pollen und Sporen, ist es nicht zweifelsfrei möglich, zwischen dem Eintrag von Pflanzen mit C3- oder C4-Photosyntheseweg zu differenzieren (Huang et al., 1999). Aufgrund unterschiedlich effektiver Mechanismen der CO<sub>2</sub>-Aufnahme und -Metabolisierung im Zuge der Photosynthese unterscheiden sich diese beiden jedoch deutlich in ihrer Kohlenstoffisotopie. Die globale Verbreitung von C4-Pflanzen ist bisher erst ab dem oberen Miozän sicher belegt (Cerling et al., 1997), jedoch postulieren Kuypers et al. (1999) das Auftreten von C4-Pflanzen bereits für die Cenoman/Turon-Grenze. Auch die lange Zeit geltende Meinung einer Bindung des C4-Metabolismus an warm-aride Klimate muß differenzierter betrachtet werden. Zumindest für einen Subtyp dieses Metabolismus konnte eine effektive CO<sub>2</sub>-Aufnahme auch unter gemäßigten Klimabedingungen nachgewiesen werden (Hattersley, 1992). Darüber hinaus wurde C4-Metabolismus auch in marinen einzelligen Algen nachgewiesen sowie in rezenten Pflanzen, denen die für zwingend notwendig erachtete Kranz-Anatomie fehlt (Sage & Monson, 1999; Voznesenskaya et al., 2001). Diese Erkenntnisse lassen sowohl in rezenten Lebensräumen als auch in fossilen Ökosystemen eine deutlich weitere Verbreitung dieses Pflanzentyps erwarten, als bisher angenommen wurde. Isotopen-geochemische Indizien für das Auftreten von C4-Vegetation sind deshalb für die See-sedimente von Enspel mit besonderem Augenmerk zu prüfen. Der direkte Nachweis von C4-Pflanzen für das obere Oligozän würde zu einem der frühesten Belege dieses Pflanzentyps überhaupt zählen.

Aufbauend auf der Identifizierung der einzelnen Lipidquellen sollen Variationen in der Beteiligung der einzelnen Organismenklassen über die Seegeschichte aufgezeigt werden. Ziel ist es dabei, ein Modell des Enspel-Sees zu erstellen, das die Entwicklung von der initialen Seephase im Anschluß an die Maar-Eruption bis zur Terminierung des Gewässers durch das Einfließen eines basaltischen Lavastroms nachvollzieht.

## 1.2 Geologischer Überblick

Das Schwarzpelit-Vorkommen von Enspel liegt unmittelbar östlich der gleichnamigen Ortschaft am nordwestlichen Rand der Westerwälder Vulkanprovinz, etwa 6 km südwestlich von Bad Marienberg sowie 75 km östlich von Koblenz (Abb. 1). Obwohl die Genese des Seebeckens nicht abschließend geklärt ist, sprechen geologische und geophysikalische Befunde für die Entwicklung des Sees in einer auf explosiven Maar-Vulkanismus zurückgehenden, stark übertieften Caldera, welche innerhalb einer syn-sedimentären, süd-südost streichenden Grabenstruktur angelegt wurde (Pirrung, 1997; 1998). Die geologische Situation des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel ist in



**Abb. 1:** Lage des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel am Nordrand der tertiären Westerwälder Vulkanprovinz, Rheinland-Pfalz.

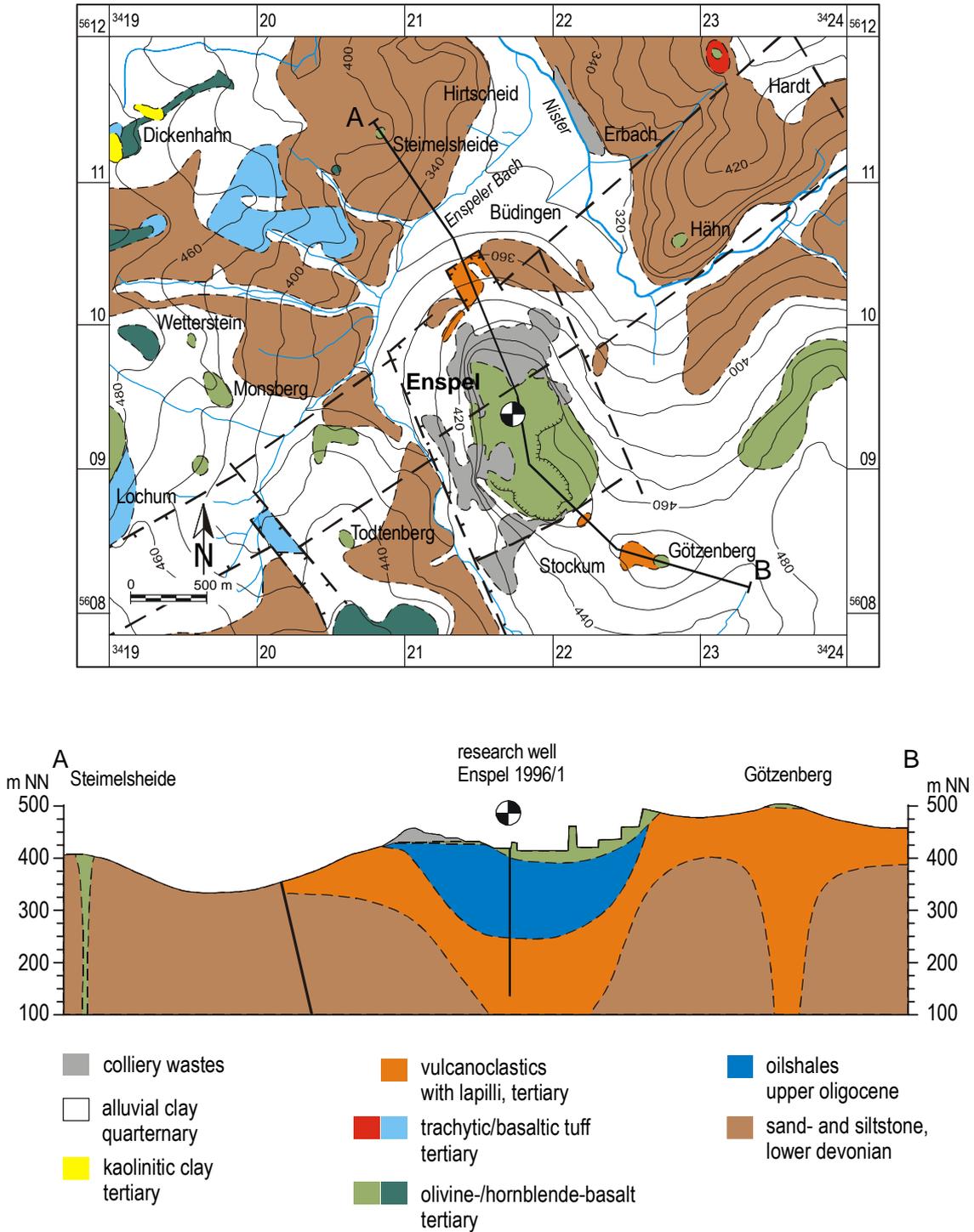
**Fig. 1:** Location-map of the Enspel oilshale deposit at the northern rim of the Tertiary volcanic province of the Westerwald, Rhineland-Palatinate.

Abbildung 2 skizziert. Das umgebende Grundgebirge wird aus verfalteten, klastischen Sedimenten des Emsiums gebildet (Meyer & Stets, 1980). Vorwiegend sind dies glimmerführende, dunkelgraue Silt- und Tonsteine sowie bräunliche, quarzitisches Sandsteine.

Die Abfolge der Seesedimente besteht aus einer Wechselfolge von dunkelbraunen bis olivbraunen, teilweise sehr gut laminierten, fossilreichen Peliten, in die eine hohe Zahl von pyroklastischen Lagen unterschiedlicher Korngröße sowie subaquatische gravitative Resedimente eingeschaltet sind (Felder et al., 1998). Dünnschliffpetrographische Untersuchungen, durchgeführt an Schwarzpeliten aus Kurzbohrungen und oberflächennaher Grabungsstellen, zeigen eine zumindest teilweise Herkunft der Pelite aus der Verwitterung größerer vulkanoklastischer Materials (Gaupp & Wilke, 1998). In Abhängigkeit von ihrem teilweise hohen Gehalt an organischem Kohlenstoff weisen die Schwarzpelite eine gewisse Brennbarkeit auf, weshalb gegen Ende des 19. Jahrhunderts als Blätterkohlen bezeichnete Partien zur Verwendung im Hausbrand lokal begrenzt abgebaut wurden. Auf diese Abbautätigkeit gehen auch die ersten dokumentierten Fossilfunde, vorwiegend Fische der Art *Palaeorutilus enspelensis* zurück (v. Dechen, 1884; Angelbis & Schneider, 1891). Seit 1990 wird in systematischen Rettungsgrabungen durch das Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Referat für Erdgeschichtliche Denkmalpflege, versucht, den durch seine hervorragende Erhaltung ausgezeichneten Fossilbestand der Schwarzpelite zu sichern.

Terminiert wurde die See-Entwicklung durch das Einfließen eines basaltischen Lavaströms, der von einem südlich gelegenen Eruptivzentrum gefördert wurde (Jung, 1996) und das gesamte Seebecken auffüllte (Schreiber, 1995; Pirrung, 1997). Einen Rest dieses Vulkanits stellt der heute im Abbau stehende, als Nephelin-normativer Basanit klassifizierte (Schreiber, 1994) und bis zu 100 m mächtige „Stöffel-Basalt“ dar, der als Härtling die Seesedimente überlagert. Die Verbreitung der Seeablagerungen ist heute auf die laterale Ausdehnung des Basalts beschränkt (Pirrung et al., in Vorb.).

Kalium-Argon Datierungen des Basalts ergaben ein radiometrisches Alter von  $31,4 \pm 1,4$  Ma (Horn & Müller-Sohnius, 1988). Dies ist konsistent mit Funden von Kleinsäugetern, welche die Zuordnung zur Säugetierzone MP-28 erlauben (Storch et al., 1996), woraus sich ein oberoligozänes Alter der Seesedimente ergibt. Bestätigt werden konnte diese Altersstellung durch die Identifizierung von Blättern und Früchten, deren stratigraphische Verbreitung auf das obere Oligozän beschränkt ist (Köhler, 1997).

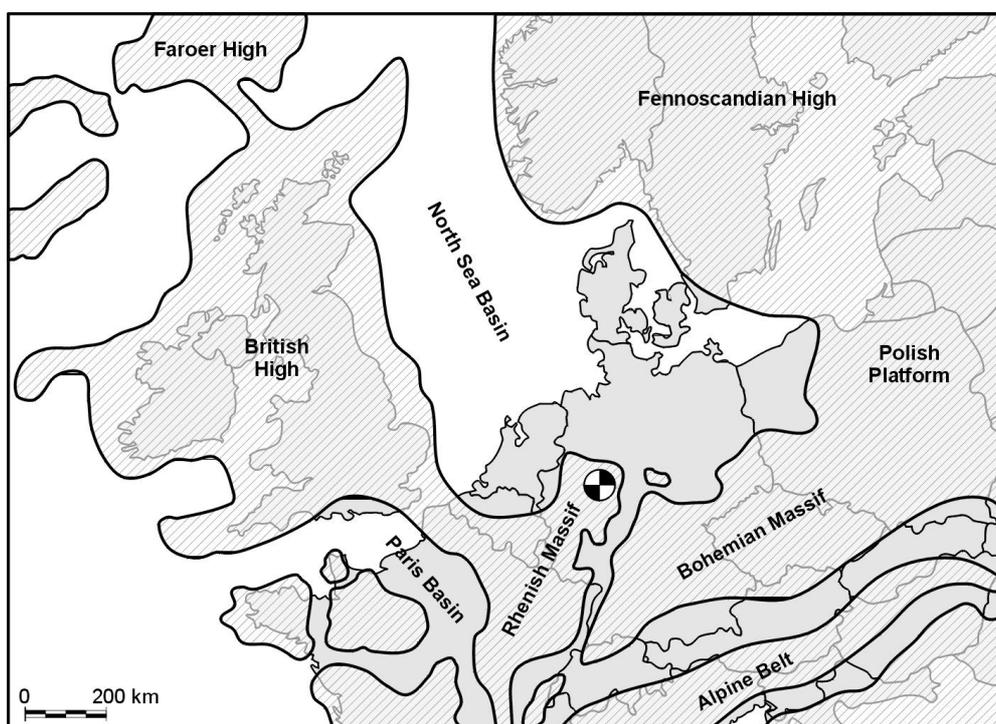


**Abb. 2:** Geologische Übersichtskarte des Schwarzepelit-Vorkommens von Enspel und Umgebung sowie Profilschnitt durch das Vorkommen. Die Position der Forschungsbohrung Enspel 1996/1 im Zentrum des ehemaligen Seebeckens ist gekennzeichnet (⊙). Für den Profilschnitt wurde die Lage der Bohrung auf die Profillinie projiziert. Leicht verändert nach Pirrung (1998).

**Fig. 2:** Geological map of the Enspel oil shale-deposit and surrounding areas. The position of research well Enspel 1996/1 at the center of the Enspel Lake-basin is indicated (⊙). The cross-section shows the drilling-position projected onto the profile-line. Slightly modified after Pirrung (1998).

### 1.3 Paläogeographie

Im heutigen Westerwald, als Teil des subaerisch exponierten Rheinischen Schiefergebirges, wurden während des frühen Tertiärs infolge tiefgreifender chemischer Verwitterung des paläozoischen Grundgebirges weite Rumpfflächen angelegt (Glatthaar, 1976). Während des oberen Eozäns begann die Absenkung lokaler, isolierter Becken, in denen sich erste fluvio-lakustrine und lakustrine Systeme mit hauptsächlich toniger Sedimentation und eingeschalteten Braunkohlen etablierten (Pflug, 1959; Ahrens, 1964). Im mittleren Oligozän dokumentierte die Ablagerung der Vallendar-Schotter die beginnende Blockhebung des Westerwaldes.



**Abb. 3:** Paläogeographische Situation Mitteleuropas während des oberen Oligozäns (Chatt) (vereinfacht nach Ziegler, 1988). Die Lage des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel auf dem nördlichen Rhenischen Block ist markiert (⊕).

**Fig. 3:** Paleogeographic situation of Mid-Europe during the upper Oligocene (Chatt) (simplified after Ziegler, 1988). Location of the Enspel Oilshale-deposit within the northern Rhenish Block is indicated (⊕).

Mit dem oberen Oligozän (mittleres Chatt) setzte eine mehrphasige Periode vulkanischer Aktivität ein, die bis in das Quartär anhielt (Lippolt & Todt, 1978). Die Hauptphase der Fördertätigkeit datiert dabei auf die Periode zwischen oberem Oligozän und unterem Miozän. Es können zwei magmatochemische Provinzen differenziert werden, die zusammen eine Fläche von über 700 km<sup>2</sup> umfassen. Während im südwestlichen Westerwald phonolitische, trachyandesitische sowie trachytische Magmen gefördert wurden, kam es im nördlichen und östlichen Westerwald zu ausschließlich basischem Vulkanismus

(Schreiber, 1994) mit über 100 m mächtigen Ergußdecken von Nephelinbasaniten, Alkaliolivinbasalten und Tholeiiten. Zu deren nördlichen Ausläufern zählt auch der Basanit des Stöffel-Basalts, der die Seesedimente von Enspel überlagert.

Zur gleichen Zeit bestand über den Leinetalgraben östlich des Westerwalds eine marine Anbindung des Nordseebeckens an das zur Tethys hin geöffnete Senkungsfeld des Oberrheingrabens. Auch wurde die sich absenkende Niederrheinische Bucht durch eine von Norden übergreifende Transgression erfaßt, der Bereich des Hohen Westerwaldes geriet jedoch zu keiner Zeit unter marinen Einfluß und blieb bis in das Quartär subaerisch exponiert. Abbildung 3 gibt die paläogeographische Situation Mitteleuropas während des Chatt sowie die Lage des Enspel-Sees schematisiert wieder (Ziegler, 1988).

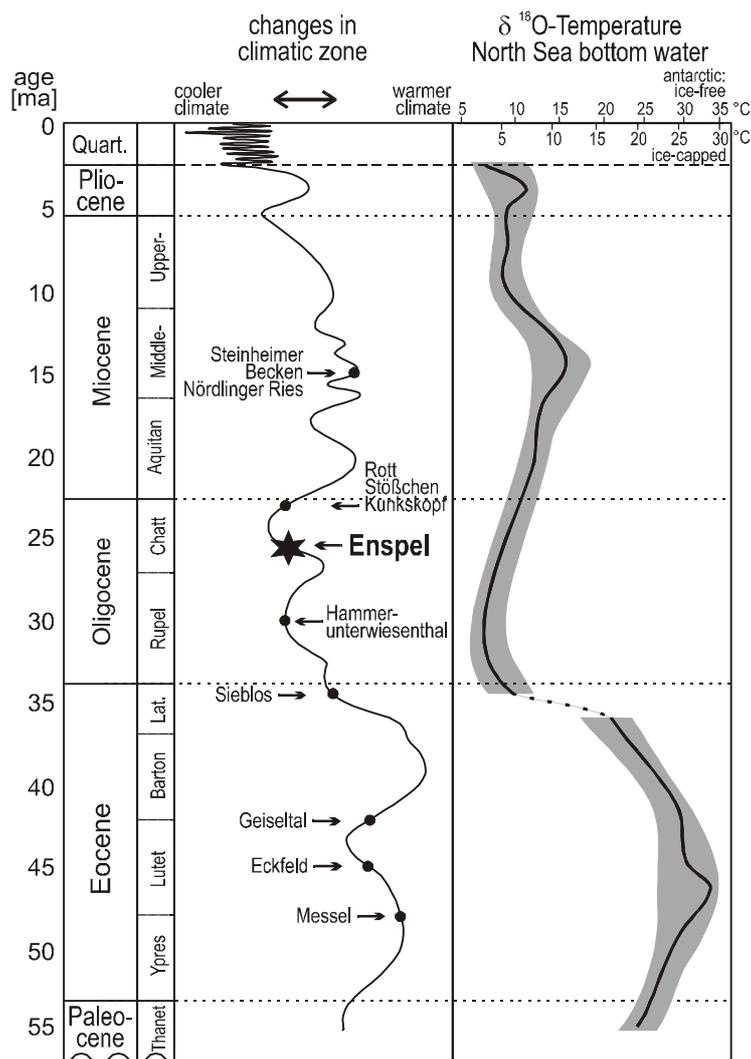
Ab dem Miozän kam es verstärkt zu Hebungsbewegungen der einzelnen tektonischen Blöcke des heutigen Westerwaldes (Steckhan, 1973). Die heutige geomorphologische Gestaltung des Westerwaldes wurde im Pleistozän angelegt und ist das Produkt fluviatiler sowie periglazialer Erosionsprozesse.

#### **1.4 Klimaentwicklung während des Tertiärs und Stellung der Schwarzpelite von Enspel**

Klimarekonstruktionen für das kontinentale Tertiär Mitteleuropas basieren im wesentlichen auf paläobotanischen und florensoziologischen Untersuchungen (Mai & Walther, 1991; Krutzsch et al., 1992; Mai, 1995). Hierbei werden den einzelnen Florenfundstellen anhand der jeweiligen Artenvergesellschaftungen Klimatypen zugeordnet, woraus sich die klimatischen Änderungen während des Tertiärs rekonstruieren lassen (Abb. 4). Obwohl lokale Einflüsse das Klimabild einer Florenfundstelle stark prägen können, liefert das so rekonstruierte Klimageschehen des Tertiärs eine gute Übereinstimmung mit den absoluten  $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturen des Nordsee-Bodenwassers (Buchardt, 1978) (Abb. 4).

Das subtropisch-humide Klima der Oberkreide setzte sich, mit Ausnahme einer kurzfristigen globalen Abkühlung zur Kreide-Tertiär Grenze, auch während des beginnenden Tertiärs bis in das Eozän fort (Schwarzbach, 1968; Savin et al., 1975). Infolge fehlender Poleiskappen waren die gemäßigten Breiten bis in die Polarregion ausgedehnt (Mai, 1995). Im Laufe des Eozäns ging das frostlose paratropische Regenklimate des Untereozäns graduierlich in ein subtropisches Klima während des Mitteleozäns über, um zum oberen Eozän wieder zu feucht-subtropischen Regenklimate zu wechseln (Mai, 1995). Für das mittlere Eozän von Messel wird von Krutzsch et al. (1992) subtropisches Klima mit trockenen Wintern und regenreichen Sommern angenommen. Die etwas jüngeren, ausgedehnten Braunkohlen von Geiseltal/Halle sowie die von Eckfeld

sprechen für humide Bedingungen mit hohen Niederschlagsmengen (Albers, 1981). Im Zuge der terminalen eozänen Temperaturniedrigung änderten sich die klimatischen Bedingungen im Oligozän hin zu warm-gemäßigten Regenklimate mit mittleren Sommertemperaturen von 13-15 °C (Krutzsch et al., 1992). Gleichzeitig kam es zur Einwanderung arкто-tertiärer Florenelemente nach Mitteleuropa (Buzek et al., 1990). Das Oberoligozän war durch eine erneute Erwärmung des Klimas mit Jahresmitteltemperaturen bis ca. 17 °C gekennzeichnet, die bis in das tiefere Miozän anhielt.



**Abb. 4:** Veränderungen des Paläoklimas während des Tertiärs basierend auf der Rekonstruktion von Florenvergesellschaftungen und Veränderungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur der Nordsee. Neben den Schwarzpeliten von Enspel sind ergänzend die stratigraphischen Positionen weiterer Fundstellen tertiärer Faunen Zentraleuropas eingetragen. Altersstellung der Lokalitäten nach Angaben von Krutzsch et al. (1992) sowie Clausing (2001),  $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturen aus Buchardt (1978).

**Fig. 4:** Palaeoclimatic changes during the Tertiary based on the reconstruction of floral assemblages and changes in the  $\delta^{18}\text{O}$ -temperature of north-sea bottom water. Stratigraphic position of the Enspel oilshale deposit and additional locations are indicated. Stratigraphic placement after Krutzsch et al. (1992) and Clausing (2001),  $\delta^{18}\text{O}$  data from Buchardt (1978).

Die präoligozänen Klimabedingungen wurden dabei jedoch nicht mehr erreicht (Weyland, 1948; Albers, 1981). Eine von verschiedenen Autoren (u. a. Bolten et al., 1976) angenommene temporäre Erwärmung mit zunehmender Trockenheit während des oberen Miozäns wurde bereits an der Grenze zum Pliozän abgelöst durch eine zunehmende Abkühlung, die zu gemäßigten Klimaten in Zentraleuropa führte, welche mit den rezenten Klimabedingungen vergleichbar waren. Bereits während des Pliozäns kam es zu zyklischen Klimaschwankungen, die in ihrer Intensität und Frequenz zum Ausgang des Tertiärs zunahmten und klimatisch in die Vereisungsphasen des Pleistozäns überleiteten (Mai, 1995).

Für die oberoligozänen Schwarzpelite von Enspel ergaben florensoziologische Untersuchungen eine arкто-tertiäre Florenassoziation mit einzelnen tethyalen Elementen (Köhler, 1997). In diesem für das Oberoligozän charakteristischen parallelen Auftreten beider Floren spiegeln sich die gegenüber dem älteren Tertiär kühleren klimatischen Bedingungen wider. Auf der Basis der 'nearest living relative'-Methode (Mosbrugger & Utescher, 1997) konnte daraus ein warm-gemäßigtes Klima mit Temperaturen im Jahresmittel von 14-16 °C und durchschnittlichen Niederschlagsmengen von 980 bis 1.194 mm/Jahr rekonstruiert werden. Mit mittleren Temperaturen des kältesten Monats zwischen -0,5 und 6,2 °C sowie um 25 °C für den wärmsten Monat, ist es etwa mit dem rezenten Klima von Tokyo (Japan) oder Richmond (USA) vergleichbar (Köhler, 1997). Damit reihen sich die für die Lokalität Enspel rekonstruierten klimatischen Bedingungen gut in die von verschiedenen Autoren für Mitteleuropa postulierten Bedingungen ein (Köhler, 1997).

### **1.5 Kenntnisstand zur Paläoökologie von Enspel**

Bisherige Rekonstruktionen basieren weitgehend auf der Bearbeitung des Tops der Schwarzpelit-Abfolge, das mit einer Mächtigkeit von ca. 2 m durch Grabungsstellen des Rheinland-Pfälzischen Landesamtes für Bodendenkmalpflege aufgeschlossen ist, sowie auf der Bearbeitung verschiedener Flachbohrungen, die eine maximale Endteufe von 24 m erreichten (Gaupp & Wilke, 1998).

In hauptsächlich paläontologisch ausgerichteten Studien konnten Elemente der autochthonen Bioproduktion identifiziert werden. Beschrieben ist das lagenweise monospezifische Auftreten von Dinoflagellaten-Cysten (Köhler, 1997; Clausing, 1998; Köhler & Clausing, 2000; Schiller, 2000). Mit der Art *Cleistosphaeridium lacustre* konnte eine neue, bisher nur für das lakustrine Becken von Enspel beschriebene Gattung nachgewiesen werden (Köhler, 1997). Letztere gilt aufgrund ihrer massenhaften Erhaltung als hauptsächlich Primärproduzent des Enspel-Sees (Köhler & Clausing, 2000). Das Schwarzpelit-Vorkommen von Enspel ist damit eines der wenigen tertiären See-

vorkommen, in denen Dinoflagellaten einen erheblichen Anteil der Primärproduzenten stellen. Beschrieben ist eine ähnliche Dominanz für die Sedimente der Clarkia Formation, Idaho, USA (Batten et al., 1999). Ebenso wie kieselige Chrysophyceen-Cysten, treten Diatomeen (Bacillariophyceae) lagenweise gehäuft auf und können maßgeblich zur Lamination der Schwarzpelite beitragen (Clausing, 1998). Dominierend sind die Arten *Aulacoseira cf. islandica*, *Fragilaria cf. construens*, *Gomphonema bohemicum* sowie *Melosira undulata* (Schiller, 2000). Grünalgen sind durch die Gattungen *Tetraedron* und *Botryococcus* mikroskopisch belegt (Clausing, 1998; Schiller, 2000). In Form von Gemulae und monoaxonen Spiculae konnten Reste von Kieselschwämmen nachgewiesen werden (Schiller, 2000).

Bakterielle Biomasse wurde anhand agglutinierender Bakterienmatten identifiziert, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Cyanobakterien zurückzuführen sind (Wuttke & Radtke, 1993).

Die Vegetation des Umlandes ist durch zahlreiche Funde von Blättern und Blattfragmenten sowie dem mikropaläontologischen Nachweis von Pollen und Sporen belegt (Köhler, 1997). Dabei konnten neben Elementen eines arten- und individuenreichen mesophytischen Waldes nur wenige Taxa einer Auenwaldvergesellschaftung nachgewiesen werden. Ufervegetation ist vor allem durch Farne sowie verschiedene Gräser belegt. Einen nur geringen Anteil an der nachgewiesenen Flora haben Wasserpflanzen wie *Stratiotes* und *Potamogeton*, die offenes, eutrophes Stillwasser belegen. Das Fehlen von größeren Holzfragmenten und Ästen spricht für das Fehlen größerer Zuflüsse mit entsprechender Transportenergie.

Die fossile Insektenvergesellschaftung von Enspel wird durch Haarmücken (Diptera) dominiert, deren überwiegende Zahl wenig disartikuliert erhalten ist, weshalb sowohl für die Wassersäule als auch für den Seegrund Stillwasserbedingungen angenommen werden können (Wedmann, 1998).

Anoxisches Bodenwasser sowie sauerstoffarmes Oberflächenwasser wurde durch Böhme (1998) aufgrund des Fehlens benthischer Organismen sowie der streng monospezifischen Fischfauna, die lediglich aus der neu beschriebenen Art *Paleoleuciscus papyraceus enspelensis* besteht, rekonstruiert. Die Wirbeltierfauna von Enspel umfaßt weiterhin neben Fröschen (Gattungen *Rana* und *Pelobates*), Kaulquappen (Gattung *Pelobates*), verschiedenen Salamandern und Schildkröten vor allem zahlreiche Kleinsäuger (Wuttke, 1997). Von besonderer Bedeutung ist der Erstfund des gleitflugfähigen Nagers *Eomys quercyi* aus der nur fossil bekannten Familie der Eomyiden (Storch et al., 1996).

Organisch-geochemische Studien an Sedimenten der Grabungsstellen erbrachten einen hohen Anteil funktionalisierter Lipide am extrahierbaren organischen Material. Obwohl oligozänen Alters, ist das organische Material der Schwarzpelite von Enspel keiner thermischen Reifung unterworfen gewesen, da durch die bis heute anhaltende subaerische Exposition des Westerwaldes keine Versenkung stattgefunden hat. Neben dem Nachweis autochthoner Bioproduktion ergeben sich Hinweise auf eine hauptsächlich terrigene Herkunft des erhaltenen organischen Materials (Schulz, 1996).

## **1.6 Die Forschungsbohrung Enspel 1996/1**

Durch die 1996 niedergebrachte Forschungsbohrung sollte die Sedimentfüllung des Enspel-Sees möglichst nahe des Depocenter erfaßt und bis zum Erreichen des Grundgebirges durchteuft werden (Felder et al., 1998). Die Festlegung des Ansatzpunktes für die Bohrung (TK 25 Blatt 5313 Bad Marienberg, H: 56 09330, R: 34 21810) erfolgte auf der Basis geologischer Geländebefunde im Rahmen verschiedener Kartierungen (Enzmann, 1994; Schmitt, 1994; Pirrung et al., in Vorb.), der Sedimentologie der vorausgegangenen Flachbohrungen sowie vor allem gravimetrischer Modellrechnungen (Pirrung, 1997). Die Position der Bohrung innerhalb des Schwarzpelit-Vorkommens ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Die gesamte Sedimentabfolge bis zur Endteufe von 256,3 m wurde mit einem Durchmesser von 110 mm vollständig gekernt. Die Aufnahme des Kerngewinns erfolgte direkt in Kunststoff-Liner, in denen das Kernmaterial bis zur Beprobung bei 3 °C in Kühlcontainern dunkel gelagert wurde.

Eine sedimentologische Beschreibung der Bohrung Enspel erfolgte durch Felder et al. (1998). Abbildung 5 gibt ein schematisiertes Bohrprofil wieder. Die erbohrte Beckenfüllung läßt in ihrer lithologischen Abfolge eine für vulkano-lakustrine Becken charakteristische sedimentologische Entwicklung erkennen.

Basis der erbohrten Abfolge bilden bis zu einer Teufe von 235 m kaolinitisierte Tonsteine und Quarzite des Grundgebirges, die bis zu Blockgröße erreichen und als syneruptive Nebengesteinsbreccien einer phreatomagmatischen Eruption gedeutet werden können. Im Hangenden folgen Vulkanoklastika und Nebengesteinsklasten in stark toniger Matrix, welche in ihrer Farbe von rotbraun über grüngrau bis nahezu weiß variieren. Zwischen 220 und 214,4 m Kernteufe wurde ein dichter, fragmentierter Basalt erbohrt, der als Lavastrom interpretiert wird, welcher in den bereits mit Grundwasser aufgefüllten phreatomagmatischen Explosionstrichter eingeflossen ist. Darüber folgen bis in eine Kernteufe von 142 m polymikte, syneruptive vulkanoklastische Breccien mit sehr schlecht sortierten, sauren und basischen Pyroklasten sowie Xenoklasten des umgebenden Grundgebirges (Felder et al., 1998).

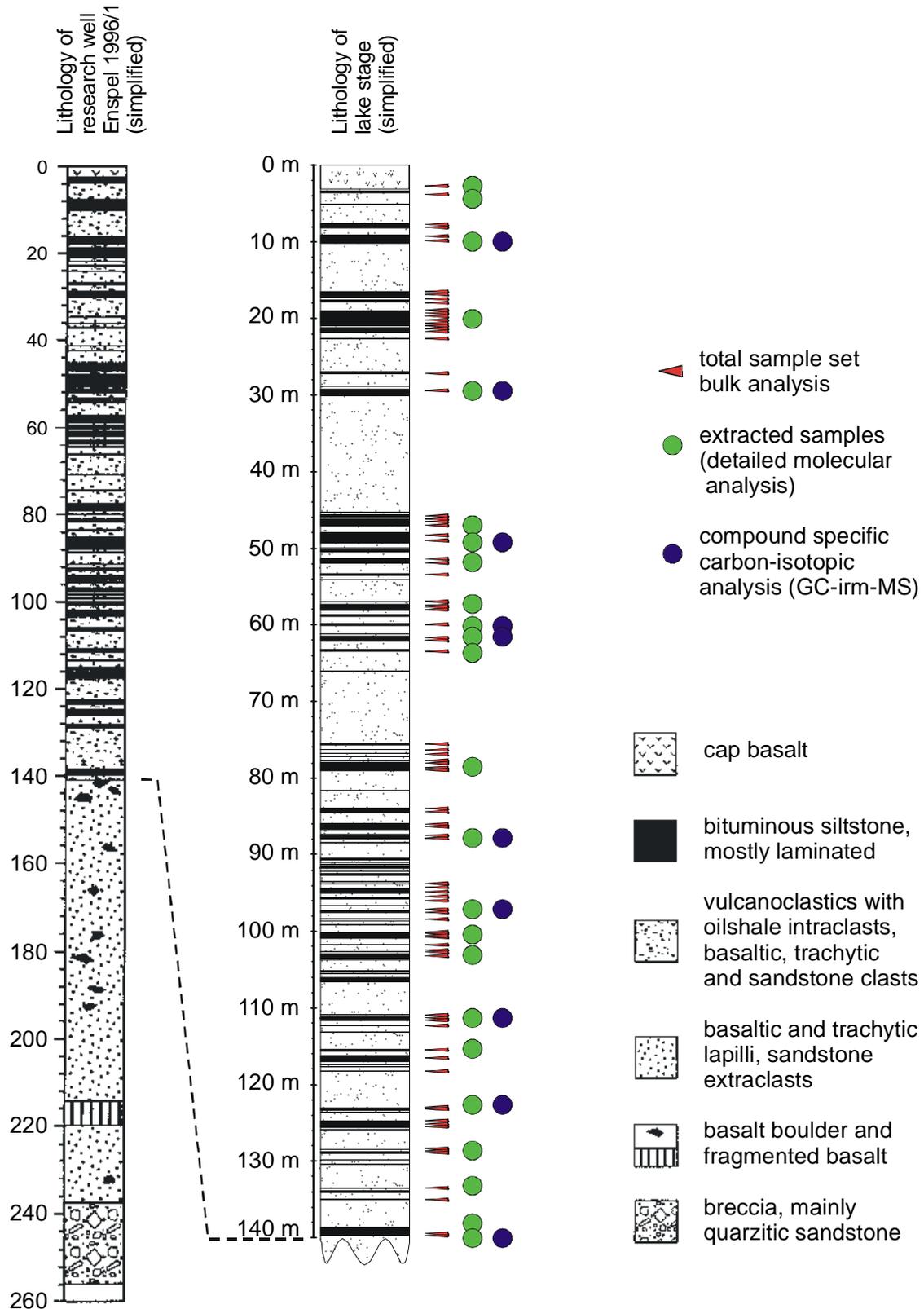


Abb. 5: Lithologisches Tiefenprofil der Bohrung Enspel 1996/1 und Position der Proben für Übersichtsanalytik, molekulare Detailanalytik und komponentenspezifische Kohlenstoffisotopie (GC-irm-MS). Lithologie nach Felder et al. (1998).

Fig. 5: Lithological depth-plot of the Enspel research well and the position of samples selected for bulk, detailed molecular, and compound specific carbon isotope analysis (GC-irm-MS). Lithology after Felder et al. (1998).

Oberhalb 142 m setzt die lakustrine Abfolge des Enspel-Sees mit einer Wechselfolge von Schwarzpeliten, Tuffen und Resedimenten ein. Der Gesamtanteil der zumeist TOC-reichen, olivgrünen bis nahezu schwarzen Pelite an dieser Abfolge beträgt lediglich ca. 20 %. Die Sedimentation der unterschiedlich gut laminierten Schwarzpelite wird in unregelmäßigen Abständen durch eine Vielzahl von Resedimentationen unterbrochen, wodurch die Mächtigkeit kontinuierlicher Hintergrundsedimentation auf maximal 150 cm begrenzt wird. Die eingeschalteten Sedimente weisen Mächtigkeiten von wenigen Millimetern bis zu etlichen Zentimetern auf und können als Tuffe, Tuffite und Epiklastite klassifiziert werden. Ihre Korngröße variiert stark, vielfach führen sie neben Intraklasten auch Nebengesteinsfragmente, Bimse und bunte basaltische Schlacken. Den überwiegenden Teil der lakustrinen Folge bilden gravitative Resedimente, die Mächtigkeiten von bis zu 15 m erreichen können. Inverse Gradierung und schlechte Korngrößen-sortierung zeichnen sie ebenso aus wie die Führung von Extraklasten und erodierten Schwarzpelit-Fragmenten, die in einer tonig-sandigen Matrix schwimmen (Felder et al., 1998).

Das Top der erbohrten Abfolge bilden 2,6 m des im Abbau stehenden Stöffel-Basalts, der geochemisch als Nephelin-normativer Basanit charakterisiert werden kann (Schreiber, 1994). Eine thermische Beeinflussung der unterlagernden Schwarzpelite durch das Einfließen des Basalts in das Seebecken ist in der makroskopischen lithologischen Ansprache auf die obersten 30 cm beschränkt (Felder et al., 1998).

## 2 PROBENAHE UND ANALYTIK

### 2.1 Auswahl und Entnahme der Proben

Die Entnahme des Probenmaterials erfolgte in direktem Anschluß an die Teilung der kühl und dunkel zwischengelagerten Bohrkerne.

Bei der Auswahl der Beprobungspunkte wurde Wert auf repräsentative und möglichst gleichmäßige Beprobung der Schwarzpelit-Intervalle gelegt. Insgesamt wurden 102 Proben entnommen. Nicht berücksichtigt wurden pyroklastische Intervalle sowie offensichtliche gravitative Resedimente, die nicht in stratiformer Position erbohrt wurden.

Im Anschluß an die Entnahme wurde das Probenmaterial bis zur weiteren Bearbeitung tiefgefroren gelagert.

Nach der makroskopischen lithologischen Ansprache sowie der fotografischen Dokumentation erfolgte die Trocknung des Probenmaterials in einer Gefriertrocknung Lycovac GT2 der Firma STERIS. Die nachfolgende analysenfeine Aufmahlung und Homogenisierung der Proben wurde schonend in einer Scheibenschwingmühle bei möglichst geringer Umdrehungszahl durchgeführt.

Der durchgeführte Analysengang ist in Abbildung 6 wiedergegeben.

### 2.2 Elementar-Analytik

Für alle Proben wurde am unbehandelten, gemahlten Probenmaterial der Gehalt an Gesamtkohlenstoff (TC) sowie Gesamtschwefel (TS) bestimmt. Ebenfalls für den gesamten Probensatz erfolgte die Messung des organischen Kohlenstoffgehalts (TOC). Darüber hinaus wurden für die molekular-geochemisch bearbeiteten Proben der TOC-Gehalt der Extraktionsrückstände nach erfolgter ASE-Extraktion sowie nach alkalischer Hydrolyse bestimmt. Das zuvor in Analysentiegel eingewogene Probenmaterial wurde hierfür mittels 32 %iger Salzsäure im Sandbad bei ca. 70 °C quantitativ entkarbonatisiert, Säurereste wurden im Anschluß durch mehrmaliges Spülen des Analysentiegels und des Residuums mit dest. H<sub>2</sub>O entfernt. Der Gehalt an karbonatisch gebundenem Kohlenstoff (TIC) wurde rechnerisch nach dem Zusammenhang  $TIC = TC - TOC$  bestimmt. Durch Multiplikation mit dem stöchiometrischen Faktor für Calcit (8,33) wurde daraus der Karbonatgehalt der Schwarzpelit-Proben ermittelt. Alle Messungen erfolgten an einem Kohlenstoff/Schwefel-Analysator CS 225 der Firma LECO. Zur Kalibration des Gerätes sowie zur Kontrolle während des Meßbetriebs wurden zertifizierte Stahlringe (Fa. LECO) mit definiertem Gehalt an Kohlenstoff und Schwefel eingesetzt. Für alle Analysen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt.

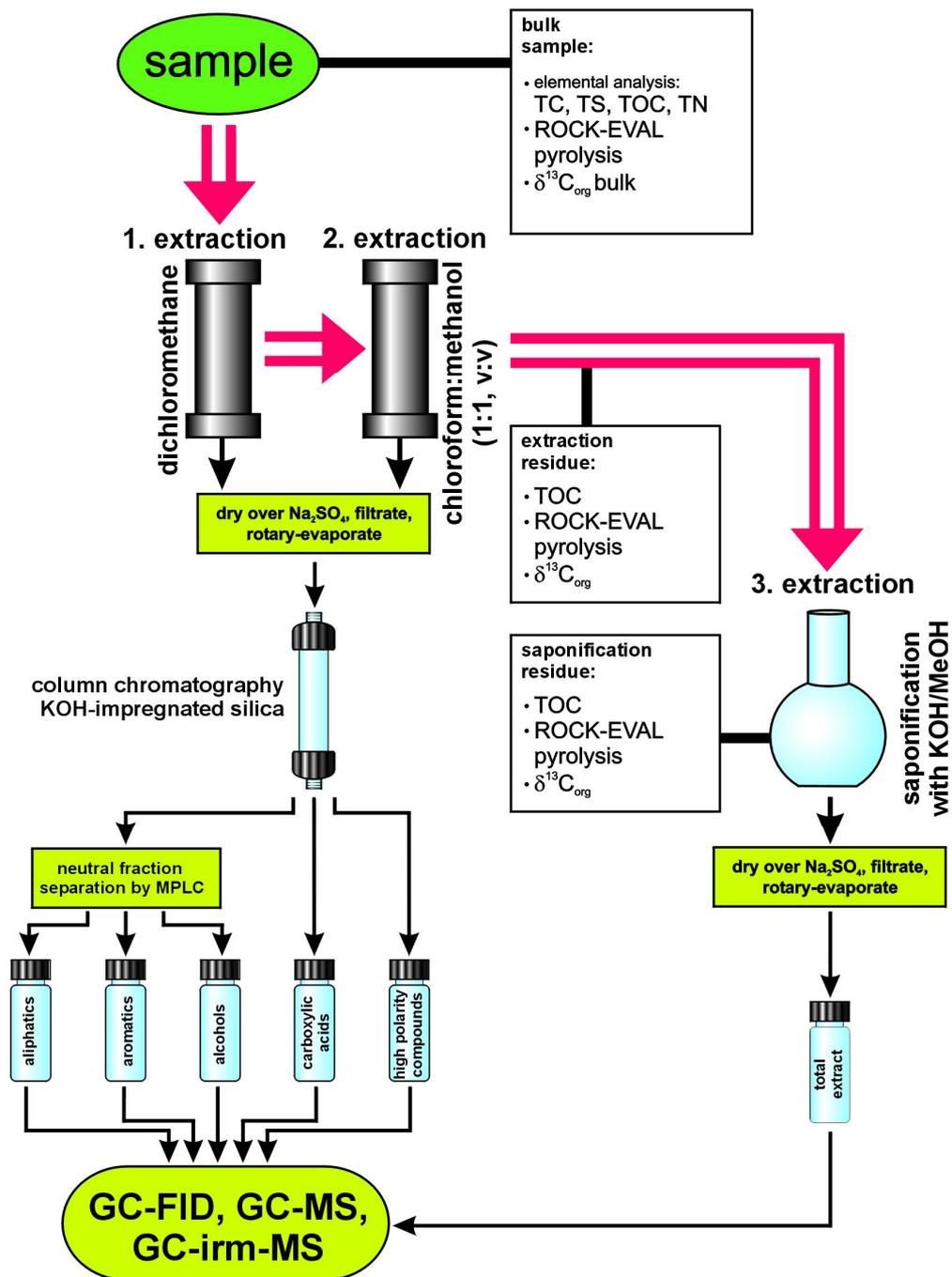


Abb. 6: Flußdiagramm der durchgeführten Analytik. Die Übersichtsanalytik umfaßt Elementar-Analytik, bulk Kohlenstoffisotopie sowie Rock-Eval Pyrolyse und wurde an einem Probenatz von 102 Proben durchgeführt. Eine reduzierte Anzahl von 24 Proben wurde zur Extraktion und nachfolgenden alkalischen Hydrolyse, detaillierten molekularen Untersuchung sowie zur Bestimmung der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie ausgewählt.

Fig. 6: Analytical flow chart. Screening analysis including elemental analysis, bulk carbon isotope composition and Rock-Eval pyrolysis were carried out on a set of 102 samples. A reduced set of 24 samples was selected for solvent extraction and subsequent saponification, detailed molecular investigation and compound specific carbon isotope analysis.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes (TN) diente ein HERAEUS Vario EL Elementaranalysator. Die Kalibration erfolgte mittels Sulfanylsäure als Standard. Neben der Messung des Stickstoffgehalts wurde simultan der Kohlenstoff- sowie Schwefelgehalt mitbestimmt. Die dabei ermittelten Analysenergebnisse dienten zur Verifizierung der bereits am C/S-Analysator der Fa. LECO durchgeführten Elementaranalysen. Alle Bestimmungen des Stickstoffgehalts wurden als Doppelmessungen durchgeführt.

### 2.3 Rock-Eval Pyrolyse

Ebenfalls als Doppelmessungen wurden Rock-Eval Pyrolysen auf einem Rock-Eval II plus Analysator der Fa. VINCI TECHNOLOGIES durchgeführt. Zur Kalibrierung des Analysators wurde der Standard 55.000 des Institut Français du Pétrole (IFP) herangezogen. Neben einer Übersichtsanalytik, die am unbehandelten, gemahlene Material aller Proben durchgeführt wurde, wurden sowohl an den Rückständen der ASE-Extraktionen als auch an den Residuen der alkalischen Hydrolysen Rock-Eval Pyrolysen durchgeführt. Die eingesetzte Probenmenge richtete sich dabei nach den jeweiligen TOC-Gehalten und lag zwischen ca. 30 und 80 mg. Die Ergebnisse der an den Extraktionsrückständen ausgeführten Messungen wurden anschließend um die den Extraktionen zugesetzte Diatomeenerde korrigiert.

Durchgeführt wurden die Pyrolysen nach der von Espitalié et al. (1985) und Bordenave et al. (1993) beschriebenen Methode. Durch eine dreiminütige Spülphase mit Helium zu Beginn der jeweiligen Messung wurde die vollständige Verdrängung von Atmosphärgasen aus dem Analysensystem gewährleistet. Im Anschluß erfolgte die Thermovaporisation der freien Kohlenwasserstoffe ( $S_1$ ) bei einer Temperatur von 300 °C über eine Dauer von drei Minuten. In der darauf folgenden Pyrolyse ( $S_2$ ) wurde die Temperatur mit 25 °C/min bis auf eine Endtemperatur von 550 °C linear erhöht, gefolgt von einer isothermalen Phase von einer Minute. Die Messung des während der Pyrolyse freigesetzten  $CO_2$  ( $S_3$ ) erfolgte im Temperaturintervall zwischen 300 und 390 °C, wodurch eine Beeinflussung durch die thermische Zersetzung labiler Karbonate minimiert wurde.

### 2.4 Extraktion

Die Extraktionen wurden durchgeführt in einer DIONEX ASE 200 nach der Methode der Accelerated Solvent Extraction (ASE) (Richter et al., 1996). Zur Gewährleistung eines gleichmäßigen Lösungsmitteldurchflusses während der Extraktion wurde dem Extraktionsgut vorextrahierte Diatomeenerde im Verhältnis 10:3 zugesetzt. Die Extraktion erfolgte sequentiell in zwei Schritten mit 1. Dichlormethan (DCM) und 2.  $CHCl_3$ :Methanol (1:1, v/v) bei jeweils 75 °C und 50 bar über eine Dauer von 20 Minuten.

Elementarer Schwefel wurde durch Zugabe von aktiviertem Kupfergranulat in die Extraktionszellen sowie zu den gewonnenen Extrakten entfernt. Nach ca. 12 Stunden wurde die quantitative Entfernung des Schwefels durch erneute Zugabe frischen Kupfergranulats zu den Extrakten überprüft. Im Anschluß erfolgte die Trocknung der Extrakte über  $\text{NaSO}_4$  (wasserfrei). In der nachfolgenden Analytik wurden DCM- und  $\text{CHCl}_3$ :Methanol-Extrakte separat bearbeitet. Die Rückstände der Extraktionen wurden für die weitere Analytik nach Abdampfen von Lösungsmittelresten über Nacht im Trockenschrank bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Durch die zugegebene Diatomeenerde wurde eine erneute Homogenisierung des Probenmaterials notwendig, die manuell in einem Achatmörser durchgeführt wurde.

## 2.5 Alkalische Extraktion (Hydrolyse)

Zur Gewinnung der estergebundenen Lipide wurden sowohl Aliquote der ASE-Extraktionsrückstände als auch Aliquote der hochpolaren Extraktfraktionen ausgewählter Proben basisch extrahiert.

5 g des Extraktionsrückstandes wurden mit 60 ml 1 N methanolischer KOH-Lösung unter Zugabe von zwei bis drei vorextrahierten Siedesteinen im Rundkolben unter Rückfluß im Wasserbad bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  für 60 min gekocht. Im Anschluß wurde der methanolische Extrakt über einen Faltenfilter in einen Schütteltrichter überführt und nach Waschen des Rückstands mit a) 30 ml 2 N HCl in Methanol (1:1, v/v), b) 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ :Methanol (1:1, v/v) und c) 30 ml Methanol der organische Extrakt mittels Chloroform ausgeschüttelt. Das Ausschütteln wurde wiederholt, bis die organische Phase klar blieb, mindestens jedoch dreimal. Wasser wurde durch die anschließende Filtration der organischen Phase über  $\text{NaSO}_4$  (wasserfrei) entfernt. Um die quantitative Gewinnung des Hydrolyse-Extrakts zu gewährleisten, wurde der Sedimentrückstand im Anschluß nochmals mit Dichlormethan ASE-extrahiert ( $75\text{ }^\circ\text{C}$ , 50 bar, 20 min). Der dabei gewonnene Extrakt wurde nach Trocknung über  $\text{NaSO}_4$  (wasserfrei) mit dem ausgeschüttelten Extrakt vereint, in vorgewogene Gläschen überführt und nach Eindampfung bis zur Trockene rückgewogen.

## 2.6 Extraktion separierter Blätter

Ergänzend zu den Schwarzpelit-Proben wurden Funde von fossilen Blättern, die in ihrer Qualität eine eindeutige Artenzuordnung erlaubten, von der umgebenden Matrix separiert und nach Homogenisierung in einem Achatmörser im Ultraschallbad zuerst mit Dichlormethan, nachfolgend mit  $\text{CHCl}_3$ :Methanol (1:1, v/v) mehrmals jeweils 20 min extrahiert. Die Teilextrakte wurden im Anschluß an die Extraktion vereint. Die zur Verfügung stehenden Extrakteinwaagen lagen dabei zwischen 1,1 und 8,6 mg. Aufgrund

der geringen Substanzmengen konnten keine TOC-Bestimmungen durchgeführt werden, weshalb die Quantifizierungen mit Bezug auf die Probenmenge erfolgte. Auf eine Trennung der Extrakte in einzelne Lipidfraktionen wurde mit Blick auf die geringen Extraktausbeuten verzichtet. Die Identifizierung und Quantifizierung der einzelnen Substanzen erfolgte mit Hilfe der GC-MS Analytik.

## **2.7 Auftrennung der ASE-Extrakte**

### **2.7.1 Säulenchromatographische Abtrennung von Carboxylsäuren und hochpolaren Komponenten**

Die Abtrennung der Carboxylsäuren erfolgte in Anlehnung an die Methode von MacCarthy & Duthie (1962) säulenchromatographisch über KOH-belegtes Kieselgel. Verwendet wurden je Trennung 5 g KOH belegtes Kieselgel 60 (5 % Belag, Fa. MKW), das mit ca. 1 g desaktiviertem Kieselgel 100 (Fa. MERCK) überschichtet wurde. Nach Konditionierung der Säule mittels DCM und Aufgabe eines in DCM gelösten Aliquots des Gesamtextrakts erfolgte die Elution ebenfalls mittels DCM bei konstantem Fluß von 7 ml/min. Die Carboxylsäuren wurden dabei durch Reaktion mit dem KOH-Belag des Kieselgels in die entsprechenden Salze überführt und immobilisiert. Ebenso wurden hochpolare Komponenten an der Oberfläche des desaktivierten Kieselgels adsorbiert. Nieder- und unpolare Komponenten des Gesamtextrakts wurden in diesem ersten Elutionsschritt quantitativ abgetrennt und als Neutralfraktion zusammengefaßt.

Im Anschluß wurden in einem zweiten Elutionsschritt mittels DCM:Ameisensäure (99:1, v/v) unter ebenfalls konstantem Fluß (7 ml/min) die Salze der Carboxylsäuren in die mobile Säure rücküberführt und quantitativ eluiert. Mittels Methanol:Diethylether (1:1, v/v) wurden in einem letzten Elutionsschritt die hochpolaren Komponenten eluiert. Die jeweils notwendigen Elutionsvolumina wurden in Vorversuchen experimentell ermittelt.

Alle drei Fraktionen wurden in vorgewogene Gläschen überführt, bis zur Trockene eingedampft und ihre Gewichtsanteile am Gesamtextrakt durch Auswiegen bestimmt.

### **2.7.2 Auftrennung der Neutralfraktion mittels MPLC**

Die weitere Auftrennung der Neutralfraktion erfolgte mit Hilfe einer halbautomatisierten MPLC-Anlage der Fa. MKW (Medium Pressure Liquid Chromatography; Radke et al., 1980) unter ausschließlicher Verwendung von Hexan als Lösungsmittel und zur Elution. Für die Trennung wurden typischerweise etwa 35 mg der Neutralfraktion eingesetzt. Zur Packung der Vorsäulen wurde thermisch desaktiviertes (600 °C, 2 h) Kieselgel 100 der Fa. MERCK verwandt. Die mit aktiviertem LiChroprep 60 (MERCK) als stationäre Phase befüllte Hauptsäule wurde vorkonditioniert von der Fa. MKW bezogen. In einem ersten Schritt wurden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe automatisiert mit einer Flußrate von

8 ml/min eluiert, anschließend erfolgte die Elution der aromatischen Kohlenwasserstoffe unter back-flush mit einer Flußrate von 12 ml/min. Die auf der Vorsäule verbliebene Alkoholfraktion wurde im Anschluß manuell mit einem azeotropen Gemisch von Dichlormethan und Methanol unter leichtem Überdruck eluiert.

Während der Trennung wurde kontinuierlich die UV-Absorption bei 254 nm sowie der Brechungsindex der in n-Hexan gelösten Neutralfraktion gemessen und als Kontrollgröße für die Qualität der Trennung auf einem Schreiber graphisch ausgegeben.

Nach Reduzierung des Elutionsvolumens wurden alle drei Fraktionen quantitativ in zuvor ausgewogene Extraktgläschen überführt. Die Fraktion der Alkohole wurde bis zur Trockene eingedampft und ihre Auswaage bestimmt.

## **2.8 Zugabe interner Standards**

Zur Quantifizierung einzelner Substanzen wurde allen Fraktionen vor der gaschromatographischen Analytik eine definierte Menge Standard zugegeben. Abgesehen von der Fraktion der aliphatischen Kohlenwasserstoffe richtete sich die individuelle Menge dabei nach der jeweiligen Fraktionsauswaage. Zur Quantifizierung der Carboxylsäuren diente Dimethyldecandioat, einigen Proben wurde zur Kontrolle zusätzlich deuterierte Eicosansäure zugegeben. Als Alkoholstandard diente deuteriertes Octadecanol. Für die Fraktion der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde perdeuteriertes Tetracosan sowie als zyklische Verbindung deuteriertes Cholestan verwendet. Die Zugabemenge richtete sich hier nach dem pauschal angenommenen Aliphatenanteil von 20 % an der Neutralfraktion.

## **2.9 Derivatisierung der Carboxylsäuren und Alkohole**

Zur Verbesserung der chromatographischen Trennbarkeit wurden die Carboxylsäuren sowie die Alkoholfraktionen vor ihrer gaschromatographischen Analyse derivatisiert.

Aliquote der freien Carboxylsäuren sowie der Gesamtextrakte der basischen Extraktion wurden im Microvial mit 100 µl etherischer Diazomethan-Lösung versetzt und über Nacht (ca. 8 h) verschlossen stehen gelassen. Unter Freisetzung von N<sub>2</sub> wurden dabei die Carboxylsäuren in ihre jeweiligen Methylester überführt. Überschüssige Diazomethan-Lösung wurde anschließend durch Abdampfung unter dem Abzug entfernt.

Alkohole wurden mittels BSTFA (N, O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid) in ihre geringer polaren Trimethylsilylether überführt. Einem Aliquot der in DCM gelösten Alkoholfraktion wurde hierfür im Microvial 50 µl BSTFA zugegeben und das verschlossene Probenglas anschließend für eine Stunde bei 70 °C im Trockenschrank erwärmt. Vor der weiteren Analytik wurde eine Abkühlungsphase von einer Stunde eingehalten.

## 2.10 GC-FID Analytik

Die gaschromatographische Analyse der einzelnen Extraktfraktionen wurde auf HP 5890 II Plus Geräten, ausgestattet mit Flammenionisations-Detektor, durchgeführt. Als Trägergas wurde Helium mit einem konstanten laminaren Fluß von 1,5 ml/min verwendet. Die Fraktion der aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurde mittels on-column Injektion aufgegeben, für die Fraktionen der Carboxylsäuren und der Alkohole wurde split/splitless-Injektion im splitless-Betrieb durchgeführt. Das Injektionsvolumen betrug für alle Fraktionen jeweils 1 µl. Die chromatographische Trennung erfolgte für die Aliphatenfraktion auf einer HP-1 Kapillarsäule (50 m, Innendurchmesser 0,2 mm, Filmdicke 0,33 µm), für die Trennung der Carboxylsäuren sowie der Alkoholfraktion wurde eine HP-5 Kapillarsäule (50 m, Innendurchmesser 0,2 mm, Filmdicke 0,33 µm) gewählt. Den Trennsäulen vorgeschaltet war jeweils eine desaktivierte Vorsäule von 3 m Länge. Für alle Fraktionen wurde das folgende Temperaturprogramm verwendet: Starttemperatur 70 °C isothermal für 2 min; 10 °C/min bis 140 °C; 3 °C/min bis 320 °C; 30 min isothermal bei 320 °C.

## 2.11 GC-MS Analytik

Verwendet wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer HP 5989 A (MS-Engine), gekoppelt an einen HP 5890 II Plus Gaschromatographen, ausgestattet mit split/splitless-Injektor, der im splitless-mode betrieben wurde. Das Trägergas war Helium mit einem konstanten Fluß von 1,2 ml/min, als Säule kam eine HP-5 Kapillarsäule (50 m, Innendurchmesser 0,2 mm, Filmdicke 0,33 µm) zum Einsatz. Auch hier war eine desaktivierte Vorsäule von 3 m Länge vorgeschaltet. Es wurde für alle Proben das folgende Temperaturprogramm verwendet: Starttemperatur 70 °C isothermal für 2 min; 10 °C/min bis 140 °C; 3 °C/min bis 320 °C; 25 min isothermal bei 320 °C. Das Massenspektrometer wurde mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV betrieben, der Scanbereich umfaßte m/z 50-550.

Die Identifikation der Substanzen erfolgte anhand von Elutionsreihenfolgen sowie dem Vergleich charakteristischer Massenspektren mit publizierten Spektren.

## 2.12 $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis des organischen Materials

Alle Messungen wurden auf einem Massenspektrometer Delta S der Firma FINNIGAN MAT durchgeführt, dem ein Verbrennungsofen der Fa. HERAEUS vorgeschaltet war.

Jeweils etwa 100 mg homogenisierten Probenmaterials wurden im Sandbad bei 70 °C unter Zugabe von 32 %iger Salzsäure quantitativ entkarbonatisiert. Im Anschluß wurde das karbonatfreie Residuum bis zum Erreichen des neutralen pH-Wertes mehrfach mittels dest. Wasser säurefrei gewaschen und im Trockenschrank bei ca. 50 °C

getrocknet. Zur Messung wurden typischerweise 150-300 µg Kohlenstoff eingesetzt, wobei die Einwaage des Probenmaterials in Zinnkapseln erfolgte. Die Kalibration des Gerätes erfolgte über zertifiziertes CO<sub>2</sub> als Referenzgas, dessen δ<sup>13</sup>C-Isotopensignal gegenüber dem PDB-Standard bekannt war. Alle Kohlenstoffisotopen wurden relativ zum PDB-Standard nach der Gleichung

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{Standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

ermittelt.

Die Überprüfung der Kalibration erfolgte zu Beginn und nach Beendigung einer Meßreihe sowie in regelmäßigen Intervallen in deren Verlauf mit einem hausinternen Standard.

Neben der Messung des δ<sup>13</sup>C-Verhältnisses der Übersichtsanalytik, die an allen Proben durchgeführt wurde, wurden nach gleichem Verfahren die Extraktionsrückstände der ASE-Extraktion sowie die Residuen der alkalischen Hydrolyse analysiert.

### **2.13 Bestimmung der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie (GC-irm-MS)**

Ergänzend zur Bestimmung der bulk-Kohlenstoffisotopie wurde an einem ausgewählten Probensatz von zehn Proben die individuelle isotopische Komposition der n-Alkane und n-Carboxylsäuren sowie einzelner Hopane und Hopansäuren bestimmt. Durchgeführt wurden die Messungen am Niederländischen Institut für Meeresforschung (NIOZ), Dept. of Marine Biogeochemistry and Toxicology, in Kooperation mit S. Schouten und J.S. Sinninghe Damsté. Zur Verfügung stand ein GC-irm-MS System der Fa. FINNIGAN (Schouten et al., 1997, 1998). Die chromatographische Trennung erfolgte auf einem Gaschromatographen 5980 II der Firma HEWLETT-PACKARD, ausgestattet mit einer CP Sil-5 Säule (25 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,12 µm) unter Verwendung folgenden Temperaturprogramms: Starttemperatur 70 °C; 20 °C/min bis 130 °C; 4 °C/min bis 320 °C; 10 min isothermal bei 320 °C. Als Trägergas wurde Helium benutzt. Über ein zwischengeschaltetes Verbrennungsinterface erfolgte die Kopplung an ein Massenspektrometer FINNIGAN Delta C. Zur Kalibration der jeweiligen Messungen fand zu Beginn und im Anschluß an jeden Lauf automatisch die Messung von zertifiziertem CO<sub>2</sub> als Referenzgas statt. Als interner Standard wurden perdeuteriertes Eicosan und Tetracosan sowie deuterierte Dodecansäure bei jedem Lauf coinjiziert. Jede Analyse wurde mindestens als Doppelmessung ausgeführt. Die Angabe der Isotopenverhältnisse erfolgt relativ zum PDB-Standard. Für weitere analytische Details siehe Hayes et al. (1990) sowie Schouten et al. (1997, 1998).

Die Carboxylsäurefraktion wurde vor der Analytik mittels  $\text{BF}_3$  in Methanol in ihre Methylester überführt. Im Anschluß an die Messung erfolgte die Korrektur der Meßwerte um die dabei addierte Methylgruppe nach folgender Formel:

$$\delta^{13}\text{C}_{acid} = \frac{(n + m) \cdot \delta^{13}\text{C}_{acidMe} - m \cdot \delta^{13}\text{C}_{Me}}{n}$$

wobei

m Anzahl der addierten Methylgruppen

n Kohlenstoffzahl der jeweiligen Carboxylsäure

$\delta^{13}\text{C}_{acidMe}$  Isotopenverhältnis der methylierten Carboxylsäure

$\delta^{13}\text{C}_{Me}$  Isotopenverhältnis der addierten Methylgruppe

ist. Die für diese Korrektur notwendige Kohlenstoffisotopie der Methylgruppe wurde durch separate Messung des Derivatisierungsreagenz bestimmt.

### 3 CHARAKTERISIERUNG DES ORGANISCHEN MATERIALS ANHAND ORGANISCH-GEOCHEMISCHER PAUSCHALPARAMETER

Geochemische Pauschalparameter ermöglichen durch die relativ schnelle Probenvorbereitung und Messwertermittlung die Bearbeitung umfangreicher Probensätze mit einer vergleichsweise hohen Datendichte. Zudem sind sie durch ihre gute Dokumentation in der Literatur gut für eine erste Charakterisierung des organischen Materials geeignet. Neben Proxies, die von elementaranalytischen Daten abgeleitet werden, liefern besonders die Isotopie des organischen Kohlenstoffs sowie in zunehmendem Maße die Rock-Eval Pyrolyse verlässliche Aussagen zur Herkunft des organischen Materials sub-rezenter Seesedimente.

#### 3.1 Ergebnisse

##### 3.1.1 Elementar-Analytik: Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff

Die Daten der Elementar-Analytik sind in Anhang C-1 aufgelistet, Abbildung 7 gibt die teufenabhängigen Variationen der einzelnen Parameter wieder.

Die bearbeiteten Proben weisen Gesamtkohlenstoff-Gehalte (TC) zwischen 2,3 und 32,5 Gew.-% auf. Bei der überwiegenden Anzahl der Proben liegen die ermittelten Gehalte an organischem Kohlenstoff (TOC) nur geringfügig niedriger, beide Parameter zeigen eine nahezu parallele Entwicklung über die Teufe.

Initiale TOC-Werte um 3 Gew.-% (139,9 m) nehmen von der Basis her schnell zu, um bei 129 m (Probe 980619) mit 32 Gew.-% ein Maximum zu erreichen und im weiteren Profilverlauf wieder deutlich abzunehmen. Zwischen 111,33 und 100,26 m werden minimale TOC-Gehalte von 2,3 bis 6,5 Gew.-% erreicht. Im darüber folgenden Profilverlauf zeigen die Sedimente einen Trend zu durchschnittlich höheren TOC-Werten, der ab ca. 65 m Teufe in ein Intervall übergeht, in dem die TOC-Gehalte mit Werten zwischen 10,0 und 25,3 Gew.-% um einen gleichbleibenden Mittelwert von ca. 20 Gew.-% schwanken. Am Top der Seesequenz, ab ca. 25 m Teufe, nimmt die Variabilität der TOC-Werte deutlich zu (3,6 bis 32,4 Gew.-%), der durchschnittliche TOC-Gehalt wird dagegen nur geringfügig angehoben.

Der Karbonatgehalt der Proben schwankt zwischen karbonatfrei und etwa 16 Gew.-% Calcit, wobei annähernd 80 % der bearbeiteten Proben Gehalte kleiner als 6 Gew.-% aufweisen. Werte größer 10 Gew.-% werden lediglich von einzelnen Proben erreicht und sind für den Probensatz nicht repräsentativ. Eine systematische Änderung des Karbonatgehalts mit der Probenteufe ist nicht festzustellen (Abb. 7).

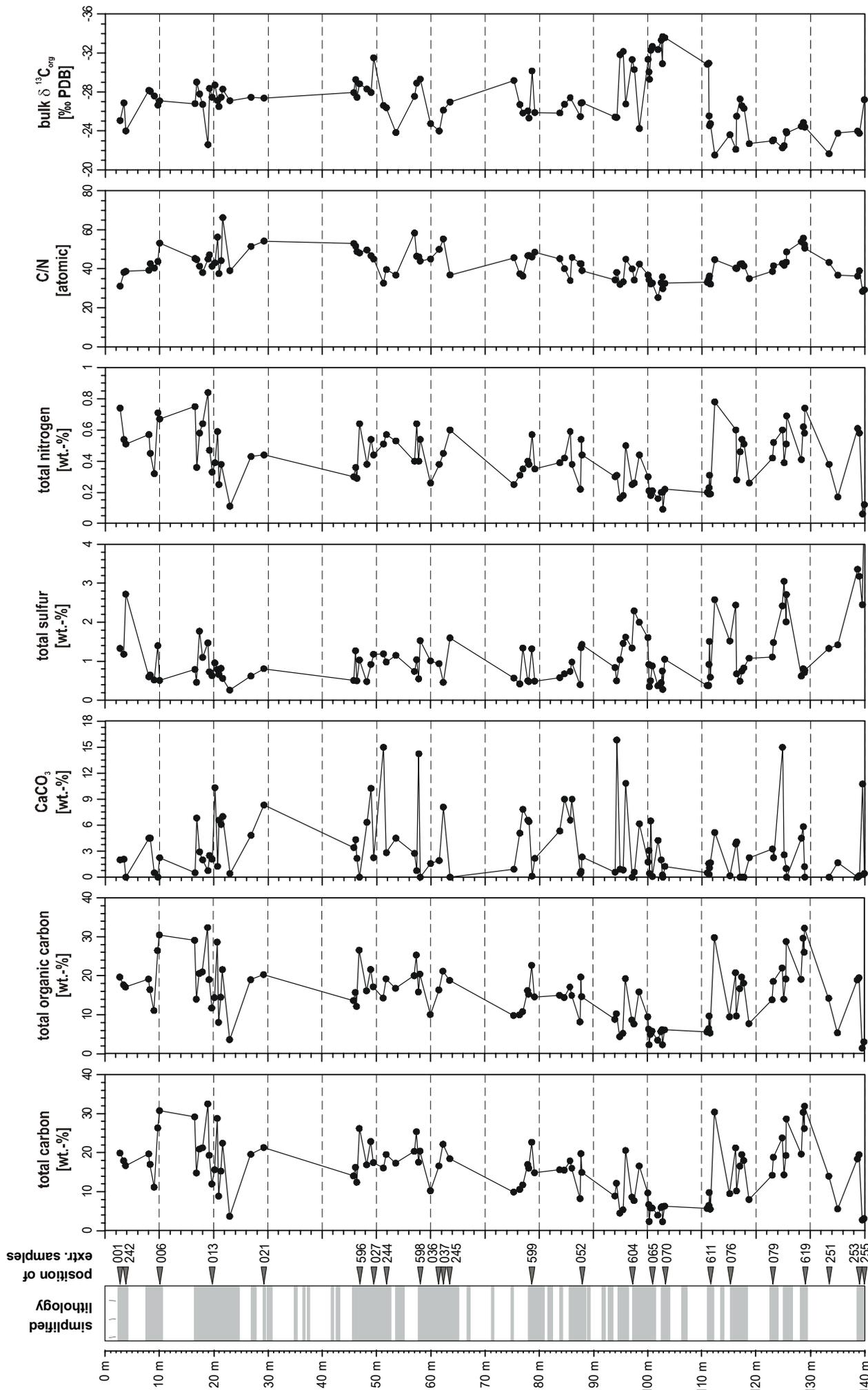


Abb. 7: Teufendiagramme der Elementaranalytik-Daten sowie der bulk-Isotopie des organischen Kohlenstoffs.

Fig. 7: Depth plots of the elemental analysis data and the bulk organic carbon isotopic data.

Die Gesamtschwefel-Gehalte (TS) liegen zwischen 0,28 und 3,36 Gew.-%, ausgenommen Probe 990255 (139,90 m) an der Basis der Seeabfolge, die mit 6,07 Gew.-% eine deutliche vulkanogene Beeinflussung vermuten lässt. Ein teufenabhängiger Trend (Abb. 7) wird auch hier nicht deutlich, jedoch zeigt der basale Profilabschnitt bis ca. 90 m mit Werten zwischen ca. 0,3 bis ca. 3,2 Gew.-% eine höhere Variabilität der Schwefelgehalte, die zum Top leicht abnimmt. Oberhalb von ca. 90 m variieren die TS-Gehalte zwischen ca. 0,3 und 1,7 Gew.-%. Einzige Ausnahme stellt Probe 990242 (3,79 m) am Top des Probensatzes dar, sie zeigt mit einem TS-Gehalt von 2,7 Gew.-% einen deutlich höheren Schwefelgehalt.

Die Hauptquelle von Schwefel in lakustrinen Sedimenten stellen anorganische und organische Schwefelverbindungen dar, die im Zuge der bakteriellen Sulfatreduktion bereitgestellt werden (Rudd et al., 1986). Im Unterschied zu marinen Systemen limitiert im limnischen Milieu das bis zu zweihundertfach niedrigere Angebot an gelöstem Sulfat

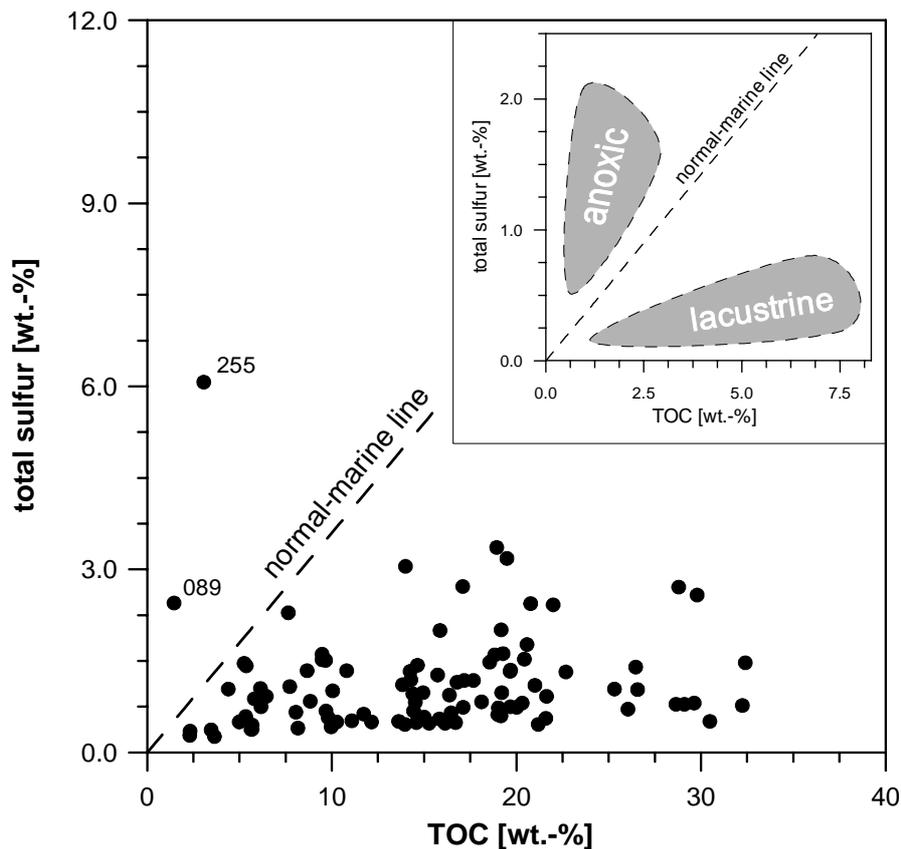


Abb. 8: C/S-Verhältnis aus der Elementaranalytik. Mit unterbrochener Linie ist das C/S-Verhältnis rezenter, normal-mariner Sedimente markiert. Deutlich werden die gegenüber marinen Sedimenten niedrigen und für lakustrines Milieu charakteristischen C/S-Verhältnisse der Schwarzpelite. Proben 990255 und 980089 oberhalb der „normal-marine line“ repräsentieren das früheste Seestadium und zeigen eine deutliche Beeinflussung durch vulkanogenen Schwefel.

Fig. 8: C/S ratio obtained by elemental analysis. The dashed line represents the C/S ratio of recent normal-marine sediments. Clearly visible are low C/S ratios as compared to marine sediments typical for lacustrine settings. Samples 990255 and 980089 above the normal-marine line and represent the earliest stage of lake development and show a clear influence of vulcanogenic sulfur.

die bakterielle Sulfatreduktion (Berner, 1984). Gegenüber normal-marinen oder anoxisch-marinen Sedimenten sind lakustrine Sedimente deshalb durch deutlich höhere C/S-Verhältnisse gekennzeichnet und liegen im C/S-Diagramm nach Berner & Raiswell (1984) in einem abgesetzten Feld unterhalb der „normal-marine line“ (Abb. 8). Mit Ausnahme der beiden basalen Proben 990255 und 980089 (139,90 und 139,57 m) zeigen alle Schwarzpelite charakteristische C/S-Werte lakustriner Sedimente und liegen im entsprechend definierten Feld. Die mit 0,5-0,6 ausgesprochen niedrigen C/S-Verhältnisse der basalen Proben lassen dagegen vulkanogene Beeinflussung vermuten. Besonders für den Beginn der Seephase kann angenommen werden, daß exhalatives H<sub>2</sub>S in der Folge des abklingenden Vulkanismus in die Wassersäule des Enspel-Sees gelangt ist und zu zusätzlicher Präzipitation von Pyrit führte, wodurch das C/S-Verhältnis dieser Proben extrem verringert wurde.

Zwischen 0,2 und 0,8 Gew.-% schwanken die Gesamtstickstoff-Gehalte (TN) der überwiegenden Anzahl der Seesedimente. Die basalen Proben 990255 (139,90 m) und 980089 (139,57 m) weisen mit 0,12 bzw. 0,06 Gew.-% deutlich geringere TN-Gehalte auf. Analog zur Entwicklung der TOC-Gehalte zeigen auch die Stickstoffgehalte von der Basis an über die Seegeschichte eine Tendenz zu höheren Werten. Ab ca. 129 m nehmen die TN-Werte im Durchschnitt ab, um ab ca. 100 m Kernteufe bei geringerer Variabilität wieder anzusteigen und bis ca. 25 m Teufe um einen mittleren Stickstoffgehalt von ca. 0,5 Gew.-% zu schwanken. Das Top der Sedimentfolge wird durch eine deutlich höhere Variabilität verbunden mit einer leichten Erhöhung der TN-Gehalte gekennzeichnet, ohne einen teufenabhängigen Trend aufzuzeigen.

### 3.1.2 $\delta^{13}\text{C}$ des organischen Materials

Die am nicht extrahierten Probenmaterial gemessenen Isotopensignaturen des organischen Kohlenstoffs liegen zwischen -21,5 und -33,3 ‰, relativ zum PDB-Standard. Deutliche Unterschiede werden hierbei im Teufenprofil der Seeabfolge sichtbar (Abb. 7). Der basale Abschnitt bis ca. 111,3 m zeigt mit Werten zwischen -21,5 und -27,3 ‰ und einem gemittelten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signal von -24,1 ‰ vergleichsweise schwere Isotopensignaturen. Bis ca. 94,5 m folgt ein deutlich abgesetzter Kernabschnitt, der mit Ausnahme von zwei Proben konstant leichtere Isotopien des organischen Materials zeigt. Der Mittelwert liegt hier bei -31,7 ‰. Im weiteren Profilverlauf, ab 94,5 m bis zum Top der Abfolge, schwanken die Werte der Kohlenstoffisotopie um einen gleichbleibenden mittleren Wert von -27 ‰, ohne dabei einem Trend zu folgen. Die Isotopenverhältnisse variieren in diesem Abschnitt zwischen -30,2 und -23,8 ‰.

### 3.1.3 Rock-Eval Pyrolyse: $S_2$ , $S_3$ , HI, OI, $T_{max}$

Die Analysenergebnisse der Rock-Eval Pyrolyse am unbehandelten Probenmaterial sind in Anhang C-2 aufgelistet. Die Ergebnisse der Messungen an den Rückständen der ASE-Extraktion sowie der alkalischen Hydrolyse finden sich in Anhang C-3.

Während im  $S_1$ -Wert in der Analyse rezenter oder diagenetisch sehr unreifer Proben Lipide mit einem Siedepunkt bis 300 °C erfaßt werden, erfolgt im  $S_2$ -Wert die Quantifizierung solcher Lipide, die bei der anschließenden Pyrolyse aufgrund ihrer labilen Einbindung aus dem Gerüst des makromolekularen organischen Materials freigesetzt werden können. Die Höhe des erzielten  $S_2$ -Wertes dient als Maß für den Wasserstoffgehalt des organischen Materials.

Die geringsten  $S_2$ -Gehalte werden an der Basis der Seesedimentfolge erreicht. Die Proben 990255 und 980089 (139,90 bzw. 139,57 m) zeigen lediglich 1,85 bzw. 5,91 mg KW/g. Für den überwiegenden Teil der bearbeiteten Proben liegt der am Gesamtgestein ermittelte  $S_2$ -Gehalt zwischen 50 und 150 mg KW/g Gestein. Deutlich niedrigere Gehalte werden nur in einzelnen Proben erreicht, die sporadisch über das Profil verteilt sind. Abweichend hiervon zeigt der Teufenbereich zwischen 111,6 und 98,5 m einheitlich deutlich niedrigere Gehalte, die hier ermittelten  $S_2$ -Gehalte liegen zwischen 6,1 und 40 mg KW/g.

Die am Rückstand der ASE-Extraktionen durchgeführten Rock-Eval Pyrolysen ergeben mit Gehalten von 1,3 bis 135 mg KW/g durchweg geringere  $S_2$ -Ausbeuten gegenüber der Analyse der jeweils unbehandelten Probe (Anhang C-2 bzw. C-3). Die Differenz variiert über den Probensatz zwischen 9 und 34 %, für die überwiegende Zahl der Proben wurde eine Verringerung der  $S_2$ -Gehalte von 20 bis 30 % festgestellt. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß ein Teil des extrahierbaren molekularen organischen Materials wie etwa Wachse und Harze (Espitalié et al., 1985) aufgrund eines Siedepunktes größer 300 °C nicht im  $S_1$ - sondern im  $S_2$ -Signal quantifiziert wird und dieses damit erhöht. Im Zuge der Lipidextraktion werden diese Komponenten entfernt, wodurch die  $S_2$ -Gehalte erniedrigt werden.

Die am Rückstand der alkalischen Hydrolyse durchgeführten Rock-Eval Messungen weisen, abgesehen von wenigen Ausnahmen, höhere  $S_2$ -Gehalte als im Anschluß an die ASE-Extraktion auf (Anhang C-3). Besonders deutlich wird dies für die basale Probe 990255 (139,90 m), hier wurde der  $S_2$ -Gehalt gegenüber der Messung am ASE-Rückstand mehr als verdoppelt. Es ist wahrscheinlich, daß im Zuge der Hydrolyse neben der Freisetzung der erschöpfend extrahierten estergebundenen Lipide auch die Bindung anderer Lipide an das makromolekulare Material geschwächt wurde. Hierdurch konnte in der anschließend durchgeführten Rock-Eval Pyrolyse eine höhere Pyrolysatausbeute erreicht werden.

Als Maß für den Sauerstoffgehalt des organischen Materials dient die während der Pyrolyse freigesetzte Menge an  $\text{CO}_2$ , die im  $\text{S}_3$ -Signal quantifiziert wird. Mit Gehalten von 1 bis 13 mg  $\text{CO}_2/\text{g}$  Gestein variiert das  $\text{S}_3$ -Signal der unbehandelten Proben (Anhang C-2) uneinheitlich über die Seeabfolge, lediglich der Teufenabschnitt zwischen 111,6 und 98,5 m setzt sich mit niedrigen Werten von 1,1 bis 4,4 mg  $\text{CO}_2/\text{g}$  und einer vergleichsweise geringen Varianz der Gehalte vom übrigen Profilverlauf ab. Die am ASE-extrahierten Probenmaterial durchgeführten Rock-Eval Analysen zeigen für annähernd die Hälfte der Proben deutlich höhere  $\text{S}_3$ -Gehalte, wogegen die übrigen Proben in etwa gleichbleibende oder leicht niedrigere  $\text{S}_3$ -Gehalte aufweisen. Für alle bearbeiteten Proben liegen die am Rückstand der hydrolytischen Extraktion bestimmten  $\text{S}_3$ -Gehalte deutlich höher als die der Gesamtgesteins-Analysen. Einzelne Proben liefern bis zu 80 % höhere Mengen  $\text{CO}_2/\text{g}$  Gestein. Analog zum  $\text{S}_2$ -Signal kann auch hier vermutet werden, daß infolge der alkalischen Hydrolyse Bindungen innerhalb des makromolekularen organischen Materials geschwächt wurden und die Freisetzung einer höheren Menge sauerstoffhaltiger Komponenten während der Pyrolyse erfolgte. Im Unterschied zu den im  $\text{S}_2$ -Signal quantifizierten Kohlenwasserstoffen, scheinen für eine Reihe von Proben hier schon die während der ASE-Extraktion herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen (70 °C/50 bar) auszureichen.

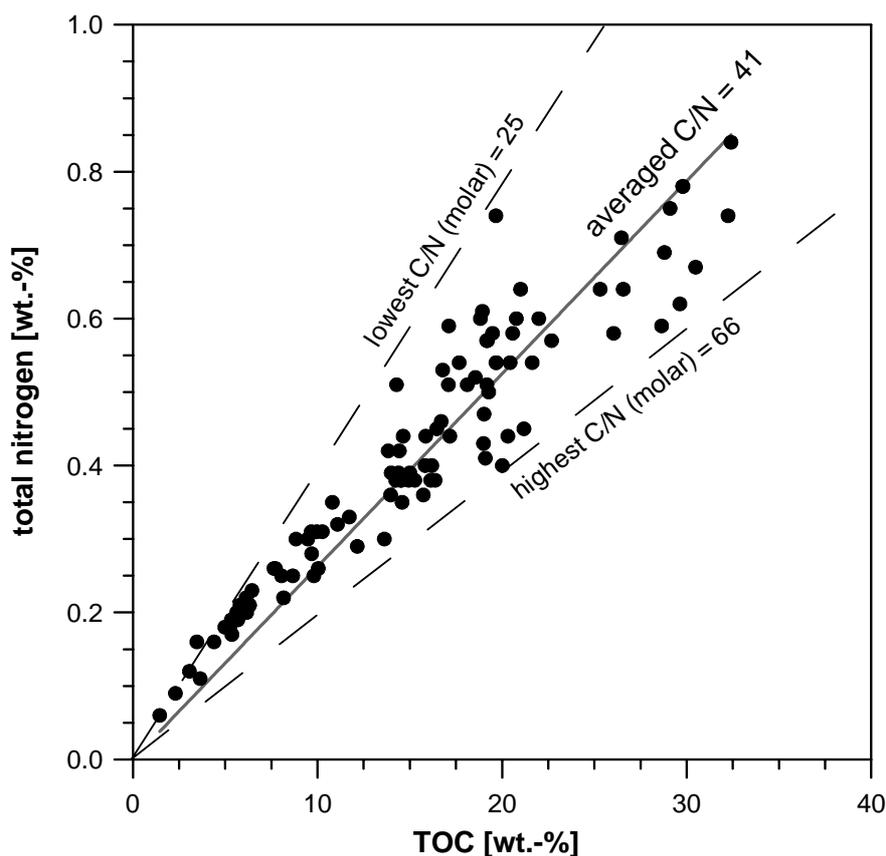
Die Temperatur der maximalen Kohlenwasserstoff-Freisetzung während der pyrolytischen Phase ( $T_{\text{max}}$ ) variiert zwischen 413 und 440 °C (Anhang C-2). Einzelne Proben mit  $T_{\text{max}}$ -Temperaturen von deutlich unter 400 °C (Proben 990255 und 980054; 139,90 und 94,28 m) deuten analog zu den ermittelten  $\text{S}_2$ -Ausbeuten eine Beeinträchtigung der Meßergebnisse durch freie, hochmolekulare Verbindungen an, die aufgrund ihres hohen Siedepunktes nicht mehr im  $\text{S}_1$ -Signal erfaßt wurden. Aussagen über die thermische Reife des organischen Materials, wie sie in der üblichen erdölgeologischen Interpretation der  $T_{\text{max}}$ -Temperatur getroffen werden, sind deshalb nicht zulässig. Voraussetzung für diese Interpretation ist die pyrolytische Freisetzung der Kohlenwasserstoffe des  $\text{S}_2$ -Signals aus organischem Material, welches bereits den Bedingungen der geochemischen Diagenese unterlag und in dem die Prozesse der biochemischen Diagenese abgeschlossen sind. Die hier untersuchten Schwarzpelite befinden sich jedoch in einem diagenetisch frühen Stadium, in dem ein Großteil des organischen Materials noch in funktionalisierter Form vorliegt und nicht in ein defunktionalisiertes makromolekulares Kerogen überführt wurde (Schulz, 1996). Die  $T_{\text{max}}$ -Temperatur der höchsten Kohlenwasserstoff-Generierung ist damit nicht nur von der Reaktivität des organischen Materials abhängig, sondern auch vom Siedepunkt der freien Lipide. Dies zeigt sich auch in der hohen Varianz der gemessenen  $T_{\text{max}}$ -Temperaturen, die hohe Reifeunterschiede suggerieren, welche aber aufgrund der geologischen Rahmenbedingungen nicht zu-

treffen können. Vergleichbare  $T_{\max}$ -Temperaturen sind in den Schwarzpeliten von Messel dokumentiert und werden dort auf die Beteiligung von huminitischem organischem Material zurückgeführt (Rullkötter et al., 1988).

Die  $T_{\max}$ -Temperaturen der ASE-Extraktionsrückstände (Anhang C-2) unterscheiden sich für den überwiegenden Teil der Proben nur geringfügig und liegen innerhalb der Meßgenauigkeit der Rock-Eval Methode. Gegenüber den Gesamtgesteins-Analysen deutlich niedriger liegen hingegen die  $T_{\max}$ -Temperaturen der Hydrolyse-Rückstände. Dies ist konform mit der oben diskutierten Verringerung der Bindungsenergie eines Teils des makromolekular gebundenen organischen Materials infolge der alkalischen Hydrolyse.

### 3.2 Diskussion

Von grundlegender Bedeutung für die Identifizierung der Herkunft des organischen Materials in Seesedimenten ist die Diskriminierung zwischen aquatisch-autochthoner Bioproduktion und allochthonem, terrigen-stämmigem organischem Material. Die Anwendbarkeit des C/N-Verhältnisses als Proxy für diese Fragestellung wurde in der Vergangenheit durch eine Vielzahl verschiedener Studien belegt (u. a. Prahl et al., 1980; Ishiwatari & Uzaki, 1987; Meyers & Ishiwatari, 1993; Prahl et al., 1994; Tyson, 1995; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Unterschiede in der Elementverteilung beruhen zum einen darauf, daß Gefäßpflanzen-stämmiges organisches Material reich an Cellulose ist, wogegen Phytoplankton sich durch hohe Gehalte an stickstoffhaltigen Proteinen auszeichnet (Meyers, 1994). Im allgemeinen werden C/N-Verhältnisse kleiner 10-12 mit Phytoplankton assoziiert, wogegen Werte größer 20 auf Gefäßpflanzen zurückgeführt werden können (Meyers, 1994). Verhältnisse zwischen 12 und 20 deuten eine variable Mischung beider Quellen an (Talbot & Lærdal, 2000). In Abhängigkeit von den Umweltbedingungen, speziell bei eingeschränkter Verfügbarkeit von Stickstoff, kann das organische Material von Algenpopulationen C/N-Werte hervorbringen, die deutlich über den für Phytoplankton charakteristischen Werten liegen können (Healey & Hendzel, 1980). Demzufolge sollen C/N-Werte kleiner etwa 8 auf Phytoplanktonwachstum unter Bedingungen ohne Stickstofflimitierung zurückgehen, während Werte zwischen 8 und ca. 14 eine eingeschränkte Verfügbarkeit von Stickstoff andeuten. Werte über 14 können durch erheblichen Stickstoffmangel hervorgerufen werden (Hecky et al., 1993). Im Zuge der frühen Diagenese kann das C/N-Verhältnis durch die selektive Degradation verschiedener organischer Stoffklassen deutlich verändert werden. Für frische Holzproben kann das C/N-Verhältnis  $> 100$  betragen (Lallier-Vergès et al., 1998), wird aber frühdiagenetisch durch die bevorzugte Degradation von Kohlenhydraten und Lipiden deutlich erniedrigt (Meyers et al., 1995). Die selektive Degradation von stickstoffreichen Proteinen kann dagegen den C/N-Wert von Phytoplankton-stämmigem organischem Material erhöhen. Demgegenüber wird bei der anoxischen Degeneration des



**Abb. 9:** Verhältnis von organischem Kohlenstoff (TOC) zum Stickstoffgehalt der Schwarzpelite. C/N-Verhältnisse zwischen 25 und 66 sprechen für die hauptsächliche Herkunft des organischen Materials von Landpflanzen.

**Fig. 9:** Relationship between the total organic carbon (TOC) and the total nitrogen content of the Enspel oilshale samples. C/N-ratios between 25 and 66 indicate a mainly landplant derived organic matter input.

organischen Materials Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  entfernt, wogegen remineralisierter Stickstoff in Form von Ammonium an den Oberflächen von Tonmineralen adsorbiert werden kann. Dies führt wiederum zu einer Erniedrigung des C/N-Verhältnisses (u. a. Müller, 1977; Lallier-Vergès & Albéric, 1990), so daß die im Sediment überlieferten C/N-Verhältnisse gut geeignet sind, Aussagen über die Herkunft des organischen Materials zu treffen. Anhang C-1 listet die Atommassen-korrigierten C/N-Werte auf. Diese liegen zwischen 25,2 und 66,2 (Abb. 9), was für alle bearbeiteten Proben auf eine hauptsächlich allochthone, terrigene Herkunft des erhaltungsfähigen organischen Materials hindeutet. Die Variabilität der Werte läßt für jene Proben mit vergleichsweise geringen C/N-Verhältnissen zusätzlich einen variablen höheren Anteil autochthoner Biomasse annehmen. Ein klarer teufenabhängiger Trend des Verhältnisses ist dabei nicht erkennbar (Abb. 7).

Die unterschiedlich starke Kohlenstoff-Fraktionierung im Zuge der Photosynthese ermöglicht die Herkunftsdifferenzierung von Pflanzenmaterial anhand seiner  $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur. Während  $\text{C}_3$ -Landpflanzen typischerweise  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials von  $-28\text{‰}$  besitzen, liegen die Isotopen der in ihrer  $\text{CO}_2$ -Aufnahme effizienteren  $\text{C}_4$ -

Pflanzen mit  $-14\text{‰}$  deutlich darüber (O'Leary, 1988). Mit Werten zwischen  $-21,5$  und  $-33,7\text{‰}$  entsprechen die bulk-Isotopien des organischen Materials der Enspel-Sedimente denen terrigenen C<sub>3</sub>-Pflanzenmaterials. Aquatische Algen führen im Allgemeinen ebenfalls den C<sub>3</sub>-Photosyntheseyklus durch, so daß anhand des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Signals die autochthone Bioproduktion eines Sees nicht zwangsläufig von C<sub>3</sub>-Pflanzenmaterial aus der Umgebung des Sees unterschieden werden kann (Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Deutlich beeinflusst werden können die Isotopien durch Änderungen des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks sowie im aquatischen Milieu durch die Verschiebung des CO<sub>2</sub> - HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> Gleichgewichts infolge pH-Wertänderungen innerhalb des Gewässers (u. a. Hassan et al., 1997). Zudem stellt die bulk  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie der Organik ein komplexes Mischsignal verschiedener Kohlenstoffquellen dar, die neben Primär-

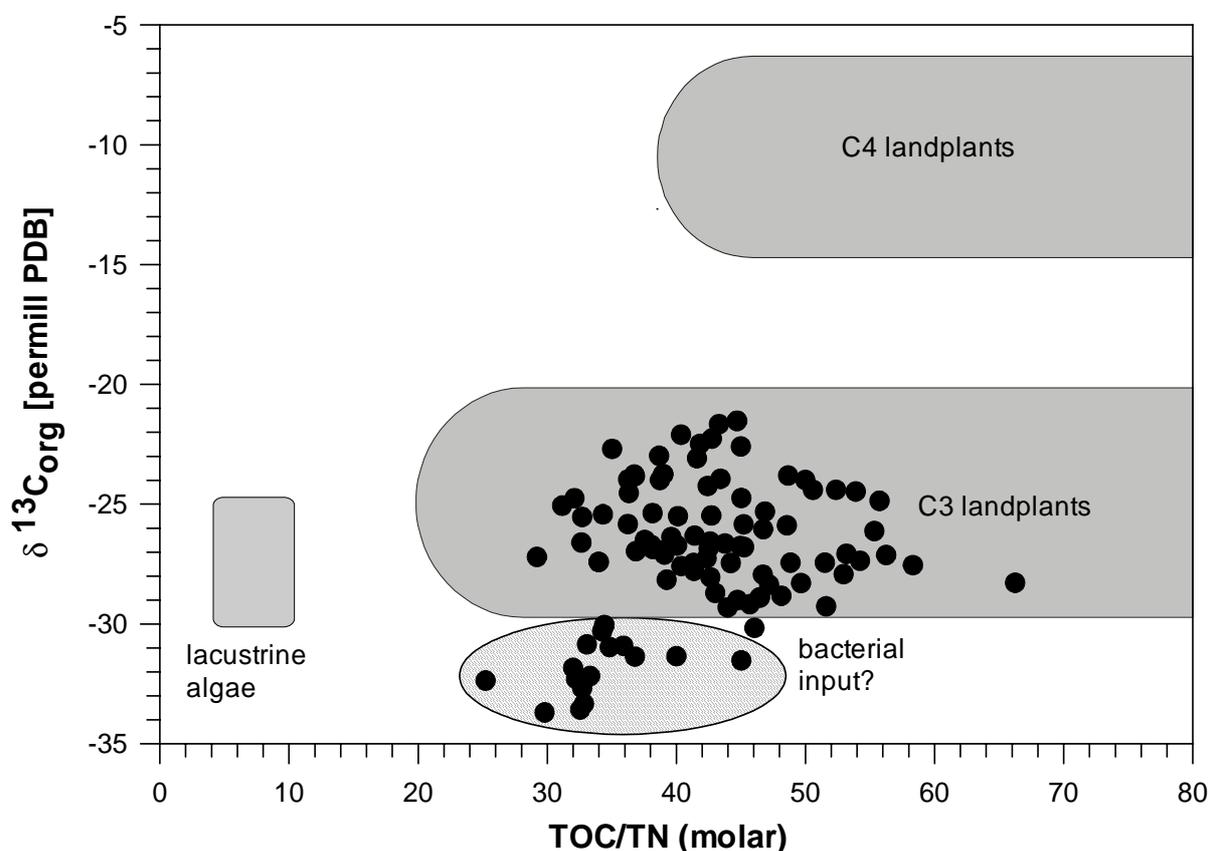


Abb. 10: Kombination von C/N-Daten der Elementaranalyse und bulk  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des organischen Kohlenstoffs zur Herkunfts-differenzierung des organischen Materials. Die repräsentativen Felder für C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>- Landpflanzen sowie für organisches Material lakustriner Algen basieren auf Angaben von Meyers (1997) und Meyers & Lallier-Vergès (1999). Deutlich wird eine hauptsächliche Herkunft des organischen Materials von C<sub>3</sub>-Landpflanzen. Für einige Proben deuten leichte Kohlenstoffisotopien auf die Beteiligung von bakteriellem organischem Eintrag hin.

Fig. 10: Combination of elemental C/N data and bulk organic  $\delta^{13}\text{C}$  values to distinguish the source of organic matter. Representative fields for C<sub>3</sub>- and C<sub>4</sub>- landplants and lacustrine algal material are according to Meyers (1997) and Meyers & Lallier-Vergès (1999). A large contribution of C<sub>3</sub>-landplant material to the organic matter of the Enspel oilshale sediments is clearly visible. A number of samples show a significant contribution of bacterial organic input as indicated by light carbon isotopes.

produzenten unter anderem auch mikrobiell aufgearbeitetes Material mit deutlich anderen Isotopenwerten umfassen kann. In Abhängigkeit von der prozentualen Beteiligung der einzelnen Kohlenstoffquellen kann die alleinige Interpretation des bulk  $\delta^{13}\text{C}$ -Signals deshalb zu deutlichen Fehlinterpretationen führen. Eine sicherere Interpretation erlaubt die Kombination mit den Photosynthese-Zyklus unabhängigen C/N-Verhältnissen (Abb. 10). Auf statistischer Grundlage können in einem Diskriminierungsdiagramm charakteristische Felder für lakustrine Algen sowie terrigene C3- und C4-Pflanzen unterschieden werden (Meyers, 1997; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Die überwiegende Lage der Proben im Feld der C3-Pflanzen spricht analog zur Interpretation der C/N-Verhältnisse für terrigenes C3-Pflanzenmaterial als Hauptquelle des organischen Materials in den Sedimenten von Enspel. Ein Teil der Proben liegt jedoch mit deutlich leichteren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten unterhalb des charakteristischen C3-Feldes. Hierin kann eine signifikante Beteiligung isotopisch sehr leichter mikrobieller Biomasse zum Ausdruck kommen, die in der Interpretation der Einzelparameter nicht zu identifizieren ist.

Zur Klärung explorationsgeochemischer Fragestellungen ist die Rock-Eval Pyrolyse eine weit verbreitete und etablierte Methode (u. a. Tissot & Welte, 1984; Hunt, 1995). Relativ neu hingegen ist die Adaption dieser Analytik zur Charakterisierung des organischen Materials rezenter oder subrezenter Proben. Ihre Verwendung wurde u. a. diskutiert von Talbot & Livingstone (1989), Ariztegui et al. (1996a, 1996b), Patience et al. (1996), Sifeddine et al. (1996), Wilkes et al. (1999) sowie Lüniger & Schwark (2002).

Aus der Normierung der  $S_2$ - und  $S_3$ -Werte auf den TOC-Gehalt der jeweiligen Probe geht der Wasserstoff-Index (HI) bzw. der Sauerstoff-Index (OI) hervor. In Anlehnung an die elementaranalytisch bestimmbaren H/C- und O/C-Verhältnisse dient der HI als Maß für den Wasserstoffgehalt des organischen Materials, während der OI als Größe für den Sauerstoffgehalt der Organik gilt. In gleicher Weise wie die H/C - O/C Beziehung im van Krevelen Diagramm können HI und OI zur Typisierung des organischen Materials verwendet werden (Espitalié et al., 1977, 1985). Hierbei werden abhängig von der Höhe ihres jeweiligen HI und OI drei Typen organischen Materials unterschieden (Abb. 11). Typ I zeichnet sich durch sehr hohe Wasserstoffgehalte mit HI-Werten bis zu 800  $\text{KW mg/g TOC}$  aus und kann zumeist auf mikrobielle Biomasse oder monospezifische Algenblüten zurückgeführt werden. Etwas geringere HI-Werte erreicht organisches Material des Typs II, das vor allem auf Phytoplankton zurückgeht. Typ III organisches Material zeichnet sich bei niedrigeren HI-Werten durch hohe Sauerstoffgehalte infolge höherer Anteile an Kohlehydraten, Lignin oder Cellulose aus, womit das organische Material vornehmlich auf die holzigen Bestandteile terrigener Gefäßpflanzen zurückgeführt werden kann.

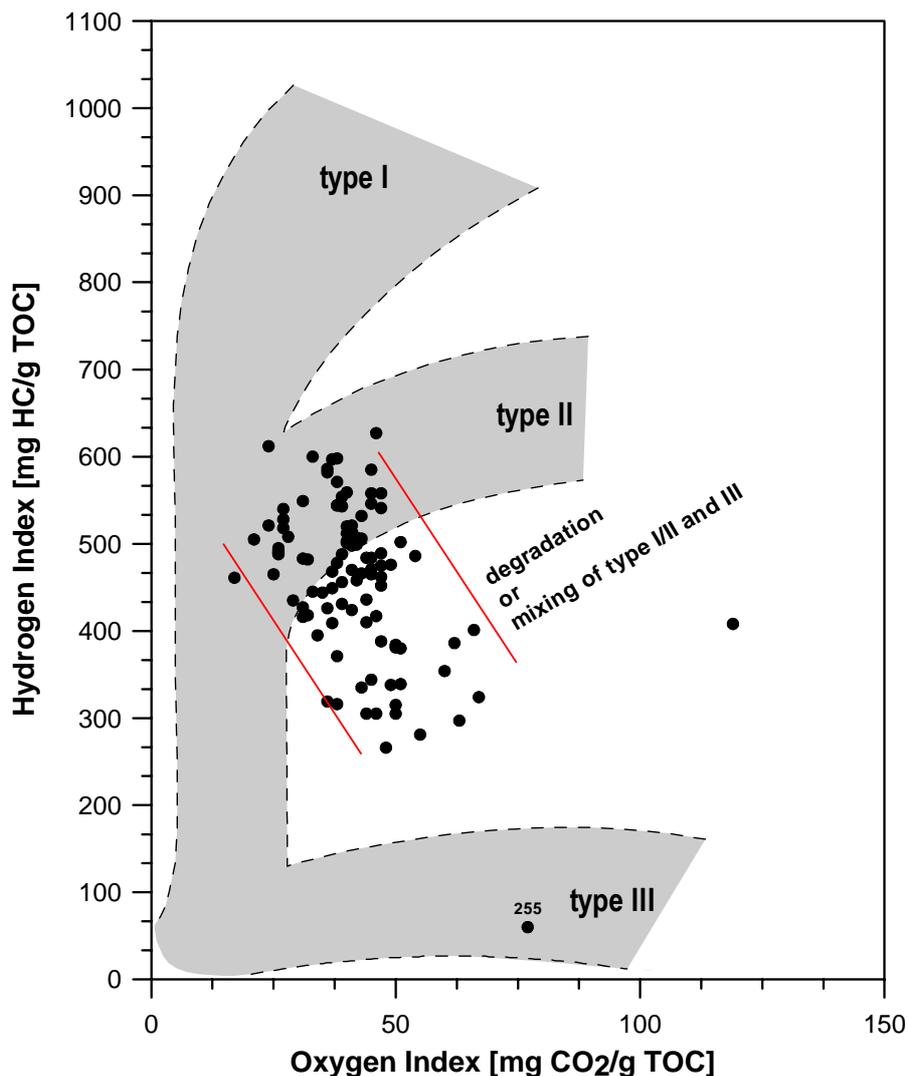


Abb. 11: HI-OI Diagramm (pseudo-van Krevelen Diagramm). Grau unterlegt sind die diagenetischen Evolutionspfade der drei differenzierten Typen organischen Materials.

Fig. 11: HI-OI crossplot (pseudo-van Krevelen diagram). The shaded grey represents the diagenetic evolutionary pathways of the three distinguished types of organic matter.

Mit Ausnahme der beiden basalen Proben 990255 und 980089 liegt mit HI-Werten zwischen 260 und 630 mg KW/g TOC und korrespondierenden OI-Werten von 17 bis 67 mg CO<sub>2</sub>/g TOC die Hälfte des bearbeiteten Probensatzes im Feld des Typ II organischen Materials (Abb. 11). Über den gesamten Probensatz zeigt sich im pseudo-van Krevelen Diagramm ein konsistenter Trend von verringerten HI-Werten, der mit einer Erhöhung der OI-Werte einhergeht. Eine Erklärung hierfür kann eine kontinuierliche Mischungsreihe von organischem Material des Typs I und III sein (Peters, 1986). Ebenso wirkt sich die mikrobielle Degradation des organischen Materials erniedrigend auf die HI-Werte aus, wogegen die OI-Werte erhöht werden (Espitalié et al., 1985). Probe 990255 liegt mit HI- und OI-Werten von 60 mg bzw. 77 mg CO<sub>2</sub>/g TOC in direkter Verlängerung des beschriebenen Trends und stellt je nach Interpretation das terrigen-stämmige Endglied

der Mischungsreihe dar oder zeigt die höchste Degradation des organischen Materials an. Im Falle einer degradativen Überprägung führt die Extrapolation des Trends zu ursprünglichen HI-Werten eines Ausgangsmaterials von über 600 mg KW/g Gestein, was deutlich für die Herkunft des organischen Materials aus der autochthonen Phytoplankton-Produktion spricht. Auch die Annahme eines Gemisches aus aquatisch-stämmiger Organik und terrigenem Pflanzenmaterial zeigt aufgrund der hohen HI-Werte eine deutliche Dominanz des autochthonen organischen Materials. Dies steht in augenscheinlichem Widerspruch zur Interpretation der C/N-Verhältnisse und bulk  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Isotopen, die eine hauptsächlich allochthone Quelle des organischen Materials anzeigen.

Analytisch können sowohl die  $S_2$ - als auch die  $S_3$ -Werte sowie die daraus abgeleiteten HI- bzw. OI-Werte in ihrer Qualität durch die vorhandene Mineralmatrix deutlich beeinflusst werden (u. a. Clementz, 1978; Espitalié et al., 1980; Katz, 1983, 1984; Langford & Blanc-Valleron, 1990). Durch adsorptionsaktive Oberflächen, hauptsächlich der Tonminerale, werden pyrolytisch freigesetzte Kohlenwasserstoffe bis zur Sättigung der Adsorptionskapazität teilweise zurückgehalten und nicht quantifiziert. Dieser Effekt ist um so größer, je höher der Tonmineralgehalt der Probe und je geringer ihr Gehalt an reaktivem organischem Material ist (Langford & Blanc-Valleron, 1990; Espitalié et al., 1985). Daneben wird die im  $S_3$  quantifizierte  $\text{CO}_2$ -Menge wesentlich von thermisch labilen Karbonatphasen beeinflusst, die bereits bei Temperaturen bis 390 °C einer deutlichen Zersetzung unterliegen, wodurch zusätzliches, anorganisches  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird. Belegt ist dieses Verhalten unter anderem für Siderit (Katz, 1983; Espitalié & Bordenave, 1993), der in den Schwarzpeliten von Enspel neben Calcit die hauptsächliche Karbonatphase darstellt (Gaupp & Wilke, 1998). Weiterhin beeinflussen eventuell vorhandene, während der Kernlagerung aus der Oxidation von Pyrit hervorgegangenen Eisenhydroxide die  $S_2$ - und  $S_3$ -Ausbeuten störend (Larter, 1984).

Durch die Verwendung der Beziehung des  $S_2$ -Signals zum TOC-Gehalt (Abb. 12) können diese analytischen Einflußfaktoren weitgehend umgangen werden. Analog zum pseudo-van Krevelen Diagramm werden drei Qualitäten organischen Materials unterschieden (Langford & Blanc-Valleron, 1990). Deutlich wird die hohe Korrelation innerhalb des bearbeiteten Probensatzes, was ein einheitliches reaktives Potential der Organik für den gesamten Probensatz anzeigt. Alle Proben liegen im Feld des Typ II organischen Materials. Aus der Steigung der Regressionsgeraden über den Probensatz ergibt sich der um Mineralmatrix-Effekte korrigierte mittlere HI des Probensatzes (Langford & Blanc-Valleron, 1990). Mit 570 mg KW/g TOC bestätigt sich für die Schwarzpelite des Enspel-Sees das aus der HI-OI Beziehung gewonnene Bild eines wasserstoffreichen Typ II

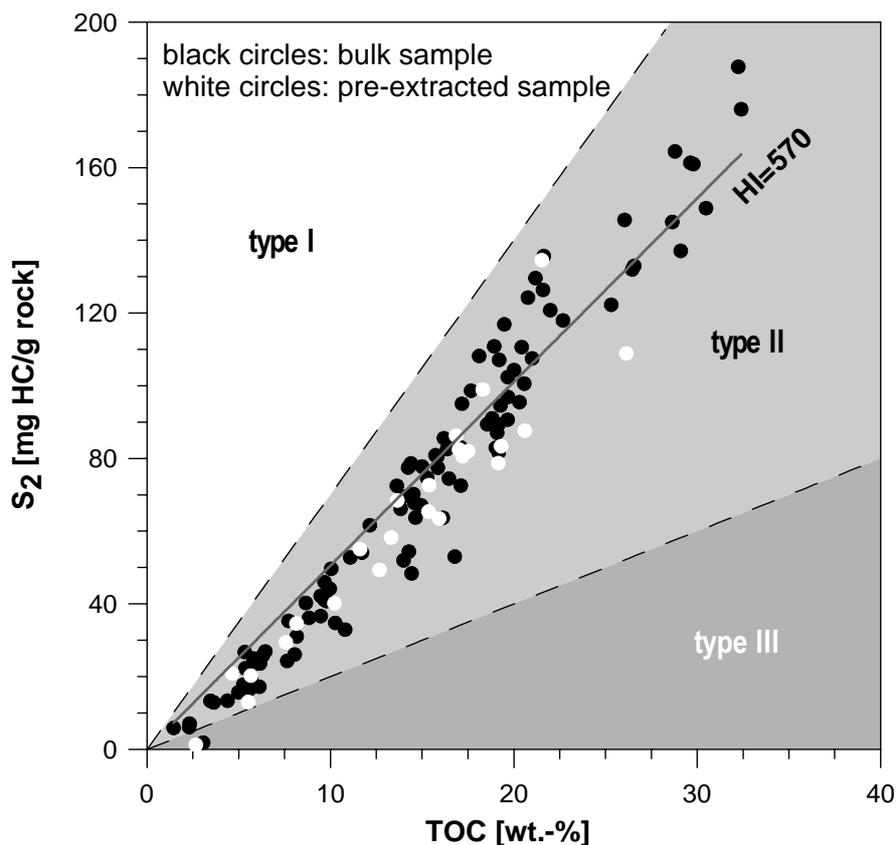


Abb. 12: Alternatives Diagramm zur Typisierung des organischen Materials nach Langford & Blanc-Valleron (1990). Verfälschungen durch Mineralmatrix-Effekte werden in diesem Ansatz weitgehend vermieden und ein durchschnittlicher Wasserstoff-Index des Probensatzes kann aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet werden. Deutlich wird eine gute Korrelation innerhalb des Probensatzes, was auf eine einheitliche Quelle des organischen Materials hindeutet. Gegenüber den unbehandelten Proben zeigen die Analysen des ASE-extrahierten Probenmaterials nur geringfügig verringerte HI-Werte.

Fig. 12: Alternative plot for organic matter typing after Langford & Blanc-Valleron (1990). In this approach the influence of mineral matrix effects are minimized and an averaged hydrogen index can be calculated from the slope of the regression line. The whole sample set shows a good correlation pointing to a uniform origin of organic matter. Compared with bulk analysis, the results of ASE-extracted sample material show only a slightly lower HI.

organischen Materials. Freie Lipide wie höhermolekulare Wachse oder Harze werden aufgrund ihres hohen Siedepunktes über 300 °C neben der makromolekularen Organik ebenfalls im S<sub>2</sub>-Signal des Protokerogens erfaßt. Diese Lipide werden in der durchgeführten ASE-Extraktion entfernt. Aus diesem Grund wurden Rock-Eval Pyrolysen am Rückstandsmaterial der Extraktionen durchgeführt. Die S<sub>2</sub>-Gehalte wurden durch die Extraktionen für die Mehrzahl der Proben deutlich erniedrigt (Anhang C-3), allerdings wurde infolge der Extraktionen proportional hierzu ebenfalls Kohlenstoff entfernt, weshalb die Datenpunkte der extrahierten Proben mit einem leicht niedrigeren durchschnittlichen HI von 515 mg KW/g TOC keine signifikante Verringerung der Qualität des organischen Materials zeigen (Abb. 12).

Auf der Basis paläontologischer und organisch-petrologischer Studien konnten für den Enspel-See eine Reihe von Primärproduzenten nachgewiesen werden, die quantitativ mikroskopisch identifizierbare terrigene Komponenten wie Pollen und Sporen weit übertreffen. Neben den Chlorophyceen *Botryococcus* und *Tetraedron* sind dies vor allem Reste von Diatomeen sowie das teilweise massenhafte, monospezifische Auftreten von Dinoflagellaten-Cysten der Gattung *Cleistosphaeridium lacustre* (Clausing, 1998; Köhler & Clausing, 2000; Schiller, 2000). Die Ergebnisse der Rock-Eval Analytik stehen damit scheinbar im Einklang. In den hohen HI-Werten von bis über 600 mg KW/g TOC und der damit verbundenen Einordnung des organischen Materials als Typ II spiegelt sich nach der gängigen Interpretation der hohe Wasserstoffgehalt des algenstämmigen autochthonen organischen Materials wider (u. a. Talbot, 1988; Talbot & Livingstone, 1989; Patience et al., 1995; Beuning et al., 1997; Meyers & Lallier-Vergès, 1999).

Im allgemeinen wird die autochthone Steuerung des Wasserstoffgehalts von niedrigen C/N-Verhältnissen begleitet. Zwar können unter Stickstoff-Mangelbedingungen Phytoplankton-Populationen irregulär hohe C/N-Werte zeigen und mit Werten bis über 20 Landpflanzeneintrag vortäuschen (Hecky et al., 1993), wie es u. a. für die holozänen Sedimente des Viktoria Sees (Ostafrika) gezeigt werden konnte (Talbot & Lærdal, 2000). Die dort gemessenen C/N-Verhältnisse liegen mit maximal 25 allerdings deutlich unter denen der Enspel-Sedimente, die im Mittel 41 betragen, so daß eine Steuerung des C/N-Signals durch die autochthone Primärproduktion hier ausgeschlossen werden kann. Vielmehr lassen die Atommassen-korrigierten C/N-Verhältnisse mit Werten zwischen 25 und 66 (Abb. 9) einen hohen terrigen-stämmigen Anteil am erhaltungsfähigen organischen Material vermuten, was ebenso wie die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der bulk-Organik in deutlichem Widerspruch zu den Ergebnissen der Rock-Eval Analytik steht. Deutlich wird dies in der positiven Korrelation des C/N-Verhältnisses mit dem HI (Abb. 13). Mit einer Erhöhung des Wasserstoff-Index durch eine verstärkte autochthone Bioproduktion sollte eine Erniedrigung des C/N-Verhältnisses einhergehen, da durch die Lipide der aquatischen Primärproduktion auch organisch gebundener Stickstoff in höherer Konzentration in das Sediment eingetragen wird. Falls lipidreiche Algen die hauptsächliche Quelle des organischen Materials darstellen, ist eine Erhöhung des C/N-Verhältnisses infolge einer intensiven Degradation des organischen Materials zu erwarten, wodurch gleichzeitig der HI deutlich erniedrigt werden würde. Für die Schwarzpelite des Enspel-Sees werden diese Zusammenhänge nicht deutlich. Statt dessen nimmt der terrigene Charakter des C/N-Verhältnisses mit steigendem HI zu.

Einen vergleichbaren Zusammenhang bietet die Beziehung zwischen C/N-Verhältnis und dem ebenfalls als aquatisch/terrigen-Proxy verwendbaren  $\text{S}_2/\text{S}_3$ -Verhältnis der Rock-

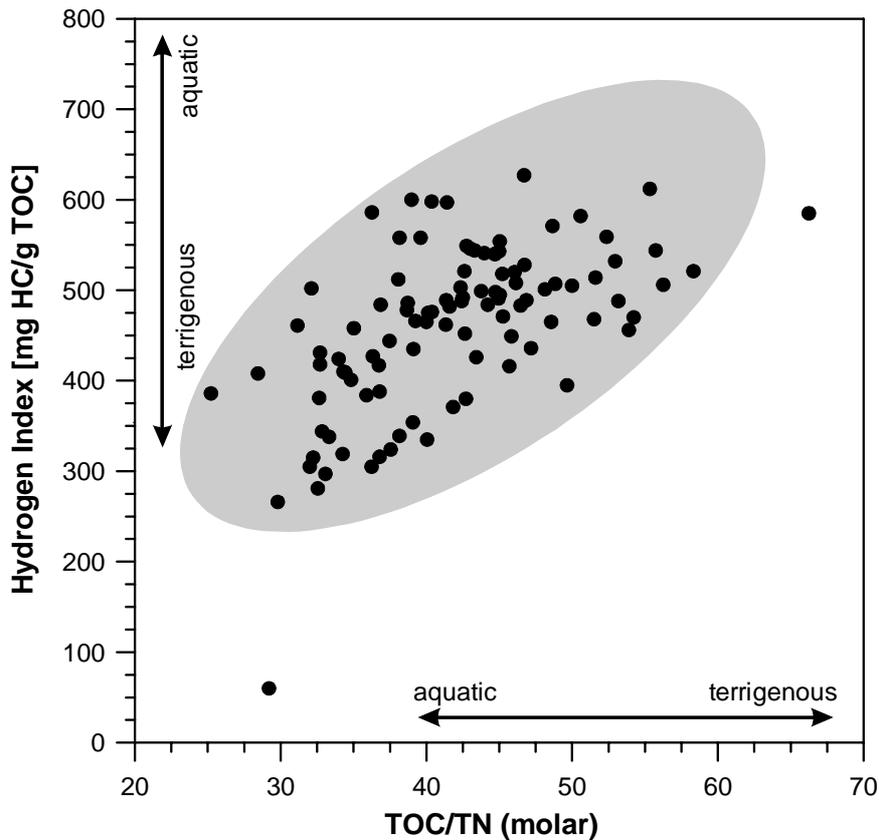


Abb. 13: Beziehung zwischen Wasserstoff-Index (HI) und C/N-Verhältnis. Höhere C/N-Verhältnisse, die eine Zunahme des terrigenen organischen Eintrags anzeigen, korrelieren nicht mit einer zu erwartenden Abnahme des HI, vielmehr zeigt sich ein deutlicher Trend von höheren HI-Werten parallel zur Erhöhung des C/N-Verhältnisses.

Fig. 13: Relationship between the hydrogen index (HI) and the C/N ratio. The higher C/N ratios indicate an increase in terrigenous-derived organic matter input do not correlate with a decrease in HI as would be expected. On the contrary, increasing C/N ratios show a clear correlation with increasing HI-values.

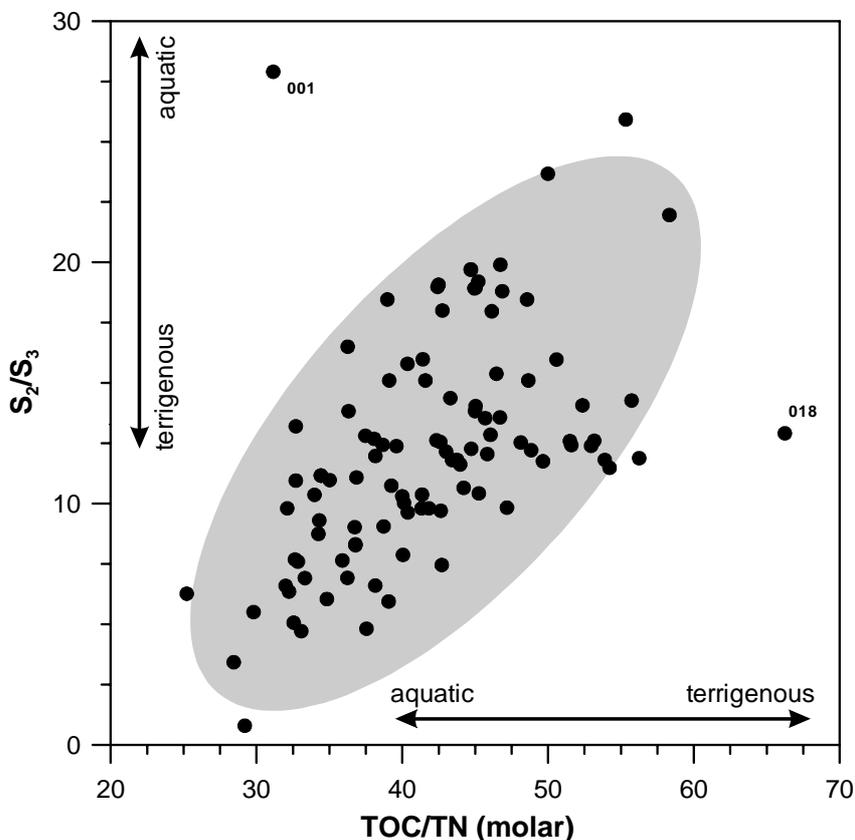
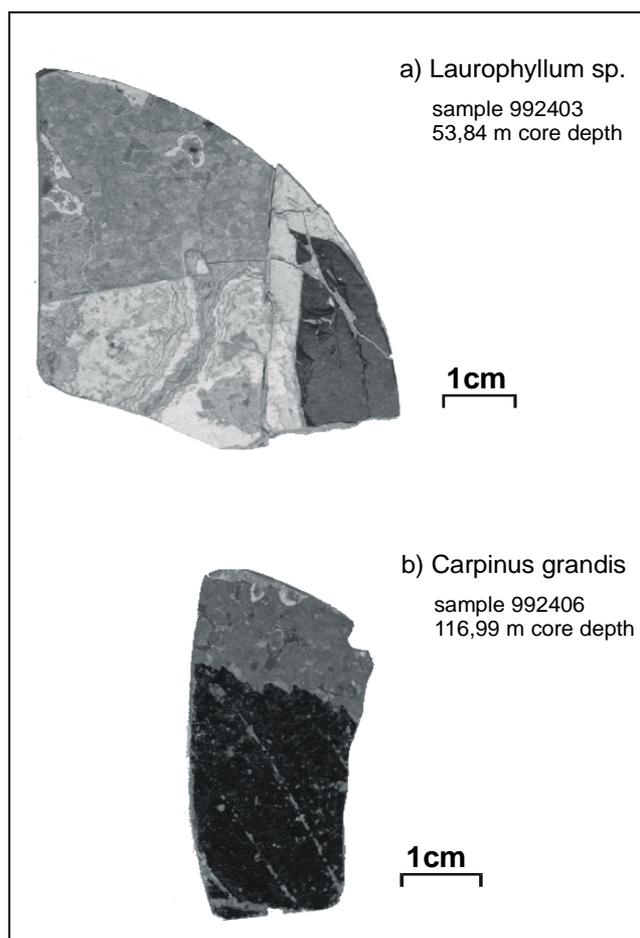


Abb. 14: Verhältnis von S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> aus der Rock-Eval Pyrolyse zum C/N-Verhältnis der Elementaranalytik. Auch hier korrelieren höhere C/N-Verhältnisse nicht wie erwartet mit niedrigeren S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>-Verhältnissen, sondern der entgegengesetzte Trend wird deutlich.

Fig. 14: Relationship between S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> from Rock-Eval Pyrolysis and the C/N ratio. In this diagram, increasing C/N ratios do not correlate with decreasing S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> ratios as expected but to the contrary show a trend with increasing S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> ratios.

Eval Pyrolyse (Abb. 14). Während das  $S_2$ -Signal allgemein durch die aquatische Bioproduktion gesteuert wird, ist die Höhe des  $S_3$ -Signals abhängig von der Höhe des eingetragenen terrigen-stämmigen allochthonen Pflanzenmaterials. Steigende Verhältniszahlen sollten demnach mit einem abnehmenden C/N-Verhältnis korreliert sein, bedingt durch die vermehrte Stickstoff-Fixierung durch aquatische Primärproduzenten. In Widerspruch dazu steht die für den gesamten Probenatz geltende deutliche positive Korrelation zwischen den beiden Faktoren. Danach geht ein zunehmend aquatischen Eintrag signalisierendes  $S_2/S_3$ -Verhältnis einher mit verstärktem terrigenem Eintrag abgeleitet von den C/N-Verhältnissen.

Die grundsätzliche Eignung des C/N-Verhältnisses sowie des bulk  $\delta^{13}C$ -Signals als Proxy für die Herkunft des organischen Materials wurde eingangs diskutiert. Es scheint deshalb wenig wahrscheinlich, daß der Wasserstoffgehalt des organischen Materials durch die aquatisch-autochthone Bioproduktion des Enspel-Sees gesteuert wird. Vielmehr scheint eine wasserstoffreiche allochthone, terrigene Quelle zu dominieren. Höhere Landpflanzen, wie sie für die Umgebung des Enspel-Sees durch zahlreiche makroskopische Funde von Blättern und deren Fragmenten sowie mikroskopisch durch Pollen und Sporen nachgewiesen wurden, besitzen in ihrer körperlichen Erhaltung nicht den notwendigen Lipidgehalt, um die hohen Wasserstoff-Indices zu erklären. Zudem liegen die Sauerstoff-Indices der Schwarzpelitproben zumeist unter dem für Landpflanzeneintrag charakteristischen Niveau. Anders als die holzigen Bestandteile von Gefäßpflanzen, besitzen die Blätter höherer Pflanzen eine oberflächliche Schutzschicht aus Kutikularwachsen. Aufgrund ihres Aufbaus aus langkettigen Lipiden weisen diese einen hohen Wasserstoffgehalt auf, der dem algenstämmigen organischen Materials entsprechen kann. Dieser molekulare Blattüberzug ist zudem nicht chemisch an die Blattoberfläche gebunden, sondern kann durch mechanische Abrasion und chemisch/physikalische Lösung infolge von Witterungseinflüssen von der Blattoberfläche entfernt werden. Für rezentes Blattmaterial konnte dies durch Baker & Hunt (1986) gezeigt werden. Für die mit zunehmend terrigener Signatur geochemischer Proxies ansteigenden Kohlenwasserstoff-Gehalte ist damit selektiver Eintrag und Erhaltung von Kutikularwachsen höherer Pflanzen eine geeignete Erklärung (Lüniger & Schwark, 2002). Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß im Rahmen der Grabungskampagnen bisher lediglich Funde von Blättern und deren Fragmente beschrieben sind, größere Äste oder Holz dagegen in den Sedimenten nicht nachgewiesen wurden. Darüber hinaus konnten im Rahmen der durchgeführten Probenahme über die gesamte erbohrte Seesequenz Blattfunde nachgewiesen werden. Zwei Funde von *Laurophyllum* sp. und *Carpinus grandis* sind in Abbildung 15 exemplarisch wiedergegeben. Dieses Bild wird allerdings auch durch die Wahl der Grabungspunkte und die Position der Bohrung



**Abb. 15:**  
Beispiele gut erhaltener fossiler Blätter, 53,84 und 116,99 m Kerntiefe. Beide Blätter wurden für die separate Extraktion ausgewählt.

**Fig. 15:**  
Examples of well preserved fossil leaves, obtained from 53,84 m and 116,99 m core depth. Both leaves were chosen for separate lipid extraction.

beeinflusst, die bewusst möglichst das Zentrum des Seebeckens erfassen sollte. Zudem sind die ehemaligen Uferbereiche, die einen deutlicheren Holzeintrag erkennen lassen könnten, nicht erhalten oder nicht aufgeschlossen (Pirrung, 1998). Anders als bei makroskopischen Fragmenten terrigener Pflanzen ist für die äolisch oder durch Abspülung eingetragenen Blattwachse keine Transportfraktionierung zu erwarten, weshalb diese im zentralen Seebecken als allochthone Eintragsquelle nachweisbar sind, wogegen das Vorkommen größerer fossiler Pflanzenreste mit Ausnahme der leicht transportablen Blätter weitgehend auf die Uferregionen beschränkt bleibt.

Zwar sprechen die Ergebnisse der Rock-Eval Analytik für sich betrachtet für eine hauptsächlich algenstämmige Herkunft des organischen Materials. In Verbindung mit anderen organisch-geochemischen Proxies wie dem C/N-Verhältnis und der bulk  $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur des organischen Materials ergeben sich aber deutliche Anhaltspunkte für eine hauptsächlich allochthone, terrigen-stämmige Herkunft der Organik. Eine eindeutige Herkunftsbestimmung des organischen Materials ist deshalb mittels pauschaler organisch-geochemischer Proxies nicht abschließend möglich, sondern kann nur durch ergänzende molekular-geochemische Detailuntersuchungen erfolgen.

## 4 LIPIDVERTEILUNGEN ALS INDIKATOR FÜR DIE HERKUNFT DES ORGANISCHEN MATERIALS

### 4.1 Ergebnisse

#### 4.1.1 Ausbeute der sequentiellen ASE-Extraktion

Die Extraktion der freien Lipide erfolgte in zwei Schritten nach der in Kapitel 2.4 beschriebenen Methode. Der erste Extraktionsschritt wurde mit DCM als Lösungsmittel durchgeführt, in einer nachfolgenden zweiten Extraktion fand ein Gemisch von  $\text{CHCl}_3$ : MeOH (1:1, v/v) Verwendung. Die Ergebnisse der Extraktionen sind in Anhang C-4 aufgelistet. Abbildung 16 gibt die Variationen der Extraktausbeuten über das Profil wieder. Durch die Wahl der Lösungsmittel wurde sichergestellt, daß neben den aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen auch hochpolare freie Lipide erschöpfend extrahiert wurden, so daß die Summe beider Extrakte eine gute Übersicht über die Zusammensetzung der freien Lipide nach Stoffgruppen ermöglicht (Abb. 17).

Im ersten Extraktionsschritt wurden Ausbeuten zwischen 1.760 und 25.240 ppm erzielt (Anhang C-4). Neben der basalen Probe 990255 (139,90 m), die mit 4.520 ppm vergleichsweise geringe Extraktausbeuten liefert, fällt der Kernabschnitt zwischen Probe 980611 (115,17 m) und 980604 (97,17 m) mit konstant niedrigen Extraktausbeuten zwischen 1.760 und 2.710 ppm auf, wogegen sowohl im Liegenden als auch im Hangenden dieses Intervalls Ausbeuten  $> 10.000$  ppm dominieren. Probe 980076 (115,17 m) leitet mit 5.735 ppm aus dem Liegenden in diesen Abschnitt über, zum Hangenden erfolgt der Wechsel zu höheren Ausbeuten abrupt. Die Extraktausbeuten der 2. Extraktion sind in ihrer Größenordnung der DCM-Extraktion ähnlich und schwanken zwischen 3.050 und 25.713 ppm. Mit 3.050 bis 4.980 ppm Extraktausbeute liefert auch hier das Intervall der Proben 980611 bis 980604 (115,17-97,17 m) vergleichsweise niedrige Extraktmengen. Im Gegensatz dazu zeigt die basale Probe 990255 mit 20.420 ppm eine überproportional hohe Extraktausbeute. In der Summe beider Extraktionen erbringt diese Probe 24.940 ppm Extrakt und liegt damit im Mittelfeld der von 4.810 bis 46.210 ppm variierenden kumulativen ASE-Extraktionsausbeuten. Deutlich abgesetzt vom übrigen Probensatz liefert der bereits erwähnte Teufenabschnitt von 115,17-97,17 m lediglich summierte Ausbeuten von 4.810 bis 7.010 ppm. Die maximale kumulative Extraktausbeute wird in Probe 980006 (10,03 m) mit 46.210 ppm erreicht.

Mit Ausnahme der basalen Probe 990255 variieren die kumulierten Extraktausbeuten streng parallel zum TOC-Gehalt (Abb. 16). Dies kann als Indiz für eine Steuerung der Extraktionsausbeute durch die Verdünnung des TOC-Gehalts infolge siliziklastischen

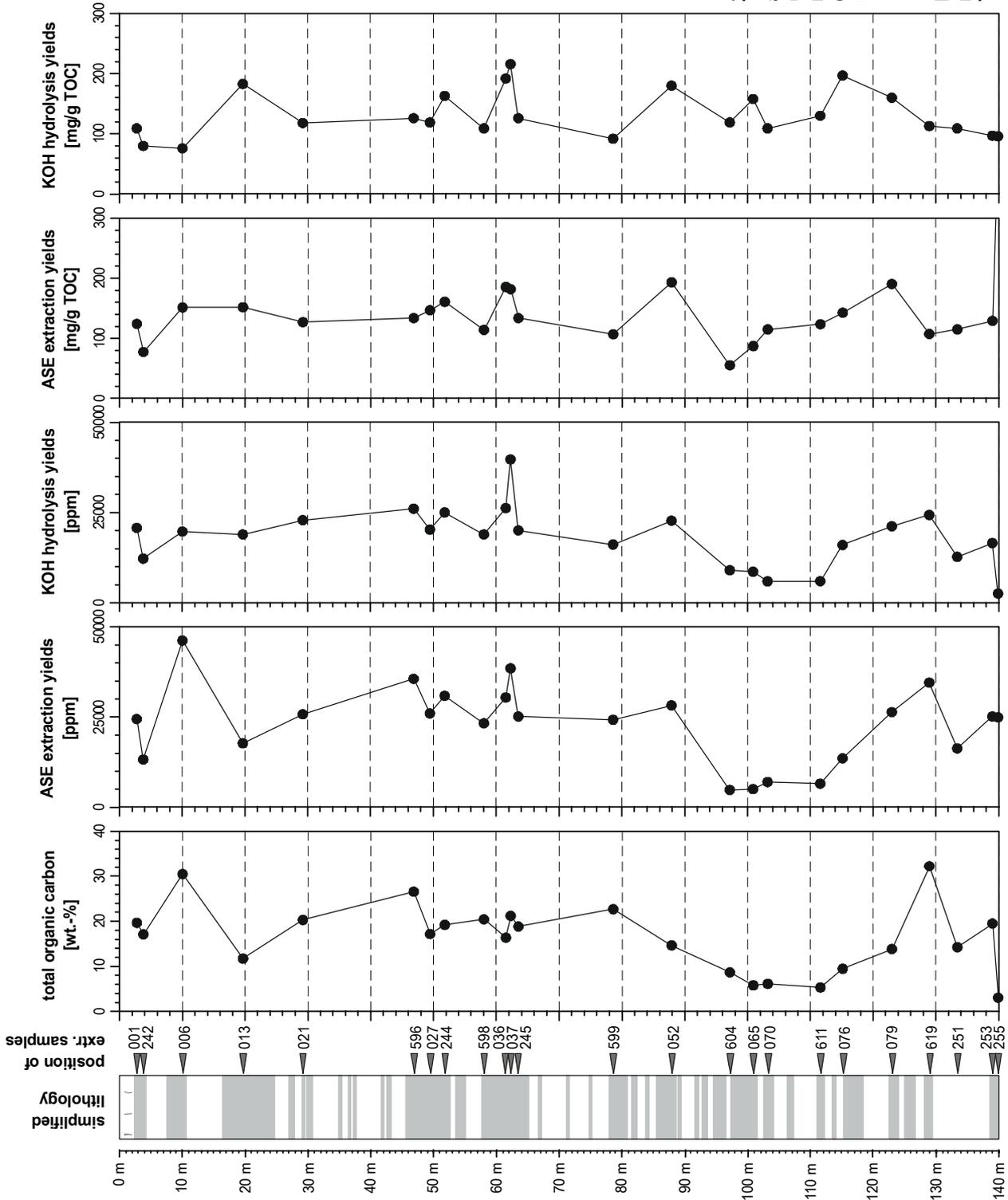


Abb. 16:  
 Teufendiagramme der Extrakt-  
 ausbeuten von ASE-Extraktion  
 und alkalischer Hydrolyse,  
 normiert auf Sediment und auf  
 den Gehalt an organischem  
 Kohlenstoff.

Fig. 16:  
 Depth-plots of ASE and KOH-  
 hydrolysis extraction yields,  
 normalized to sediment and to  
 TOC-content.

Sedimenteintrags gelten und spricht gegen die variable Zusammensetzung des organischen Materials. Dies spiegelt sich auch in den TOC-normierten kumulierten Extraktausbeuten wieder (Abb. 16; Anhang C-4). Während Probe 990255 mit über 800 mg/g TOC deutlich vom übrigen Probensatz abgehoben ist, erreicht die überwiegende Anzahl der Proben etwa 107 bis 191 mg/g TOC. Die Schwankungsbreite der ermittelten Werte nimmt dabei zum Top der Bohrung deutlich ab. Von diesem Trend setzen sich lediglich die Proben 980604 und 980065 (100,89 bzw. 97,17 m) sowie Probe 990242 am Top des Profils (3,79 m) mit deutlich geringeren Gehalten von 55,3 und 87,3 mg/g TOC bzw. 77,4 mg/g TOC ab.

Ebenso wie die Extrakte der ASE-Extraktion folgen die Ausbeuten der alkalischen Hydrolyse dem TOC-Gehalt (Abb. 16). Dabei werden Ausbeuten von 2.540 bis 39.725 ppm erreicht. Erneut weist hier das Probenintervall 980611 bis 980604 (111,6-97,1 m), ebenso wie die basale Probe 990255, vergleichsweise geringe Ausbeuten von 5.945 bis 9.027 ppm bzw. 2.540 ppm auf, wogegen in den übrigen Schwarzpelit-Proben Ausbeuten von 12.724 bis 39.725 ppm erreicht werden. Deutlich höhere Ausbeuten als in der ASE-Extraktion konnten bei den Proben 980065 und 980604 festgestellt werden. Probe 990255 an der Basis der Seeabfolge zeigt dagegen im Vergleich zu der Ausbeute an freien Lipiden eine lediglich geringe Hydrolyse-Ausbeute (Anhang C-4). Durch die Normierung auf den TOC-Gehalt ergeben sich Ausbeuten, die abgesehen von den Proben 980006 und 990242 (75,7 bzw. 79,5 mg/g TOC) zwischen 91,8 und 216,4 mg/g TOC streuen. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Extraktionsergebnissen fällt das Probenintervall 980611 bis 980604 hier nicht durch abweichende Ausbeuten auf, sondern liefert mit 109 bis 130 mg/g TOC Extraktmengen, die mit dem restlichen Probensatz vergleichbar sind.

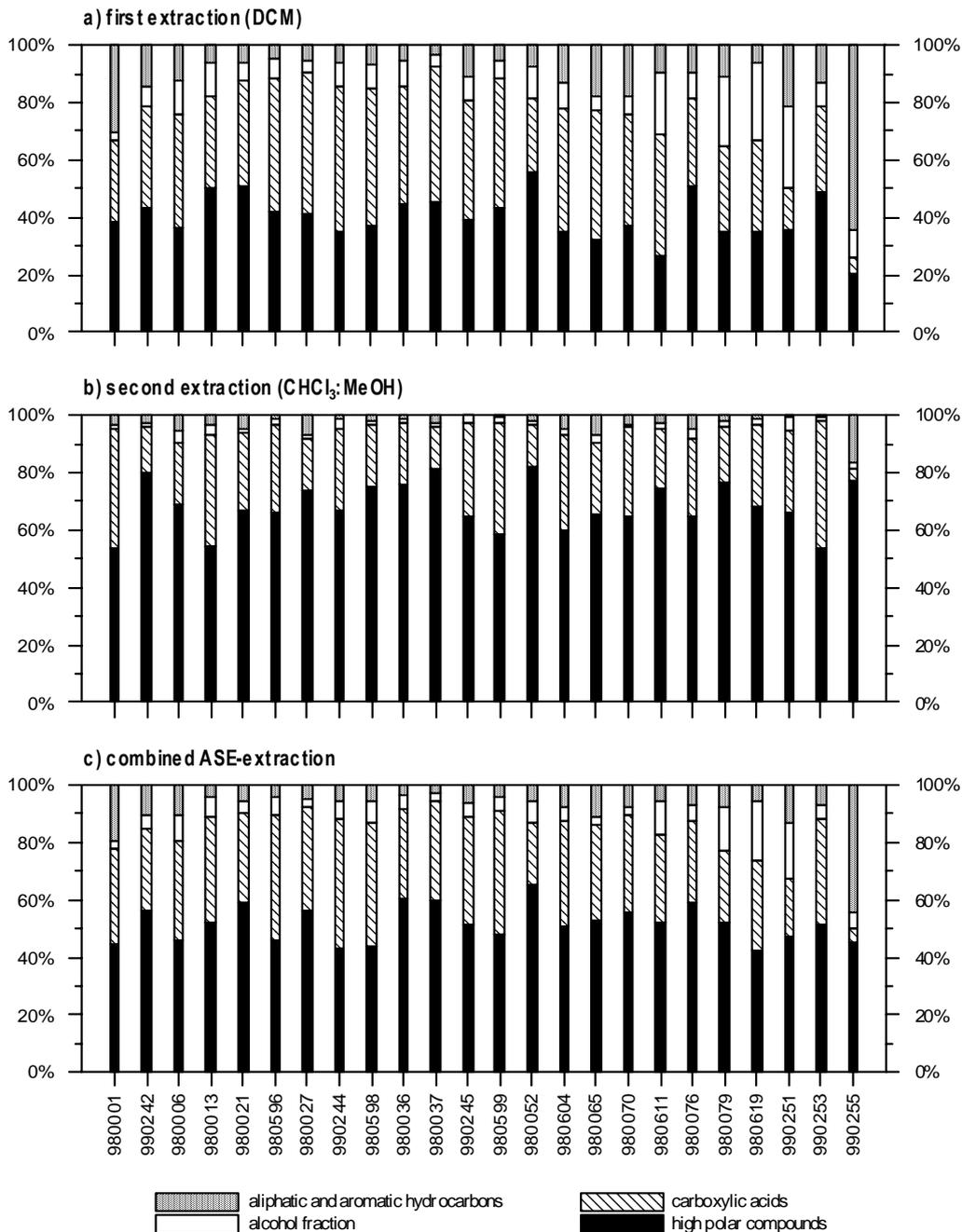
#### **4.1.2 Zusammensetzung der Extrakte**

Aus der Rückwaage der einzelnen Lipidfraktionen wurde die Extraktzusammensetzung nach Stoffgruppen ermittelt (Abb. 17). Die prozentualen Anteile der jeweiligen Fraktionen sind in Anhang C-5 aufgelistet.

Aufgrund der verwendeten Lösungsmittel ergeben sich deutliche quantitative Unterschiede zwischen beiden ASE-Extrakten (Abb. 17a und 17b). Während aliphatische und aromatische KW sowie Alkohole bereits durch die DCM-Extraktion zu einem überwiegenden Teil extrahiert wurden und jeweils bis zu 30 % des DCM-Extraktes ausmachen können, dominieren bei vergleichbaren Gesamtextraktmengen im zweiten Extraktionsschritt die hochpolaren Komponenten deutlich, deren Anteil hier bis zu 80 % des Extraktes beträgt. Carboxylsäuren tragen mit 14 bis 51 % (DCM) bzw. 14 bis 44 % (CHCl<sub>3</sub>:MeOH) zum jeweiligen Extrakt bei. Eine Ausnahme stellt auch hier Probe 990255

dar, die sich mit extrem hohen Kohlenwasserstoff-Anteilen und lediglich 6 bzw. 4 % Carboxylsäurenanteil deutlich vom übrigen Probensatz abhebt.

In der Summe beider Extraktionen ist das extrahierbare organische Material zu 42 bis 66 % aus hochpolaren, gaschromatographisch nicht trennbaren Komponenten zusammengesetzt (Abb. 17c). Mit Ausnahme der Probe 990255, die lediglich 5 % Carboxyl-



**Abb. 17:** Zusammensetzung der sequentiellen ASE-Extrakte sowie der kumulierten ASE-Extrakte nach Lipidklassen. Während im 1. Extraktionsschritt hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und Carboxylsäuren extrahiert wurden, dominieren im 2. Extraktionsschritt hochpolare Komponenten die Extraktzusammensetzung.

**Fig. 17:** Composition of sequential ASE extract and combined ASE extracts. The first step mainly extracted hydrocarbons and carboxylic acids, the second extraction step yielded very high proportions of highly polar compounds.

säuren aufweist, tragen diese in den übrigen Proben mit einem summierten Anteil von 20 bis 45 % zur Lipidzusammensetzung bei. Deutlich variabler ist der prozentuale Anteil der Alkohole. Während er überwiegend zwischen 3 und 9 % schwankt, weist der Abschnitt zwischen den Proben 990251 und 980079 (133,41-122,99 m) sowie Probe 980611 (111,57 m) mit 12 bis 21 % deutlich größere Anteile auf. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sind mit 3-19 % an der Lipidzusammensetzung beteiligt, ausgenommen wiederum Probe 990255, hier stellen Kohlenwasserstoffe mit 44 % einen ungewöhnlich hohen Anteil am Lipidextrakt.

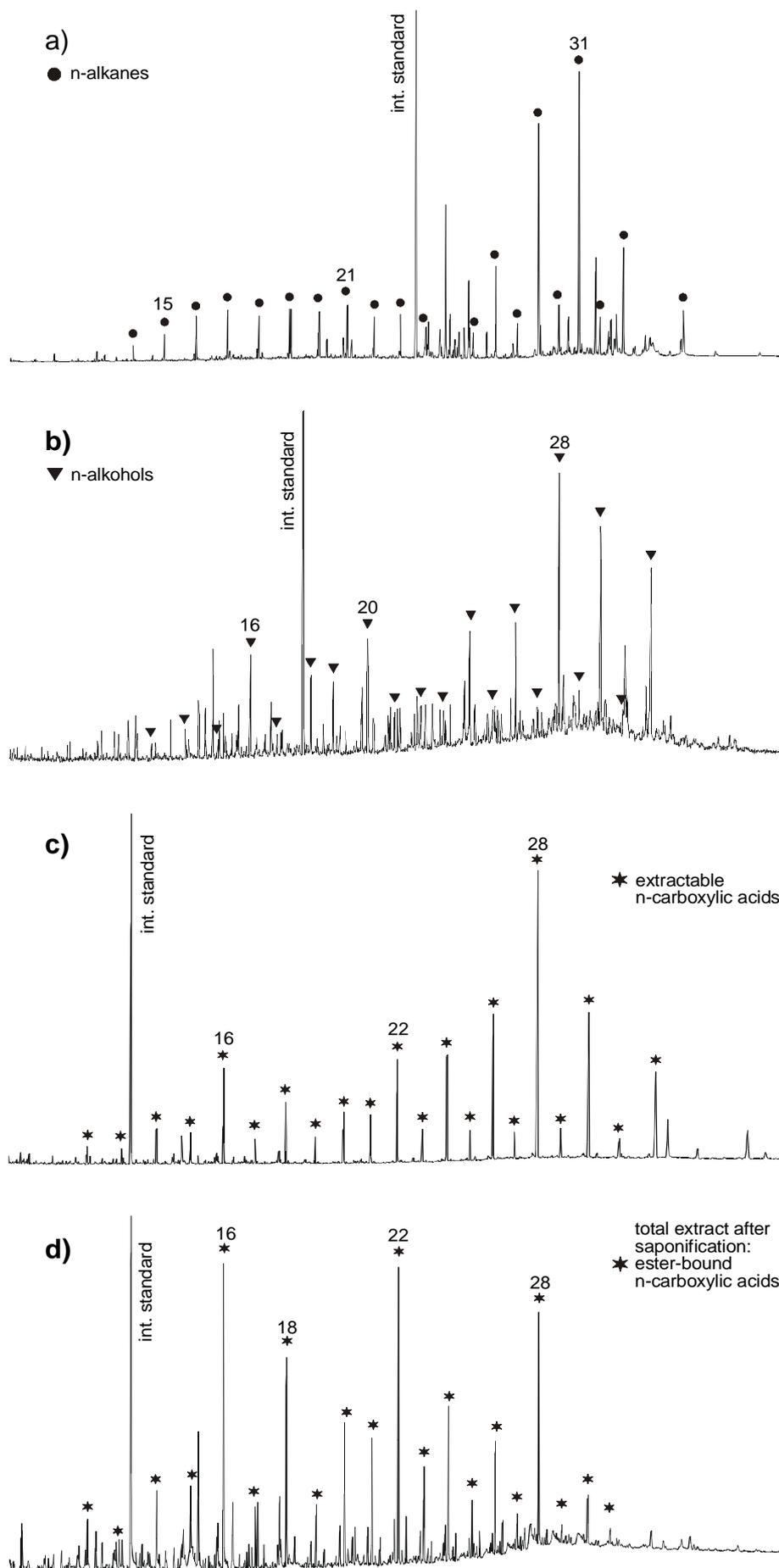
Mittels der durchgeführten Analytik konnten innerhalb der einzelnen Fraktionen keine signifikanten qualitativen Unterschiede zwischen den sequentiellen Extrakten der ASE-Extraktion festgestellt werden, es variierten lediglich die erzielten Extraktausbeuten. Für die weiteren Betrachtungen werden deshalb die kumulativen Extrakte der ersten und der zweiten Extraktion als ASE-Extrakte bezeichnet und gemeinsam behandelt.

Der gaschromatographisch trennbare Extraktanteil der alkalischen Hydrolyse wird nahezu vollständig durch Carboxylsäuren dominiert. Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole treten nur in minimalen Konzentrationen auf, wodurch die annähernd erschöpfende Extraktion dieser Fraktionen durch die ASE-Extraktion bestätigt wird. Dieses steht im Einklang mit dem Ziel der Verseifung, estergebundene Lipide, hauptsächlich Carboxylsäuren, durch die Hydrolyse von Esterbindungen freizusetzen.

#### 4.1.3 Homologe Biomarker-Reihen: n-Alkylipide

Die bearbeiteten Lipidfraktionen werden in ihrer Zusammensetzung durch die jeweilige Serie homologer, unverzweigter geradkettiger Lipide dominiert. Exemplarisch sind für den DCM-Extrakt der Probe 980065 (100,89 m) Chromatogramme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Carboxylsäuren sowie der Alkohol-Fraktion in Abbildung 18 (a bis c) wiedergegeben. Abbildung 18d zeigt das Chromatogramm des Hydrolyse-Extrakts derselben Probe. Identifizierte Komponenten der jeweiligen homologen Reihe sind durch Symbole markiert, die Nummern bezeichnen die Anzahl der Kohlenstoffatome ausgewählter Homologen.

Alle Fraktionen zeigen über die gesamte Seefolge eine deutliche Dominanz langkettiger Lipide mit mehr als 24 Kohlenstoffatomen, die hauptsächlich terrigenen Quellen zugeschrieben werden (u. a. Cranwell, 1974; Kolattukudy, 1976). Kurzkettige Lipide, die hauptsächlich Beiträge der aquatischen Bioproduktion charakterisieren (u. a. Han et al., 1968; Cranwell, 1973; Meyers & Ishiwatari, 1993), treten in der Mehrzahl der Proben in vergleichsweise sehr geringen Konzentrationen auf und tragen nur in einzelnen Proben signifikant zum Lipidgehalt bei. Dies wird auch im prozentualen Anteil der terrigenstämmigen Lipide an der Summe der freien n-Alkylipide deutlich (Abb. 19).



**Abb. 18:** Exemplarische Gaschromatogramme der einzelnen Lipid-Fractionen (DCM-Extrakt, Pr. 980065, 100,85 m). Komponenten der homologen Biomarker-Serien sind mit Symbolen versehen, die Nummern geben die Anzahl der Kohlenstoffatome an. Gegenüber dem durchschnittlichen Schwarzpelet des Enspel-Sees weist diese Probe vergleichsweise hohe Anteile der kurzkettigen Biomarker-Homologen auf, deutlich geringer ist hingegen der Gehalt an Steroid-Alkoholen, die etwa ab dem  $n_{C_{28}}$  Alkohol eluieren. Der Gesamtextrakt der alkalischen Hydrolyse wird von Carboxylsäuren dominiert. n-Alkane und n-Alkohole treten nur untergeordnet auf und sind nicht beschriftet.

**Fig. 18:** Gas-chromatograms of lipid fractions (DCM-extract, sample 980065, 100.85 m). The homologue series of each compound class is denoted by symbols above the peak, the numbers give the chain length of the respective compound. In contrast to the average Enspel oilshale, this sample shows comparatively high proportions of short-chained biomarker homologues. On the contrary, the contribution of steroidal alcohols, which elute after  $n_{C_{28}}$ -alcohol, to the alcohol fraction is low. Total extract obtained by saponification is dominated by carboxylic acids. n-Alkanes and n-Alkohols contribute only minor amounts to the hydrolysis extract and are not denoted.

n-Alkane treten in einem für lakustrine Sedimente üblichen Spektrum (Barnes and Barnes, 1978) auf (Abb. 19). Vertreten sind sie mit Kettenlängen von  $nC_{14}$  bis  $nC_{40}$ , wobei Alkane  $> nC_{35}$  lediglich in Spuren und nicht in allen Proben nachweisbar sind. Dominiert wird das Verteilungsmuster von  $nC_{23}$ - bis  $nC_{33}$ -Alkanen, die allgemein auf Kutikularwachse höherer Pflanzen zurückgeführt werden (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy & Walton, 1972; Kolattukudy, 1976). Alle Proben, mit Ausnahme der Probe 980001, zeigen eine deutliche Dominanz der ungeradzahligen n-Alkane in diesem Bereich, das Maximum der Verteilung variiert über das Profil zwischen  $nC_{27}$ ,  $nC_{29}$ , und  $nC_{31}$ . Kurzkettige n-Alkane mit einer Kettenlänge bis  $nC_{22}$  treten in der überwiegenden Anzahl der Proben lediglich untergeordnet auf. Einen deutlichen Anteil kurzkettiger n-Alkane im Bereich von  $nC_{15}$  bis  $nC_{21}$  zeigen nur die Proben des Abschnitts 980070 bis 980604 (103,2-97,1 m) sowie Probe 980027 (49,45 m), wobei geradzahlige und ungeradzahlige n-Alkane in einem nahezu ausgeglichenen Verhältnis stehen.

In der Alkohol-Fraktion überwiegen die  $nC_{24}$ - bis  $nC_{32}$ -Alkohole, wobei das Maximum der Verteilung bei den geradzahligen Homologen  $nC_{26}$  bis  $nC_{30}$  liegt (Abb. 19). Analog zu den n-Alkanen können die langkettigen Alkohole ebenfalls auf Kutikularwachse höherer Pflanzen zurückgeführt werden (Kolattukudy & Walton, 1972). Kurzkettige n-Alkohole zeigen eine Bevorzugung von  $nC_{16, 18}$  und  $nC_{20}$ . In signifikanten Mengen treten sie in den Proben auf, in denen auch ein hoher Anteil kurzkettiger n-Alkane gefunden wurde, sowie der Probe 980619 (128,96 m) und der basalen Probe 990255 (139,90 m).

Freie Carboxylsäuren tragen mit  $nC_{10}$  bis  $nC_{32}$  zum Lipidspektrum bei (Abb. 20). Bestimmt wird auch in dieser Fraktion das Verteilungsmuster durch langkettige Komponenten zwischen  $nC_{26}$  und  $nC_{32}$  mit einer klaren Bevorzugung der primär biologisch synthetisierten geradzahligen Homologen und einem Verteilungsmaximum bei  $nC_{28}$ . Als hauptsächliche Quelle dieser Säuren gelten ebenfalls Kutikularwachse höherer Pflanzen (Matsuda & Koyama, 1977; Kawamura & Ishiwatari, 1995). In verschiedenen Proben tritt ergänzend die  $nC_{22}$ - sowie die  $nC_{24}$ -Carboxylsäure in höheren Konzentrationen auf. Während in der überwiegenden Anzahl der Proben das Verteilungsspektrum innerhalb der langkettigen Säuren weit gespannt ist, zeigt das Intervall der benachbarten Proben 980037 und -36 (62,3 bis 61,5 m) sowie Probe 990244 (51,80 m) nahezu ausschließlich die  $nC_{28}$ -Carboxylsäure als dominierende Komponente, was den Eintrag einer alternativen, nahezu monospezifischen Quelle in diese Sedimentabschnitte andeutet. Kurzkettige Carboxylsäuren, wie sie für die aquatische Bioproduktion indikativ sind, treten mit Bevorzugung der  $nC_{16}$ - und  $nC_{18}$ -Homologen in den Abschnitten auf, die sich ebenfalls durch kurzkettige n-Alkane und n-Alkohole auszeichnen. Hervorzuheben ist die basale Probe 990255, in der die Konzentration der  $nC_{16}$ -Carboxylsäure nahezu der der

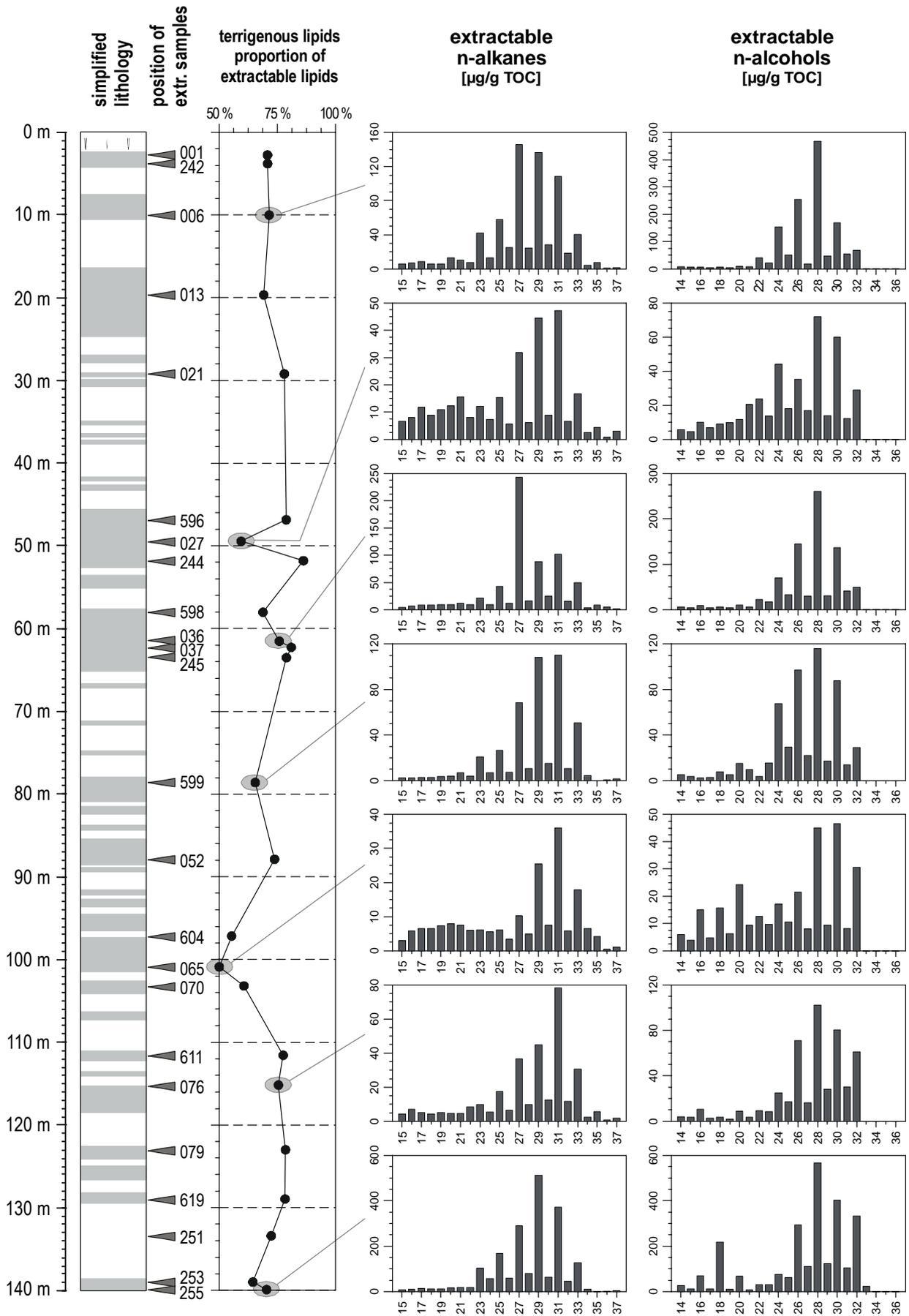


Abb. 19: Verteilungsmuster der extrahierbaren n-Alkane und n-Alkohole ausgewählter Proben.

Fig. 19: Distribution pattern of extractable n-alkanes and n-alcohols from selected samples.

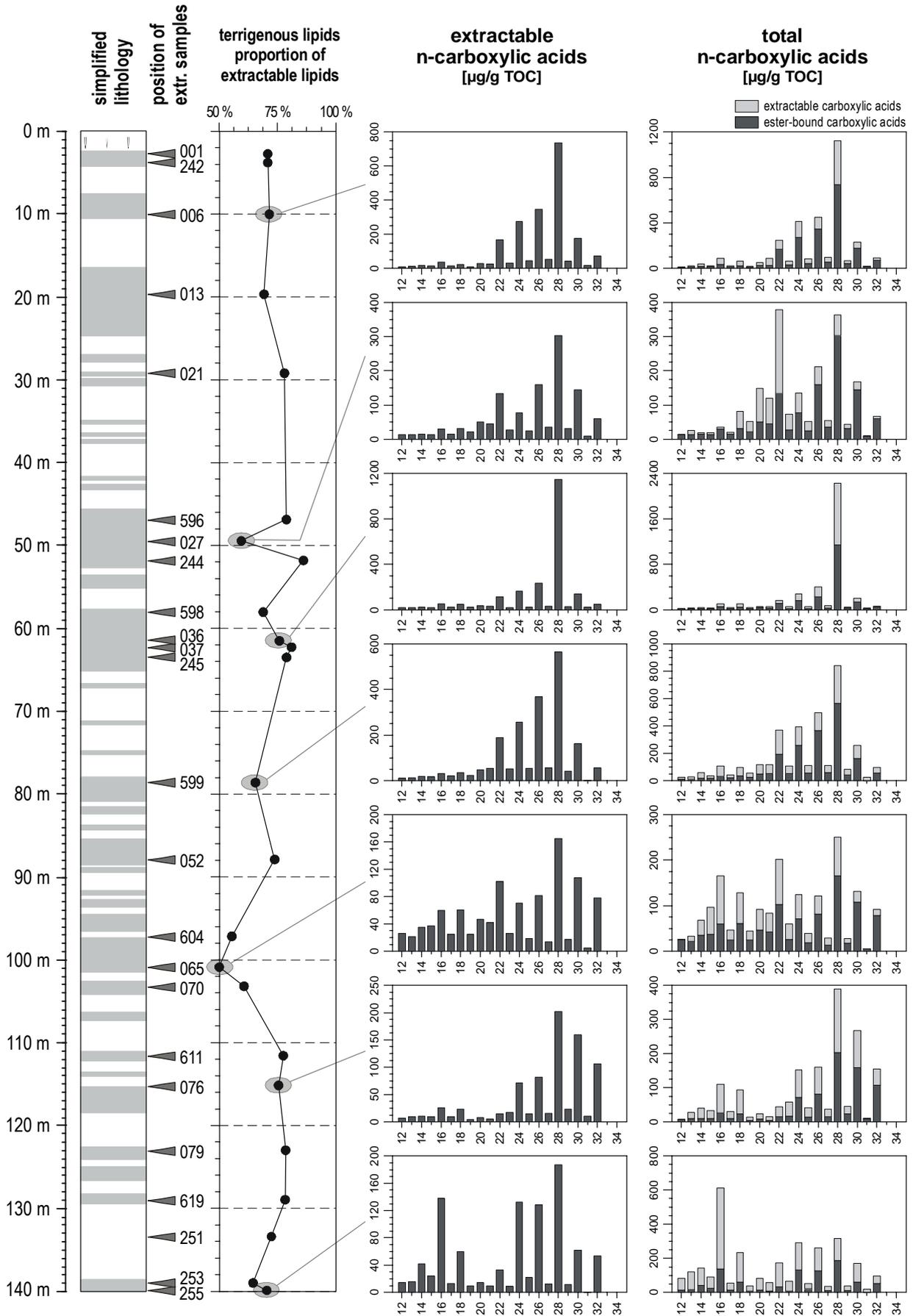


Abb. 20: Verteilungsmuster der extrahierbaren n-Carboxylsäuren und der durch alkalische Hydrolyse freigesetzten n-Carboxylsäuren ausgewählter Proben.

Fig. 20: Distribution pattern of the extractable n-carboxylic acids and the n-carboxylic acids released by KOH-hydrolysis from selected samples.

langkettigen Säuren entspricht. Ungesättigte n-Carboxylsäuren sind lediglich in Spuren nachweisbar.

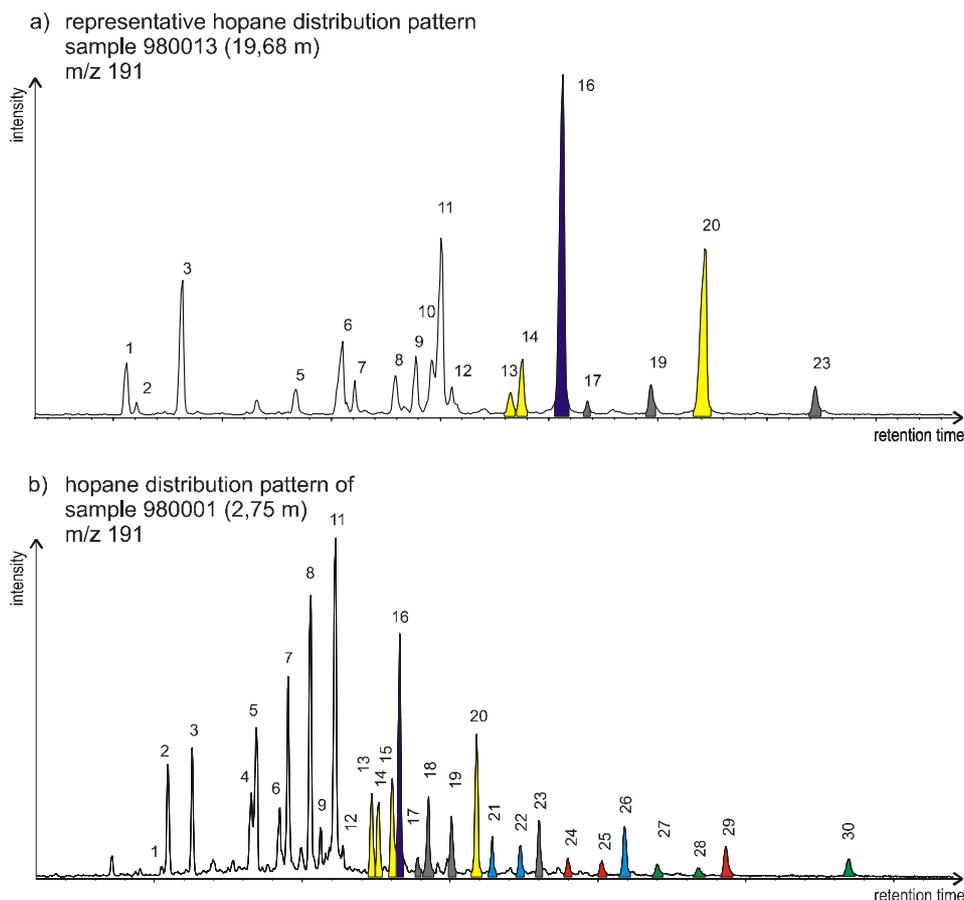
Während Lipide allochthoner Herkunft hauptsächlich in Form freier Lipide in das Sediment eingetragen werden, liegt ein nicht unerheblicher Teil der autochthonen Lipidproduktion primär in estergebundener Form als Bestandteil der Zellmembranen aquatischer Organismen vor (u. a. Ishiwatari et al., 1980; Cranwell et al., 1987). Dies bestätigt sich in den Verteilungsmustern der estergebundenen Carboxylsäuren. Gegenüber den freien Säuren weisen sie einen deutlich höheren Anteil kurzkettiger Komponenten auf und zeigen einen höheren Beitrag algenstämmiger oder mikrobieller Lipide zur estergebundenen Fraktion (Abb. 20). Eine Reihe von Proben zeigt eine deutliche bimodale Verteilung mit einem ersten Maximum bei nC<sub>16</sub>, dessen Konzentration teilweise die der langkettigen Homologen deutlich übertrifft. Das Spektrum der langkettigen Carboxylsäuren wird mit variabler Dominanz einheitlich durch die nC<sub>28</sub>-Säure bestimmt. Homologe mit einer Kettenlänge über nC<sub>32</sub> treten nicht auf. In einzelnen Proben treten analog zur Fraktion der freien Carboxylsäuren nC<sub>22</sub>- und nC<sub>24</sub>-Säuren in überproportional hohen Konzentrationen auf (u. a. Probe 980599, Abb. 20).

Der durch die estergebundenen Carboxylsäuren vermittelte Eindruck eines hohen Anteils autochthoner Bioproduktion am erhaltenen organischen Material relativiert sich, werden freie und estergebundene Carboxylsäuren kumulativ betrachtet (Abb. 20). Für die Mehrzahl der Proben ergibt sich weiterhin eine deutliche Dominanz der terrigen-stämmigen Homologen. Lediglich für einzelne Proben, etwa Probe 980065 (100,89 m), deren ASE-Extrakt ebenfalls einen relativ hohen Anteil aquatisch-stämmiger Lipide aufweist, verdeutlicht sich ein höherer Beitrag der autochthonen Bioproduktion.

#### 4.1.4 Hopane und Hopansäuren

Über den gesamten Profilverlauf sind pentazyklische Triterpenoide vom Hopantyp in hohen Konzentrationen nachweisbar. Das Verteilungsspektrum wird in nahezu allen Proben dominiert von C<sub>29</sub>- bis C<sub>32</sub>-Hopanen, die in 17β(H),21β(H)-Konfiguration auftreten, welche dem biologisch gebildeten Isomer entspricht (Abb. 21). Von den diagenetischen Produkten, die über das 17β(H),21α(H)-Isomer hin zum 17α(H),21β(H)-Isomer eine stärkere diagenetische Reife anzeigen, tritt vor allem die 17β(H),21α(H)-Konfiguration auf, wogegen Hopane in 17α(H),21β(H)-Konfiguration nur vereinzelt und in weit geringeren Konzentrationen nachweisbar sind. Daneben lassen sich eine Reihe Hopane nachweisen, die ebenfalls hauptsächlich in 17β(H),21β(H)-Konfiguration vorliegen.

Eine Sonderstellung nimmt die Probe 980001 ein (Abb. 21), die nahe dem Kontakt zum überlagernden Basalt entnommen wurde. Das Spektrum der Homohopane ist hier



**Abb. 21:** Ionenchromatogramm m/z 191 der Proben 980013 (19,68 m) und 980001 (2,75 m). Probe 980013 repräsentiert das typische Hopan-Spektrum der Enspel-Schwarzpelite. Probe 980001, in unmittelbarer Nähe zum überlagernden Basalt, zeigt ein deutlich umfangreicheres Hopan-Spektrum. Während im übrigen Probenatz Homohopane auf C<sub>31</sub>- und C<sub>32</sub>-Hopane in  $\beta\beta$ -Konfiguration beschränkt sind, treten in dieser Probe zusätzlich Homohopane bis Pentakishomohopane (C<sub>35</sub>) auf. Die Identifizierung der Substanzen ist in Tab. 1 wiedergegeben. Homohopane gleicher Kohlenstoffzahl sind farblich zusammengefasst.

**Fig. 21:** Ion-chromatogram m/z 191 of samples 980013 (19.68 m) and 980001 (2.75 m). Sample 980013 represents the typical hopane distribution pattern of Enspel oilshales. Sample 980001, closely located to overlying basalt, clearly shows a more diverse suite of hopanes. While the occurrence of homohopanes is mostly limited to C<sub>31</sub>- and C<sub>32</sub>-bishomohopane in  $\beta\beta$ -configuration, sample 980001 shows additional homologues up to pentakishomohopane (C<sub>35</sub>). Peak identification is listed in Tab. 1. Homohopanes of equal carbon number are given the same colour.

deutlich erweitert und reicht bis zum Pentakishomohopane, wobei auch hier die unreife 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Konfiguration vorherrscht. Gegenüber dem übrigen Probenatz wird hier eine geringe Konzentration der Homohopane-Verbindungen im Vergleich zu den C<sub>30</sub>- und C<sub>29</sub>-Hopanen sichtbar. Hopanketone als frühe diagenetische Abbauprodukte des Bakteriohopantetrols (Cranwell et al., 1987) wurden als Indikatoren für eine geringe ther-

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
1	Trisnor-Hopen	16	$\beta\beta$ -Hopan
2	17 $\alpha$ -Trisnorhopan (TM $\alpha$ )	17	$\alpha\beta$ -S-Bishomohopan
3	17 $\beta$ -Trisnorhopan (TM $\beta$ )	18	$\alpha\beta$ -R-Bishomohopan
4	30-Nor-Hop-en	19	$\beta\alpha$ -R-Bishomomoretan
5	$\alpha\beta$ -30-Norhop-17(21)-en	20	$\beta\beta$ -Homohopan
6	$\beta\beta$ -Homohop-17(21)-en	21	$\alpha\beta$ -Trishomohopan
7	$\beta\alpha$ -30-Normoretan	22	$\beta\alpha$ -Trishomomoretan
8	$\alpha\beta$ -Hopan	23	$\beta\beta$ -Bishomohopan
9	Neo-hop-13(18)-en	24	$\alpha\beta$ -Tetrakishomohopan
10	C <sub>30</sub> -Hopen	25	$\beta\alpha$ -Tetrakishomomoretan
11	$\beta\beta$ -30-Norhopan	26	$\beta\beta$ -Trishomohopan
12	$\beta\alpha$ -Homohopen	27	$\alpha\beta$ -Pentakishomohopan
13	$\alpha\beta$ -S-Homohopan	28	$\beta\alpha$ -Pentakishomomoretan
14	nC <sub>29</sub> + $\alpha\beta$ -R-Homohopan	29	$\beta\beta$ -Tetrakishomohopan
15	$\beta\alpha$ -Homohopan	30	$\beta\beta$ -Pentakishomohopan

**Tabelle 1: Peakidentifizierung der Hopane.**

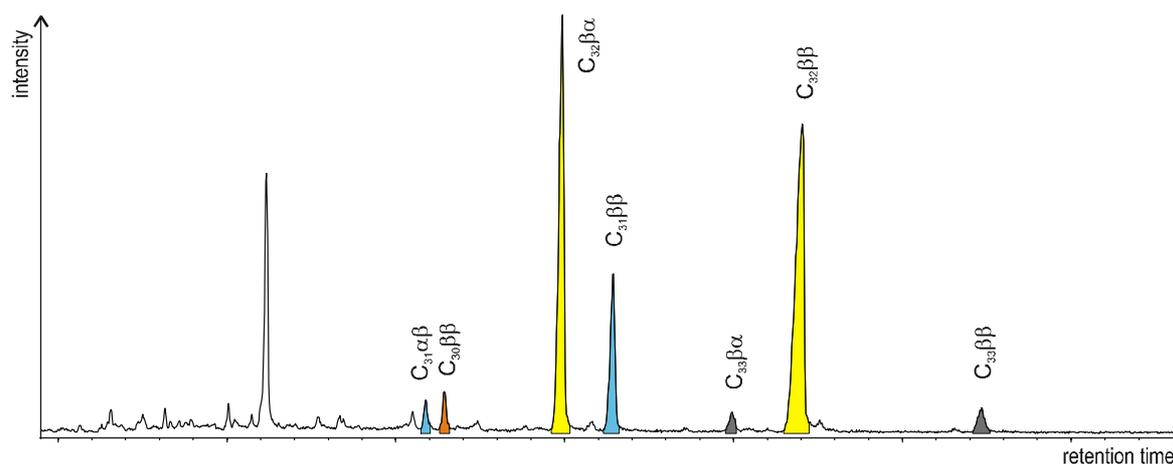
**Table 1: Peak identification of hopanes.**

mische Überprägung für die Sedimente der Clarkia Formation nachgewiesen (Logan & Eglinton, 1994), treten aber in den bearbeiteten Sedimenten des Enspel-Sees nicht auf.

In den Verteilungsmustern der Hopansäuren zeigen sich keine Unterschiede zwischen der Probe 980001 am Top der Sequenz und dem restlichen Probensatz, vielmehr sind alle Proben gekennzeichnet durch das Auftreten von C<sub>30</sub>- bis C<sub>33</sub>-Hopansäuren, die auch hier vorwiegend in der unreifen 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Konfiguration vorliegen. Daneben tritt vor allem die 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-Bishomohopansäure (C<sub>32</sub>) in hohen Konzentrationen auf (Abb. 22).

Ergänzend zu den regulären Hopanen und Hopansäuren konnten in einer Reihe von Proben 2 $\beta$ -methylierte Hopane und -Hopansäuren nachgewiesen werden (Abb. 23). Neben dem methylierten C<sub>30</sub>-Hopan tritt in den Enspel-Sedimenten das 2 $\beta$ -Methylhomohopan auf, beide in 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Konfiguration. Ergänzt werden diese durch 2 $\beta$ -methylierte Homohopansäuren und -Bishomohopansäuren. Die Identifikation erfolgte anhand der charakteristischen Molekülspektren (beispielhaft wiedergegeben in Abb. 23), die sich gegenüber Spektren regulärer Hopane durch ein deutlich verringertes m/z 191-Signal auszeichnen, wogegen durch die Addition einer Methylgruppe am A/B-Ringfragment m/z 205 als basepeak auftritt. Ergänzend wurden publizierte Elutionsfolgen als Referenz herangezogen (Summons & Jahnke, 1992).

C3-methylierte Hopanoide sind bislang nur aus methylotrophen Bakterien bekannt geworden und können als sicherer Anzeiger für Methanogenese gelten (Zundel &



**Abb. 22: Repräsentatives Ionenchromatogramm m/z 191 der Carboxylsäure-Fraktion. Identifizierte Hopansäuren gleicher Kohlenstoffzahl sind gleichfarbig markiert. Eine detaillierte Peakbeschriftung wird in Tab. 2 gegeben.**

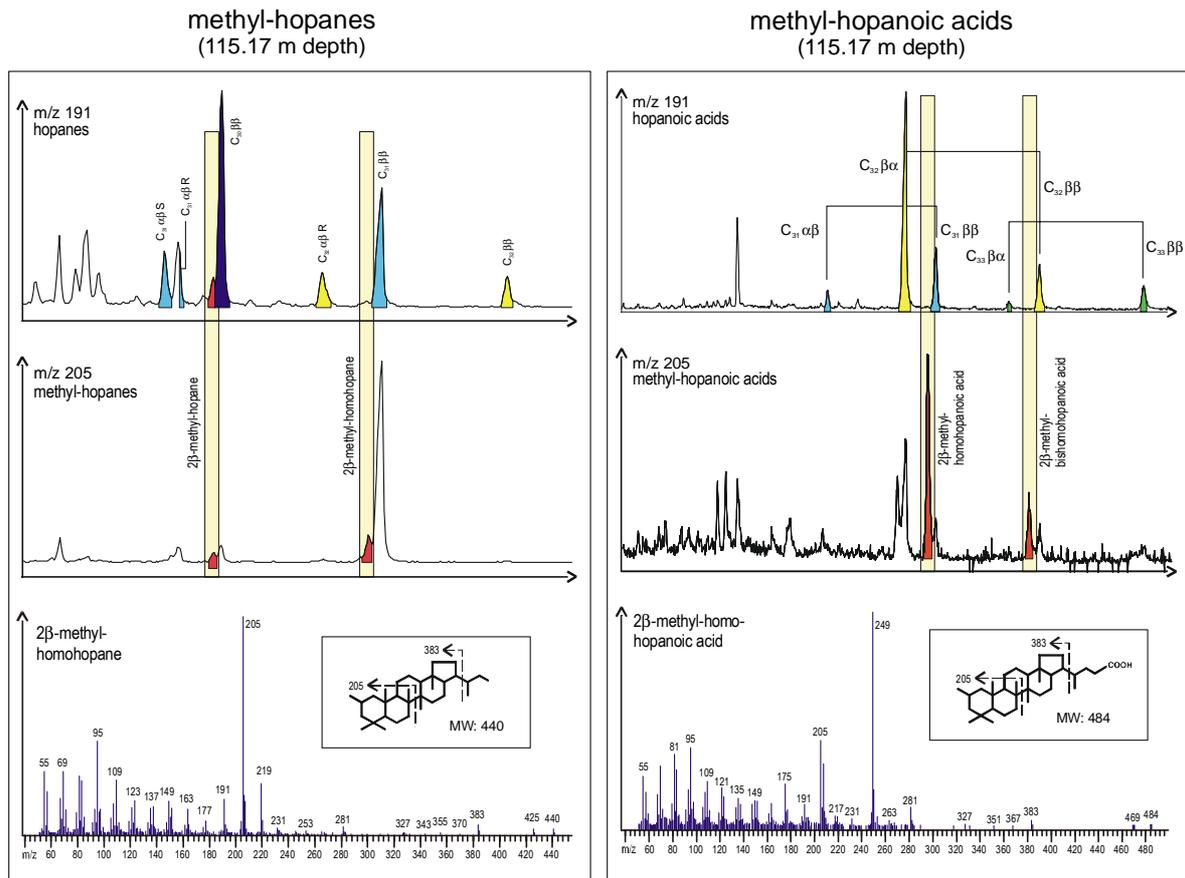
**Fig. 22: Ion-chromatogram m/z 191 of a representative carboxylic acid fraction. Identified hopanoic acids with identical carbon numbers are marked in the same colour. For detailed peak annotation, see tab. 2.**

Peak Nr.	Substanz	Peak Nr.	Substanz
C <sub>31</sub> αβ	αβ-Homohopansäure	C <sub>33</sub> βα	βα-Trishomomoretansäure
C <sub>30</sub> ββ	ββ-Hopansäure	C <sub>32</sub> ββ	ββ-Bishomohopansäure
C <sub>32</sub> βα	βα-Bishomomoretansäure	C <sub>33</sub> ββ	ββ-Trishomohopansäure
C <sub>31</sub> ββ	ββ-Homohopansäure		

**Tabelle 2: Identifizierung der Hopancarboxylsäuren.**

**Table 2: Identification of hopanoic carboxylic acids.**

Rohmer, 1985). So konnte anhand ihres Auftretens für sowohl für die miozäne Clarkia Formation als auch für die eozäne Green-River Formation ein aktiver Methanogenese-Zyklus nachgewiesen werden (Collister et al., 1992; Huang et al., 1995). Für solche Hopanoide, die in C2-Position eine zusätzliche Methylgruppe besitzen, wurden neben methylotrophen Bakterien allerdings auch Cyanobakterien als Quelle nachgewiesen (Summons et al., 1999). Während im einen Falle stark anoxische Bedingungen im Monimolimnion durch ihr Auftreten angezeigt werden, sprechen sie in Verbindung mit einer Herkunft aus Cyanobakterien für mikrobielle Photosynthese innerhalb des Mixolimnions des Sees (Zundel & Rohmer, 1985; Summons et al., 1999). Eine Interpretation der hier nachgewiesenen 2β-Hopane und -Hopansäuren sollte deshalb unbedingt in Verbindung mit weiteren Indikatoren, wie etwa der Kohlenstoffisotopie der Hopane, erfolgen.



**Abb. 23:** Ionenchromatogramme m/z 191 und m/z 205 zur Identifizierung von 2β-Methylhopanen und 2β-Methylhopansäuren. Die Identifizierung erfolgte anhand der jeweiligen Massen-Spektren. Das Auftreten von methylierten Hopanen und methylierten Hopansäuren belegt einen aktiven Methanogenese-Zyklus für den Enspel-See.

**Fig. 23:** Ion-chromatograms m/z 191 and m/z 205 for identification of 2β-methyl-hopanes and 2β-methyl-hopanoic acids. Identification is confirmed by the obtained mass spectra. The presence of both methylated hopanes and methylated hopanoic acids indicates an active methanogenic cycle within the Enspel lake.

#### 4.1.5 Steroid-Alkohole und andere Terpenoid-Alkohole

Abb. 24 gibt exemplarisch die Identifizierung der Steroid-Alkohole für den DCM-Extrakt der Probe 990251 (133,41 m) wieder.

Das Spektrum der identifizierten Alkohole mit steroidal Grundstruktur wird dominiert von C<sub>27</sub>- bis C<sub>29</sub>-5α(H)-Stan-3β-olen. Das Verteilungsmuster dieser Stanole bestimmt das 24-Ethyl-5α-Cholestan-3β-ol, welches häufig über 50 % der C<sub>27</sub>- bis C<sub>29</sub>-Stanole ausmacht. Die Konzentrationen des 24-Methyl-5α-Cholestan-3β-ols sind durchschnittlich etwas geringer, können aber in einigen Proben an die des C<sub>29</sub>-Stanols heranreichen. In deutlich kleineren Konzentrationen tritt Cholestanol (5α-Cholestan-3β-ol) auf, lediglich in Probe 980027 (49,45 m) ist es das dominierende Stanol. Mit unter 10 % zeigen die Proben 980076 bis 980070 (115,20-103,10 m) den geringsten Cholestananteil (Abb. 27, Anhang C-6).

representative alcohol fraction  
sample 990251 (133.41 m)

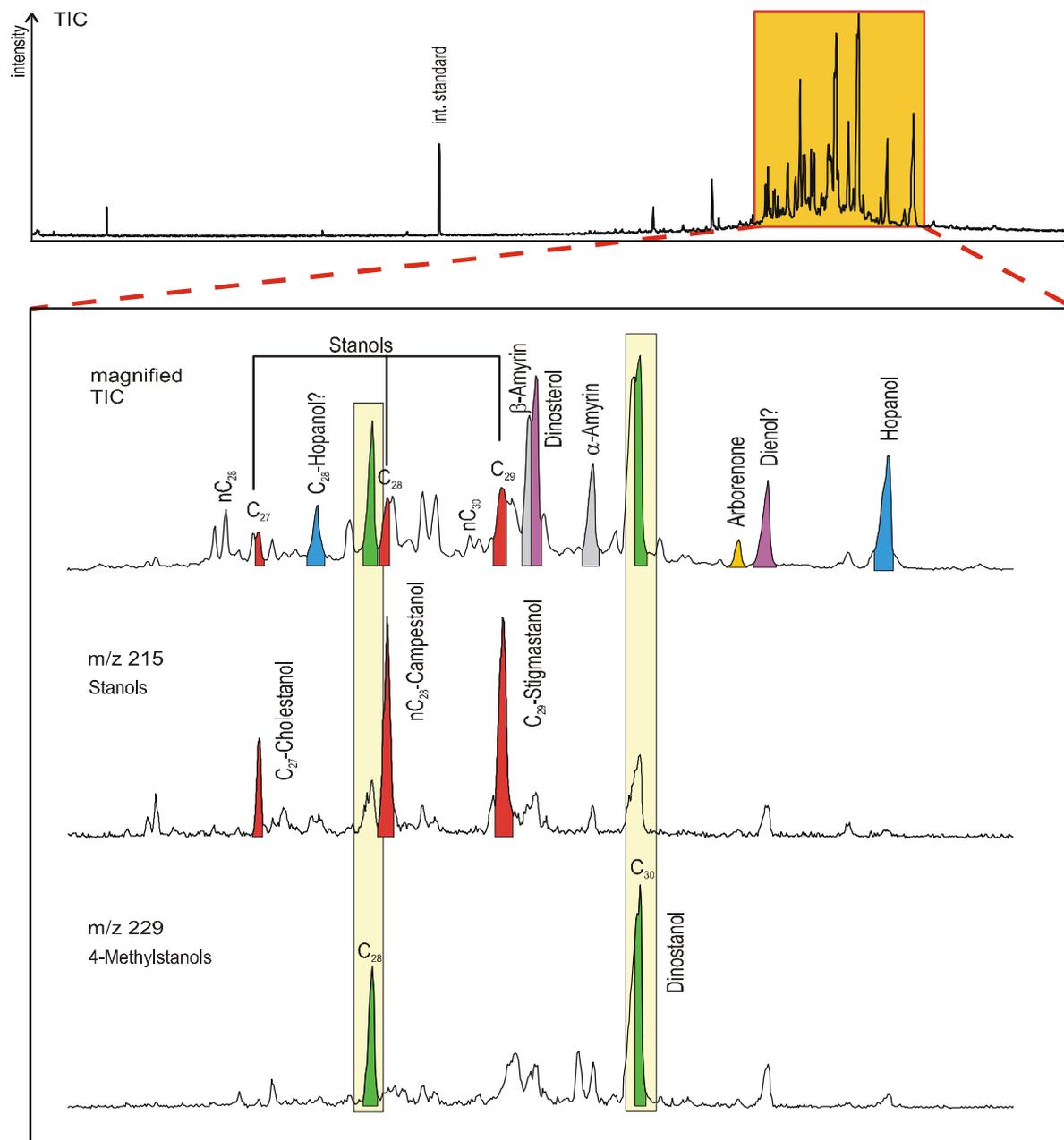


Abb. 24: Chromatogramm einer repräsentativen Alkohol-Fraktion (Pr. 990251, 133,41 m). Der vergrößerte Elutionsabschnitt zeigt die identifizierten Steroid-Alkohole. Eine Identifizierung der Stanole und 4-Methylstanole erlauben die Massenchromatogramme  $m/z$  215 und  $m/z$  229.

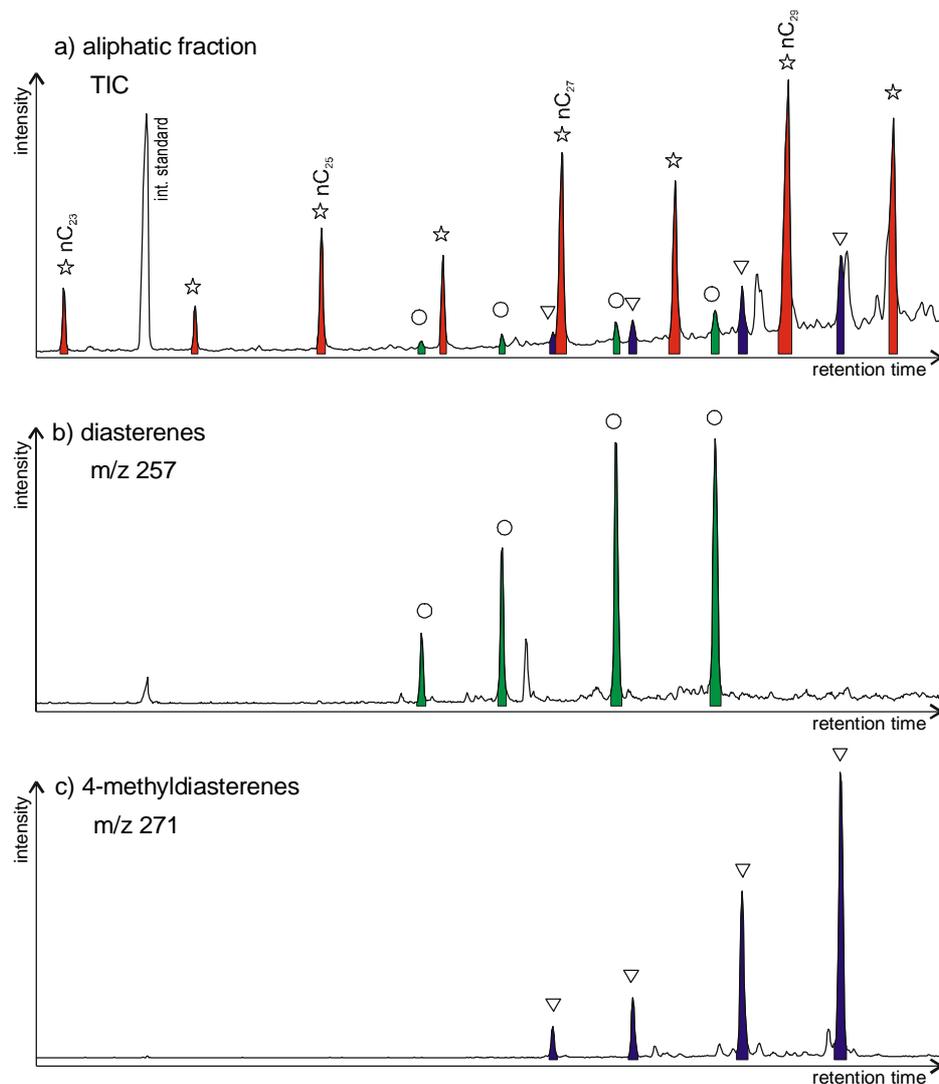
Fig. 24: Chromatogram of a representative alcohol fraction (sample 990251, 133.41 m). The enlarged region shows identified sterols. Mass-chromatograms of  $m/z$  215 and  $m/z$  229 allow the identification of stanols and 4-methylstanols, respectively.

Nur in sehr geringen Konzentrationen konnten die biologischen Vorläufer  $\Delta^5$ -,  $\Delta^7$ - und  $\Delta^{5,22}$ -Sterole nachgewiesen werden. Logan & Eglinton (1994) berichten Gleiches für die miozänen Sedimente der Clarkia Formation (Idaho, USA) und führen dieses auf frühdiagenetische mikrobielle Alteration der Sterole zurück, durch welche sie unter anoxischen Bedingungen in die korrespondierenden Stanole überführt wurden.

Gegenüber den  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Sterolen sind  $C_{30}$ -Steroide mit einer zusätzlichen Methylgruppe in C4-Position deutlich degradationsresistenter (Gagosian et al., 1980), weshalb neben dem gesättigten Dinostanol auch das korrespondierende Dinosterol (4 $\alpha$ ,23,24-Trimethyl-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -ol) in teilweise hohen Konzentrationen nachzuweisen ist (Anhang C-6). Über die Teufe entwickeln sich beide Parameter nahezu parallel (Abb. 30). Mit Einsetzen des Seestadiums nehmen die Konzentrationen rasch zu und erreichen für das Dinosterol bis über 2.000  $\mu\text{g/g}$  TOC, um ebenso schnell wieder abzunehmen. Zwischen 103,2 und 97,0 m (Proben 980070 bis 980604) sind sowohl Dinosterol als auch Dinostanol nicht nachweisbar. Erneut überdurchschnittlich hohe Konzentrationen mit bis über 600  $\mu\text{g}$  Dinosterol je g TOC zeigt der Teufenabschnitt zwischen 20 und 10 m Teufe (Abb. 30).

Neben den Steroid-Alkoholen treten die pentazyklischen Triterpenoid-Alkohole  $\beta$ -Amyrin (Olean-12-en-3 $\beta$ -ol) und  $\alpha$ -Amyrin (Urs-12-en-3 $\beta$ -ol) als Hauptkomponenten der zyklischen Alkohole auf (Abb. 24). Beide Alkohole sind Bestandteil der Kutikularwachse von Angiospermen. Mit Ausnahme der basalen Probe 990255, die deutlich verringerte  $\beta$ -Amyrin Gehalte aufweist, verändern sich die Konzentrationen beider Amyrin-Alkohole über das Teufenprofil parallel, wobei  $\beta$ -Amyrin in deutlich höheren und stärker schwankenden Konzentrationen auftritt (Abb. 29). Während  $\beta$ -Amyrin unregelmäßige Konzentrationsänderungen über die Teufe zeigt, ist der basale Kernabschnitt bis etwa 110 m durch gleichbleibend hohe Konzentrationen von  $\alpha$ -Amyrin ausgezeichnet. Das Intervall zwischen 103,2 und 97,0 m ist dagegen durch äußerst geringe Konzentrationen beider Amyrin-Alkohole gekennzeichnet (Abb. 29, Anhang C-6). Darüber hinaus weisen einzelne Proben eine ganze Suite A-Ring degradiertes des-A-Triterpene auf, die aus der anaeroben mikrobiellen Degradation zyklischer Triterpenole höherer Pflanzen hervorgehen (Trendel et al., 1989). Hervorzuheben ist das Auftreten von 10 $\alpha$ -Des-A-olean-13(18)-en sowie 10 $\alpha$ -Des-A-olean-12-en, beides direkte Degradationsprodukte des  $\beta$ -Amyrin, die auch aus den Sedimenten der Clarkia Formation beschrieben wurden (Huang et al., 1996).

Eine Sonderstellung nimmt das Top der erbohrten Seesedimente ein. Während im übrigen Profil Stanole, 4-Methylstanole, Dinosterol sowie  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin in zumeist



**Abb. 25:** Identifikation der Diasterene (○, m/z 257) und 4-Methyldiasterene (▽, m/z 271), deren Auftreten auf Probe 980001 am Top der Seeabfolge, 0,15 m unterhalb des Basaltes, beschränkt ist. Zur Orientierung ist darüber das TIC-Chromatogramm mit markierten n-Alkanen (☆) dargestellt.

**Fig. 25:** Identification of diasterenes (○, m/z 257) and 4-methyldiasterenes (▽, m/z 271). These occur only in the uppermost sample 980001 at the top of the lake-sequence, 0.15 m below the basaltic lava-flow covering the oil-shale deposit. For orientation, the TIC-chromatogram with indicated n-alkanes (☆) is plotted above.

deutlichen Konzentrationen auftreten (Abb. 29, Abb. 30 und Anhang C-6), fehlen zyklische Alkohole in den obersten Schichten der Seeabfolge (Probe 980001, 2,75 m; ca. 0,15 m im Liegenden des Basalts) nahezu vollständig. Im Unterschied zum übrigen Probensatz ist diese Probe jedoch gekennzeichnet durch das Auftreten der diagenetischen Produkte der Sterole. In deutlichen Konzentrationen sind hier Diasterene sowie 4-Methyldiasterene nachweisbar (Abb. 25). Die Genese der Diasterene ist nicht endgültig geklärt, wird aber häufig in Verbindung mit katalytischen Effekten an der Oberfläche von Tonmineralen der siliziklastischen Matrix im Zuge der fortschreitenden Diagenese gesehen (Rubinstein et al., 1975; Sieskind, 1979; Peakman et al., 1989), was

auf die thermische Beeinflussung der obersten Schwarzpelit-Schichten durch den überlagernden Basalt zurückgeführt werden kann.

#### 4.1.6 Extraktionen individueller Blätter

In den Sedimenten des Enspel-Sees ist naturgemäß ein organisch-geochemisches Mischsignal aus autochthoner und allochthoner Bioproduktion erhalten. Die molekular-geochemische Bearbeitung einzelner Blätter höherer Landpflanzen, die aus den Sedimenten isoliert werden konnten, bietet ein Referenzsignal, mit dessen Hilfe der Eintrag Landpflanzen-stämmigen organischen Materials verifiziert werden kann. Bei der Auswahl geeigneter Blätter wurde Wert auf deren weitgehend vollständige Erhaltung gelegt, wodurch eine möglichst genaue taxonomische Zuordnung des molekularen Signals erreicht werden sollte.

Die Ausbeuten der Ultraschall-Extraktion und der alkalischen Hydrolyse reichen von ca. 9.500 ppm bis über 470.000 ppm, was einem extrahierbaren Anteil der Blatteinwaage von über 47 % entspricht (Anhang C-7). Bedingt durch die geringe jeweils zur Verfügung stehende Blattmenge konnten keine TOC-Bestimmungen durchgeführt werden, so daß eine Normierung der Extraktausbeuten auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff nicht möglich ist. Für den Vergleich mit den Sedimentproben des Enspel-Sees stehen deshalb die relativen Lipidverteilungen im Vordergrund. Abbildung 26 gibt die Lipidverteilungen der Blattextrakte wieder.

Kurzkettige Lipide treten in allen Blattextrakten mit einem uniformen Verteilungsmuster auf, was als Hinweis auf eine einheitliche Quelle dieser Lipide gelten kann. Langkettige n-Carboxylsäuren sowie n-Alkane kommen in vergleichsweise geringen Konzentrationen vor, gegenüber den dominierenden kurzkettigen Homologen sind sie teilweise um den Faktor zehn geringer konzentriert. Die Verteilungsmuster der langkettigen Lipide sind sehr variabel und lassen auch innerhalb der selben Spezies deutliche Unterschiede erkennen (Abb. 26). Während das Alkanspektrum der *Laurophyllum*-Probe 992403 deutlich von nC<sub>31</sub> dominiert wird, zeigt die zweite Probe dieser Gattung ein ausgeglicheneres Verteilungsmuster mit einem Maximum bei nC<sub>29</sub>. Ein ähnliches Bild liefern die beiden *Carpinus*-Proben. Einer deutlichen Dominanz des nC<sub>29</sub> bei Probe 992796 steht hier das klare Maximum bei nC<sub>31</sub> des zweiten Individuums gegenüber. Ebenfalls nicht eindeutig ist das Verteilungsspektrum der langkettigen Carboxylsäuren. Diese Befunde decken sich mit denen von Logan et al. (1995) und Huang et al. (1996) für fossile Blätter der Clarkia Formation und wird von den Autoren auf die natürlichen Variationen der Lipidkomposition innerhalb einer Art zurückgeführt.

Die im Vergleich zu den Sedimentproben sehr hohen Anteile kurzkettiger n-Alkane und Carboxylsäuren deuten auf die Beteiligung von Lipiden aquatischer Organismen hin, die

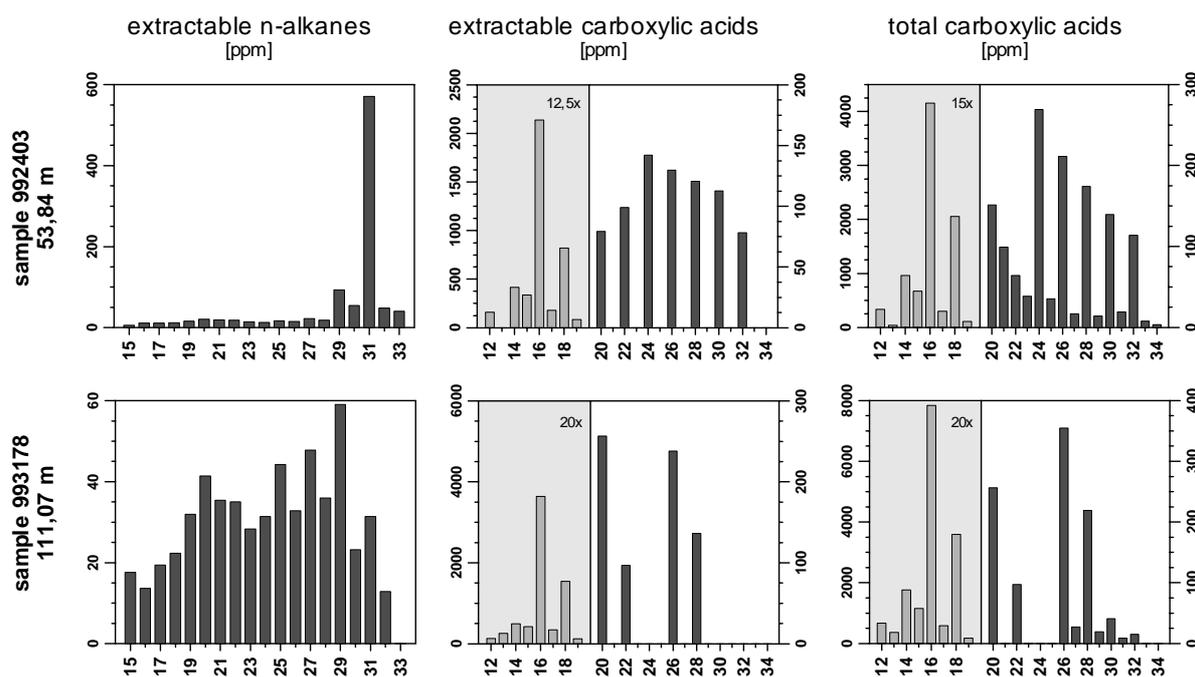
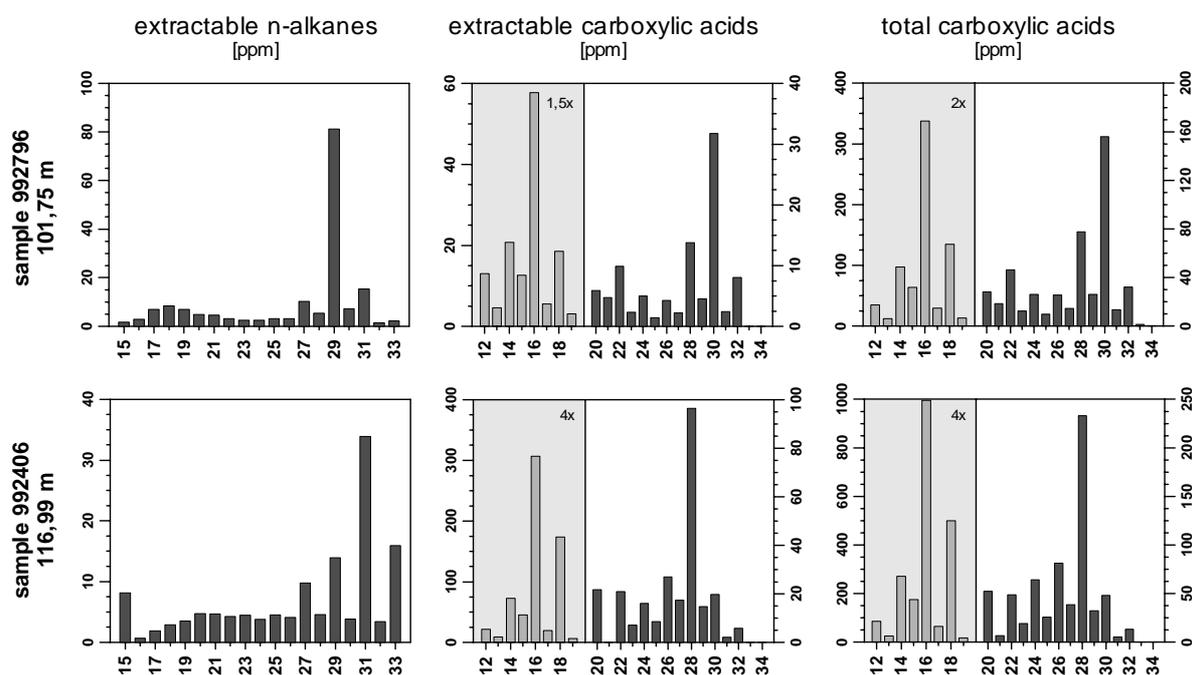
a) *Laurophyllum* sp.b) *Carpinus grandis*

Abb. 26: Lipidverteilungsmuster der separat extrahierten fossilen Blätter aus den Sedimenten des Enspel-Sees. Im Vergleich zu den Sedimentproben fallen vergleichsweise hohe Gehalte kurzkettiger Lipide auf. Die Verteilungsmuster der langkettigen Homologen sind sehr variabel und zeigen auch innerhalb derselben Art deutliche Unterschiede.

Fig. 26: Lipid distribution pattern of separately extracted fossil leaves from the Enspel lake sediments. Compared to the sediment samples, the fossil leaves contain high amounts of short-chain lipids. The distribution pattern of long-chain lipids are highly variable and exhibit significant differences within the same species.

auf der Oberfläche des in den See verfrachteten Blattes anhaften. In der Literatur sind vor allem mikrobielle Überzüge auf Makrofossil-Resten als Beispiele hierfür bekannt (u. a. Wuttke, 1983; Martill & Wilby, 1994; Liebig et al., 1996; Wilby et al., 1996). Zu einer analogen Interpretation gelangen Logan et al. (1996) für Blattextrakte der Clarkia Formation, für die sie ebenfalls eine Bevorzugung kurzkettiger Lipide beschreiben und deren mikrobielle Herkunft anhand der Kohlenstoffisotopie belegen. Die mikrobielle Aktivität beschränkt sich dabei auf das Blattgewebe und liefert keinen großen Beitrag zu den Lipiden des umgebenden Sediments. Alternativ kann aber auch eine Blatt-stämmige Herkunft der kurzkettigen Lipide angenommen werden. Zwar zeichnen sich Landpflanzen durch eine Bevorzugung der langkettigen Lipide aus, jedoch werden innerhalb des Blattgewebes auch kurzkettige Homologen synthetisiert, wie sie allgemein als indikativ für aquatische Organismen gelten. Langkettige Wachse finden sich dagegen überwiegend auf der Blattoberfläche, wo sie vergleichsweise leicht durch mechanische Beanspruchung entfernt und separat in das Sediment eingetragen werden können (Baker & Hunt, 1986). Eine Besiedlung der Blattoberflächen durch aquatische Organismen spricht für eine relativ lange Verweildauer der Blätter in der Wassersäule des Sees, während der ein erheblicher Teil der blatteigenen langkettigen Lipide entfernt werden konnte und dispers verteilt in das Sediment eingetragen wurde. Die stark unterschiedlichen Verteilungsmuster der langkettigen Lipide können als Indiz hierfür gewertet werden. Darüber hinaus zeigen die unterschiedlichen Verhältnisse von kurz- zu langkettigen Lipiden in den Sedimenten und den Blattextrakten, daß ein erheblicher Anteil des eingetragenen terrigenen Lipidmaterials aus der Abrasion von Blattwachsen noch lebender Vegetation stammt. Die mechanisch von den Blattoberflächen entfernten Blattwachse wurden anschließend ohne die eigentliche Pflanzensubstanz in das Sediment eingebracht. Für moderne Ökosysteme wurde dieser Mechanismus durch Baker & Hunt (1986) nachgewiesen.

## **4.2 Diskussion**

### **4.2.1 Molekulare Indikatoren für die Herkunft des organischen Materials**

Die beschriebenen Verteilungsmuster der n-Alkylipide sprechen einheitlich für eine überwiegend Landpflanzen-stämmige Herkunft des erhaltenen organischen Materials (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy & Walton, 1972; Kolattukudy, 1976; Gülz et al., 1989; Prasad & Gülz, 1990). Mikropaläontologische Studien belegen dagegen für den Enspel-See eine umfangreiche aquatische Bioproduktion, vorwiegend durch Dinoflagellaten, aber auch durch Diatomeen sowie Chrysophyceen und Chlorophyceen (Clausing, 1998; Köhler & Clausing, 2000; Schiller, 2000), was in den relativ geringen Konzentrationen der charakteristischen kurzkettigen Lipide nicht widerspiegelt wird.

Zu den nachgewiesenen Chlorophyceen zählt *Botryococcus braunii* (Schiller, 2000), von der rezent drei verschiedenen Rassen bekannt sind (Metzger et al., 1991). Morphologisch gleichförmig, unterscheiden sich diese Rassen in ihrer Lipidzusammensetzung. Während der L- und B-Typ durch das Auftreten von Lycopadien bzw. Botryococcenen charakterisiert ist, synthetisiert der A-Typ keine Isoprenoide, sondern zeichnet sich durch langkettige Alkadiene mit dominierend  $nC_{27,29}$  und  $nC_{31}$  aus (Gelpi, 1968; Metzger et al., 1986, 1991). Frühdiagenetische Reduktion dieser Alkadiene führt zu langkettigen n-Alkanen mit einem Verteilungsmuster, wie es üblicherweise Blattwachsen zugerechnet wird. Für die pliozänen Schwarzpelit-Vorkommen von Pula und Gérce (beide Ungarn) konnte die Dominanz der langkettigen n-Alkane hauptsächlich auf Grünalgen der Gattung *Botryococcus braunii* zurück geführt werden (Lichtfouse et al., 1994; Derenne et al., 2000). Daneben sind als Produkte der anaeroben Degradation der Dinoflagellaten-Species *Ceratium hirundinella* ebenfalls langkettige n-Alkane im Bereich von  $nC_{27}$  bis  $nC_{31}$  bekannt (Cranwell, 1973).

Für die Sedimente des Enspel-Sees erscheint eine Ableitung der langkettigen n-Alkane aus der aquatischen Bioproduktion jedoch sehr unwahrscheinlich. Obwohl verschiedentlich langkettige n-Alkene aquatischen Organismen zugeordnet werden können, sind diese primär durch die Bevorzugung kurzkettiger Akyllipide ausgezeichnet. Im Zuge der frühen Diagenese werden diese jedoch selektiv degradiert (Cranwell, 1978; Meyers & Ishiwatari, 1993), so daß ihre geringe Konzentration in den Sedimenten des Enspel-Sees keinen abschließenden Befund zuläßt.

Langkettige Homologe bestimmen auch die Verteilungsmuster der n-Alkylalkohole und Carboxylsäuren. Letztere tragen mit bis über 80 % zu den extrahierbaren und ester gebundenen n-Alkylipiden bei (Abb. 20) und sind eindeutiges Indiz für die terrigene Herkunft dieser Lipide, da Carboxylsäuren mit Kettenlängen  $> nC_{22}$  von aquatischen Organismen nicht in signifikanten Mengen synthetisiert werden (Erwin, 1973; Shaw, 1974; Cranwell, 1976). Gleiches gilt für langkettige n-Alkohole, auch wenn ihr Anteil am Gesamtextrakt vergleichsweise gering ist.

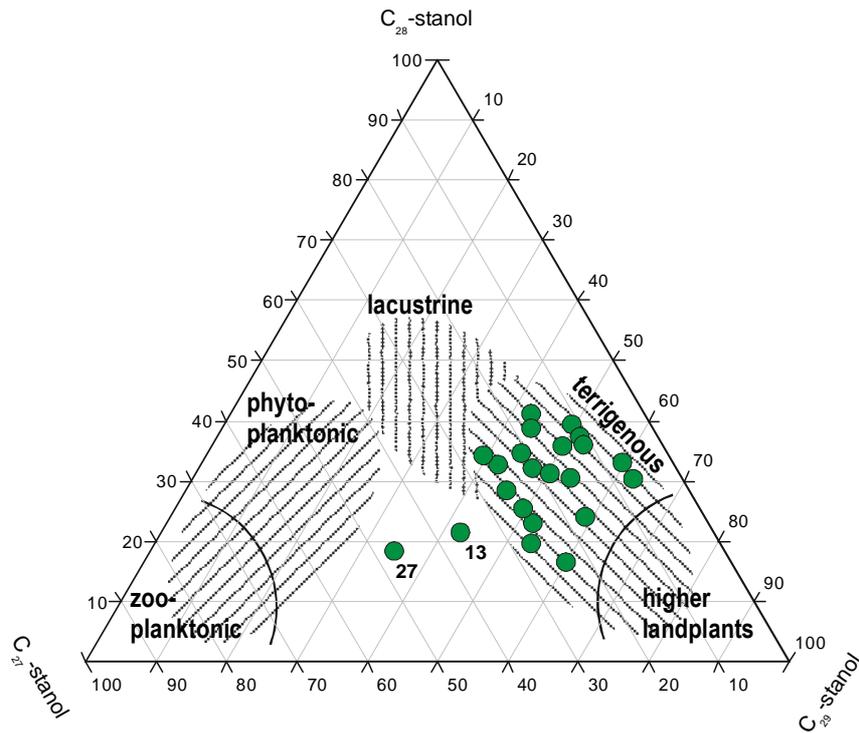
Die frühdiagenetische Decarboxylierung der Carbonsäuren liefert korrespondierende, um ein Kohlenstoffatom verkürzte n-Alkane. Die Verteilungsmuster der freien Carboxylsäuren und der jeweils korrespondierenden n-Alkane zeigen bis zur  $nC_{28}$ -Carboxylsäure häufig eine weitgehende Übereinstimmung (Abb. 19, 20). Bei einer unabhängig von der Kettenlänge gleichbleibenden Konversionsrate ist dies ein Indiz für die überwiegend diagenetische Herkunft der n-Alkane bis  $nC_{27}$ . Einzelne, prozentual höhere Anteile an n-Alkanen lassen einen höheren primären Eintrag des jeweiligen n-Alkans erkennen. Dies zeigt sich vor allem bei den kurzkettigen n-Alkanen  $nC_{15,17}$  solcher Proben, die in ihrer

Lipidverteilung durch eine höhere Beteiligung aquatisch-stämmiger Lipide auffallen. Der Anteil diagenetisch gebildeter Alkane an den Alkanen  $> nC_{27}$  ist, bedingt durch die geringeren Konzentrationen von Carboxylsäuren  $> nC_{28}$ , vergleichsweise gering. Das Verteilungsmuster der n-Alkane stellt damit kein ausschließlich primäres Signal dar, sondern wird zumindest bis  $nC_{27}$  deutlich durch Alkane diagenetischer Herkunft bestimmt. Die hauptsächliche Herkunft der n-Alkane aus der autochthonen Bioproduktion wird damit widerlegt.

Ein weiteres Indiz für die tatsächlich allochthone Herkunft der langkettigen Lipide liefern die Extraktionen separierter, körperlich erhaltener Blätter (Abb. 26). Zwar sind die Lipidverteilungen auch innerhalb der beiden untersuchten Gattungen nicht einheitlich, jedoch zeigen die Verteilungsmuster der langkettigen Lipide dieselben Bevorzugungen wie sie auch in den Lipiden der Sedimentproben zu erkennen sind. Eine übereinstimmende Quelle kann deshalb angenommen werden, was eine überwiegend terrigene Herkunft der Lipide bestätigt.

Sterole bieten eine weitere Möglichkeit, aquatische und terrigen-stämmige Bioproduktion zu differenzieren (Huang & Meinschein, 1976), wobei eine direkte Zuordnung der Sterole jedoch schwierig ist.  $C_{27}$ -Sterole werden bevorzugt von aquatischen Organismen produziert, wogegen  $C_{29}$ -Steroide wie Stigmasterol ( $24\alpha$ -Ethylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol) und  $\beta$ -Sitosterol ( $24\alpha$ -Ethylcholesta-5-en-3 $\beta$ -ol) die charakteristischen Sterole höherer terrigener Pflanzen darstellen.  $C_{28}$ -Sterole werden ebenfalls von Pflanzen produziert, können aber auch in Diatomeen und anderen Phytoplanktonen in teilweise hohen Konzentrationen auftreten (Huang & Meinschein, 1976; Nishimura & Koyama, 1977). Verschiedene Ablagerungsmilieus zeigen jedoch charakteristische relative Verteilungen dieser drei Steroidkomponenten, so daß eine Differenzierung des organischen Materials anhand eines ternären Verteilungsdiagramms möglich ist (Huang & Meinschein, 1976). Abbildung 27 zeigt die Einordnung der Enspel-Schwarzpelite in das modifizierte Dreiecksdiagramm unter Verwendung der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Stanolverteilung. Obwohl die Gliederung anhand von Steranverteilungen etabliert wurde, erscheint die Anwendung eines modifizierten Diagramms mit den relativen Anteilen der Stanole erlaubt, da es sich um die direkten diagenetischen Vorläufer der thermisch reiferen Sterane handelt.

Mit Ausnahme der Probe 980027 (49,45 m) sowie der Probe 980013 (19,68 m), die beide durch einen überdurchschnittlich hohen Anteil an Cholestanol auffallen (Abb. 27 und 28, Anhang C-6), zeigt der gesamte Probensatz eine Verteilung der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Sterole, wie sie für eine überwiegend terrigene Herkunft des organischen Materials zu erwarten ist. Mit der isolierten Lage der Probe 980027 (Abb. 27) bestätigt sich für dieses Teufeintervall eine bereits aus den Verteilungsmustern der n-Alkylipide abgeleitete verstärkte



**Abb. 27:** Dreiecksdiagramm nach Huang & Meinschein (1976) zur Identifizierung der Herkunft des organischen Materials anhand von Steroid-Alkoholen. Dargestellt sind die relativen Anteile der  $C_{27}$ -,  $C_{28}$ - und  $C_{29}$ -Stanole. Mit Ausnahme der Pr. 980013 und -27, die sich durch einen hohen Cholestanol-Anteil ( $C_{27}$ -Stanol) auszeichnen, zeigt der Probensatz eine einheitliche Dominanz den  $C_{29}$ -Stanols, begleitet von relativ hohen Anteilen des  $C_{28}$ -Stanols.

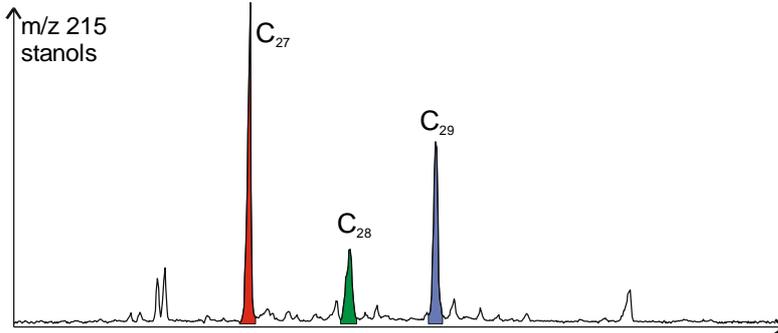
**Fig. 27:** Ternary plot after Huang & Meinschein (1976) for organic matter source identification. The relative amounts of  $C_{27}$ -,  $C_{28}$ - and  $C_{29}$ -stanols are displayed. Except for samples 980013 and -27, which show high abundances of cholesterol ( $C_{27}$ -stanol), the sample set reveals a uniform predominance of  $C_{29}$ -stanol accompanied by relatively high amounts of  $C_{28}$ -stanol.

autochthone Bioproduktion. Für den übrigen Probensatz weist die Stanolverteilung jedoch auf eine deutliche Dominanz allochthonen organischen Materials terrigener Herkunft hin.

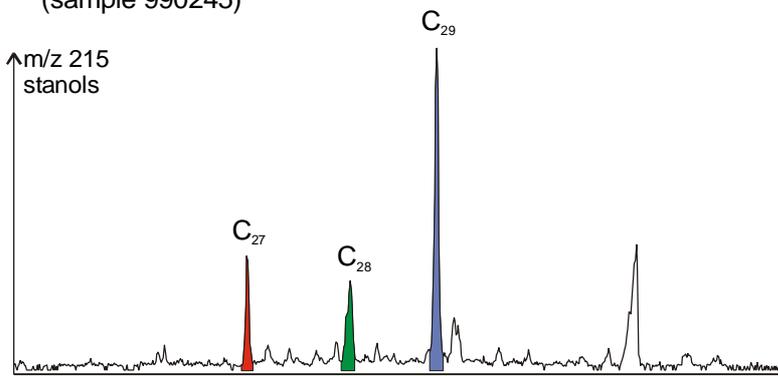
Einen weiteren Hinweis auf den Eintrag Landpflanzen-stämmigen organischen Materials liefern die Triterpenole  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin, welche über den gesamten Profilverlauf nachweisbar sind und als eindeutige Indikatoren für Angiospermen-Vegetation gelten (Karrer et al., 1977). Lediglich im Teufenabschnitt zwischen 103,2 und 97,0 m sinkt ihre Konzentration drastisch (Abb. 29). Für die übrigen Kernabschnitte erreicht die Konzentration des  $\beta$ -Amyrin bis zu 400  $\mu\text{g/g}$  TOC und liegt damit in der Größenordnung der langkettigen Carboxylsäuren, wodurch der hohe terrigen-stämmige Anteil an den extrahierten Lipiden unterstrichen wird.

Verschiedene Proben, bevorzugt im unteren Profilschnitt bis ca. 97 m sowie Probe 980001 am Top der Seeabfolge, zeigen neben der Dominanz langkettiger Lipide deutlich

a) stanol distribution-pattern  
of sample 980027



b) typical stanol distribution pattern  
(sample 990245)



**Abb. 28:**  
Ionen-Chromatogramm m/z 215 der Stanole für zwei Schwarzpelit-Proben. Probe 980027 (a) zeigt eine relativ hohe Konzentration des C<sub>27</sub>-Stanol (Cholestanol), welches bevorzugt auf Algeneintrag zurück geht, wogegen Probe 990245 (b) eine durchschnittliche Stanolverteilung der Enspel-Schwarzpelite zeigt, die von C<sub>29</sub>-Sterol dominiert wird und auf hauptsächlich Landpflanzenstämmigen Eintrag organischen Materials hinweist.

**Fig. 28:**  
Ion-chromatogram m/z 215 representing stanol alcohols of two oilshale samples. Sample 980027 (a) shows a relatively high abundance of C<sub>27</sub>-stanol (cholestanol), preferably derived from algal input, whereas sample 990245 (b) shows an average stanol-distribution of Enspel oilshales dominated by C<sub>29</sub>-stanol, indicating mainly landplant-derived organic matter input.

erhöhte Gehalte von Lipiden mit mittleren Kettenlängen. Sowohl die nC<sub>22, 24</sub>-Carboxylsäuren als auch die nC<sub>21, 23</sub>-Alkane liegen in diesen Proben in signifikant höheren Konzentrationen vor. Besonders sichtbar ist dies für Probe 980604 (97,17 m). Lipidanalysen an Wasserpflanzen aus den Seen des Mt. Kenia konnten das bevorzugte Auftreten von nC<sub>23, 25</sub>-Alkanen sowie nC<sub>22, 24</sub>-Carboxylsäuren auf submerse oder treibende Makrophyten zurückführen (Ficken et al., 1998, 2000). Ebenso wird in der Literatur für diverse Makrophyten nC<sub>21</sub>, nC<sub>23</sub> oder nC<sub>25</sub> als dominierendes n-Alkan beschrieben (Barnes & Barnes, 1978; Cranwell, 1984). So auch für die Gattung *Potamogeton*, deren Auftreten anhand von Samen für das Top der Schwarzpelitfolge von Enspel nachgewiesen werden konnte (Köhler, 1997). Der Anteil der Wasserpflanzen an der gesamten Vegetation ist dabei gering, jedoch liegen bislang keine palynologischen Untersuchungen zu den tieferen Schwarzpelitabschnitten vor, zudem zeigt auch Probe 980001 am Top der Schwarzpelitfolge eine erhöhte Beteiligung von C<sub>22</sub>- und C<sub>24</sub>-Carboxylsäuren. Ein deutlicher Beitrag von Makrophyten in den betroffenen Proben ist damit nicht unwahrscheinlich. Als alternative Quelle der Lipide sind spezielle Algen denkbar, deren Lipidverteilung in dem geschilderten Kettenlängenspektrum ihr Maximum erreicht. Allerdings entspricht das Verteilungsspektrum nicht dem für Algen charak-

teristischen Lipidmuster, so daß hier die makrophytische Vegetation als Quelle der mittelkettigen Lipide favorisiert wird.

Zusammenfassend zeigen alle Lipidfraktionen für die Sedimente des Enspel-Sees eine dominierend allochthone Herkunft des organischen Materials. Als hauptsächliche Quelle der Lipide können dabei die Kutikularwachse höherer Pflanzen identifiziert werden. Neben den Alkylipiden wird diese Interpretation durch das Auftreten von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin sowie den Verteilungsmustern der Stanole gestützt, die ebenfalls für überwiegend terrigen-stämmiges Pflanzenmaterial sprechen. Die in-situ Primärproduktion des Sees ist dagegen in vergleichsweise geringem Umfang in den Lipidparametern dokumentiert.

#### 4.2.2 Variation des Lipidsignals über die Seegeschichte

Für das Top der Seefolge konnte Köhler (1997) paläobotanisch verschiedene Vegetationseinheiten differenzieren. Neben den quantitativ dominierenden Elementen eines mesophytischen Waldes wurden mit Cyperaceen/Poaceen Vertreter aus der Familie der Gräser nachgewiesen, welche je nach Schwarzpelit-Horizont 13-33 % der Umgebungsvegetation ausmachen. Wasserpflanzen treten in den bearbeiteten Horizonten lediglich untergeordnet auf, Elemente des überschwemmten Auenwaldes fehlen völlig. Die prozentualen Anteile der genannten Vegetationseinheiten variieren dabei über die bearbeiteten Schwarzpelit-Horizonte beträchtlich. Auch innerhalb des hier bearbeiteten Probensatzes der Enspel-Bohrung sprechen variable Verteilungsmuster der allochthonen n-Alkylipide für wechselnde Zusammensetzungen der Umgebungsvegetation im Verlauf der Seegeschichte. Es soll hier versucht werden, diese Variationen über das Seeprofil nachzuvollziehen.

##### 4.2.2.1 Lipide allochthoner Herkunft

Während Laubbäume innerhalb der langkettigen n-Alkylipide eher kürzere Homologe synthetisieren, zeigen Gräser eine Tendenz zu längerkettigen Homologen. So weisen die Verteilungsmuster Gras-stämmiger n-Alkane gegenüber solchen von Blättern eine deutliche Bevorzugung von  $C_{31}$  und  $C_{33}$  n-Alkanen auf (Cranwell, 1973). Die relativen Anteile der langkettigen n-Alkylhomologen können deshalb Aufschluß über die pauschale Zusammensetzung der Umgebungsvegetation liefern.

Mit Hilfe des ACL-Index (Average Chain Length Index) können diese Änderungen quantitativ beschrieben werden (Poynter, 1989). Dieser umfaßt nach der Formel

$$ACL_{ali} = \frac{27 \cdot nC_{27} + 29 \cdot nC_{29} + 31 \cdot nC_{31}}{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}$$

die ungeradzahigen langkettigen n-Alkane  $nC_{27}$  bis  $nC_{31}$  und gibt deren mittlere Kettenlänge an. Ergänzend werden hier für die n-Alkohole ( $ACL_{alco}$ ) sowie n-Carboxylsäuren ( $ACL_{acid}$ ) analoge Indices berechnet, für die die Konzentrationen der funktionalisierten, geradzahigen Homologen  $nC_{28}$  bis  $nC_{32}$  beider Lipidklassen benutzt werden.

In Abbildung 29 sind diese Indices gegen die Tiefe dargestellt. Während die langkettigen Alkohole nur wenig um den Mittelwert von 28,5 schwanken, zeigen  $ACL_{ali}$  und  $ACL_{acid}$  deutliche Unterschiede über das Profil. Von besonderem diagnostischem Interesse ist dabei der  $ACL_{acid}$ , da freie und estergebundene Säuren den Hauptteil des extrahierbaren Materials ausmachen. Der überwiegende Profilverlauf wird von mittleren Kettenlängen der Carboxylsäuren zwischen 27,5 und 28,4 bestimmt. Etwa parallel dazu verlaufen die ACL-Verhältnisse der Alkohole und der Alkane, wobei letztere durchschnittlich höhere Werte um 29 zeigen.

Nach Abklingen der vulkanischen Aktivität wird sich parallel zur Etablierung des Seesystems die Vegetation im Umland regeneriert haben. Rezentvergleiche u. a. nach Ausbruch des Mount St. Helens (Washington, USA) zeigen, daß hierbei neben ausgesprochenen Pionierpflanzen vor allem Gräser rasch zurückkehren, die Neubesiedlung durch Baumvegetation jedoch erst später einsetzt (Spicer, 1991). Diese Sukzession spiegelt sich in den vorgestellten ACL-Indices jedoch nicht wider. An der Basis der Abfolge weist lediglich der  $ACL_{alco}$  einen vergleichsweise hohen Wert auf, wogegen die übrigen ACL-Indices etwa denen des überwiegenden Profilverlaufs entsprechen und keine spezielle Vegetation für das einsetzende Seestadium erkennen lassen. Ursache hierfür mag die Mächtigkeit der jeweiligen zu einer Probe vereinigten Profilabschnitte sein. Zwar kehrt die Vegetation nach einem vulkanischen Ereignis sukzessive zurück, die Geschwindigkeit wird jedoch in starkem Maße durch die gegebenen klimatischen Umstände beeinflußt. Unter den Bedingungen des paratropischen Regenwaldes Mexikos kehrte bereits zwei Jahre nach Ausbruch des El Chichon die Besiedlung durch Bäume zurück, während vier Jahre nach der Eruption des Mt. St. Helens in gemäßigten Klimaten die Vegetation durch Gewächse der Strauchschicht bestimmt wurde (Spicer, 1991). Das Klima des oberen Oligozäns in der Region des heutigen Westerwalds kann als warmgemäßigt angenommen werden (u. a. Köhler, 1997), so daß innerhalb weniger Jahrzehnte eine Neubesiedlung des Eruptionsgebietes um den Enspel-See bereits weit fortgeschritten gewesen sein dürfte. Genaue Sedimentationsraten sind für den Enspel-See nicht bekannt, jedoch geht Goth (1990) für die Schwarzpelit-Sedimentation von Messel von durchschnittlich 0,1 mm/a aus. Zwar ist diese Rate aufgrund des hohen pyroklastischen Sedimenteintrags in die Schwarzpelite von Enspel nicht problemlos übertragbar, trotzdem scheinen bei Probenmächtigkeiten von mehreren Zentimetern solche ver-

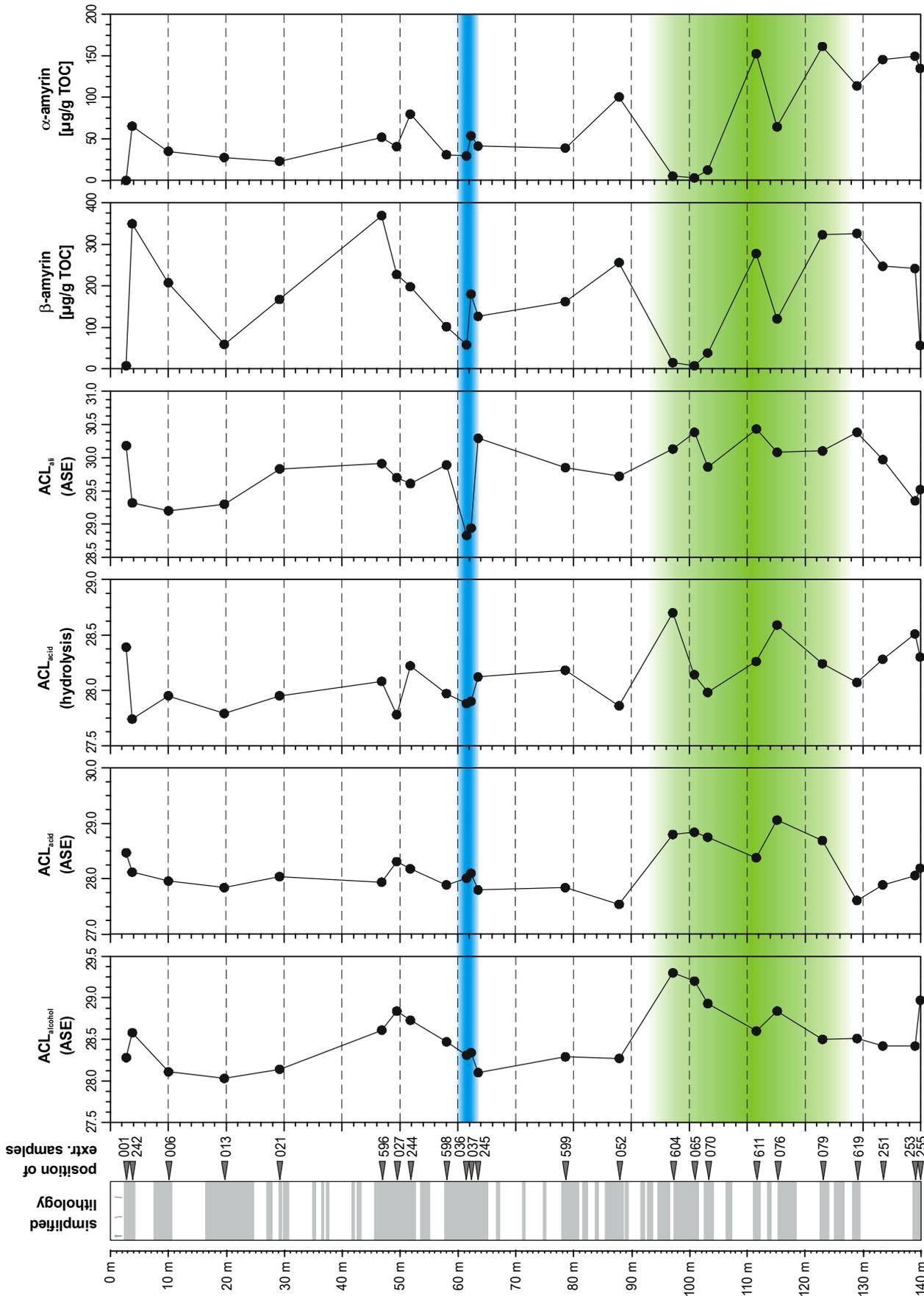


Abb. 29: Variation des Eintrags terrigenen organischen Materials in die Sedimente des Enspel-Sees.

Fig. 29: Variation of terrigenous organic matter input into the Enspel lake sediments.

gleichsweise schnellen Reaktionen des ökologischen Systems nicht auflösbar zu sein. Unterstrichen wird dies durch eine hochauflösende Untersuchung für das Top der Schwarzpelitfolge durch Schulz (1996), in der signifikante Änderungen des molekularen Signals als Antwort auf vulkanischen Pyrokastika-Eintrag im Millimeter-Maßstab nachgewiesen werden konnten.

Neben dem hohen  $ACL_{\text{alco}}$  zeigen sich an der Basis der Seesedimente auch deutliche Unterschiede in den Konzentrationen der Triterpenole  $\alpha$ -Amyrin und  $\beta$ -Amyrin. Beide sind auf Angiospermen zurückzuführen, treten aber je nach Gattung in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander auf (Killops & Frewin, 1994). Während in den bearbeiteten Sedimenten allgemein  $\beta$ -Amyrin in deutlich höheren Konzentrationen auftritt, ist die basale Probe 990255 durch eine mehr als doppelt so hohe Konzentration von  $\alpha$ -Amyrin ausgezeichnet, was auf eine abweichende Zusammensetzung der Angiospermen-Vegetation zu Beginn der Seeabfolge hindeutet, ohne daß diese genauer benannt werden kann.

Gegenüber dem übrigen Kernprofil setzt sich das Teufenintervall zwischen 123 und 97 m mit einem deutlich erhöhten  $ACL_{\text{acid}}$  der freien extrahierbaren Säuren mit Werten bis 29 deutlich ab (Abb. 29, grün hinterlegt). Dies spiegelt sich erkennbar, wenn auch weniger deutlich, ebenfalls im  $ACL_{\text{acid}}$  der hydrolytisch freigesetzten Säuren sowie im  $ACL_{\text{ali}}$  wider, der hier mit 30,5 die höchsten Werte des Profils erreicht. Über eine verhältnismäßig lange Periode scheint hier das Umland des Sees durch eine deutliche Zunahme der Grasvegetation gekennzeichnet zu sein. Parallel dazu zeigen die Amyrin-Alkohole im basalen Teufenabschnitt bis ca. 103,2 m vergleichsweise hohe Konzentrationen. Das für die Vegetationsvergesellschaftung indikative Verhältnis beider Alkohole zueinander bleibt jedoch weitgehend konstant. Die hohen Konzentrationen scheinen deshalb weniger auf Vegetationsänderungen hinzudeuten als vielmehr auf einen hohen Eintrag derselben Pflanzenvergesellschaftung. Dies wird auch bestätigt in einem bis über 80 % erreichenden terrigenen Lipidanteil in diesem Teufenabschnitt (Abb. 19 bzw. 20). Die extrem niedrigen Konzentrationen des Teufenintervalls 103,2 bis 97,0 m sind dagegen auf frühdiagenetische Alteration der eingetragenen Alkohole zurückzuführen, wie später gezeigt wird, und stellen kein primäres Signal veränderten terrigenen Eintrags dar.

Eine Sonderstellung nimmt das nur wenig mehr als einen Meter mächtige Teufenintervall zwischen 62,5 und 61,2 m (Proben 980036 und -37) sowie, in abgeschwächter Form, Probe 990245 (51,80 m) ein. Das Verteilungsspektrum der Carboxylsäuren zeigt für dieses Intervall einen nahezu ausschließlichen Eintrag der  $nC_{28}$ -Säure (Abb. 20), einhergehend mit einer deutlichen Bevorzugung von  $nC_{27}$  im Verteilungsspektrum der Alkane (Abb. 19). Während im übrigen Profilverlauf eine variable Mischung von Lipiden ver-

schiedener Quellen vorliegt, kann hier ein nahezu monospezifischer Eintrag einer speziellen, aufgrund der Kettenlänge sicherlich allochthonen, Lipidquelle angenommen werden. Im  $ACL_{acid}$ -Index spiegelt sich dieser monospezifische Eintrag nicht wider, da die mittlere Kettenlänge der n-Carboxylsäuren über den gesamten Probensatz um 28 liegt und damit der Kettenlänge der hier dominierenden Säure entspricht (Abb. 29, blau hinterlegt). Dagegen zeigt der  $ACL_{ali}$  mit deutlich erniedrigten Werten um 28,8 eine hohe Beteiligung des  $nC_{27}$ -Alkans, welches aus der Decarboxylierung der  $nC_{28}$ -Säure abzuleiten ist und damit ebenfalls als Signal dieses speziellen organischen Eintrags zu werten ist. Im Eintrag von  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrin spiegelt sich der spezielle organische Eintrag nur in einer leichten Verringerung des  $\beta$ -Amyrins wider (Abb. 29). Dies kann als Indiz dafür gewertet werden, daß diese Vegetationskomponente nicht am Eintrag der Amyrin-Alkohole beteiligt ist und mit großer Wahrscheinlichkeit nicht der Angiospermen-Vegetation zuzuordnen ist. Weitere Lipidindikatoren zur Identifizierung der Herkunft fehlen. Gegenüber der übrigen Seegeschichte scheinen für einen begrenzten Zeitraum sehr spezielle ökologische Bedingungen geherrscht zu haben, die außerhalb des Toleranzbereiches der ansonsten dominierenden Mischvegetation lagen. Als Folge konnte sich während dieser Periode ein wahrscheinlich einzelnes spezialisiertes Florenelement durchsetzen und die Vegetationsvergesellschaftung bestimmend prägen. Im weiteren Verlauf der Seegeschichte wurden zumindest ähnliche Umweltbedingungen wie vor der beschriebenen Phase wiederhergestellt, worauf die Vegetation im Umland des Sees mit der Restauration der ursprünglichen Flora reagierte.

Abgesehen von den diskutierten Profilabschnitten zeigen die ACL-Indices zwar leichte Variationen über die Seegeschichte, deuten allerdings nicht auf tiefgreifende Veränderungen in der Florenassoziation des Umlandes hin.

Die dargestellten Befunde belegen zwar Laubbaumvegetation im Umland des Enspel-Sees, liefern aber keine Aussagen über die vorkommenden Gattungen. Für die durch Grabungsstellen zugänglichen obersten Schwarzpelit-Schichten liegen dagegen detaillierte Informationen über die Zusammensetzung der Vegetation vor (Köhler, 1997). Zu den häufigsten Blattfunden zählen dort solche der Gattung *Carpinus*. Im Rahmen der durchgeführten Probenahme sowie gezielter nachträglicher Suche in den Kernstücken konnten auch aus dem Kernmaterial der hier bearbeiteten Bohrung diverse Blätter geborgen werden. Bedingt durch den begrenzten Querschnitt des Bohrkerns stellen diese Funde jedoch keinen repräsentativen Durchschnitt dar sondern sind Zufallsfunde. Soweit taxonomisch zuzuordnen, sind auch hier Funde von *Carpinus* vergleichsweise häufig. Daneben konnten einige Individuen von *Laurophyllum* sp. geborgen werden. Durch die Extraktion individueller, körperlich erhaltener Blattexemplare sollte versucht werden, ein-

zelen Gattungen eine charakteristische Lipidverteilung zuzuordnen, um durch Vergleich mit den Lipidverteilungen der Sedimente auf Beteiligungen einzelner Gattungen rückschließen zu können. Für jeweils zwei Individuen der Gattung *Carpinus* und *Laurophyllum* werden die Ergebnisse dargestellt (Abb. 26; Anhang C-7). Es wird deutlich, daß selbst innerhalb derselben Gattung die Lipidverteilungen von n-Alkanen und n-Carboxylsäuren deutlich unterschiedlich sind und kein einheitliches Bild erkennen lassen. Neben der mechanischen Abrasion der oberflächlichen Blattlipide infolge des Transports können primär unterschiedliche Lipidkompositionen die Ursache hierfür sein. Vergleichbare Variabilitäten der Lipidverteilungen innerhalb einer Art sind für die Blattwachse verschiedener rezenter Pflanzen beschrieben (u. a. Gülz et al., 1991; Martins et al., 1999) und können auf verschiedene ökologische Faktoren einschließlich des Blattalters zurückgeführt werden. Erheblich eingeschränkt wird dadurch die Nutzbarkeit des Lipidverteilungsspektrums zur Identifizierung einer spezifischen Lipidquelle.

Eine weitere Ursache für die stark differierenden Verteilungsmuster innerhalb einer Gattung kann die individuelle Verweildauer innerhalb der Wassersäule des Sees sein, während der die Kutikularwachse in unterschiedlich starkem Umfang erodiert werden können und das Lipidspektrum des jeweiligen Blattes beeinflußt wird. Vor allem aber ist zu beachten, daß sowohl *Laurophyllum* als auch *Carpinus grandis* keine biologischen Taxa darstellen, sondern als Formgattungen lediglich auf morphologischen Eigenschaften beruhen und Pflanzen verschiedener systematischer Gattungen in sich vereinen (Mai & Walther, 1991; Köhler, 1997). Zwar bestätigen die Lipidspektren der extrahierten Blätter nochmals die Herkunft des organischen Materials der Schwarzpelite, eine sichere Spezifizierung des allochthonen Eintrags ist jedoch mit ihrer Hilfe nicht möglich.

#### 4.2.2.2 Lipide autochthoner Quellen

Der mikropaläontologische Nachweis umfangreicher autochthoner Bioproduktion (u. a. Clausing, 1998; Köhler & Clausing, 2000; Schiller, 2000) spiegelt sich in den bisher diskutierten Befunden, die eine hauptsächlich allochthone Herkunft des erhaltenen organischen Materials belegen, nur unzulänglich wider. Vielmehr konnte über die gesamte Seegeschichte die Dominanz von Lipiden allochthoner Quellen belegt werden. Das Auftreten teilweise deutlicher Anteile molekularer Indikatoren wie kurzkettiger n-Alkane ( $nC_{15}$ ,  $nC_{17}$ ,  $nC_{19}$ ) sowie n-Carboxylsäuren und n-Alkohole ( $nC_{16}$ ,  $nC_{18}$ ,  $nC_{20}$ ,  $nC_{22}$ ,  $nC_{24}$ ) liefert daneben Hinweise auf die aquatische Bioproduktion.

Zur Beschreibung des Anteils autochthoner n-Alkylipide im Verhältnis zu terrigenstämmigen Lipiden dienen in Anlehnung an Bourbonniere & Meyers (1996) aquatic/terrigen ratios (ATR), in welchen die hauptsächlichlichen n-Alkylipide beider Quellen gegen-

übergestellt werden. Nach folgenden Formeln kann es für n-Alkane ( $ATR_{ali}$ ) sowie für n-Carboxylsäuren ( $ATR_{acid}$ ) bestimmt werden:

$$ATR_{ali} = \frac{C_{15} + C_{17} + C_{19}}{C_{27} + C_{29} + C_{31}} \cdot 100 ; \quad ATR_{acid} = \frac{C_{16} + C_{18}}{C_{28} + C_{30} + C_{32}} \cdot 100$$

Die Bestimmung des  $ATR_{alco}$  der n-Alkohole erfolgt analog zur Berechnung der  $ATR_{acid}$ . Die ATRs aller drei Lipidklassen zeigen, mit wenigen Ausnahmen, einen nahezu parallelen Verlauf über die Seegeschichte (Abb. 30). Durch die Absolutwerte der einzelnen ATRs wird zwar die Dominanz langkettiger n-Akylipide allochthoner Herkunft unterstrichen, einzelne Teufenintervalle zeigen jedoch ausgeprägte Anteile von Lipiden der aquatischen Bioproduktion. Neben der basalen Probe 990255 fällt vor allem der Teufenabschnitt zwischen 97 bis 110 m sowie der Profilabschnitt um 49,5 m (Probe 980027) auf. Ein höherer  $ATR_{ali}$  zwischen 123 und 115 m Teufe wird von  $ATR_{acid}$  und  $ATR_{alco}$  nicht reflektiert.

Alkohole mit steroidalem Grundgerüst werden von allen Eukaryonten als stabilisierende Bestandteile ihrer Zellmembranen synthetisiert. Damit sind sie außer in marinen und lakustrinen aquatischen Systemen auch in terrigenen Ökosystemen anzutreffen. Neben ihrer ubiquitären Verbreitung sind sie aufgrund der Bevorzugung einzelner struktureller Varianten durch verschiedene Organismengruppen als Indikator für die Quelle des organischen Materials interessant. Steroide Alkohole werden von Organismen in der Regel als ungesättigte Sterole synthetisiert, und im Zuge der frühen Diagenese durch mikrobielle Hydrierung in die jeweiligen gesättigten Stanole überführt (Gaskell & Eglinton, 1975). Dieser Prozeß findet parallel zur Degradation der n-Alkohole statt, wobei die kettenförmigen Alkohole weitaus schneller degradiert werden. Steroide Alkohole geben deshalb auch dann noch Auskunft über die Herkunft des organischen Materials, wenn die charakteristischen n-Alkylbiomarker bereits weitgehend degradiert wurden (Cranwell, 1981).

Neben der diagenetischen Bildung können  $5\alpha$ -Stanole auch direkt durch Organismen, vor allem Dinoflagellaten, synthetisiert und in das Sediment eingetragen werden (Robinson et al., 1984). Das bereits angeführte ternäre Verteilungsdiagramm der  $C_{27}$ - bis  $C_{29}$ -Steroide nach Huang & Meinschein (1976) zeigt lediglich für Probe 980027 einen deutlichen Anteil aquatisch-stämmiger Bioproduktion, wogegen der übrige Probenatz in das Feld der charakteristischen terrigenen Steroidkomposition fällt und eine Identifizierung autochthoner Bioproduktion nicht erlaubt (Abb. 27). Unberücksichtigt bleiben bei dieser Differenzierung jedoch  $4\alpha$ -Methylsteroide, die großen Anteil an der Steroidzusammensetzung aquatischer Primärproduzenten haben können.

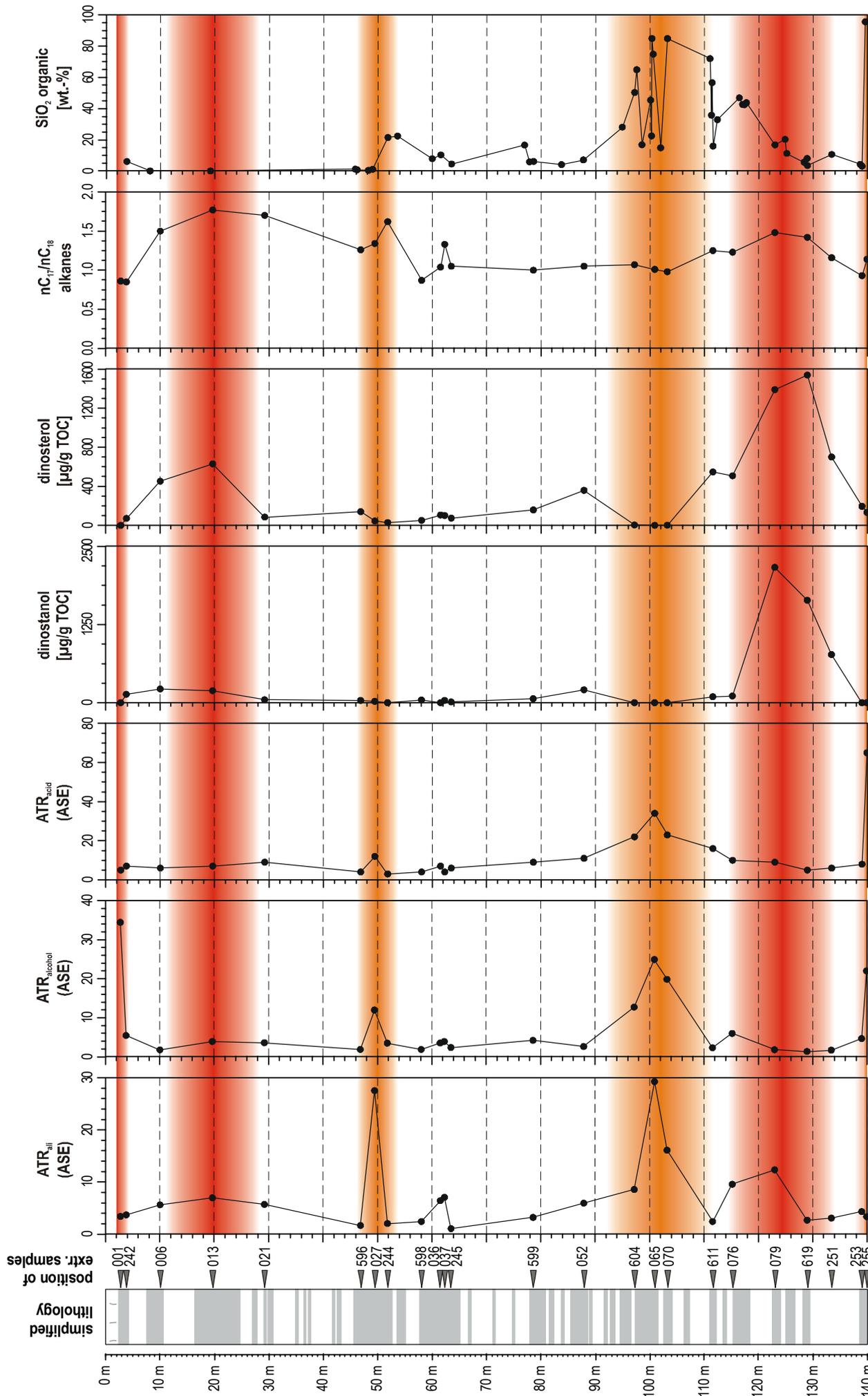


Abb. 30: Variation des autochthonen organischen Materials in den Ensipel Schwarzpeliten anhand molekularer Marker sowie dem organischen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt.

Fig. 30: Variations of autochthonous organic matter contribution to the Ensipel oilshales as identified by molecular markers and the organic  $\text{SiO}_2$  content.

Als spezifische Marker für lakustrine Dinoflagellaten-Populationen haben sich  $4\alpha$ -Methylsterole, hier besonders das  $4\alpha,23,24$ -Trimethyl- $5\alpha$ -cholest-22-en- $3\beta$ -ol (Dinosterol) sowie das gesättigte Dinostanol ( $4\alpha,23,24$ -Trimethyl- $5\alpha$ -cholestan- $3\beta$ -ol) als zuverlässig erwiesen (u. a. Robinson et al., 1984). Jedoch zeichnen sich nicht alle Dinoflagellaten-Arten durch diesen Marker aus, so daß das Fehlen von Dinosterol/Dinostanol nicht automatisch die Abwesenheit von Dinoflagellaten bedeuten muß (Robinson et al., 1987). Das von Klink et al. (1992) für Motte Lake beschriebene Auftreten von Methylsterolen in submersen Gefäßpflanzen kann für Enspel ausgeschlossen werden, da die erhöhten Konzentrationen der Methylsterole hier nicht mit dem verstärkten Auftreten der für Makrophyten indikativen mittelkettigen Alkane und Carboxylsäuren korreliert. Darüber hinaus wird für die Sedimente von Messel die Synthese C4-alkylierter Steroide durch mikrobielle Prozesse postuliert, gesicherte Belege hierfür stehen bislang jedoch aus (Püttmann & Goth, 1988). Dagegen tragen Dinoflagellaten der Spezies *Cleistosphaeridium lacustre* wesentlich zur aquatischen Bioproduktion bei (Köhler & Clausing, 2000). Auf der Grundlage der Dinosterol- bzw. Dinostanol-Konzentrationen läßt sich daher besonders für den frühen Enspel-See im Kernabschnitt zwischen ca. 135 und 110 m eine deutliche Beteiligung von Dinoflagellaten an der aquatischen Bioproduktion belegen, was in etwa durch das  $ATR_{ali}$  reflektiert wird, durch  $ATR_{acid}$  oder  $ATR_{alco}$  jedoch nicht nachvollzogen werden kann (Abb. 30, rot hinterlegt). Desgleichen zeigt die Spätphase des Sees ab ca. 25 bis etwa 10 m Kernteufe das verstärkte Auftreten von Dinoflagellaten-Populationen, was sich auch hier lediglich im aquatic/terrigen ratio der n-Alkane leicht widerspiegelt. In beiden genannten Abschnitten stützt ein deutlich verstärktes Auftreten des  $nC_{17}$ -Alkans, hier ausgedrückt als Verhältnis  $nC_{17}/nC_{18}$ , den größeren Anteil autochthoner Bioproduktion. Nahezu frei von Dinoflagellaten-stämmigen Steroiden ist dagegen der Teufenabschnitt zwischen 103,2 und 97,0 m, der aufgrund deutlich höherer ATRs einen höheren Beitrag autochthoner Bioproduktion erwarten läßt. Ebenso weist der Teufenabschnitt um Probe 980027 (49,45 m) keine signifikant höheren Dinosteroid-Gehalte auf, trotz eines überaus hohen Anteils an Cholestanol und vergleichsweise hohen Konzentrationen kurzkettiger Lipide. In beiden Fällen müssen alternative autochthone Primärproduzenten angenommen werden (Abb. 30, orange hinterlegt).

An einem Teil des hier vorgestellten Probensatzes sowie an benachbarten Pyroklastika wurde im Rahmen der anorganischen Elementar-Analyse mittels Röntgenfluoreszenz-Analytik das Si/Al Verhältnis bestimmt. Rechnerisch wurde daraus näherungsweise der Gehalt an biogenem  $SiO_2$  ermittelt. Abbildung 30 gibt den organischen  $SiO_2$ -Gehalt gegen die Kernteufe wieder. Für das Teufenintervall zwischen 103,20 und 97,0 m zeigt sich, ebenso wie für die Basis der Seeabfolge, eine drastische Erhöhung des biogenen

SiO<sub>2</sub>-Gehaltes, der auffällig mit höheren Werten bei allen drei vorgestellten aquatic/terrigen ratios korreliert (Abb. 30, orange hinterlegt). Im Unterschied zu den oben beschriebenen Abschnitten scheinen hier nicht Dinoflagellaten die dominierenden Primärproduzenten zu sein, vielmehr wird in dieser Phase die autochthone Bioproduktion durch Organismen mit Silikatskelett, wie etwa Diatomeen, beherrscht. Mikropaläontologisch sind u. a. aus den Sedimenten am Top der Seeabfolge kieselige Chrysophyceen-Cysten beschreiben, die, ebenso wie Diatomeen, lagenweise in hohen Individuenzahlen auftreten können (Clausing, 1998). Für das Teufenintervall um Probe 980027 zeigt sich ebenfalls ein deutlicher Anstieg der biogenen SiO<sub>2</sub> Gehalte, der allerdings etwas gegen die Teufe versetzt ist. In diesem Intervall stehen nur SiO<sub>2</sub>-Daten von Proben zur Verfügung, die aus der Nachbarschaft der extrahierten Kernstücke stammen, weshalb das SiO<sub>2</sub>-Signal nicht vollständig teufenparallel zu den molekularen Befunden auflösbar ist. Trotzdem ist der dokumentierte Anstieg in der biogenen SiO<sub>2</sub>-Konzentration signifikant, weshalb auch für diesen Teufenabschnitt eine Dominanz der aquatischen Bioproduktion durch Diatomeen beziehungsweise Chrysophyceen interpretiert werden kann.

Das häufig als spezifisches Steroid für Diatomeen (Volkman et al., 1981) angeführte Diatomsterol (24-Methylcholesta-5,22E-dien-3 $\beta$ -ol) konnte nicht nachgewiesen werden, dafür tritt das entsprechende, vollständig hydrierte C<sub>28</sub>-Stanol auf, welches infolge mikrobiell gesteuerter Frühdiagenese aus diesem hervorgegangen sein kann und daher ebenfalls als Diatomeen-Indikator dienen könnte. Der prozentuale Anteil von C<sub>28</sub>-Stanolen an der Summe der Stanole zeigt allerdings keine Korrelation mit den oben aufgeführten Indikatoren, so daß eine signifikante Beteiligung Diatomeen-stämmiger C<sub>28</sub>-Stanole unwahrscheinlich ist.

Im Unterschied zum Rest des bearbeiteten Probensatzes, fehlen in Probe 980001 Steroidalkohole vollständig. Dafür treten in dieser Probe als einziger die diagenetischen Folgeprodukte in Form von Diasterenen und 4-Methyldiasterenen in deutlichen Konzentrationen auf (Abb. 25). Analog zur Interpretation der Stanole, können 4-Methylsterene ebenfalls als sichere Indikatoren für algenstämmiges, bevorzugt auf Dinoflagellaten zurückzuführendes, Material gewertet werden. Damit können Dinoflagellaten auch für diesen Abschnitt der Seefolge als Primärproduzenten nachgewiesen werden, was sich mit dem paläontologisch nachgewiesenen häufigen Auftreten dieser Algen am Top der Seefolge deckt.

#### **4.2.3 Mögliche Ursachen für die Dominanz des terrigenen organischen Materials**

Auf der Grundlage der vorgestellten Daten kann von einer vorwiegend terrigenen Herkunft des erhaltenen organischen Materials ausgegangen werden, obwohl vor allem mikropaläontologische Befunde eine individuenreiche aquatische Flora zu belegen

scheinen (Clausing 1998, 2001; Köhler & Clausing, 2000). Das dispers im Sediment erhaltene molekulare organische Material ist mit klassischen paläontologischen Verfahren naturgemäß nicht zugänglich, so daß aufgrund der angewandten Methoden in der Vergangenheit der Anteil allochthonen organischen Materials deutlich unterbestimmt wurde.

Daneben unterliegen die kurzkettigen Lipide der aquatischen Bioproduktion gegenüber den terrigen-stämmigen n-Alkylipiden einer deutlich bevorzugten mikrobiellen Degradation (u. a. Matsuda & Koyama, 1977; Kawamura et al., 1987). Diese beginnt bereits während des Transports durch die Wassersäule, so daß bereits in dem am Seegrund akkumulierten organischen Material eine relative Anreicherung der terrigen-stämmigen Lipide stattgefunden hat. Der mikrobielle Abbau der nC<sub>16</sub>-Carboxylsäure erfolgt dabei bis zu zehn mal schneller als die Degradation der nC<sub>30</sub>-Säure (Meyers & Eadie, 1993). Sterole mit mehr als zwei Doppelbindungen werden bereits in der Wassersäule nahezu vollständig degradiert (Robinson et al., 1984). Obwohl Unterschiede in der Reaktivität zwischen den einzelnen Lipidklassen bestehen, sind sowohl Carboxylsäuren als auch Alkohole und die vergleichsweise resistenten n-Alkane betroffen (Cranwell et al., 1987). Im Anschluß an die Sedimentation wird die mikrobielle Degradation am Seegrund fortgesetzt. Durch die präferentielle mikrobielle Degradation ist im erhaltungsfähigen organischen Material der Anteil der autochthonen Bioproduktion deutlich unterrepräsentiert, während die gegen mikrobiellen Abbau resistenteren allochthonen Lipide in überproportional hohen Gehalten nachzuweisen sind.

Bessere Erhaltungsmöglichkeiten besitzen die frühdiagenetisch in das makromolekulare organische Material inkorporierten Lipide (van Vleet & Quinn, 1979). Dies wird durch die höheren Anteile algenstämmiger n-Alkylipide in den Extrakten der basischen Hydrolyse bestätigt (Abb. 20). Im quantitativen Vergleich mit den freien Lipiden relativiert sich der höhere autochthone Anteil jedoch. Nach der Addition der freien und der gebundenen Lipide zeigt sich weiterhin eine deutliche Dominanz der allochthonen Landpflanzen-Lipide. Der für einige Proben in den freien Lipiden bereits sichtbare autochthone Lipidanteil wird für diese Proben jedoch noch deutlicher.

Hinweise auf eine Destruktion des aquatischen organischen Materials bereits in der Wassersäule des Sees ergeben sich aus Probe 980001, die unmittelbar im Liegenden auf den überdeckenden Basaltkörper folgt. Gegenüber den übrigen Proben des See-profils ist sie durch eine deutlich höhere Variabilität hopanoider Verbindungen ausgezeichnet, deren Spektrum weit über das der übrigen Sedimente hinausgeht (Abb. 21). Die Kompaktion des notwendigen Porenvolumens durch die Auflast des Lavakörpers sowie dessen zumindest kurzzeitige thermische Abstrahlung scheinen zu einer Unterbrechung der mikrobiellen Degradation geführt zu haben, so daß hier im Gegensatz zur

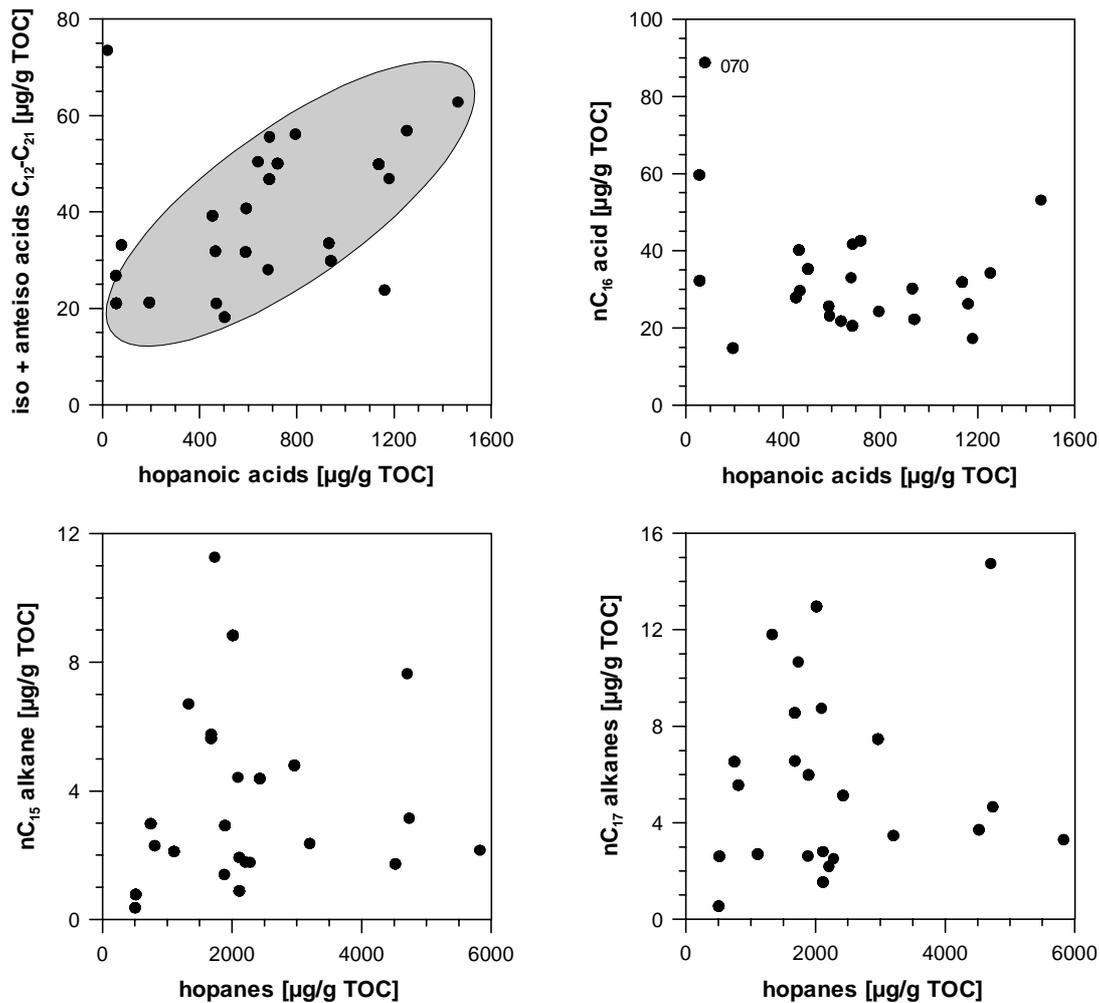
bisherigen Seegeschichte molekulare Signale der mikrobiellen Bioproduktion in größerem Umfang erhalten geblieben sind. Paläontologisch ist für das Top der Abfolge die umfangreiche Präsenz aquatischer Primärproduzenten beschrieben. Der Umstand, daß trotzdem keine signifikant höheren Konzentrationen kurzkettiger n-Alkylipide, wie sie für die aquatische Bioproduktion charakteristisch sind, auftreten, spricht für eine weitgehende Degradation dieser Komponenten bereits in der Wassersäule, bevor sie im Sediment akkumuliert werden konnten.

Durch das Fehlen eines permanenten Zuflusses, wie es für Enspel aufgrund paläontologischer Befunde angenommen wird (Köhler, 1997), findet kein dauerhafter Nährstoffeintrag in den See statt. Nährstoffe werden lediglich über Windtransport oder durch episodische Oberflächenabspülungen in größerem Umfang in den See eingebracht. Die Folge sind kurzzeitige Phasen erhöhter autochthoner Bioproduktion, wie sie mikropaläontologisch und durch hochauflösende organisch-geochemische Befunde belegt sind (Schulz, 1996; Schulz et al., 1997). Diese Ereignisse tragen allerdings nur kurzfristig zum organischen Eintrag bei und werden bei der Bearbeitung mehrerer Zentimeter Sediments als Mischprobe überprägt vom ansonsten dominierenden Signal des terrigenen Eintrags. Zudem herrschen in modernen Maarseen häufig ökologische Bedingungen, die einer umfangreichen Besiedlung des aquatischen Habitats entgegenstehen. Dazu zählen unter anderem postvulkanische Exhalationen von  $H_2S$ , sowie niedrige pH-Werte. Zumindest für das juvenile Seestadium (Probe 990255) können solche Exhalationen aufgrund des hohen TS-Gehalts sowie des hohen C/S-Verhältnisses angenommen werden, allerdings begleitet von einem relativ hohen Anteil aquatischer Bioproduktion. Niedrige pH-Bedingungen können aufgrund der niedrigen Karbonatgehalte für die gesamte Seegeschichte angenommen werden.

#### **4.2.4 Bakterielle Bioproduktion**

Während algenstämmige Lipide Aussagen über die Bioproduktivität innerhalb der photischen Zone des Enspel-Sees erlauben, kann durch den Nachweis und die Interpretation mikrobieller Aktivität eine laterale Gliederung der Wassersäule rekonstruiert werden (Schoell et al., 1994).

Indikativ für mikrobielle Biomasse sind pentazyklische Triterpenoide vom Hopantyp, die in den Sedimenten von Enspel sowohl als defunktionalisierte Kohlenwasserstoffe als auch funktionalisiert als Hopansäuren auftreten. Zu den biologischen Vorläufern gehören neben Bakteriohopantetrol, auf das vornehmlich die Verbindungen der Homohopanserie ( $C_{31}$ - bis  $C_{35}$ -Hopane) zurückgehen (Ourisson & Rohmer, 1992), auch das Diplopten (Hop-22(29)-en), das ein zusätzlicher Vorläufer der Hopane und Hopansäuren mit einer Kohlenstoffzahl bis  $C_{30}$  ist. Die biologische Quelle der Hopanoide sind die Zell-



**Abb. 31:** Beziehungen zwischen Hopansäuren und iso-Carboxylsäuren sowie nC<sub>16</sub>-Carboxylsäuren (obere Reihe) und Beziehungen zwischen Hopanen und nC<sub>15</sub>- sowie nC<sub>17</sub>-Alkanen (untere Reihe). Für die iso-Carboxylsäuren wird eine Korrelation mit dem Gehalt an Hopansäuren deutlich, was auf eine gemeinsame Quelle beider Substanzklassen hindeutet. In den übrigen Beziehungen werden keine Korrelationen deutlich, was die Annahme von algenstämmigem organischem Material als Quelle der kurzkettigen Lipide stützt.

**Fig. 31:** Relationships between hopanoic acids and iso acids and nC<sub>16</sub>-carboxylic acids (upper row) as well as relationship between hopanes and nC<sub>15</sub> and nC<sub>17</sub>-alkanes (lower row). Iso acids exhibit a correlation with hopanoic acid content, indicating identical sources for both compound classes. All other diagrams exhibit non-dependencies which supports the view that algal organic matter is the source of short-chain lipids.

menbranen von Prokaryonten, wo sie zur strukturellen Verstärkung dienen (Ourisson et al., 1991). Weitere molekulare Indikatoren für mikrobielle Aktivität sind iso- und anteiso-Fettsäuren mit Kettenlängen von C<sub>12</sub> bis C<sub>21</sub> (Boon et al., 1975; Johns et al., 1977), die in variablen Konzentrationen ebenfalls nachgewiesen werden konnten. Auch auf mikrobielle Bioproduktion zurückführbar sind teilweise kurzkettige n-Alkane und n-Carboxylsäuren sowie ungesättigte n-Alkylipide. Letztere konnten in den Sedimenten von Enspel nicht nachgewiesen werden. Zwischen der Konzentration der nachgewiesenen Hopansäuren und der Konzentration der (iso+anteiso)-Carboxylsäuren zeigt sich eine klare

Korrelation, was auf eine gemeinsame Herkunft hindeutet (Abb. 31). Zwischen den kurzkettigen Lipiden ( $nC_{16}$ -Carboxylsäure sowie  $nC_{15}$ - und  $nC_{17}$ -Alkan) ist diese Beziehung nicht erkennbar, so daß eine signifikante mikrobielle Herkunft dieser Lipide nicht wahrscheinlich ist, vielmehr bestätigt sich ihre Herkunft aus der Bioproduktion der Algen.

Hohe Gehalte an extrahierbaren Hopanen und Hopansäuren (Abb. 31) legen eine hohe mikrobielle Aktivität im ehemaligen Enspel-See nahe. Dies wird auch in der bereits geschilderten nahezu vollständigen Konversion der  $\Delta^5$ -Stanole in die jeweiligen hydrierten Stanole deutlich, was üblicherweise unter anoxischen Bedingungen und mikrobieller Beteiligung geschieht. Eine höhere Resistenz bezüglich der fröhdiagenetischen Reduktion weisen  $4\alpha$ -Methylsterole auf, weshalb neben Dinostanol auch das Dinosterol in den Sedimenten von Enspel noch nachweisbar ist. Aus dem Verhältnis zueinander können Aussagen über den Grad der mikrobiellen Degradation und damit über die Bodenwasserbedingungen innerhalb des Enspel-Sees im Laufe der Seegeschichte getroffen werden (Abb. 32). Besonders für den Teufenabschnitt zwischen 133,4 und 122,0 m zeigt sich eine deutlich höhere Konversionsrate, ebenso liefert das Top der Abfolge mit Probe 980001 ein hohes Stanol/Sterol-Verhältnis, was eine deutlich erhöhte mikrobielle Aktivität in diesen Kernabschnitten vermuten läßt (Abb. 32, gelb hinterlegt). Neben einem erhöhten Eintrag rezyklierbaren organischen Materials kommen vor allem restriktivere Bodenwasserverhältnisse für diesen Teufenabschnitt als Interpretation in Frage. Gestützt wird letzteres durch das in diesem Abschnitt deutlich verstärkte Auftreten von sowohl  $2\beta$ -Methylhopanen als auch  $2\beta$ -Methylhopansäuren, die höchstwahrscheinlich auf methylotrophe Bakterien zurückgeführt werden können. Zwar wurde ihr Auftreten auch für Cyanobakterien beschrieben (Summons et al., 1999), jedoch konnte anhand weiterer Lipidindikatoren das Auftreten von Cyanobakterien nicht nachvollzogen werden. Vielmehr liefern die später diskutierten Kohlenstoffisotopien der Hopane und Hopansäuren deutliche Indizien für eine Herkunft der methylierten Hopanoide von methylotrophen Organismen. Als Konsumenten des durch methanogene Mikroben im anoxischen Monimolimnion des Sees gebildeten Methans treiben diese an der Chemokline des Wasserkörpers. Ihr Auftreten belegt einerseits die Anwesenheit eines aktiven Methanogenese-Zyklus in den Sedimenten. Andererseits deutet das verstärkte Auftreten im angeführten Teufenabschnitt auf eine drastische Erhöhung methanogener Aktivität hin, woraus eine gegenüber der folgenden Seegeschichte deutlich ausgedehntere anoxische Bodenwasserzone interpretiert werden kann. Als steuernder Mechanismus kann neben einem erhöhten Nährstoffangebot auch die Morphologie des Seebeckens sowie die Höhe der Wasserfüllung des Beckens angeführt werden. Eine im älteren Stadium der Seegeschichte größere Wassertiefe kann zu einer

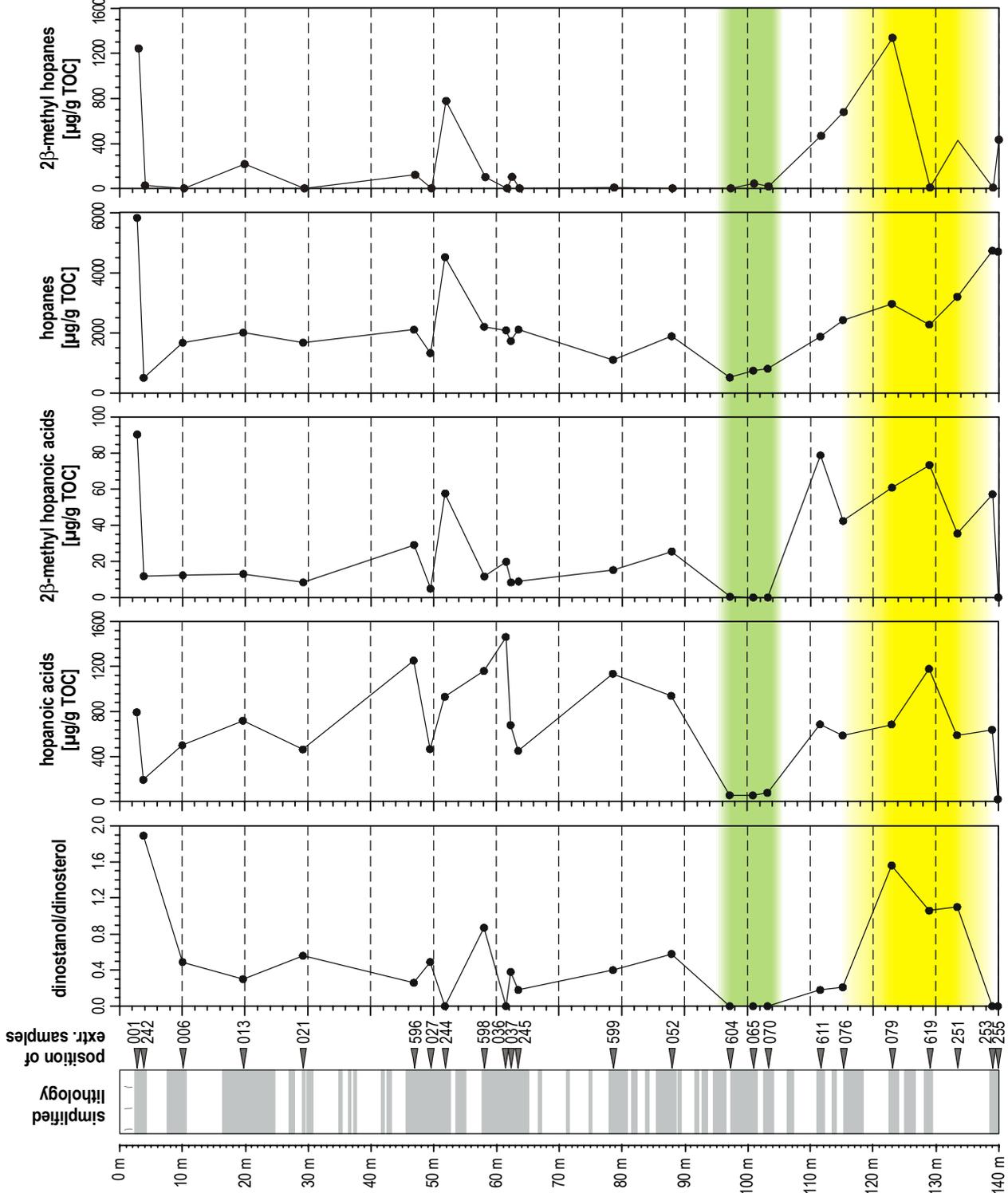


Abb. 32: Molekulare Indikatoren für mikrobielle Aktivität in den Sedimenten der Enspel-Seeabfolge. Gelb hinterlegt ist eine Phase hoher methanogener Aktivität, gekennzeichnet durch hohe Konzentrationen von 2β-Methylhopanen und 2β-Methylhopansäuren. Das grün hinterlegte Intervall markiert eine Periode verstärkter oxischer Bedingungen im Enspel-See, wodurch der Methanogenese-Zyklus temporär unterbrochen wurde. Im darüber folgenden Tiefenintervall findet Methanogenese in deutlich geringerem Umfang statt.

Fig. 32: Molecular indications for microbial activity within the Enspel lake sequence. The yellow shaded interval represents a time of high methanogenic activity as indicated by the occurrence of 2β-methyl-hopanes and 2β-methyl hopanoic acids which, in turn, indicate methylophilic bacteria. The green interval marks a period of more oxic conditions within the lake leading to a temporary termination of the methanogenic cycle. In the following depth-interval methanogenesis occurs to a lesser extent.

länger andauernden und stabileren Stratifizierung des Wasserkörpers beigetragen haben, zudem kann eine steilere Morphologie bedingt durch den noch wenig abgetragenen Kraterrand angenommen werden, was ebenfalls die Durchmischung des Wasserkörpers beeinträchtigt und ausgedehnte reduzierende Bodenwasserverhältnisse gefördert haben kann. Zudem scheint sich die hohe Sulfatlimitation lakustriner Systeme auszuwirken. Sulfatreduzierende Bakterien zeichnen sich gegenüber methanogenen Organismen durch eine höhere Energieeffizienz aus. Steht Sulfat in ausreichender Menge zur Verfügung, wie etwa im marinen Milieu, so wird das anoxische Habitat durch Sulfatreduzierer dominiert, wogegen methanogene Gemeinschaften lediglich untergeordnet auftreten. In sulfatlimitierten Systemen dagegen ist der ökologische Druck auf methanogene Organismen deutlich geringer, so daß sie das anoxische Milieu dominieren können. Neben methylierten Hopanoiden werden von methylophilen Organismen auch reguläre Hopane synthetisiert. Eine parallele Entwicklung der jeweiligen Konzentrationen ist jedoch nur undeutlich sichtbar, woraus eine vorwiegend anderweitige bakterielle Herkunft der regulären Hopane als von methanogenen Bakterien angenommen werden muß. Hierzu zählen unter anderem frei schwebende Mikroben, die zur Dekomposition des organischen Materials innerhalb der Wassersäule beitragen.

Für den Abschnitt der Proben 980070 bis 980604 (103,2-97,0 m) wird eine deutliche Verminderung der Hopansäuren sowie Hopane sichtbar, vor allem fällt das vollständige Fehlen der 2 $\beta$ -Methylhopane und 2 $\beta$ -Methylhopansäuren auf. Mikrobielle Aktivität scheint in diesem Teufenabschnitt deutlichen Einschränkungen unterlegen zu haben, wobei die Methanogenese vollständig zum Erliegen kam. Dies geht einher mit der oben beschriebenen deutlichen Phytoplanktonproduktion durch Diatomeen, was für signifikant verbesserte Lebensbedingungen innerhalb der Wassersäule spricht. Durch Einschränkung der anoxischen Bodenwasserzone wird ein Großteil der aquatischen Biomasse bereits in der oxischen Wassersäule rezykliert, was zum einen durch die niedrigen Hopanausbeuten, zum anderen durch die Ergebnisse der Rock-Eval Analytik mit vergleichsweise geringen HI-Werten und hohen Sauerstoff-Indices für diesen Abschnitt gestützt wird.

In der darauf folgenden Seegeschichte scheinen sich verhältnismäßig gleichbleibende Bedingungen etabliert zu haben, die neben wieder verstärkter mikrobieller Aktivität auch die Reaktivierung des Methanogenese-Zyklus erlaubten. Geringere Konzentrationen von methylierten Hopanen und Hopansäuren legen allerdings einen im Vergleich zum basalen Seestadium geringeren Umfang der Methanogenese nahe, die lediglich in den Proben ab ca. 25 m Teufe erneut etwas verstärkt wirksam gewesen zu sein scheint.

## 5 KOMPONENTENSPEZIFISCHE KOHLENSTOFFISOTOPIE ZUR DIFFERENZIERUNG DER LIPIDQUELLEN

In Ergänzung zu den molekularen Quellenindikatoren liefern die komponentenspezifischen Isotopenverhältnisse einzelner Lipide Aussagen über die Herkunft des organischen Materials. Neben Informationen über die der aquatischen Primärproduktion zur Verfügung stehenden Kohlenstoffquellen sind vor allem für die Lipide der terrestrischen Flora Aussagen über den vorherrschenden Photosynthese-Typ möglich. Die Rekonstruktion der Vegetation im Umland des Sees kann damit entscheidend ergänzt werden.

Abhängig von der Art der durchgeführten Kohlenstoff-Fixierung wird im Zuge der Photosynthese  $^{13}\text{C}$  gegenüber  $^{12}\text{C}$  unterschiedlich stark fraktioniert, woraus im Vergleich zur anorganischen  $\text{CO}_2$ -Quelle unterschiedlich leichtere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials resultieren. Der überwiegende Teil der Landpflanzen, sowohl höhere Gefäßpflanzen als auch verschiedene Gräser, führen Photosynthese nach dem C3-Zyklus durch. Charakteristisch sind hierfür mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des organischen Materials zwischen -20 und -32 ‰, die im Mittel bei etwa -27 ‰ liegen (O'Leary, 1988). C4-Pflanzen hingegen zeigen aufgrund einer effektiveren Aufnahme von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  eine geringere Isotopenfraktionierung und deutlich schwerere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Pflanzenmaterials zwischen -9 und -17 ‰ (O'Leary, 1981). Die Isotopenfraktionierung von CAM-Pflanzen liegt zwischen diesen beiden Werten. Das Auftreten von CAM-Pflanzen kann für den Enspel-See unberücksichtigt bleiben, da dieser Metabolismus hauptsächlich von Succulenten durchgeführt wird, die bislang für Enspel paläobotanisch nicht nachgewiesen werden konnten, und aufgrund der klimatischen Bedingungen während des Oberoligozäns auch nicht zu erwarten sind.

Die Isotopensignatur des autochthonen Phytoplanktons, dessen Photosynthese bis auf einzelne Ausnahmen (Reinfelder et al., 2000) ebenfalls nach dem C3-Metabolismus abläuft, wird einerseits durch Fraktionierungsprozesse bei der Aufnahme von gelöstem  $\text{CO}_2$  und der anschließenden Photosynthese bestimmt. Daneben ist aber auch die Isotopie der zur Verfügung stehenden  $\text{CO}_2$ -Quelle von Bedeutung. Lakustrine Algen nehmen im Seewasser gelöstes  $\text{CO}_2$  auf, was in aller Regel mit dem Luft- $\text{CO}_2$  isotopisch equilibriert ist. Neben physiologischen Eigenschaften der Organismen sind damit vor allem ökologische Bedingungen innerhalb der Wassersäule entscheidend für das Isotopensignal der Algenpopulationen. Dieses ist sehr variabel, bewegt sich dabei jedoch in demselben Bereich, wie er auch für C3-Landpflanzen charakteristisch ist (Smith & Epstein, 1971).

Das sedimentär erhaltene gesamtorganische Material stellt eine Mischung aus diesen verschiedenen Quellen dar, das zudem einer mehr oder weniger starken mikrobiellen Überarbeitung unterworfen gewesen sein kann. Bulk-Isotopendaten lassen aus diesen Gründen im lakustrinen Milieu nur eingeschränkt Aussagen über die Herkunft des organischen Materials zu. Deutlich differenziertere Ergebnisse liefert dagegen die Betrachtung der Isotopenverhältnisse einzelner Lipide.

## 5.1 Ergebnisse

Die Isotopenverhältnisse von Carboxylsäuren zwischen  $nC_{16}$  und  $nC_{32}$  konnten mittels GC-irm-MS Analytik bestimmt werden (Abb. 33 und 34), die jeweiligen Analysenwerte sind in Anhang C-8 aufgelistet. Kurzkettige n-Carboxylsäuren ( $nC_{16}$  bis  $nC_{24}$ ) zeigen  $\delta^{13}C$ -Werte, die überwiegend zwischen  $-24$  und  $-30,6$  ‰ liegen. Ausnahme hiervon ist Probe 980604 (97,17 m), die für alle kurzkettigen Carboxylsäuren deutlich leichtere Werte zwischen  $-30,7$  und  $-38,2$  ‰ aufweist. Langkettige Carboxylsäuren ( $nC_{26}$  bis  $nC_{32}$ ) sind im basalen Profilabschnitt bis einschließlich Probe 980604 durch Isotopenwerte zwischen  $-23,2$  und  $-32,8$  ‰ ausgezeichnet, wobei innerhalb einer Probe die einzelnen Homologen vergleichsweise geringe Unterschiede aufweisen. Probe 9800604 zeigt auch in den langkettigen Säuren leicht negativere Isotopenwerte um  $-30$  ‰. Der darüber folgende Profilabschnitt ist bis zum Top gekennzeichnet durch eine deutlich höhere Variabilität der Isotopenwerte, sowohl über die Teufe als auch innerhalb der einzelnen Homologen einer Probe. Die Werte schwanken zwischen  $-24,2$  und  $-37,3$  ‰. Ähnlich wie Probe 980604, sind in Probe 980027 vergleichsweise leichte Isotopenwerte festzustellen, was auf ebenfalls signifikant leichtere Carboxylsäuren im kurzkettigen Bereich von  $nC_{16}$  bis  $nC_{24}$  schließen lässt. Diese konnten aufgrund zu niedriger Konzentrationen der Einzelsubstanzen jedoch nicht bestimmt werden. Mit Werten von  $-17,3$  bis  $-22,6$  ‰ heben sich die Proben 980036 und 980037 (62,28-61,52 m) von den übrigen Schwarzpeliten durch überaus schwere Isotopensignaturen für die  $nC_{26}$ - bis  $nC_{30}$ -Säuren ab. Werte von bis zu  $-17,3$  ‰ werden dabei von der  $nC_{28}$ -Carboxylsäure beider Proben erreicht, die in diesen Proben das Verteilungsspektrum der Säuren durch ihr nahezu alleiniges Auftreten dominiert (Abb. 33).

Kurzkettige n-Alkane ( $nC_{17}$  bis  $nC_{25}$ ) zeigen sehr variable Isotopenwerte zwischen  $-21,0$  und  $-40,1$  ‰, wobei diese Extremwerte durch Lipide dreier signifikanter Proben erreicht werden. In Probe 980027 (49,45 m) zeigen die n-Alkane mit Isotopenwerten zwischen  $-35,2$  und  $-40,1$  ‰ extrem leichte Lipide, wie sie auch für die kurzkettigen Carboxylsäuren dieser Probe vermutet werden. Probe 980604 besitzt mit bis zu  $-36$  ‰ ( $nC_{21}$ ) ähnlich leichte kurzkettige Lipide. Die Proben 980036 und -37 zeigen mit den Alkanen bis  $nC_{27}$  analog zu den Carboxylsäuren mit bis zu  $-19,5$  ‰ ( $nC_{27}$ , Probe 980036)

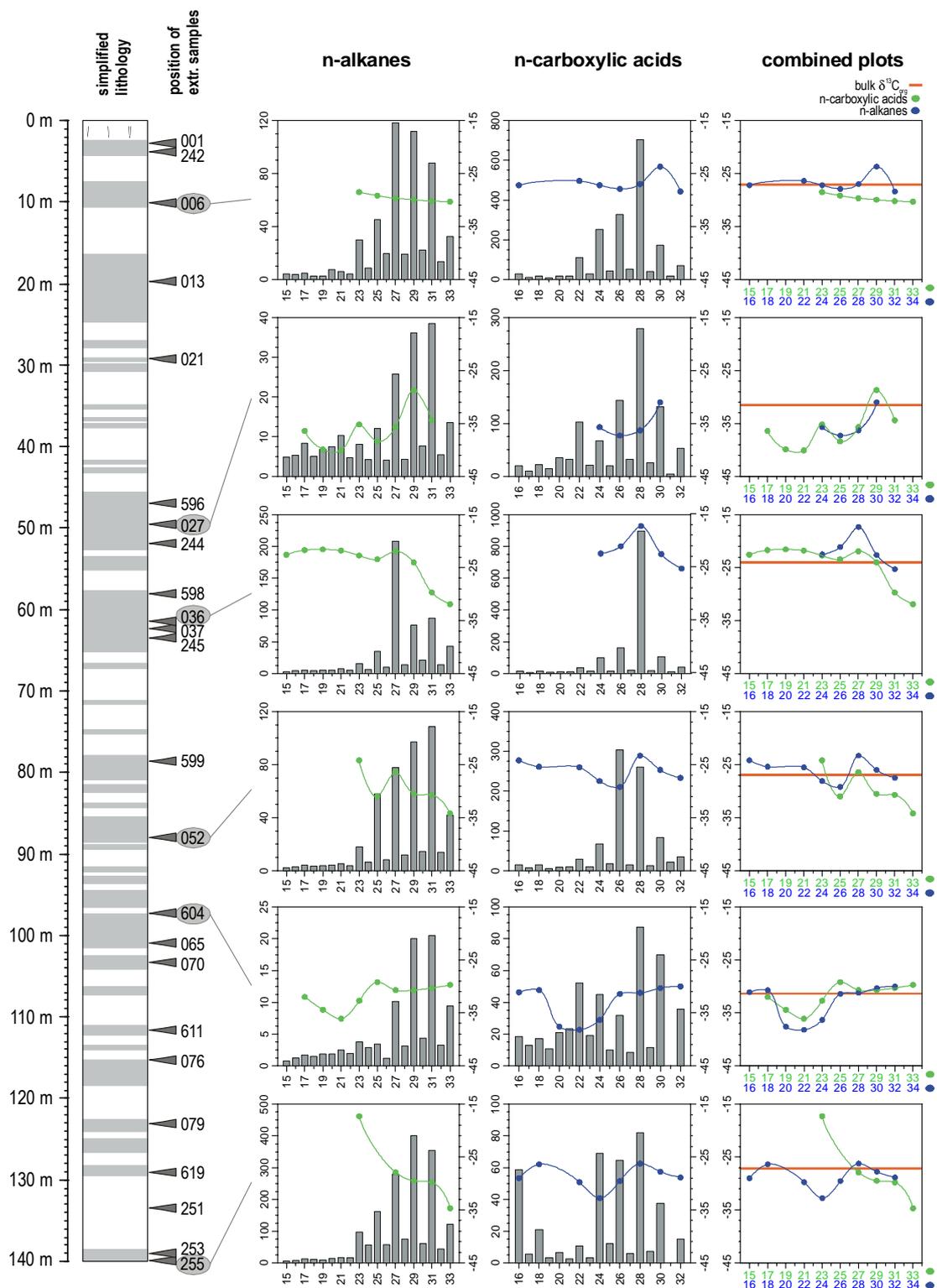


Abb. 33: Daten der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie der n-Alkane und n-Carboxylsäuren ausgewählter Proben (Liniendiagramme). Die Balkendiagramme geben die Konzentration der jeweiligen Komponenten in den analysierten Extraktfraktionen wieder [ $\mu\text{g/g TOC}$ ]. Im kombinierten Diagramm rechts wurde die Skalierung so gewählt, daß n-Alkane und die jeweils korrespondierenden Carboxylsäuren parallel dargestellt werden. Die horizontalen roten Balken geben die bulk-Isotopie des organischen Kohlenstoffs wieder.

Fig. 33: Compound-specific carbon isotopic data for n-alkanes and n-carboxylic acids of selected samples (line plots). The bar charts show the abundances of the respective compounds in the analyzed fraction [ $\mu\text{g/g TOC}$ ]. In the combined plot (right), the scale for n-alkanes matches that of the corresponding carboxylic acid, which is plus one carbon-number. Horizontal red bars give the bulk organic carbon isotopic composition.

die schwersten Alkan-Isotopien der bearbeiteten Schwarzpelite. Die längerkettigen Homologen dieser Proben besitzen deutlich leichtere Isotopenwerte (Abb. 33 und 34) und liegen mit -26,5 bis -31,9 ‰ in dem selben Bereich wie die langkettigen n-Alkane der übrigen Proben.

Die Veränderung der Isotopenverhältnisse innerhalb einer homologen Lipidreihe verläuft für n-Alkane und n-Carboxylsäuren bei der überwiegenden Anzahl der Proben deutlich parallel (Abb. 33), so daß von einer gemeinsamen Herkunft der jeweils korrespondierenden Lipide ausgegangen werden kann. Dies widerspricht zwar nicht der anhand von Lipidverteilungen angenommenen überwiegend diagenetischen Herkunft der n-Alkane aus der Decarboxylierung von n-Alkylsäuren. Es ist allerdings auch nicht als Beleg hierfür zu werten, da neben Carboxylsäuren ebenfalls n-Alkane primär in den Pflanzen synthetisiert werden. Das Alkylgerüst beider Substanzen geht dabei aus demselben biochemischen Synthesepfad hervor (Heldt, 1996). Zur Gewinnung eines n-Alkans wird anschließend in einer enzymatischen Reaktion lediglich die Carboxylgruppe entfernt, so daß beide Substanzen dieselbe biochemische Isotopenfraktionierung durchlaufen haben und ein n-Alkan etwa dieselbe Kohlenstoffisotopie aufweisen sollte wie die korrespondierende n-Carboxylsäure.

Komponentenspezifische  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte konnten von vier Hopanen ermittelt werden (Anhang C-8). Während das  $\beta\beta$ -Neohop-17(21)-en und 22*R*-17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Homohopan identifiziert werden konnten, war für zwei Hopanoide (hier mit B und C bezeichnet) keine eindeutige Benennung möglich. Aufgrund der für die massenspektrometrische Isotopenmessung notwendigen Substanzmengen ist eine hochauflösende Chromatographie und damit eine sichere Zuordnung der Substanzpeaks nicht problemlos durchführbar. Durch den Vergleich mit Retentionsfolgen konventioneller Chromatogramme gelingt dies nur für die dominierenden Substanzen. Hopane, die in der Regel nur in geringeren Konzentrationen vorliegen, lassen sich aufgrund der geringen chromatographischen Trennleistung und der resultierenden Peakunschärfe häufig nicht eindeutig bestimmen. Die Isotopie des 22*R*-17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Homohopans sowie der Hopanoide B und C schwankt über das Teufenprofil zwischen -33 und -55 ‰ (Abb. 34). Innerhalb einer Probe zeigen alle drei Hopane sehr ähnliche Werte, die jeweils nur wenige Promill differieren. Eine Ausnahme stellt das Isotopensignal des Hopanoids B in Probe 980611 (11,57 m) dar, was eventuell auf Co-Elution infolge einer unvollständigen chromatographischen Trennung zurückgeführt werden kann. Gegenüber dem restlichen Profilverlauf zeichnen sich die obersten beiden Proben, die den Teufenabschnitt bis ca. 30 m repräsentieren, durch um mehr als 10 ‰ schwerere Isotopensignale aus. Deutlich verschieden sind die Isotopensignaturen des  $\beta\beta$ -Neohop-17(21)-en. Mit Werten bis < -60 ‰

zeigen sie die leichtesten Kohlenstoffisotopien, die bis zu 20 ‰ leichter sein können als die der übrigen Hopane derselben Probe, im Einzelfall mit Werten bis -36,9 ‰ aber auch deutlich über diesen liegen können. Die Änderung der Isotopie über die Kerntiefe läßt keinen Zusammenhang mit den Variabilitäten der übrigen Hopane erkennen.

In der Fraktion der Carboxylsäuren konnten sowohl die C<sub>31</sub>- bis C<sub>33</sub>-Homologen der Homohopanserie in 22*R*-17β(H),21β(H)-Konfiguration als auch die 22*R*-17α(H),21β(H)-Bishomohopansäure komponentenspezifisch bestimmt werden. 22*R*-17β(H),21β(H)-Homohopan- und 22*R*-17β(H),21β(H)-Trishomohopansäure zeigen dabei über das Profil relativ konstante Werte, die für die Trishomohopansäure zwischen -40 und -30 ‰ sowie um -60 ‰ für die Homohopansäure liegen. Beide Hopansäuren zeigen damit eine deutliche isotopische Differenz, die über das gesamte Profil in nahezu konstanter Höhe besteht. 22*R*-17α(H),21β(H)- und 22*R*-17β(H),21β(H)-Homohopansäure zeigen annähernd identische Isotopenverhältnisse und liegen mit Werten von -50,7 bis -36,4 ‰ zwischen den beiden vorher genannten Säuren. Gegenüber diesen wird bei den Homohopansäuren zum Top ein Trend zu schwereren Isotopensignaturen deutlich.

## 5.2 Diskussion

### 5.2.1 Aquatische Primärproduzenten

Die Lipide der autochthonen Bioproduktion zeigen zum überwiegenden Teil Isotopenwerte, die sich, abgesehen von später diskutierten Ausnahmen, nicht signifikant von denen der terrigen-stämmigen Blattwachs-Lipide unterscheiden und in dem Bereich liegen, wie er für lakustrine Algen charakteristisch ist. Vergleichbares wurde für die rezenten Sedimente des Priest Pot (Großbritannien; Spooner et al., 1994) festgestellt. Der Photosynthese-Zyklus von Algen beruht im Allgemeinen auf demselben Metabolismus wie der von C<sub>3</sub>-Pflanzen. Befindet sich das im Seewasser gelöste CO<sub>2</sub> im isotopischen Equilibrium mit der Atmosphäre so sind die aus der Photosynthese resultierenden Lipide anhand ihrer Isotopie häufig nicht zu differenzieren (Benson et al., 1991; Meyers & Lallier-Vergès, 1999). Für das Ökosystem des Sees bedeutet dies, daß Algenwachstum nur in einem Umfang stattgefunden haben kann, bei dem trotz des CO<sub>2</sub>-Verbrauchs durch die Photosynthese dieses Gleichgewicht in der photischen Zone des Sees erreicht werden konnte. Exzessives Wachstum der Algenpopulationen fand demnach in der überwiegenden Zahl der Proben nicht statt, wie auch die Konzentrationen der algenstämmigen Lipide belegen. Abweichend davon zeigen die Proben 980027 (49,45 m) sowie in geringerem Maße 980604 (97,17 m), für die bereits aus der molekularen Analytik ein verstärktes Auftreten autochthoner Organismen belegt wurde, im Vergleich zu den übrigen analysierten Proben deutlich leichtere Isotopien der aquatisch-

stämmigen Lipide (Abb. 33). Bezeichnend ist, daß längerkettige Alkane wie auch Carboxylsäuren dieser Änderung der Isotopie nicht folgen (Abb. 33).

Klimatische Effekte, wie die kurzfristige Änderung des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes - etwa infolge von vulkanischen Exhalationen in der Region um den Enspel-See - scheiden als Auslöser aus. Zwar wird durch die Erhöhung des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks proportional die im Seewasser gelöste CO<sub>2</sub>-Konzentration erhöht, was zu höheren Fraktionierungen und leichteren Isotopensignaturen des aquatischen organischen Materials führt, jedoch sollte gleichzeitig auch die terrigene Bioproduktion mit leichteren Isotopenwerten auf die höhere Verfügbarkeit an CO<sub>2</sub> reagieren. Dies ist nicht der Fall, so daß ein klimatischer Einfluß als Ursache für die verhältnismäßig leichten Lipide unwahrscheinlich ist. Es scheint vielmehr wahrscheinlich, daß aufgrund einer höheren autochthonen Bioproduktion in den betreffenden Teufenintervallen relativ viel organisches Material der mikrobiellen Respiration innerhalb der Wassersäule zur Verfügung steht. Das dabei aus dem Recycling des primär produzierten organischen Materials freigesetzte, isotopisch sehr leichte CO<sub>2</sub> trägt in signifikantem Maße zur Isotopie des gelösten CO<sub>2</sub>-Pools bei, so daß für die diesen Pool nutzenden Algenpopulationen eine deutlich leichtere Kohlenstoffisotopie ihrer Lipide die Folge ist (Rau, 1978). Unterstützt wird dies durch eine in diesem Abschnitt erhöhte mikrobielle Degradation, wie aus den Lipiddaten hervorgeht. Die möglichen Auslöser für eine verstärkte aquatische Bioproduktion in den betreffenden Teufenabschnitten wurden bereits im Zusammenhang mit den molekularen Indikatoren diskutiert.

Systematisch abweichende  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einzelner Lipide innerhalb einer Probe, wie sie für das nC<sub>17</sub>-Alkan aus den Schwarzpeliten der eozänen Green-River Formation (Colorado, USA) beschrieben sind und als Beitrag von Cyanobakterien zur Primärproduktion interpretiert wurden (Collister, 1992), konnten nicht identifiziert werden.

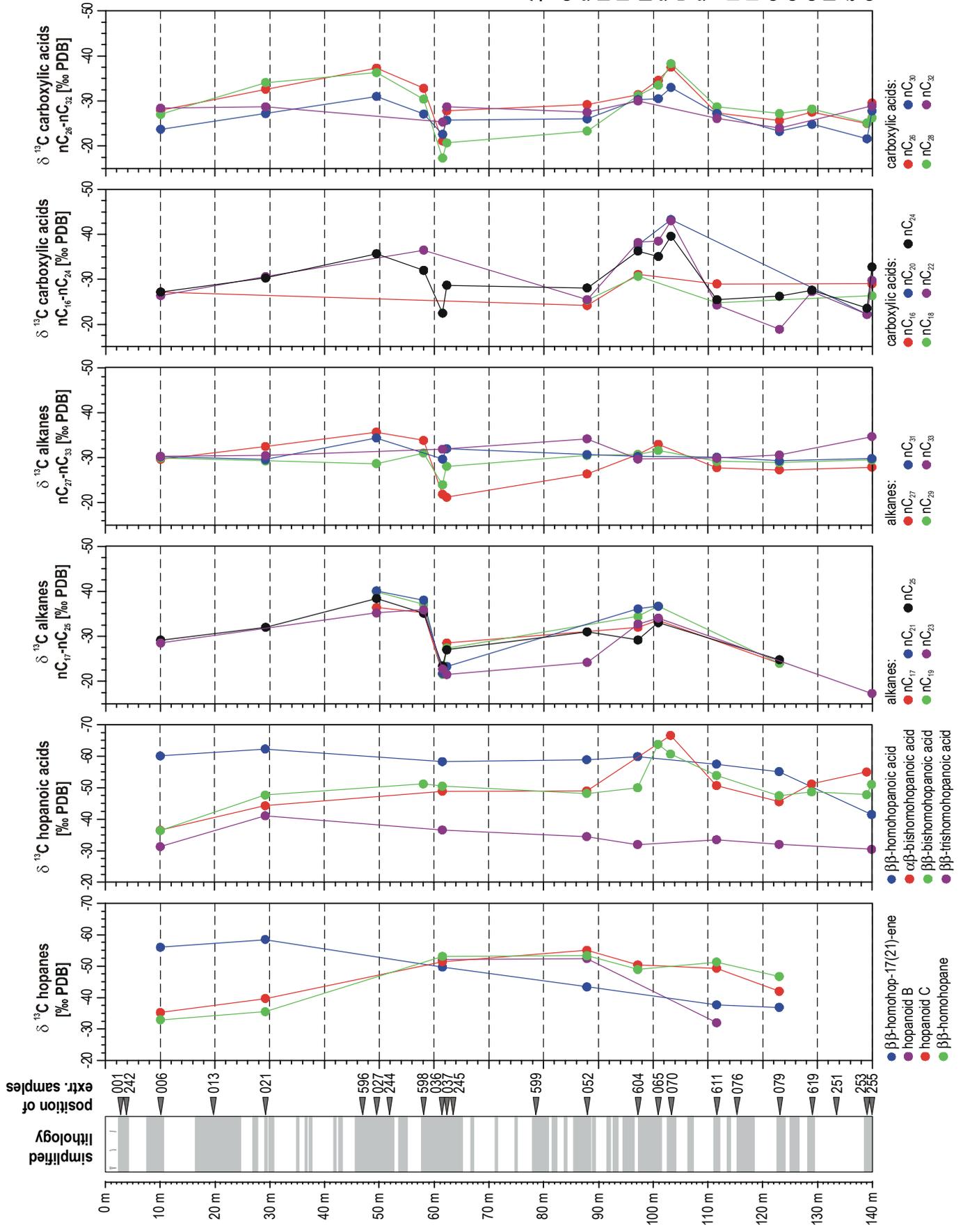
Die Proben 980065 sowie 980604 (100,89 bzw. 97,17 m) zeigen ergänzend für die mittelkettigen nC<sub>22</sub>- und nC<sub>24</sub>-Säuren sowie die korrespondierenden, um die Carboxylgruppe verkürzten n-Alkane um bis über 5 ‰ leichtere Isotopenwerte. Gleichzeitig treten diese Lipide in der genannten Probe in überproportional hohen Konzentrationen auf (Abb. 33). Ähnliches zeigt Probe 990255 an der Basis der Seesedimente für die nC<sub>24</sub>-Carboxylsäure. Sowohl das verstärkte Auftreten der angeführten Lipide als auch ihre deutlich leichtere Isotopie legen die Herkunft aus einer zusätzlichen Organismenpopulation nahe. Eine mögliche Interpretation ist das Auftreten einer zusätzlichen Algenpopulation in diesen Teufenintervallen, der eine besonders leichte CO<sub>2</sub>-Quelle zur Verfügung steht. Eine alternative Erklärung ist das bereits anhand der Lipidverteilung diskutierte und vermutete Auftreten von submersen oder treibenden Makrophyten

(Ficken et al., 1998, 2000). Huang et al. (1999) beschreiben für Lipide der Makrophyten Isotopenwerte, die gegenüber den langkettigen Lipiden der jeweiligen Proben um 2-5 ‰ negativer sind. Dies lassen auch die mittelkettigen Lipide der Proben 980065 und 980604 erkennen, sie sind im Durchschnitt um etwa 6 ‰ leichter als die langkettigen Lipide derselben Probe. Ebenso trifft dies für die  $nC_{24}$ -Carboxylsäure der Probe 990255 zu (Abb. 33). Zusätzlich gestützt durch den paläontologischen Nachweis von *Potamogeton* und anderer Wasserpflanzen am Top der Schwarzpelitfolge (Köhler, 1997), ist damit die temporär verstärkte Beteiligung von Makrophyten an der aquatischen Bioproduktion sehr wahrscheinlich. Gleiches kann für die übrigen Proben mit auffällig höheren Konzentrationen mittelkettiger Lipide postuliert werden, allerdings kann vom Fehlen der angeführten molekularen und isotopen-geochemischen Charakteristika nicht auf die völlige Abwesenheit makrophytischer Flora geschlossen werden. Vielmehr ist wahrscheinlich, daß sie aufgrund eines nur geringen Beitrags zur Gesamt-Bioproduktion durch andere, dominierendere Signale maskiert wird. Für den Teufenabschnitt um Probe 980604 fügt sich das verstärkte Auftreten von Elementen der Wasserpflanzen-Flora in das Bild der aus molekularen Befunden postulierten verbesserten Lebensbedingungen im See, verbunden mit einer verstärkten aquatischen Bioproduktion.

### 5.2.2 Lipide allochthoner Herkunft

Die Isotopenwerte der langkettigen  $C_{27-31}$  n-Alkane sowie der korrespondierenden  $nC_{28}$ - bis  $nC_{32}$ -Carboxylsäuren liegen, abgesehen von einer zu diskutierenden Ausnahme, in einem Bereich, wie er für terrigene C<sub>3</sub>-Pflanzen charakteristisch ist (O'Leary, 1981). Vergleichbare Werte für langkettige n-Alkane sind aus den Sedimenten der miozänen Clarkia Formation (Idaho, USA) beschrieben (Huang et al., 1995) und ebenfalls auf C<sub>3</sub>-Landpflanzen zurückgeführt. Darüber hinaus zeigen die langkettigen Lipide einiger Proben mit zunehmender Kohlenstoffzahl einen Trend zu leichteren Isotopenwerten (Abb. 33), wie er ebenfalls mehrfach für Seesedimente mit organischem Eintrag von C<sub>3</sub>-Pflanzen beschrieben wurde (u. a. Spooner et al., 1994; Ficken et al., 1998). Damit übereinstimmend sind die Ergebnisse der molekularen Lipidanalyse, die eine allochthone Herkunft der langkettigen Lipide belegen und einen hohen Eintrag von Angiospermenmaterial nahelegen, was zudem durch häufige Blattfunde (Köhler, 1997) dieser Pflanzen unterstrichen wird.

Die für den Profilverlauf aufgrund molekularer Indikatoren postulierte Änderung in der Umgebungsvegetation ist aus den lipidspezifischen Isotopendaten nicht ersichtlich. Sowohl  $nC_{27}$ - bis  $nC_{33}$ -Alkane als auch  $nC_{26}$ - bis  $nC_{32}$ -Carboxylsäuren zeigen für die überwiegende Anzahl der Proben eine ausgeprägte Konstanz der Isotopenwerte.



Hervorzuheben ist dies vor allem für den basalen Teufenabschnitt bis ca. 95 m, für den eine höhere Beteiligung von Gräsern an der allochthonen Vegetation postuliert wird. Die potentiell bevorzugt Gras-stämmigen Lipide ( $nC_{31}$ - und  $nC_{33}$ -Alkane sowie  $nC_{30}$ - und  $nC_{32}$ -Carboxylsäuren) weisen keine signifikant unterschiedlichen Isotopensignaturen auf, sondern fügen sich in den Trend der jeweiligen Probe ein (Abb. 34). Für die auftretenden Gräser kann daher ebenfalls ein C3-Photosynthese-Metabolismus angenommen werden. Gestützt wird dies durch den paläontologischen Nachweis von teilweise häufig vorkommenden C3-Gräsern aus der Familie der Poaceae am obersten Top der Seeabfolge (Köhler, 1997). Die dominierende Beteiligung von C4-Gräsern, wie sie anhand der relativ schweren bulk-Isotopie für diesen Teufenabschnitt zu vermuten gewesen wäre, kann damit für dieses Teufenintervall nicht bestätigt werden. Zudem spricht die gesicherte Altersstellung der Enspel-Sedimente nicht für ein dominierendes Auftreten von C4-Gräsern, da nach bisherigem Wissensstand die globale Ausbreitung der überwiegend an warme Klimate gebundenen C4-Pflanzen erst während des späten Miozäns stattfand (Cerling et al., 1993; 1997).

Trotzdem gibt es Hinweise auf die Anwesenheit von C4-Planzen in den oligozänen Sedimenten von Enspel. Das nur geringmächtige Teufenintervall der Proben 980036 und -37 zwischen 61,5 und 62,3 m nimmt bereits aufgrund seiner engen, nahezu monospezifischen Lipidverteilung mit einer deutlichen Dominanz der  $nC_{28}$ -Carboxylsäure sowie des korrespondierenden  $nC_{27}$ -Alkans eine Sonderstellung innerhalb der Profilabfolge ein (Abb. 33). Zugleich zeigen diese beiden Lipide im angegebenen Teufenintervall mit -18 bis -20 ‰ eine, verglichen mit den entsprechenden Lipiden des übrigen Probensatzes, um bis zu 10 ‰ schwerere Kohlenstoffisotopie. Die Lipide  $> nC_{28}$  zeigen dagegen deutlich leichtere Isotopenwerte und heben sich von den entsprechenden Lipiden der übrigen Proben nicht signifikant ab. Ursachen für diese schweren Isotopensignaturen können zum einen bei gleichbleibenden Florenvergesellschaftungen spezielle Umweltfaktoren sein. Alternativ können sowohl das sehr enge Verteilungsmuster der Lipide als auch die damit verbundenen Kohlenstoffisotopien als nahezu monospezifischer Eintrag eines dominierenden Florenelementes gedeutet werden. Dieses kann zwar während der übrigen Seegeschichte auch Teil der allochthonen Florenassoziation gewesen sein, hat aber mit Ausnahme des beschriebenen Teufenintervalls keinen dominierenden Umfang erreicht. Während mikroklimatische Effekte nur geringe Auswirkungen auf die  $CO_2$ -Isotopie haben (Francey et al., 1985), können andere Umweltfaktoren deutliche Isotopieänderungen bewirken. So kann Stress durch Wasserlimitation auch bei C3-Pflanzen zu Kohlenstoffisotopien der Lipide von -22 ‰ führen, wodurch allerdings die überaus hohe Bevorzugung der  $nC_{28}$ -Carboxylsäure und ihres korrespondierenden n-Alkans nicht erklärt werden kann. Zudem

zeigen Lipide  $> nC_{28}$  dieses Intervalls im Vergleich zu den übrigen Kernabschnitten keine signifikant schwereren Kohlenstoffisotopien, wie es jedoch im Falle eines veränderten Wasserdargebots auch für diese Kutikularwachs-stämmigen langkettigen Lipide zu erwarten wäre. Eine Isotopieänderung des für die Photosynthese zur Verfügung stehenden atmosphärischen  $CO_2$  hat ebenfalls Einfluß auf die Isotopensignatur des organischen Materials. Nachgewiesen ist der Einfluß vulkanogenen  $CO_2$  auf die Isotopie des Kohlenstoff-Pools anhand rezenter Vulkanausbrüche. Aufgrund der regional-geologischen Gegebenheiten mit aktivem Vulkanismus in der Umgebung des Enspel-Sees ist ein solcher Einfluß nicht auszuschließen. Jedoch belegen die über das gesamte Seeprofil eingetragenen Tuffe und Tuffite eine rege vulkanische Aktivität für weite Abschnitte der Seegeschichte, so daß eine Beitrag von vulkanogenem  $CO_2$  ausschließlich in dem hier diskutierten Teufenintervall nicht zu erwarten ist. Zudem sollten, wie oben bereits angeführt, auch die übrigen langkettigen Lipide deutlich schwerere Isotopien zeigen, was jedoch nicht der Fall ist. Vielmehr setzen sich die  $nC_{29, 31, 33}$ -Alkane ebenso wie die längerkettigen Carboxylsäuren mit Werten, wie sie für den übrigen Probensatz charakteristisch sind, deutlich ab.

Die Isotopie von rezentem atmosphärischem  $CO_2$  liegt bei  $\approx -7$  ‰. (Schidlowski, 1988). Dieser Wert kann, korrigiert um die Isotopieänderung von etwa 0,7 bis 1,5 ‰ infolge der Verbrennung fossiler Brennstoffe während der letzten ca. 150 Jahre, ebenfalls für das Oligozän angesetzt werden. Royer et al. (2001) bestätigen dies mit einer rekonstruierten atmosphärischen  $CO_2$ -Isotopie für das untere Tertiär von -5,6 ‰. Ebenso kann erwartet werden, daß die Isotopie primordialen vulkanogenen  $CO_2$  auch über geologische Zeiträume konstant geblieben ist und mit heute -5 ‰ der des Oligozäns entspricht. Unter diesen Voraussetzungen würde auch die exzessive Bereitstellung von vulkanogenem  $CO_2$  die Isotopie des photosynthetisch verfügbaren  $CO_2$ -Pools bei gleichbleibender respiratorischer Fraktionierung um lediglich maximal drei Promill verändern, womit die hier diskutierte isotopische Differenz von bis zu 10 ‰ nicht erklärt werden kann. Zudem kann auch dieses Szenario sowohl die ungewöhnliche Lipidverteilung dieses Teufenintervalls als auch die deutlich leichtere Isotopie der  $> nC_{28}$ -Lipide nicht befriedigend erklären. Die Deutung der Lipidverteilung als spezifisches Eintragssignal eines Florennelementes mit abweichender Kohlenstoffisotopen-Fraktionierung ist deshalb nahelegend.

Typischerweise werden solche Isotopien durch Photosynthese nach dem C4-Metabolismus erreicht. Der Zurückführung dieses sehr spezifischen Eintragssignals auf C4-Pflanzen steht, wie eingangs angeführt, jedoch die bisher erst für das Obermiozän angenommene globale Verbreitung von C4-Pflanzen entgegen (Cerling et al., 1993,

1997). Allerdings wurde in der Vergangenheit mehrfach das frühere Auftreten dieses Photosynthese-Typs diskutiert (u. a. Bocherens et al., 1993). So liefern Isotopensignaturen von n-Alkanen der Green-River Formation (Collister et al., 1994) Hinweise auf C4-Pflanzen bereits während des Eozäns, Kuypers et al. (1999) diskutieren das dominante Auftreten von C4-Vegetation bereits zur Grenze Cenoman/Turon.

Auch muß, entgegen der lange Zeit gültigen Lehrmeinung, das Auftreten von C4-Pflanzen nicht zwangsläufig mit ariden Klimabedingungen assoziiert sein. Die Klassifizierung des C4-Metabolismus durch Hattersley (1992) ergab für den Subtyp NADP-ME die Bindung an deutlich gemäßigttere Klimabedingungen, vor allem an niedrigere Temperaturen, unter denen Photosynthese dieses Subtyps effektiv durchgeführt werden kann. Das während der Seephase des Enspel-Sees herrschende warmgemäßigte Klima schließt damit das mögliche Auftreten von C4-Pflanzen ebenfalls nicht grundsätzlich aus.

Selbst in rezenten Pflanzen ist der Nachweis des durchgeführten Photosynthesemetabolismus nicht immer problemlos. Als anatomisch sichtbares Merkmal dieses Photosynthese-Typs wird das als Kranz-Anatomie bezeichnete Vorliegen zweier differenzierter, zur Photosynthese notwendiger Zelltypen angesehen (Sage & Monson, 1999). Allerdings konnten Voznesenskaya et al. (2001) belegen, daß auch von Landpflanzen-Gattungen, deren Blätter diesen Aufbau nicht aufweisen, C4-Photosynthese durchgeführt werden kann.

Diese anatomische Unabhängigkeit, ergänzt durch den Nachweis des C4-Metabolismus in unizellulären marinen Algen (Reinfelder et al., 2000), läßt nicht nur für rezente Ökosysteme eine weitere Verbreitung dieser Art der Photosynthese vermuten als bisher angenommen. Vielmehr ist unter Berücksichtigung der vorgestellten Aspekte auch eine deutlich weitere Verbreitung des C4-Photosynthesemetabolismus in fossilen Environments als bisher angenommen wahrscheinlich. Daraus folgt, daß auch für die Schwarzpelite des Enspel-Sees das zumindest temporäre Auftreten von C4-Florenelementen nicht grundsätzlich auszuschließen ist. Vielmehr liefert dies eine plausible Erklärung sowohl für das spezielle Lipidsignal innerhalb des hier diskutierten Teufenintervalls als auch für die auf die dominierenden Lipide beschränkte schwere Kohlenstoffisotopie.

### **5.2.3 Isotopische Hinweise auf die Zusammensetzung der bakteriellen Bioproduktion**

Im Zuge der Diagenese werden Hopanoide von ihrer biologisch synthetisierten 22*R*-17β(H),21β(H)-Konfiguration in die thermodynamisch stabilere 22*R*-17α(H),21β(H)- und als Zwischenstufe in die 22*R*-17β(H),21α(H)-Konfiguration überführt (Mackenzie et al., 1980). Die Möglichkeit unterschiedlicher primärer Quellen beider Isomere wird dagegen

von Freeman et al. (1990) postuliert und für die Bishomohopansäuren der Clarkia Formation angenommen (Huang et al., 1996). Zwar zeigen sich zwischen den  $\alpha\beta$ - und  $\beta\beta$ -Bishomohopansäuren der Enspel-Sedimente leichte Unterschiede von bis zu 3,4 ‰, jedoch ist dieser Unterschied marginal verglichen mit den Differenzen, die zur 22*R*-17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Homohopansäure und zur 22*R*-17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-Trishomohopansäure bestehen (Abb. 34). Darüber hinaus laufen Änderungen im Isotopensignal beider Bishomohopansäuren annähernd parallel, so daß für die Sedimente des Enspel-Sees eine unterschiedliche Herkunft der stereochemischen Konfigurationen unwahrscheinlich ist. Vergleichbares kann für das  $\beta\beta$ -Homohopan und das Hopanoid C angenommen werden, die eine nahezu parallele Entwicklung über das Profil zeigen. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei dem Hopanoid C um das  $\beta\alpha$ - oder  $\alpha\beta$ -Stereoisomer des Homohopans handelt, eine massenspektrometrische Bestätigung steht noch aus.

Dagegen legen die Unterschiede in der Isotopie der übrigen Homohopane und Hopansäuren die Herkunft aus verschiedenen Quellen nahe. Mit Werten bis zu < -60 ‰ zeigen die  $\beta\beta$ -Homohopansäure sowie das  $\beta\beta$ -C<sub>31</sub>-Hopan und das Hopanoid C ein Isotopensignal, wie es für Lipide methanotropher Bakterien üblich ist und analog aus Sedimenten der eozänen Messel Formation sowie der Green-River Formation und der Clarkia Formation berichtet wurde (Freeman et al., 1990; Collister et al., 1992; Huang et al., 1995). Diese konsumieren das durch methanogene Bakterien unter anoxischen Bedingungen am Seegrund produzierte, isotopisch sehr leichte Methan (bis zu kleiner -50 ‰; Whiticar et al., 1986), woraus eine sehr leichte Isotopensignatur ihrer Lipide resultiert, wogegen die Lipide methanogener Bakterien nicht zwangsläufig durch niedrige Isotopenwerte gekennzeichnet sind. Dieser Befund kann so als Nachweis methanotropher mikrobieller Aktivität dienen und unterstützt zusammen mit dem bereits diskutierten Auftreten von Methylhopansäuren und Methylhopanen den indirekten Nachweis eines aktiven Methanogenese-Zyklus innerhalb des Enspel-Sees. Zudem wird hierdurch die intensive Stratifizierung des Sees belegt. Neben dem unter anoxischen Bedingungen im Monimolimnion produzierten Methan benötigen methylotherme Organismen molekularen Sauerstoff, weshalb ihr Auftreten auf die Chemokline beschränkt ist (Oremland & Des Marais, 1983).

Während die leichte Isotopie der  $\beta\beta$ -Homohopansäure über das gesamte Profil etwa konstant bleibt, zeigen die Isotopenwerte des Hopanoids C sowie des  $\beta\beta$ -Homohopans zum Top eine deutliche Tendenz zu schwereren Werten. Parallel zu diesem Trend ändert sich ebenfalls die Isotopie der  $\beta\beta$ - sowie der  $\alpha\beta$ -Bishomohopansäure, so daß für diese Triterpenoide dieselbe Quelle wahrscheinlich ist, zumal aus der Degradierung der Carboxylgruppe einer C<sub>32</sub>-Hopansäure das C<sub>31</sub>-Hopan hervorgeht. Ursache für den

Wechsel in der Isotopie dieser bakteriellen Lipide können zum einen langfristige Änderungen im Konsortium der Quellorganismen sein, zum anderen kann sich hierin ein Wandel in der Isotopie des Bakteriensubstrats widerspiegeln. Es ist denkbar, daß methylotherme Bakterien zu einem gewissen Anteil am Eintrag der genannten Hopane bzw. Hopansäuren beteiligt sind. In der Tendenz zu schwereren Isotopen dieser Triterpenoide würde sich damit der verringerte Umfang der Methanogenese innerhalb des Sees, wie er durch die geringeren Konzentrationen der methylierten Hopane und Hopansäuren zum Top der Bohrung belegt wurde, zum Ausdruck kommen. Alternativ könnten diese Lipide auf die „mid-water microbial community“ (Schoell et al., 1994) chemotropher Bakterien zurückgeführt werden, die fakultativ-anaerob an der Oxikline leben und typischerweise  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopen zwischen -35 und -45 ‰ besitzen.

Mit schwereren Isotopen von -30 bis -40 ‰ zeigt die 22*R*-17β(H),21β(H)-Trishomohopansäure eine zusätzliche Quelle mikrobieller Lipide aus einem deutlich unterschiedlichen ökologischen Bereich an. Charakteristisch für solche weniger  $^{13}\text{C}$ -verarmten Isotopen ist die Herkunft aus photosynthetischen Bakterien (Fry, 1986), die in einem oberen Bereich der Wassersäule treiben und denen deshalb das leichte, aus der bakteriellen Degradation stammende  $\text{CO}_2$  des Monimolimnions nicht zur Verfügung steht. Spooner et al. (1994) assoziieren solche bei Hopanen gefundenen Werte mit Cyanobakterien. Zwar gelten die hier als algenstämmig interpretierten kurzkettigen n-Alkylipide auch als indikativ für Cyanobakterien, jedoch zeigt das Auftreten des ββ-Trisnorhopans keine Korrelation mit der Konzentration der entsprechenden n-Alkylipide. Darüber hinaus zeigen die betreffenden n-Alkylipide deutlich schwerere Isotopen als die Hopane, so daß eine gemeinsame Quelle unwahrscheinlich ist. Die in einigen Proben auftretenden, signifikant leichteren  $n\text{C}_{21,23}$ -Alkane sowie  $n\text{C}_{22,24}$ -Carboxylsäuren können ebenfalls nicht mit Cyanobakterien in Verbindung gebracht werden, da von diesen Organismen Lipide der genannten Kettenlängen nicht synthetisiert werden (Parker et al., 1967; Winters et al., 1968). Cyanobakterien können somit als Quelle nicht bestätigt werden, eine generelle Herkunft von photosynthetischen Bakterien kann aber aufgrund der vergleichsweise schweren Isotopie angenommen werden.

Damit können für den Enspel-See anhand der Kohlenstoffisotopen der Hopane und Hopansäuren drei große mikrobielle Gesellschaften mit stark unterschiedlichen Habitatansprüchen unterschieden werden.

## 6 ZEITLICHE ENTWICKLUNG DES ENSPEL-SEES

Basierend auf den in den vorhergehenden Kapiteln dargelegten Befunden kann eine zeitliche Entwicklung des Enspel-Sees rekonstruiert werden, die sich in mehrere Phasen gliedert.

### **Phase I: frühes Seestadium, 139,90 m**

Die Frühphase des Seesystems von Enspel wird durch die basale Probe 990255 repräsentiert.

Die Basis der Seeabfolge zeigt mit hohen TS-Gehalten und extrem hohen C/S-Verhältnissen eine hohe Schwefelfixierung, die neben der bakteriellen Sulfatreduktion auch mit einem exhalativen Eintrag von  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem abklingenden Maarvulkanismus verbunden werden kann. Die höchsten über das Profil erzielten Hopangehalte belegen eine intensive bakterielle Aktivität, wobei die sehr geringen Gehalte an methylierten Hopanen einen vergleichsweise geringen Umfang der Methanogenese anzeigen. Neben dem Eintrag vulkanogenen  $\text{H}_2\text{S}$  ist die zusätzliche Zufuhr von Sulfaten denkbar, wodurch sulfatreduzierenden Bakterien ein hohes Substratangebot zur Verfügung gestanden hätte und diese das anoxische Milieu gegenüber methanogenen Populationen dominiert haben können.

Primärproduktion durch Algen ist in verhältnismäßig hohen Anteilen kurzkettiger Säuren und Alkohole dokumentiert, beide Fraktionen tragen allerdings nur gering zum Lipid-signal bei, welches in diesem Teufenabschnitt quantitativ durch langkettige n-Alkane geprägt wird. Ein erheblicher Teil des organischen Materials wird in diesem Abschnitt offensichtlich mikrobiell rezykliert, weshalb nur ein kleiner Teil der funktionalisierten Lipide sowie die mikrobiell deutlich schwerer abbaubaren langkettigen n-Alkane erhalten bleiben. Dies wird durch die, mit Ausnahme des Profiltops, höchsten Hopangehalte der Seeabfolge unterstrichen. Einen hohen Beitrag von Diatomeen oder Chrysophyceen zur Primärproduktion des Sees läßt der hohe Gehalt an organischem  $\text{SiO}_2$  erkennen. Vulkanodetritisches Material des noch frischen und vermutlich instabilen Kraterrandes trägt hier offensichtlich zum Nährstoffeintrag in den See bei, wodurch auch das für die Diatomeenpopulationen bzw. Chrysophyceen-Cysten notwendige  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung gestellt wird. Dies deckt sich mit den Befunden von Schulz (1996), wo vergleichbare Reaktionen des aquatischen Ökosystems in hochauflösendem Maßstab am Top der Seesequenz nachweisen werden konnten.

Vergleichsweise hohe Konzentrationen der mittelkettigen Säuren, sowie deren im Vergleich zu den übrigen Lipiden klar unterschiedliche Isotopensignatur zeigen für diesen Abschnitt einen hohen Beitrag makrophytischer Vegetation an. Zusammen mit der geschilderten deutlichen Algen-Bioproductivität scheinen während dieses Seestadiums gute Lebensbedingungen im Mixolimnion des Sees geherrscht zu haben. Zugleich belegt die hohe mikrobielle Aktivität ein ausgedehntes Monimolimnion mit anoxischen Verhältnissen. Dies würde im allgemeinen eine gewisse Wassertiefe voraussetzen, damit eine solche Zonierung stabil bestehen bleiben kann. Die Morphologie des Sees muß zudem einen randlichen Flachwasserbereich aufgewiesen haben.

Wie die Lipid-Verteilungsmuster zeigen, kann für das Einzugsgebiet des Sees eine bereits etablierte Vegetation angenommen werden. Ein initiales Seestadium mit Pioniervegetation kann aufgrund der zu geringen Probedichte und der sich im Anschluß an den Maarvulkanismus schnell reetablierten Vegetation nicht nachgewiesen werden.

## **Phase II: stabilisiertes Seesystem mit hohem terrigenem Eintrag und autochtho- ner Bioproduktion, 139-110 m**

Hohe TOC-, TN- und TS-Gehalte zeigen für diesen Abschnitt eine relativ geringe Verdünnung der Schwarzpelit-Sedimentation durch zeitgleich eingetragenes feindetritisches vulkanoklastisches Material an, was auf eine stabilisierte Morphologie im Umfeld des Sees hindeutet. In den bimodalen Verteilungsmustern der freien und estergebundenen Carboxylsäuren wird auch hier aquatische Bioproduktion dokumentiert, die in diesem Abschnitt aufgrund der hohen Konzentrationen von Dinosteroiden vornehmlich auf Dinoflagellaten zurückgeführt werden kann. In diesem Abschnitt wird trotz des deutlichen aquatischen Beitrags der höchste Anteil terrigener Lipide an der Gesamtlipidmenge des Seeprofiles erreicht. Angiospermen-Vegetation ist durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin belegt, wobei durch die hohen Konzentrationen beider Amyrin-Alkohole eine gegenüber anderen Teufenintervallen höherer Beitrag von Angiospermen zum allochthonen organischen Eintrag nahegelegt wird. Die für dieses Teufenintervall nachgewiesene Tendenz zu durchschnittlich höheren Kettenlängen der allochthonen Lipide läßt zudem einen relativ hohen Anteil Gras-stämmiger Lipide vermuten, als deren Quelle aufgrund der Isotopendaten C3-Gräser gelten müssen. Darüber hinaus wird durch die intensive Methanogenese in diesem Teufenintervall eine hohe mikrobielle Aktivität dokumentiert. Hieraus wird ein ausgeprägtes anoxisches Monimolimnion gefolgert, das sich aufgrund des deutlichen Umfangs der Methanogenese bis weit in die Wassersäule ausgedehnt

hat. Sichtbare Beiträge einer ufernahen aquatischen Makrophytenvegetation fehlen, ein ausgeprägter Flachwasserbereich scheint in diesem Stadium der Seegeschichte nicht vorhanden gewesen zu sein.

### **Phase III: Intervall mit verstärkt oxischen Bedingungen, 112-97 m**

Der darüber folgende Teufenabschnitt ist durch deutlich unterschiedliche Umweltbedingungen ausgezeichnet. Hier werden zusammen mit den mit Abstand geringsten Extraktionsausbeuten die niedrigsten TOC-Gehalte des Seeprofiles erreicht, was auf eine höhere Verdünnung des organischen Materials durch verstärkten siliziklastischen Eintrag oder aber einen Rückgang des organischen Eintrags schließen läßt. Geringe TOC-normierte Extraktausbeuten sowie niedrige HI-Werte verbunden mit hohen OI-Werten deuten darüber hinaus auf eine höhere Oxidation des organischen Materials hin. Hohe Sauerstoff-Indices, begleitet von einem deutlich niedrigeren Gehalt an Hopanen und Hopansäuren, belegen zudem eine intensive Aufarbeitung des organischen Materials in der Wassersäule durch aerobe Destruenten, was mit einem vergleichsweise eingeschränkten sauerstoffarmen Monimolimnion einhergeht. Unter diesen wenig anoxischen Bedingungen bricht zudem der bis dahin aktive Methanogenese-Zyklus zusammen, molekulare Hinweise auf methylorophe Organismen fehlen in diesem Teufenabschnitt. Die in diesem Intervall auffällig leichten Kohlenstoffisotopien der aquatisch-stämmigen Lipide belegen zudem die intensive Rezyklierung des Kohlenstoff in der Wassersäule. Das durch aerobe Degradation des organischen Materials freigesetzte, isotopisch leichte, mikrobielle  $\text{CO}_2$  wird dabei in der Wassersäule von Algen konsumiert, wodurch die Kohlenstoffisotopie der resultierenden Algenlipide deutlich leichter wird. Parallel dazu zeigen die der „mid-water community“ zugerechneten Hopane ebenfalls extrem leichte komponentenspezifische Isotopenwerte, so daß für die als Substrat dieser Organismen dienenden Verbindungen ebenfalls eine mehrfache Rezyklierung angenommen werden kann. Die ausgeprägte aquatische Bioproduktion durch Algen wird in den hohen Gehalten kurzkettiger Lipide deutlich, wobei das nahezu vollständige Fehlen von Dinosterol sowie Dinostanol gegen die signifikante Beteiligung von Dinoflagellaten spricht. Vielmehr wird durch einen hohen organischen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt die Dominanz der Algenproduktivität durch Diatomeen bzw. Chrysophyceen belegt. Dies steht im Einklang mit einem hohen siliziklastischen Detrituseintrag, durch den das notwendige Silizium sowie andere, für das intensive Algenwachstum notwendige Nährstoffe zur Verfügung gestellt werden. Allerdings kann das Fehlen der Dinosteroide ebenso wie die sehr geringen Konzentrationen der Amyrin-Alkohole auf die Degradation innerhalb der Wassersäule zurückgehen. Der hohe Umfang der autochthonen

Bioproduktion wird auch dadurch deutlich, daß in diesem Intervall die niedrigsten prozentualen Anteile terrigen-stämmiger Lipide der gesamte Sedimentabfolge erreicht werden. Hinweise, die auf eine Veränderung der terrigenen Vegetation schließen lassen, liegen nicht vor. Vielmehr setzt sich das basale allochthone Signal über diesen Abschnitt ohne deutliche qualitative Änderung fort. Ebenfalls in vergleichsweise hohem Umfang ist die Beteiligung makrophytischer ufernaher Wasservegetation nachweisbar, was auf die erneute Etablierung von Flachwasserzonen im Randbereich des Sees hindeutet.

#### **Phase IV: kaum autochthone Bioproduktion, hauptsächlich terrigener Eintrag, 97 m bis Top der Seesequenz**

Erneute Änderungen innerhalb des Ökosystems sind ab 97 m Kernteufe verbunden mit einer deutlichen Zunahme allochthoner Lipide, die bis zum Top das molekulare Signal nahezu ausschließlich bestimmen. Für die obersten ca. 25 Profilmeter wird durch das verstärkte Auftreten von Dinosterol ein Beitrag von Dinoflagellaten deutlich, der sich in den Verteilungsmustern der Alkyl-Lipide jedoch nicht widerspiegelt. Neben der ansonsten nur in geringem Umfang nachweisbaren aquatischen Bioproduktion durch Algen sind bis zum Top der Seefolge auch keine Hinweise auf Makrophytenvegetation zu finden, was auf das Fehlen eines stabilen Ufersaumes zurückgeführt werden kann. Die langkettigen, allochthon-stämmigen Lipide zeigen gegenüber dem basalen Kernabschnitt einen Trend zu durchschnittlich leicht kürzeren Kettenlängen, was mit einem verringerten Grasanteil an der Vegetation in der Umgebung des Sees assoziiert werden kann. Deutlich wird die veränderte Vergesellschaftung der Angiospermen-Vegetation auch im niedrigeren Verhältnis von  $\beta$ - zu  $\alpha$ -Amyrin, ohne daß weitere qualitative Aussagen gemacht werden können. Die Rückkehr zu erneut deutlich stabileren stagnaten Wasserbedingungen mit anoxischen Bodenwasserverhältnissen wird durch den höheren Beitrag von Hopanen und Hopansäuren sichtbar. Daneben ist durch das erneute Auftreten von methylierten Hopanoid-Lipiden die Reaktivierung des Methanogenese-Zyklus erkennbar. Allerdings bleibt der Umfang der Methanogenese deutlich hinter dem basalen Abschnitt zurück. Die damit verbundenen verbesserten Erhaltungsbedingungen für das organische Material zeigen sich auch in den vergleichsweise geringen Sauerstoffindices diese Teufenabschnitts.

In diesen relativ lange durchhaltenden gleichförmigen Profilabschnitt sind zwei Phasen mit episodisch deutlich veränderten Vegetationsmerkmalen eingeschaltet:

**Phase IVa: Episode spezieller Landpflanzen-Vegetation, 62,3 - 61,5 m**

Gegenüber dem übrigen Seeprofil ist dieses kurze Teufenintervall durch eine extreme Bevorzugung der  $nC_{28}$ -Carboxylsäure ausgezeichnet, die sich gleichfalls in überproportional hohen Anteilen des korrespondierenden  $nC_{27}$ -Alkans widerspiegelt. Die enge Lipidverteilung in diesem Intervall legt die überwiegende Herkunft des terrigenen organischen Materials aus einer sehr speziellen Quelle nahe. Dies wird gestützt durch die bis zu 10 ‰ schwereren Kohlenstoffisotopien dieser Lipide, die eine Herkunft von regulären C3-Pflanzen, wie sie über das gesamte Profil dominieren, unwahrscheinlich erscheinen läßt. Vielmehr wird angenommen, daß hier die Vegetation in der Umgebung des Sees kurzfristig durch ein spezifisches Florenelement dominiert wird, das Photosynthese nach dem C4-Metabolismus durchführt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um eine sehr spezialisierte Gattung, die eventuell auch zu anderen Zeiten der Seegeschichte auftrat, ihre Verbreitung jedoch durch den ökologischen Druck der übrigen Florenelemente beschränkt blieb. Kurzzeitig geänderte ökologische Bedingungen, die dem Optimum dieses Pflanzentyps entsprachen, können zu einer temporären Verdrängung der ansonsten vorherrschenden Angiospermen-Vegetation geführt haben.

**Phase IVb: Episode kurzzeitig verstärkter autochthoner Bioproduktion, 49,5 m**

Hohe Anteile algenstämmiger Lipide weisen in diesem, nur durch eine Probe erfaßten, Intervall auf eine episodisch verstärkte autochthone Bioproduktion hin. Dinoflagellaten als Primärproduzenten werden durch molekulare Indikatoren nicht belegt. Jedoch sind hier, wie in den basalen Abschnitten mit höherer Algenproduktivität, extrem erhöhte aquatic/terrigen ratios sichtbar, so daß als alternative Quelle analog zu den älteren Seeintervallen Diatomeen beziehungsweise Chrysophyceen als hauptsächliche Primärproduzenten in Frage kommen.

**Phase V: terminale Phase des Seesystems, ca. 0,15 m im Liegenden des Basalts (2,75 m Kernteufe; Probe 980001)**

Das Top der Seeabfolge ist charakterisiert durch die rasche Terminierung des Sees aufgrund des einfließenden Stöffel-Basalts. Das terrigen-stämmige Lipidsignal des Tops unterscheidet sich nicht wesentlich von dem der älteren Seesedimente, dagegen zeigen die Lipide der aquatischen Bioproduktion klare Differenzen. Das Spektrum der konservierten Hopane ist deutlich umfangreicher und umfaßt neben einer größeren Suite von Hopanen und Nor-Hopanen auch langkettige Homohopane, die bis zum Pentakishomohopan ( $C_{35}$ )

reichen. Durch die schnelle Terminierung des Lebens im Seebecken wurde der Umfang der mikrobiellen Aktivität wesentlich besser konserviert, wogegen in den älteren Sedimenten lediglich die weniger degradationsresistenten mikrobiellen Lipide erhalten blieben. Eine nachhaltige mikrobielle Überprägung der Sedimente am Top der Abfolge wurde zusätzlich durch die Kompaktion des notwendigen Porenvolumens durch die Basaltauflast effektiv unterbunden.

Die thermische Beeinflussung der Sedimente durch den einfließenden Basalt ist auf die oberste Probe beschränkt und zeigt sich dort deutlich in einer weiter fortgeschrittenen thermischen Reife des organischen Materials. Während im übrigen Profilverlauf Steroidverbindungen funktionalisiert als Sterole oder mikrobiell überprägt als Stanole erhalten sind, liegen diese Verbindungen hier bereits als defunktionalisierte Sterene oder als tonmineralkatalytisch rearrangierte Diasterene vor.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- Ahrens, W. (Mit Beitrag von Gothan, H.), 1929. Das Tertiär im nördlichen Laacher-See-Gebiet. *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt* 50, 325-370.
- Ahrens, W., 1964. Einführung in die Geologie der Tonlagerstätten des Westerwaldes und angrenzender Gebiete. *Ber. dt. keram. Ges.* 41, 236-239.
- Albers, H.J., 1981. Neue Daten zum Klima des nordwestdeutschen Alttertiärs. *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.* 29, 483-503.
- Andren, A.W., Strand, J.W., 1981. Atmospheric deposition of particulate organic matter and polyaromatic hydrocarbons in Lake Michigan. In: Eisenreich, J.S. (Ed.), *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 459-479.
- Angelbis, G., Schneider, A., 1891. Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte von Preussen und den Thüringischen Staaten. Blatt Marienberg. Berlin, 35 S.
- Ariztegui, D., Chondrogianni, C., Lafargue, E., McKenzie, J.A., 1996a. Compositional variations in sedimentary organic matter in Lake Albano Holocene record: ecosystem reaction to environmental changes. In: Guilizzoni, P., Oldfield, F. (Eds.), *Palaeoenvironmental Analysis of Italian Crater Lakes and Adriatic Sediments*. *Mem. Ist. Idrobiol.* 55, 111-117.
- Ariztegui, D., Farrimond, P., McKenzie, J.A., 1996b. Compositional variations in sedimentary lacustrine organic matter and their implications for high Alpine Holocene environmental changes: Lake St. Moritz, Switzerland. *Org. Geochem.* 24, 453-461.
- Bahrig, B., Mensink, H., Mergelsberg, W., 1986. Das Steinheimer Becken (Süddeutschland) – Erläuterungen zu einer geologischen Karte 1:10000. *Bochumer geol. u. geotech. Arb.* 21, Bochum, 31 S.
- Baker, E.A., Hunt, G.M., 1986. Erosion of waxes from leaf surfaces by simulated acid rain. *New Phytologist* 102, 161-173.
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1994. The distribution of free organic sulfur compounds in sediments from the Nördlinger Ries, southern Germany. In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A., Eglinton, T.I., Luther, G.W., Manowitz, B. (Eds.), *Geochemical transformations of sedimentary sulfur*. ACS Symposium Series 612, 311-331.
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1995. Extractable and bound fatty acids in core sediments from the Nördlinger Ries, southern Germany. *Fuel* 74, 416-424.
- Barakat, A.O., Rullkötter, J., 1997. A Comparative study of Molecular Paleosalinity Indicators: Chromanes, Tocopherols and C<sub>20</sub> Isoprenoid Thiophenes in Miocene Lake Sediments (Nördlinger Ries, Southern Germany). *Aquatic Geochemistry* 3, 169-190.
- Barnes, M.A., Barnes, W.C., 1978. Organic compounds in lake sediments. In: Lerman, A. (Ed.), *Lakes: chemistry, geology, physics*. Springer-Verlag, New York, 127-152.
- Batten, D.J., Gray, J., Harland, R., 1999. Palaeoenvironmental significance of a monospecific assemblage of dinoflagellate cysts from the Miocene Clarkia Beds, Idaho, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 153, 161-177.

- Benson, L.V., Meyers, P.A., Spencer, R.J., 1991. Change in the size of Walker Lake during the past 5000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 81, 189-214.
- Berner, R.A., 1984: Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 605-615.
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1984. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rock. *Geology* 12, 365-368.
- Beuning, K.R.M., Talbot, M.R., Kelts, K., 1997. A revised 30.000-year paleoclimate and paleohydrologic history of Lake Alberta, East Afrika. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 136, 259-279.
- Bick, H., 1998. Grundzüge der Ökologie. Fischer, Ulm, 368 S.
- Bocherens, H., Friis, E.M., Mariotti, A., Pedersen, K.R., 1993. Carbon isotopic abundances in Mesozoic and Cenozoic fossil plants: Palaeoecological implications. *Lethaia* 26, 347-358.
- Böhme, E., 1998. Die oberoligozäne Fischfauna von Enspel/Westerwald. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* [in Druck].
- Bolten, R., Gall, H., Jung, W., 1976. Die obermiozäne (sarmatische) Fossil-Lagerstätte Wemding im Nördlinger Ries (Bayern); Ein Beitrag zur Charakterisierung des Riessee-biotops. *Geologische Blätter für Nordost-Bayern und angrenzende Gebiete* 26, 75-94.
- Boon, J.J., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1975. Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze - I. Occurrence and significance of the fatty acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 1559-1565.
- Bordenave, M.L., Espitalié, J., Leplat, P., Oudin, J.L., Vandenbroucke, M., 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*. Éditions Technip, Paris, 219-278.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Brooks, P.W., Eglinton, G., Gaskell, S.J., McHugh, D.J., Maxwell, J.R., Philp, R.P., 1976. Lipids of recent sediments, Part I. Straight-chain hydrocarbons and carboxylic acids of some temperate lacustrine and sub-tropical lagoonal/tidal flat sediments. *Chem. Geol.* 18: 21-38.
- Buchardt, B., 1978. Oxygen isotope palaeotemperatures from the Tertiary period in the North Sea area. *Nature* 275, 121-123.
- Buzek, C., Fejfar, O., Konzalova, M., Kvacek, Z., 1980. Floristic changes around Stehlin's Grand Coupure in Central Europe. *Proc. Symp. "Paleofloristic and paleoclimatic changes in the Cretaceous and Tertiary"*, Prag, 167-181.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., MacFadden, B.J., Leakey, M.G., Quade, J., Eisenmann, V., Ehleringer, J.R., 1997. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. *Nature* 389, 153-158.

- Cerling, T.E., Wang, Y., Quade, J., 1993. Expansion of C4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene. *Nature* 361, 344-345.
- Clausing, A., 1998. Mikro-organofazielle Studien an Sedimenten des Enspel-Sees (Oberoligozän, Westerwald, Deutschland). *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften Reihe B* 20, 119-133.
- Clausing, A., 2001. Primärproduktion und Laminationsbildung ausgewählter lakustriner Environments im Tertiär und Permokarbon Deutschlands. *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften Reihe B Beiheft* 14, 1-183.
- Clausing, A., Felder, M., Lüniger, G., Schudack, U., Gaupp, R., Schwark, L., 2000. Paleoeological reconstruction of the Upper Oligocene Fossilagerstätte Enspel (Germany) by a combination of organic petrology, organic geochemistry and isotope-geochemistry. *Terra Nostra* 2000/3, 141.
- Clementz, D.M., 1978. Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis. *AAPG Bulletin* 63, 2227-2232.
- Collister, J.W., 1989. The Carbon and Nitrogen Isotopic Biogeochemistry of the Organic-rich Lacustrine Sediments of the Green River Formation. M.S.-Thesis Indiana University, Bloomington, 93 S.
- Collister, J.W., 1992. An Isotopic Biochemical Study of the Green River Oil Shale (Piceance Creek Basin, Colorado). Ph.D.-Thesis Indiana University, Bloomington, 121 S.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B., 1994. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Org. Geochem.* 21, 619-627.
- Collister, J.W., Summons, R.E., Lichtfouse, E., Hayes, J.M., 1992. An isotopic biochemical study of the Green River oil shale. *Org. Geochem.* 19, 265-276.
- Cranwell, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biol.* 3: 259-265.
- Cranwell, P.A., 1974. Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic level. *Chemical Geology* 14, 1-14.
- Cranwell, P.A., 1976. Decomposition of aquatic biota and sediment formation: organic compounds in detritus resulting from microbial attack on the alga *Ceratium hirundinella*. *Freshwater Biol.* 6, 41-48.
- Cranwell, P.A., 1978. Extractable and bound lipid components in a freshwater sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1523-1532.
- Cranwell, P.A., 1981. Diagenesis of free and bound lipid components in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Org. Geochem.* 3, 79-89.
- Cranwell, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Org. Geochem.* 7, 25-37.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments - II. *Org. Geochem.* 11, 513-527.

- Crowley, K.D., Duchon, C.E., Rhi, J., 1986. Climate Record in varved sediments of the Eocene Green River Formation. *J. Geophys. Res.* 91, 8637-8647.
- Dechen, H. v., 1884. Erläuterungen zur geologischen Karte der Rheinprovinz und der Provinz Westfalen sowie einiger angrenzender Gegenden. Henry, Bonn, 933 S.
- Derenne, S., Largeau, C., Bruckner-Wein, A., Hetenyi, M., Bardoux, G., Mariotti, A., 2000. Origin of variations in organic matter abundance and composition in a lithologically homogenous maar-type oil shale deposit (Gérce, Pliocene, Hungary). *Org. Geochem.* 31, 787-798.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322-1334.
- Eglinton, G., Murphy, M.T.J. (Eds.), 1969. *Organic Geochemistry*. Springer, Berlin, 828 S.
- Enzmann, F., 1994. Bericht zur Zweimonatskartierung westlich des Stöffels bei Enspel im Westerwald auf Blatt 5313 Bad Marienberg. Kartierbericht Univ. Mainz, 42 S. [unveröff.].
- Erwin, J.A., 1973. Comparative biochemistry of fatty acids in eukaryotic microorganisms. In: Erwin, J.A. (Ed.), *Lipids and Biomembranes of Eukaryotic Microorganisms*. Academic Press, London, 41-143.
- Espitalié, J., Bordenave, M.L., 1993. Rock-Eval Pyrolysis. In: Bordenave, M.L. (Ed.), *Applied Petroleum Geochemistry*. Éditions Technip, Paris.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F., 1985. Rock Eval Pyrolysis and its applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* Part I, 40, 653-578, Part II, 40, 755-784, Part III, 41, 73-89.
- Espitalié, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A., 1977. Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 32, 23-42.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., 1980. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bulletin* 64, 59-66.
- Felder, M., Weidenfeller, M., Wuttke, M., 1998. Lithologische Beschreibung einer Forschungsbohrung im Zentrum des oberoligozänen, vulkano-lakustrinen Beckens von Enspel/Westerwald (Rheinland-Pfalz; Bundesrepublik Deutschland). *Mainzer geowiss. Mitteilungen* 27, 101-136.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-Alkane proxy for the sedimentary input of submerged floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* 31, 745-749.
- Ficken, K.J., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Swain, D.L., Olago, D.O., Eglinton, G., 1998. Glacial/interglacial variations in the carbon cycling revealed by molecular and isotope stratigraphy of Lake Nkunga, Mt.Kenya, East Africa. *Org. Geochem.* 29, 1701-1719.
- Francey, R.J., Gifford, R.M., Sharkey, T.D., Weir, B., 1985. Physiological influences on carbon isotope discrimination in huone pine (*Lagarostrobos franklinii*). *Oecologia* 66, 211-218.

- 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.
- Fry, B., 1986. Sources of carbon and sulphur nutrition for consumers in three meromictic lakes of New York State. *Limnol. Oceanogr.* 31, 79-88.
- Gagosian, R.B., Smith, S.O., Lee, C., Farrington, J.W., Frew, N.M., 1980. Steroid transformations in recent marine sediments. In: Douglas, A.G., Maxwell, J.R. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Pergamon Press, Oxford, 407-419.
- Gaskell, S.J., Eglinton, G., 1975. Rapid hydrogenation of sterols in a contemporary lacustrine sediment. *Nature* 254, 209-211.
- Gaudant, J., 1988. Mise au point sur l'ichthyofaune Oligocene de Rott, Stoesschen et Orsberg (Allemagne). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie 2, Mecanique, Physique, Chimie, Sciences de l'Univers, Sciences de la Terre* 306, 831-834.
- Gaupp, R., Wilke, A., 1998. Zur Sedimentologie der oberoligozänen Seesedimente von Enspel/Westerwald. *Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften Reihe B* 20, 97-118.
- Gelpi, E., Oró, J., Schneider, H.J., Bennet, E.O., 1968. Olefins of high molecular weight in two microscopic algae. *Science* 161, 700-702.
- Glatthaar, D., 1976. Die Entwicklung der Oberflächenformen im östlichen Rheinischen Schiefergebirge zwischen Lahn und Ruhr während des Tertiärs. *Z. Geomorph. N. F. Suppl.* 24, 79-87.
- Goth, K., 1990. Der Messeler Ölschiefer - Ein Algenlaminit. *Cour. Forsch. Inst. Senckenberg* 131, 1-143.
- Goth, K., de Leeuw, J.W., Püttmann, W., Tegelaar, E.W., 1988. Origin of Messel oil shale kerogen. *Nature* 336, 759-761.
- Goth, K., Suhr, P., 1998. Forschungsbohrung Baruth (Ostsachsen): Erste Ergebnisse. *Terra Nostra* 98, 104.
- Gülz, P.-G., 1994. Epicuticular leaf waxes in the evolution of the plant kingdom. *J. Plant Physiol.* 143, 453-464.
- Gülz, P.-G., Müller, E., Prasad, R.B.N., 1989. Organ-Specific Composition of Epicuticular Waxes of Beech (*Fagus sylvatica* L.) Leaves and Seeds. *Z. Naturforsch.* 44c, 731-734.
- Han, J., McCarthy, E.D., van Hoeven, W., Calvin, M., Bradley, W.H., 1968. Organic geochemical studies, II. A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in recent lake sediments. *Poc. Nat. Acad. Sci. USA* 59, 29-33.
- Hassan, K.M., Swinehart, J.B., Spalding, R.F., 1997. Evidence for Holocene environmental change from C/N ratios and  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in Swan Lake sediments, western Sand Hills, Nebraska. *J. Paleolimnol.* 18, 121-130.

- Hattersley, P.W., 1992. C4 photosynthetic pathway variation in grasses (Poacea): its significance for arid and semi-arid lands. In: Chapman, G.P. (Ed.), *Desertified Grasslands: Their Biology and Management*. Academic Press, London, 181-212.
- Haubold, H., Hellmund, M., 1997. Contribution of the Geiseltal to the Paleogene biochronology and the actual perspective of the Geiseltal district. In: Aguilar, J.-P., Legendre, S., Michaux, J. (Eds.), *Actes du Congrès Biochron '97*. Mém. Trav. E. P.H.E., Inst. Montpellier 21, 353-359.
- Hayes, J.M., Freemann, K.H., Popp, B.N., Hoham, C.H., 1990. Compound-specific isotope analysis: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. In: Durand, B., Behar, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry 1989*. *Org. Geochem.* 16, 1115-1128.
- Healey, F.P., Hendzel, L.L., 1980. Physiological indicators of nutrient deficiency in lake phytoplankton. *Can. J. Fisheries Aquatic Sci.* 37, 442-453.
- Hecky, R.E., Campbell, P., Hendzel, L.L., 1993. The stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate matter of lakes and oceans. *Limnol. Oceanogr.* 38, 709-724.
- Heldt, H.-W., 1996. *Pflanzenbiochemie*. Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, 583 S.
- Hollerbach, A., Hufnagel, H., Wehner, H., 1977. Organisch-geochemische und -petrologische Untersuchungen an den Seesedimenten aus der Forschungs-bohrung Nördlingen 1973. *Geol. Bavar.* 75, 139-153.
- Horn, P., Müller-Sohnius, M., 1988. A differential etching and magnetic separation approach to whole-rock Potassium-Argon dating of basaltic rocks. *J. Geochem.* 22, 115-128.
- Horsfield, B., Curry, D.J., Bohacs, K., Littke, R., Rullkötter, J., Schenk, H.J., Radke, M., Schaefer, R.G., Carroll, A.R., Witte, E.G., (1994). Organic geochemistry of freshwater and alkaline lacustrine sediments in the Green River Formation of the Washakie Basin, Wyoming, USA. *Org. Geochem.* 22, 415-440.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 323-330.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Collister, J.W., Eglinton, G., 1995. Molecular and isotopic biogeochemistry of the Miocene Clarkia Formation: hydrocarbons and alcohols. *Org. Geochem.* 23, 785-801.
- Huang, Y., Lockheart, M.J., Logan, G.A., Eglinton, G., 1996. Isotope and molecular evidence for the diverse origins of carboxylic acids in leaf fossils and sediments from the Miocene Lake Clarkia deposit, Idaho, U.S.A. *Org. Geochem.* 24, 89-299.
- Huang, Y., Street-Perrott, F.A., Perrott, R.A., Metzger, P., Eglinton, G., 1999. Glacial-interglacial environmental changes inferred from molecular and compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of sediments from Sacred Lake, Mt. Kenya. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1383-1404.
- Hunt, J., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman and Company, New York, 743 S.
- Ishiwatari, R., Ogura, K., Horie, S., 1980. Organic geochemistry of a lacustrine sediment (Lake Haruna, Japan). *Chem. Geol.* 29, 261-280.

- Ishiwatari, R., Uzaki, M., 1987. Diagenetic changes of lignin compounds in a more than 0.6 million-year-old lacustrine sediment (Lake Biwa, Japan). *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 321-328.
- Jankowski, B., 1981. Die Geschichte der Sedimentation im Nördlinger Ries und Randecker Maar. *Bochumer geol. u. geotech. Arb.* 6, Bochum, 315 S.
- Jankowski, B., Littke, R., 1986. Das organische Material des Ölschiefers von Messel. *Geowissenschaften in unserer Zeit* 4, 73-80.
- Johns, R.B., Perry, G.J., Jackson, K.S., 1977. Contribution of bacterial lipids to Recent marine sediments. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 5, 521-529.
- Jung, U.A., 1996. Geochemische und petrographische Analyse tertiärer Vulkanite im Raum Enspel, Westerwald. Diplomarbeit Universität Stuttgart, 28 S. [unveröff.].
- Karrer, W., Cherbuliez, E., Eugster, C.H., 1977. Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe. *Ergänzungsband 1*. Birkhäuser, Basel.
- Katz, B.J., 1983. Limitations of Rock-Eval pyrolysis for typing organic matter. *Org. Geochem.* 4, 195-199.
- Katz, B.J., 1984. Source quality and richness of Deep Sea Drilling Project Site 535 sediments, southeastern Gulf of Mexico. In: Buffler, R.T., Bowdler, J.L., Cotillon, P.H., Halley, R.B., Kinoshita, H., Magoon, L.B., McNulty, C.L., Patton, J.W., Premoli, S.I., Suarez, O.A., Testarmata, M.M., Tyson, R.V., Watkins, D.K., Pisciotto, K.A. (Eds.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, covering Leg 77 of the cruises of the drilling vessel Glomar Challenger; Ft. Lauderdale, Florida to San Juan, Puerto Rico, December 1980-February 1981* 77, 445-450.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1985. Distribution of lipid-class compounds in bottom sediments of freshwater lakes with different tropic status, in Japan. *Chem. Geol.* 51, 123-133.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., Ogura, K., 1987. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Org. Geochem.* 20, 251-264.
- Killops, S.D., Frewin, N.L., 1994. Triterpenoid diagenesis and cuticular preservation. *Org. Geochem.* 21, 1193-1209.
- Klink, G., Dreier, F., Buchs, A., Gülaçar, F.O., 1992. A new source for 4-methyl sterols in freshwater sediments: *Utricularia neglecta* L. (Lentibulariaceae). *Org. Geochem.* 18, 757-763.
- Köhler, J., 1997. Die Fossilagerstätte Enspel. Vegetation, Vegetationsdynamik und Klima im Oberoligozän. Dissertation Eberhard-Karls-Universität, Tübingen, 211 S.
- Köhler, J., Clausen, A., 2000. Taxonomy and palaeoecology of dinoflagellate cysts from Upper Oligocene freshwater sediments of Lake Enspel, Westerwald area, Germany. *Review of Palaeobotany and Palynology* 112, 39-49.
- Kolattukudy, P.E. (Ed.), 1976. *Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes*. Elsevier, Amsterdam, 460 S.

- Kolattukudy, P.E., Walton, T.J., 1972. The biochemistry of plant cuticular lipids. In: Holman, R.T. (Ed.), *Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids* 13. Pergamon, Oxford, 203-246.
- Krutzsch, W., Blumenstengel, H., Kiesel, Y., Rüffle, L., 1992. Paläobotanische Klimagliederung des Alttertiärs (Mitteleozän bis Oberoligozän) in Mitteleuropa und das Problem der Verknüpfung mariner und kontinentaler Gliederungen (klassische Biostratigraphie, paläobotanisch-ökologische Klimastratigraphie, Evolutions-Stratigraphie der Vertebraten). *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.* 186, 137-253.
- Kuypers, M.M.M., Pancost, R.D., Sinninghe Damsté, J.S., 1999. A large and abrupt fall in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration during Cretaceous times. *Nature* 399, 342-345.
- Lallier-Vergès, E., Albéric, P. 1990. Optical and geochemical study of organic matter in present oxic sediments (equatorial North Pacific Ocean, NIXO area). *Oceanologica Acta* 10, 281-291.
- Lallier-Vergès, E., Perrussel, B.P., Disnar, J.R., Baltzer, F., (1998). Relationships between environmental conditions and the diagenetic evolution of organic matter derived from higher plants in a modern mangrove swamp system (Guadeloupe, French West Indies). *Org. Geochem.* 29, 1663-1686.
- Lampert, W., Sommer, U., 1999. *Limnoökologie*. Stuttgart, Thieme, 489 S.
- Langford, F.F., Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyrolysable Hydrocarbons vs. Total Organic Carbon. *AAPG Bulletin* 74, 799-804.
- Larter, S.R., 1984. Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterization and fossil fuel exploration/exploitation. In: Voorhees, K.J. (Ed.), *Analytical Pyrolysis, Techniques and Applications*. Butterworth, London, 212-275.
- Lichtfouse, E., Derenne, S., Mariotti, A., Largeau, C., 1994. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. *Org. Geochem.* 22, 1023-1027.
- Liebig, K., Westall, F., Schmitz, M., 1996. A study of fossil microstructures from the Eocene Messel Formation using transmission electron microscopy. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 4, 218-321.
- Lippolt, H.J., Todt, W., 1978. Isotopische Altersbestimmungen an Vulkaniten des Westerwaldes. *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 6, 332-352.
- Logan, G.A., Eglinton, G., 1994. Biogeochemistry of the Miocene lacustrine deposit at Clarkia, northern Idaho, U.S.A. *Org. Geochem.* 21, 857-870.
- Logan, G.A., Smiley, C.J., Eglinton, G., 1995. Preservation of fossil leaf waxes in association with their source tissues, Clarkia, northern Idaho, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 751-763.
- Lüniger, G., Schwark, L., 2002. Charakterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular organic geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* 148, 275-288.

- Lutz, H., Frankenhäuser, H., Neuffer, F.O., 1998. Fossilfundstelle Eckfelder Maar - Archiv eines mitteleozänen Lebensraumes in der Eifel. Landessammlung für Naturkunde, Mainz, 51 S.
- MacCarthy, R.D., Duthie, A.H., 1962. A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. *J. Lipid Research* 3, 117-119.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, 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.
- Mai, D.H., 1995. Tertiäre Vegetationsgeschichte Europas. Fischer-Verlag, Jena, 691 S.
- Mai, D.H., Walther, H., 1991. Die oligozänen und untermiozänen Floren Nordwest-Sachsens und des Bitterfelder Raumes. *Abh. Staatl. Mus. Mineral. Geol. Dresden* 38, 1-228.
- Martill, D.M., Wilby, P.R., 1994. Lithified prokaryotes associated with fossil soft tissues from the Santana Formation (Cretaceous) of Brazil. *Kaupia-Darmstädter Beiträge zur Naturgeschichte* 4, 71-77.
- Martini, E. 1969. Isopoden aus dem Unter-Oligozän von Sieblos/Rhön. *Senckenbergiana Lethaea* 50, 399-405.
- Martini, E., 1987. Nannoplankton aus dem nordhessischen Melanienton und von Sieblos/Rhön (Unter-Oligozän). *Geologisches Jahrbuch Hessen* 115, 161-169.
- Martins, C.M.C., Mesquita, S.M.M., Vaz, W.L.C., 1999. Cuticular Waxes of the Holm (*Quercus ilex* L. subsp. *ballota* (Desf.) Samp.) and Cork (*Q. suber* L.) Oaks. *Phytochemical Analysis* 10, 1-5.
- Matsuda, H., Koyama, T., 1977. Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments - II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some source materials. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1825-1834.
- Mertz, D.F., Swisher, C.C., Franzen, J.L., Neuffer, F.O., Lutz, H., 2000. Numerical dating of the Eckfeld Maar fossil site, Eifel, Germany; a calibration mark for the Eocene time scale. *Naturwissenschaften* 87, 270-274.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and Macromolecular Lipids of the Hydrocarbon-rich Microalga *Botryococcus braunii*. Chemical Structure and Biosynthesis - Geochemical and Biotechnological Importance. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* 57, 1-70.
- Metzger, P., Templier, J., Largeau, C., Casadevall, E., 1986. A n-alkatriene and some n-alkadienes from the A race of the green alga *Botryococcus braunii*. *Phytochemistry* 25, 1869-1872.
- Meyer, W., Stets, J., 1980. Zur Paläogeographie von Unter- und Mitteldevon im westlichen und zentralen Rheinischen Schiefergebirge. *Zeitschrift deutsche Geologische Gesellschaft* 131, 725-751.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology* 144, 289-302.

- Meyers, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Org. Geochem.* 27, 213-250.
- Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A., Takeuchi, N., 1980. Hydrocarbons and fatty acids in two cores of Lake Huron sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1215-1221.
- Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1993. Sources, degradation, and resynthesis of the organic matter on sinking particles in Lake Michigan. *Org. Geochem.* 20, 47-56.
- Meyers, P.A., Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* 20, 867-900.
- Meyers, P.A., Lallier-Vergès, E., 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records of Late Quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21, 345-372.
- Meyers, P.A., Leenheer, M.J., Bourbonniere, R.A., 1995. Diagenesis of vascular plant organic matter components during burial in lake sediments. *Aquatic Geochemistry* 1, 35-52.
- Meyers, P.A., Takemura, K., 1997. Quaternary changes in delivery and accumulation of organic matter in sediments of Lake Biwa, Japan. *Journal of Paleolimnology* 18, 211-218.
- Michaelis, W., Jenisch, A., Richnow, H.H., Kruse, U., Mycke, B., 1988. Organofazies des Ölschiefers von Messel. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* 107, 89-103.
- Mingram, J., 1998. Laminated Eocene maar-lake sediments from Eckfeld (Eifel region, Germany) and their short-term periodicities. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 140, 289-305.
- Moosbrugger, V., Utescher, T., 1997. The coexistence approach – a method for quantitative reconstructions of Tertiary terrestrial palaeoclimate data using plant fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 134, 61-75.
- Mörs, T., 1995. Die Sedimentationsgeschichte der Fossilagerstätte Rott und ihre Alterseinstufung anhand neuer Säugetierfunde (Oberoligozän, Rheinland). *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* 187, 129 S.
- Mörs, T., 1996. Vertebrates of the fossil Lagerstätte Rott near Bonn and their implications for reconstructing a lake's history. *Journal of Vertebrate Paleontology* 16, 53.
- Müller, P.J., 1977. C/N ratios in Pacific deep-sea sediments: effect of inorganic ammonium and organic nitrogen compounds sorbed by clays. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 765-776.
- Nip, M., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1988. Characteristics of Insoluble Organic Matter of Messel Oil Shale as Indicators of Diagenesis and Palaeoenvironment. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* 107, 29-36.
- Nishimura, M., Koyama, T., 1977. The occurrence of stanols in living organisms and the behavior of sterol in contemporary sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 379-385.
- O'Leary, M.H., 1981. Carbon isotopic fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553-567.

- O'Leary, M.H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience* 38, 328-336.
- Oremland, R.S., Des Marais, D.J., 1983. Distribution, abundance and carbon isotopic composition of gaseous hydrocarbons in Big Soda Lake, Nevada: an alkaline meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2107-2114.
- Ourisson, G., Rohmer, M., 1992. Hopanoids I. Geohopanoids: the most abundant natural products on earth? *Account of Chemical Research* 25, 403-408.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K., 1991. Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. *Annual Review of Microbiology* 41, 301-333.
- Parker, P.L., van Baalen, C., Maurer, L., 1967. Fatty acid in eleven species of blue-green algae: geochemical significance. *Science* 155, 707-708.
- Patience, A.J., Lallier-Vergès, E., Albéric, P., Desprairies, A., Tribovillard, N., 1996. Relationship between organo-mineral supply and early diagenesis in the lacustrine environment: A study of surficial sediments from the Lac du Bouchet (Haut Loire, France). *Quat. Sci. Rev.* 15, 213-221.
- Patience, A.J., Lallier-Vergès, E., Sifeddine, P., Albéric, P., Guillet, B., 1995. Organic fluxes and early diagenesis in the lacustrine environment. In: Lallier-Vergès, E., Tribovillard, N.-P., Bertrand, P. (Eds.), *Organic matter accumulation. Lecture Notes in Earth Sciences* 57, Springer, Berlin, 145-156.
- Peakman, T.M., ten Haven, H.L., Rechka, J.R., de Leeuw, J.W., Maxwell, J.R., 1989. Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$  and  $\Delta^{14}$  5 $\alpha$ (H)-sterenes and the origin of 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-steranes in an immature sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2001-2009.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin* 70, 318-329.
- Pflug, H.D., 1959. Die Deformationsbilder im Tertiär des rheinisch-saxonischen Feldes. *Freiberger Forsch.-H.* C71, Berlin, 110 S.
- Pirrung, B.M., 1997. Zur Genese der tertiären Seesedimente von Eckfeld (Eifel), Enspel (Westerwald), Messel (Sprendlinger Horst) und Sieblos (Röhn): geologische und geophysikalische Untersuchungen. *Dissertation Universität Jena*, 162 S.
- Pirrung, B.M., 1998. Zur Genese der tertiären Seesedimente von Eckfeld (Eifel), Enspel (Westerwald), Messel (Sprendlinger Horst) und Sieblos (Röhn). *Mainzer naturwiss. Archiv Beiheft* 20, Mainz, 117 S.
- Pirrung, B.M., Enzmann, F., Schmitt, H., [in Vorb.]. Zur Geologie der Umgebung der Fossilagerstätte Enspel. *Courier Forsch. Inst. Senckenberg*.
- Pirrung, M., Büchel, G., Jacoby, W., 2001. The Tertiary volcanic basins of Eckfeld, Enspel and Messel (Germany). *Z. dt. geol. Ges.* 152, 27-59.
- Poynter, J.G., Farrimond, P., Robinson, N., Eglinton, G., 1989. Aeolian-derived higher plant lipids in the marine sedimentary record: Links with palaeoclimate. In: Leinen, M., Sarnthein, M. (Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer, Dordrecht, 435-462.

- Prahl, F.G., Benett, J.T., Carpenter, R., 1980. The early diagenesis of aliphatic hydrocarbons and organic matter in sedimentary particulates from Dabob Bay, Washington. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1967-1976.
- Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A., Eversmeyer, B., 1994. Terrestrial organic carbon contribution to sediments on the Washington margin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3048-3055.
- Prasad, R.B.N., Gülz, P.-G., 1990. Development and Seasonal Variations in the Epicuticular Waxes of Beech Leaves (*Fagus sylvatica* L.). *Z. Naturforsch.* 45c, 805-812.
- Püttmann, W., Goth, K., 1988. Analysis of Hydrocarbons in Algal-rich Messel Shale Samples. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* 107, 105-117.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D. H., 1980. Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry* 52, 406-411.
- Rau, G., 1978. Carbon-13 depletion in a subalpine Lake: Carbon flow implications. *Science* 201, 901-902.
- Reinfelder, J.R., Kraepiel, A.M.L., Morel, F.M.M., 2000. Unicellular C<sub>4</sub> photosynthesis in a marine diatom. *Nature* 407, 996-999.
- Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N., Pohl, C., 1996. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry* 68, 1033-1039.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.K., 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analysis of individual n-alkanes. *Nature* 352, 425-427.
- Robinson, N., Cranwell, P.A., Eglinton, G., Jaworski, G.H.M., 1987. Lipids of four species of freshwater dinoflagellates. *Phytochemistry* 26, 411-421.
- Robinson, N., Cranwell, P.A., Finlay, B.J., Eglinton, G., 1984. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Org. Geochem.* 6, 143-152.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ -stanols. *Nature* 308, 439-442.
- Royer, D.L., Wing, S.L., Beerling, D.J., Jolley, D.W., Koch, P.L., Hickey, L.J., Berner, R. A., 2001. Paleobotanical Evidence for Near Present-Day Levels of Atmospheric CO<sub>2</sub> During Parts of the Tertiary. *Science* 292, 2310-2313.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P., 1975. Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and simulated formation. - *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction I*: 1833 - 1836.
- Rudd, J.W.M., Kelly, C.A., Furutani, A., 1986. The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 31, 1281-1291.

- Rullkötter, J., Littke, R., Hagedorn-Götz, I., Jankowski, B., 1988. Vorläufige Ergebnisse der organisch-geochemischen und organisch-petrographischen Untersuchungen an Kernproben des Messeler Ölschiefers. *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg* 107, 37-51.
- Sage, R.F., Monson, R.K. (Eds.), 1999. *C<sub>4</sub> Plant Biology*. Academic Press, San Diego, 592 S.
- Savin, S.M., Douglas, R.G., Stehli, F.G., 1975. Tertiary marine paleotemperatures. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 86, 1499-1510.
- Schaal, S., Ziegler, W. (Eds.), 1988. *Messel - Ein Schaufenster in der Geschichte der Erde und des Lebens*. Senckenberg-Buch 64, Kramer, Frankfurt, 315 S.
- Schidlowski, M., 1988. A 3800-million-year isotopic record of life from carbon in sedimentary rocks. *Nature* 333, 313-318.
- Schiller, W., 2000. Feinstratigraphische Untersuchungen der Kernbohrung Enspel 1991 (2) unter besonderer Berücksichtigung der kieseligen Mikrofossilien. *Mainzer Nat. Wiss. Archiv* 38, 39-91.
- Schmitt, H., 1994. Zweimonatige Kartierung östlich des Stöffels bei Enspel im Westerwald. *Kartierbericht Univ. Mainz*, 29 S. [unveröff.].
- Schoell, M., Hwang, R.J., Carlson, R.M.K., Welton, J.E., 1994. Carbon isotope composition of individual biomarkers in gilsonites (Utah). *Org. Geochem.* 21, 673-683.
- Schouten, S., Klein Breteler, W.C.M., Bloker, P., Schogt, N., Rijpstra, W.I.C., Grice, K., Baas, M., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Biosynthetic effects on the stable carbon isotopic composition of algal lipids: Implications for deciphering the carbon isotopic biomarker record. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1397-1406.
- Schouten, S., Schoell, M., Rijpstra, W.I.C., Sinninghe Damsté, J.S., de Leeuw, J.W., 1997. A molecular stable carbon isotope study of organic matter in immature Miocene Monterey sediments, Pismo basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2065-2082.
- Schreiber, U., 1994. Die tertiären Vulkanite des Westerwaldes im Rahmen der magmatotektonischen Entwicklung Mitteleuropas. *Habilitationsschrift Univ. Bonn*, 126 S. [unveröff.].
- Schreiber, U., 1995. Die magmatotektonische Entwicklung der tertiären Westerwald Vulkanprovinz. Symposium „Fossilagerstätte Enspel“, Bad Marienberg, Abstract Volume, Landesamt für Denkmalpflege Rheinland-Pfalz, Mainz.
- Schudack, M., Janz, H., 1997. Die Charophyten der miozänen kleini-Schichten. Hinweise auf Alter und Frühentwicklung des Kratersees von Steinheim am Albuch (Süddeutschland). *Sonderveröff. Geol. Inst. Köln* 114, 427-449.
- Schulz, U., 1996. Organisch-geochemische Untersuchungen an den Oberoligozänen Ölschiefervorkommen von Enspel (Westerwald). Bericht zur Diplom-Arbeit, Universität zu Köln, 140 S. [unveröff.].
- Schulz, U., Leythaeuser, D., Schwark, L., 1997. Geochemie der Schwarzpelite des oligozänen Maarsees von Enspel, Auswirkungen vulkanischer Katastrophen auf Paläoökologie und Paläoenvironment. *Terra Nostra* 97/2, 223-224.

- Schwarzbach, M., 1968. Das Klima des Rheinischen Tertiärs. Z. dt. geol. Ges. 118, 33-68.
- Shaw, N., 1974. Lipid composition as a guide to the classification of bacteria. In: Perlman, D. (Ed.), *Advances in Applied Microbiology* 17. Academic Press, London, 63-108.
- Sidow, A., Wilson, A.C., Pääbo, S., 1991. Bacterial DNA in *Clarkia* fossils. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B* 333, 429-433.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols; superacid effect of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1675-1680.
- Sifeddine, A., Bertrand, P., Lallier-Vergès, E., Patience, A.J., 1996. Lacustrine organic fluxes and palaeoclimatic variations during the last 15 ka: Lac du Bouchet (Massif Central, France). *Quat. Sci. Rev.* 15, 203-211.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A., 1996. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. *Org. Geochem.* 24, 463-472.
- Smiley, C.J., Rember, W.C., 1981. Paleoeecology of the Miocene *Clarkia* lake (Northern Idaho). In: Gray, J., Boucot, A.J., Berry, W.B.N. (Eds.), *Communities of the Past*. Hutchinson & Ross, New York, 551-590.
- Smith, B.N., Epstein, S., 1971. Two categories of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios for higher plants. *Plant Physiol.* 47, 380-384.
- Spicer, R.A., 1991. Plant taphonomic processes. In: Allison, P.A., Briggs, D.E.G. (Eds.), *Taphonomy: Releasing the data locked in the fossil record*. Topics in Geobiology. Plenum Press, New York, 71-113.
- Spooner, N., Rieley, G., Collister, J.W., Lander, M., Cranwell, P.A., Maxwell, J.R., 1994. Stable carbon isotopic correlation of individual biolipids in aquatic organisms and a lake bottom sediment. *Org. Geochem.* 21, 823-827.
- Steckhan, W., 1973. Die Braunkohlen des Westerwaldes. *Hess. Lagerst.-Arch.* 6, Wiesbaden, 114 S.
- Storch, G., Engesser, B., Wuttke, M., 1996. Oldest fossil record of gliding in rodents. *Nature* 379, 439-441.
- Suhr, P., Goth, K., 1996. Erster Nachweis tertiärer Maare in Sachsen. *Zbl. Geol. Paläont. Teil I* 1995, 363-374.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1992. Hopanes and hopanes methylated in ring-A: correlation of the hopanoids from extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues. In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Prentice-Hall, New Jersey, 182-200.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., Hope, J.M., Logan, G.A., 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature* 400, 554-557.
- Talbot, M.R., 1988. The origins of lacustrine oil source rocks: evidence from the lakes of tropical Africa. In: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. *Geol. Soc. Lond. Spec. Publ.* 40, 29-43.

- Talbot, M.R., Lærdal, T., 2000. The Late Pleistocene - Holocene paleolimnology of Lake Victoria, East Africa, based upon elemental and isotopic analyses of sedimentary organic matter. *Paleolimnology* 23, 141-164.
- Talbot, M.R., Livingstone, D.A., 1989. Hydrogen Index and carbon isotopes of lacustrine organic matter as lake level indicators. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 70, 121-137.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 699 S.
- 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.
- Tyson, R.V., 1995. *Sedimentary Organic Matter*. Chapman and Hall, London, 615 S.
- Vallentyne, J.R., 1962. Solubility and decomposition of organic matter in nature. *Arch. Hydrobiol.* 58, 423-434.
- van Vleet, E.S., Quinn, J.G., 1979. Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 289-303.
- Volkman, J.K., Gillian, F.T., Johns, R.B., 1981. Sources of neutral lipids in a temperate intertidal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1817-1828.
- Voznesenskaya, E.V., Franceschi, V.R., Kiirats, O., Freitag, H., Edwards, G.E., 2001. Kranz anatomy is not essential for terrestrial C4 plant photosynthesis. *Nature* 414, 543-546.
- Wedmann, S., 1998. Taphonomie der Bibionidae (Insecta: Diptera) from the Upper Oligocene Fossilagerstätte Enspel (Germany). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 1998, 513-528.
- Weyland, H., 1948. Beiträge zur Kenntnis der rheinischen Tertiärflora; V-VII, Ergänzungen und Berichtigungen zur Flora der Blätterkohle und des Polierschiefers von Rott im Siebengebirge. *Palaeontographica. Abteilung B: Palaeophytologie* 86; 79-110.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenetic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation - isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 693-709.
- Wilby, P.R., Briggs, D.E.G., Bernier, P., Gaillard, C., 1996. Role of microbial mats in the fossilisation of soft tissue. *Geology* 24, 787-790.
- Wilkes, H., Ramrath, A., Negendank, J.F.W., 1999. Organic geochemical evidence for environmental changes since 34.000 yrs BP from Lago di Mezzano, central Italy. *Journal of Paleolimnology* 22, 349-365.
- Winters, K.L., Parker, P.L., van Baalen, C., 1968. Hydrocarbons of blue-green algae: geochemical significance. *Science* 163, 467-468.
- Wuttke, M., 1983. Weichteilerhaltung durch lithifizierte Mikroorganismen bei mittlereozänen Vertebraten aus dem Ölschiefer der „Grube Messel“ bei Darmstadt. *Senck. Leth.* 64, 503-527.

- Wuttke, M., 1997. Die Fossilagerstätten Enspel und Messel. – Spektrum der Wissenschaft März 1997, 110-112.
- Wuttke, M., Radtke, G., 1993. Fossilisation und Diagenese lakustriner benthischer Mikrobennatten. In: Amler, M.R.W., Tietze, K.-W. (Eds.), Sediment 93. Geologica et Paleontologica, 106.
- Ziegler, P.A., 1988. Evolution of the Arctic-North Atlantic and the Western Tethys. Mem. Assoc. Amer. Petrol. Geol. 43, 198 S.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985. Procaryotic Triterpenoids. 1.3-methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. Eur. J. Biochem. 150, 23-27.



## **ANHANG**

- A Verzeichnis der Abbildungen im Text
- B Verwendete Abkürzungen
- C Tabellen der Analysenergebnisse



## A. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN IM TEXT

- Abb. 1: Lage des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel am Nordrand der tertiären Westerwälder Vulkanprovinz, Rheinland-Pfalz.  
Location-map of the Enspel oilshale deposit at the northern rim of the Tertiary volcanic province of the Westerwald, Rhineland-Palatinate.
- Abb. 2: Geologische Übersichtskarte des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel und Umgebung sowie Profilschnitt durch das Vorkommen. Die Position der Forschungsbohrung Enspel 1996/1 im Zentrum des ehemaligen Seebeckens ist gekennzeichnet. Für den Profilschnitt wurde die Lage der Bohrung auf die Profilinie projiziert. Leicht verändert nach Pirrung (1998).  
Geological map of the Enspel oilshale-deposit and surrounding areas. The position of research well Enspel 1996/1 at the center of the Enspel Lake-basin is indicated. The cross-section shows the drilling-position projected onto the profile-line. Slightly modified after Pirrung (1998).
- Abb. 3: Paläogeographische Situation Mitteleuropas während des oberen Oligozäns (Chatt) (vereinfacht nach Ziegler, 1988). Die Lage des Schwarzpelit-Vorkommens von Enspel auf dem nördlichen Rheinischen Block ist markiert.  
Paleogeographic situation of Mid-Europe during the upper Oligocene (Chatt) (simplified after Ziegler, 1988). Location of the Enspel Oilshale-deposit within the northern Rhenish Block is indicated.
- Abb. 4: Veränderungen des Paläoklimas während des Tertiärs basierend auf der Rekonstruktion von Florenvergesellschaftungen und Veränderungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur der Nordsee. Neben den Schwarzpeliten von Enspel sind ergänzend die stratigraphischen Positionen weiterer Fundstellen tertiärer Faunen Zentraleuropas eingetragen. Altersstellung der Lokalitäten nach Angaben von Krutzsch et al. (1992) sowie Clausing (2001),  $\delta^{18}\text{O}$ -Temperaturen aus Buchardt (1978).  
Palaeoclimatic changes during the Tertiary based on the reconstruction of floral assemblages and changes in the  $\delta^{18}\text{O}$ -temperature of north-sea bottom water. Stratigraphic position of the Enspel oilshale deposit and additional locations are indicated. Stratigraphic placement after Krutzsch et al. (1992) and Clausing (2001),  $\delta^{18}\text{O}$  data from Buchardt (1978).
- Abb. 5: Lithologisches Teufenprofil der Bohrung Enspel 1996/1 und Position der Proben für Übersichtsanalytik, molekulare Detailanalytik und komponentenspezifische Kohlenstoffisotopie (GC-irm-MS). Lithologie nach Felder et al. (1998).  
Lithological depth-plot of the Enspel research well and the position of samples selected for bulk, detailed molecular, and compound specific carbon isotope analysis (GC-irm-MS). Lithology after Felder et al. (1998).
- Abb. 6: Flußdiagramm der durchgeführten Analytik. Die Übersichtsanalytik umfaßt Elementar-Analytik, bulk Kohlenstoffisotopie sowie Rock-Eval Pyrolyse und wurde an einem Probensatz von 102 Proben durchgeführt. Eine reduzierte Anzahl von 24 Proben wurde zur Extraktion und nachfolgenden alkalischen Hydrolyse, detaillierten molekularen Untersuchung sowie zur Bestimmung der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie ausgewählt.  
Analytical flow chart. Screening analysis including elemental analysis, bulk carbon isotope composition and Rock-Eval pyrolysis were carried out on a set of 102 samples. A reduced set of 24 samples was selected for solvent extraction and subsequent saponification, detailed molecular investigation and compound specific carbon isotope analysis.
- Abb. 7: Teufendiagramme der Elementaranalytik-Daten sowie der bulk-Isotopie des organischen Kohlenstoffs.  
Depth plots of the elemental analysis data and the bulk organic carbon isotopic data.

- Abb. 8: C/S-Verhältnis aus der Elementaranalytik. Mit unterbrochener Linie ist das C/S-Verhältnis rezenter, normal-mariner Sedimente markiert. Deutlich werden die gegenüber marinen Sedimenten niedrigen und für lakustrines Milieu charakteristischen C/S-Verhältnisse der Schwarzpelite. Proben 990255 und 980089 oberhalb der „normal-marine line“ repräsentieren das früheste Seestadium und zeigen eine deutliche Beeinflussung durch vulkanogenen Schwefel.  
C/S ratio obtained by elemental analysis. The dashed line represents the C/S ratio of recent normal-marine sediments. Clearly visible are low C/S ratios as compared to marine sediments typical for lacustrine settings. Samples 990255 and 980089 above the normal-marine line and represent the earliest stage of lake development and show a clear influence of vulcanogenic sulfur.
- Abb. 9: Verhältnis von organischem Kohlenstoff (TOC) zum Stickstoffgehalt der Schwarzpelite. C/N-Verhältnisse zwischen 25 und 66 sprechen für die hauptsächliche Herkunft des organischen Materials von Landpflanzen.  
Relationship between the total organic carbon (TOC) and the total nitrogen content of the Enspel oilshale samples. C/N-ratios between 25 and 66 indicate a mainly landplant derived organic matter input.
- Abb. 10: Kombination von C/N-Daten der Elementaranalyse und bulk  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des organischen Kohlenstoffs zur Herkunftsdifferenzierung des organischen Materials. Die repräsentativen Felder für C3- und C4- Landpflanzen sowie für organisches Material lakustriner Algen basieren auf Angaben von Meyers (1997) und Meyers & Lallier-Vergès (1999). Deutlich wird eine hauptsächliche Herkunft des organischen Materials von C3-Landpflanzen. Für einige Proben deuten leichte Kohlenstoffisotopen auf die Beteiligung von bakteriellem organischem Eintrag hin.  
Combination of elemental C/N data and bulk organic  $\delta^{13}\text{C}$  values to distinguish the source of organic matter. Representative fields for C3- and C4- landplants and lacustrine algal material are according to Meyers (1997) and Meyers & Lallier-Vergès (1999). A large contribution of C3-landplant material to the organic matter of the Enspel oilshale sediments is clearly visible. A number of samples show a significant contribution of bacterial organic input as indicated by light carbon isotopes.
- Abb. 11: HI-OI Diagramm (pseudo-van Krevelen Diagramm). Grau unterlegt sind die diagenetischen Evolutionspfade der drei differenzierten Typen organischen Materials.  
HI-OI crossplot (pseudo-van Krevelen diagram). The shaded grey represents the diagenetic evolutionary pathways of the three distinguished types of organic matter.
- Abb. 12: Alternatives Diagramm zur Typisierung des organischen Materials nach Langford & Blanc-Valleron (1990). Verfälschungen durch Mineralmatrix-Effekte werden in diesem Ansatz weitgehend vermieden und ein durchschnittlicher Wasserstoff-Index des Probensatzes kann aus der Steigung der Regressionsgeraden berechnet werden. Deutlich wird eine gute Korrelation innerhalb des Probensatzes, was auf eine einheitliche Quelle des organischen Materials hindeutet. Gegenüber den unbehandelten Proben, zeigen die Analysen des ASE-extrahierten Probenmaterials nur geringfügig verringerte HI-Werte.  
: Alternative plot for organic matter typing after Langford & Blanc-Valleron (1990). In this approach the influence of mineral matrix effects are minimized and an averaged hydrogen index can be calculated from the slope of the regression line. The whole sample set shows a good correlation pointing to a uniform origin of organic matter. Compared with bulk analysis, the results of ASE-extracted sample material show only a slightly lower HI.
- Abb. 13: Beziehung zwischen Wasserstoff-Index (HI) und C/N-Verhältnis. Höhere C/N-Verhältnisse, die eine Zunahme des terrigenen organischen Eintrags anzeigen, korrelieren nicht mit einer zu erwartenden Abnahme des HI, vielmehr zeigt sich ein deutlicher Trend von höheren HI-Werten parallel zur Erhöhung des C/N-Verhältnisses.  
Relationship between the hydrogen index (HI) and the C/N ratio. The higher C/N ratios indicate an increase in terrigenous-derived organic matter input do not correlate with a decrease in HI as would be expected. On the contrary, increasing C/N ratios show a clear correlation with increasing HI-values.

- Abb. 14: Verhältnis von  $S_2/S_3$  aus der Rock-Eval Pyrolyse zum C/N-Verhältnis der Elementaranalytik. Auch hier korrelieren höhere C/N-Verhältnisse nicht wie erwartet mit niedrigeren  $S_2/S_3$ -Verhältnissen, sondern der entgegengesetzte Trend wird deutlich. Relationship between  $S_2/S_3$  from Rock-Eval Pyrolysis and the C/N ratio. In this diagram, increasing C/N ratios do not correlate with decreasing  $S_2/S_3$  ratios as expected but to the contrary show a trend with increasing  $S_2/S_3$  ratios.
- Abb. 15: Beispiele gut erhaltener fossiler Blätter, 53,84 m und 116,99 m Kerntiefe. Beide Blätter wurden für die separate Extraktion ausgewählt. Examples of well preserved fossil leaves, obtained from 53.84 m and 116.99 m core depth. Both leaves were chosen for separate lipid extraction.
- Abb. 16: Teufendiagramme der Extraktausbeuten von ASE-Extraktion und alkalischer Hydrolyse, normiert auf Sediment und auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff. Depth-plots of ASE and KOH-hydrolysis extraction yields, normalized to sediment and to TOC-content.
- Abb. 17: Zusammensetzung der sequentiellen ASE-Extrakte sowie der kumulierten ASE-Extrakte nach Lipidklassen. Während im 1. Extraktionsschritt hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und Carboxylsäuren extrahiert wurden, dominieren im 2. Extraktionsschritt hochpolare Komponenten die Extraktzusammensetzung. Composition of sequential ASE extract and combined ASE extracts. The first step mainly extracted hydrocarbons and carboxylic acids, the second extraction step yielded very high proportions of highly polar compounds.
- Abb. 18: Exemplarische Gaschromatogramme der einzelnen Lipid-Fractionen (DCM-Extrakt, Pr. 980065, 100,85 m). Komponenten der homologen Biomarker-Serien sind mit Symbolen versehen, die Nummern geben die Anzahl der Kohlenstoffatome an. Gegenüber dem durchschnittlichen Schwarzpelit des Enspel-Sees weist diese Probe vergleichsweise hohe Anteile der kurzkettigen Biomarker- Homologen auf, deutlich geringer ist hingegen der Gehalt an Steroid-Alkoholen, die etwa ab dem  $nC_{28}$  Alkohol eluieren. Der Gesamtextrakt der alkalischen Hydrolyse wird von Carboxylsäuren dominiert. n-Alkane und n-Alkohole treten nur untergeordnet auf und sind nicht beschriftet. Gas-chromatograms of lipid fractions (DCM-extract, sample 980065, 100.85 m). The homologue series of each compound class is denoted by symbols above the peak, the numbers give the chain length of the respective compound. In contrast to the average Enspel oilshale, this sample shows comparatively high proportions of short-chained biomarker homologues. On the contrary, the contribution of steroidal alcohols, which elute after  $nC_{28}$ -alcohol, to the alcohol fraction is low. Total extract obtained by saponification is dominated by carboxylic acids. n-Alkanes and n-Alcohols contribute only minor amounts to the hydrolysis extract and are not denoted.
- Abb. 19: Verteilungsmuster der extrahierbaren n-Alkane und n-Alkohole ausgewählter Proben. Distribution pattern of extractable n-alkanes and n-alcohols from selected samples.
- Abb. 20: Verteilungsmuster der extrahierbaren n-Carboxylsäuren und der durch alkalische Hydrolyse freigesetzten n-Carboxylsäuren ausgewählter Proben. Distribution pattern of the extractable n-carboxylic acids and the n-carboxylic acids released by KOH-hydrolysis from selected samples.
- Abb. 21: Ionenchromatogramm m/z 191 der Proben 980013 (19,68 m) und 980001 (2,75 m). Probe 980013 repräsentiert das typische Hopan-Spektrum der Enspel-Schwarzpelite. Probe 980001, in unmittelbarer Nähe zum überlagernden Basalt, zeigt ein deutlich umfangreicheres Hopan-Spektrum. Während im übrigen Probensatz Homohopane auf  $C_{31}$ - und  $C_{32}$ -Hopane in  $\beta\beta$ -Konfiguration beschränkt sind, treten in dieser Probe zusätzlich Homohopane bis Pentakishomohopane ( $C_{35}$ ) auf. Die Identifizierung der Substanzen ist in Tab. 1 wiedergegeben. Homohopane gleicher Kohlenstoffzahl sind farblich zusammengefaßt. Ion-chromatogram m/z 191 of samples 980013 (19.68 m) and 980001 (2.75 m). Sample 980013 represents the typical hopane distribution pattern of Enspel oilshales. Sample 980001, closely located to overlying basalt, clearly shows a more diverse suite of hopanes. While the occurrence of homohopanes is mostly limited to  $C_{31}$ - and  $C_{32}$ -bishomohopane in  $\beta\beta$ -configuration, sample 980001 shows additional homologues up to pentakishomohopane ( $C_{35}$ ). Peak identification is listed in tab. 1. Homohopanes of equal carbon number are given the same colour.

- Abb. 22: Repräsentatives Ionenchromatogramm m/z 191 der Carboxylsäure-Fraktion. Identifizierte Hopansäuren gleicher Kohlenstoffzahl sind gleichfarbig markiert. Eine detaillierte Peakbeschriftung wird in Tab. 2 gegeben.  
Ion-chromatogram m/z 191 of a representative carboxylic acid fraction. Identified hopanoic acids with identical carbon numbers are marked in the same colour. For detailed peak annotation, see tab. 2.
- Abb. 23: Ionenchromatogramme m/z 191 und m/z 205 zur Identifizierung von 2 $\beta$ -Methylhopanen und 2 $\beta$ -Methylhopansäuren. Die Identifizierung erfolgte anhand der jeweiligen Massenspektren. Das Auftreten von methylierten Hopanen und methylierten Hopansäuren belegt einen aktiven Methanogenese-Zyklus für den Enspel-See.  
Ion-chromatograms m/z 191 and m/z 205 for identification of 2 $\beta$ -methyl-hopanes and 2 $\beta$ -methyl-hopanoic acids. Identification is confirmed by the obtained mass spectra. The presence of both methylated hopanes and methylated hopanoic acids indicates an active methanogenic cycle within the Enspel lake.
- Abb. 24: Chromatogramm einer repräsentativen Alkohol-Fraktion (Pr. 990251, 133,41 m). Der vergrößerte Elutionsabschnitt zeigt die identifizierten Steroid-Alkohole. Eine Identifizierung der Stanole und 4-Methylstanole erlauben die Massenchromatogramme m/z 215 und m/z 229.  
Chromatogram of a representative alcohol fraction (sample 990251, 133.41 m). The enlarged region shows identified sterols. Mass-chromatograms of m/z 215 and m/z 229 allow the identification of stanols and 4-methylstanols, respectively.
- Abb. 25: Identifikation der Diasterene (O, m/z 257) und 4-Methyldiasterene ( $\nabla$ , m/z 271), deren Auftreten auf Probe 980001 am Top der Seeabfolge, 0,15 m unterhalb des Basaltes, beschränkt ist. Zur Orientierung ist darüber das TIC-Chromatogramm mit markierten n-Alkanen ( $\star$ ) dargestellt.  
Identification of diasterenes (O, m/z 257) and 4-methyldiasterenes ( $\nabla$ , m/z 271). These occur exclusively in the uppermost sample 980001 at the top of the lake-sequence, 0.15 m below the basaltic lava-flow covering the oil-shale deposit. For orientation, the TIC-chromatogram with indicated n-alkanes ( $\star$ ) is plotted above.
- Abb. 26: Lipidverteilungsmuster der separat extrahierten fossilen Blätter aus den Sedimenten des Enspel-Sees. Im Vergleich zu den Sedimentproben fallen vergleichsweise hohe Gehalte kurzkettiger Lipide auf. Die Verteilungsmuster der langkettigen Homologen sind sehr variabel und zeigen auch innerhalb derselben Art deutliche Unterschiede.  
Lipid distribution pattern of separately extracted fossil leaves from the Enspel lake sediments. Compared to the sediment samples, the fossil leaves contain high amounts of short-chain lipids. The distribution pattern of long-chain lipids are highly variable and exhibit significant differences within the same species.
- Abb. 27: Dreiecksdiagramm nach Huang & Meinschein (1976) zur Identifizierung der Herkunft des organischen Materials anhand von Steroid-Alkoholen. Dargestellt sind die relativen Anteile der C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>29</sub>-Stanole. Mit Ausnahme der Pr. 980013 und -27, die sich durch einen hohen Cholestanol-Anteil (C<sub>27</sub>-Stanol) auszeichnen, zeigt der Probensatz eine einheitliche Dominanz den C<sub>29</sub>-Stanols, begleitet von relativ hohen Anteilen des C<sub>28</sub>-Stanols.  
Ternary plot after Huang & Meinschein (1976) for organic matter source identification. The relative amounts of C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- und C<sub>29</sub>-stanols are displayed. Except for samples 980013 and -27, which show high abundances of cholestanol (C<sub>27</sub>-stanol), the sample set reveals a uniform predominance of C<sub>29</sub>-stanol accompanied by relatively high amounts of C<sub>28</sub>-stanol.
- Abb. 28: Ionen-Chromatogramm m/z 215 der Stanole für zwei Schwarzpelit-Proben. Probe 980027 (a) zeigt eine relativ hohe Konzentration des C<sub>27</sub>-Stanol (Cholestanol), welches bevorzugt auf Algeneintrag zurück geht, wogegen Probe 990245 (b) eine durchschnittliche Stanolverteilung der Enspel-Schwarzpelite zeigt, die von C<sub>29</sub>-Sterol dominiert wird und auf hauptsächlich Landpflanzen-stämmigen Eintrag organischen Materials hinweist.  
Ion-chromatogram m/z 215 representing stanol alcohols of two oilshale samples. Sample 980027 (a) shows a relatively high abundance of C<sub>27</sub>-stanol (cholestanol), preferably derived from algal input, whereas sample 990245 (b) shows an average stanol-distribution of Enspel oilshales dominated by C<sub>29</sub>-stanol, indicating mainly landplant-derived organic matter input.

- Abb. 29: Variation des Eintrags terrigenen organischen Materials in die Sedimente des Enspel-Sees.  
Variation of terrigenous organic matter input into the Enspel lake sediments.
- Abb. 30: Variation des autochthonen organischen Materials in den Enspel Schwarzpeliten anhand molekulare Marker sowie dem organischen SiO<sub>2</sub>-Gehalt.  
Variations of autochthonous organic matter contribution to the Enspel oilshales as identified by molecular markers and the organic SiO<sub>2</sub> content.
- Abb. 31: Beziehungen zwischen Hopansäuren und iso-Carboxylsäuren sowie nC<sub>16</sub>-Carboxylsäuren (obere Reihe) und Beziehungen zwischen Hopanen und nC<sub>15</sub>- sowie nC<sub>17</sub>-Alkanen (untere Reihe). Für die iso-Carboxylsäuren wird eine Korrelation mit dem Gehalt an Hopansäuren deutlich, was auf eine gemeinsame Quelle beider Substanzklassen hindeutet. In den übrigen Beziehungen werden keine Korrelationen deutlich, was die Annahme von algenstämmigem organischen Material als Quelle der kurzkettigen Lipide stützt.  
Relationships between hopanoic acids and iso acids and nC<sub>16</sub>-carboxylic acids (upper row) as well as relationship between hopanes and nC<sub>15</sub> and nC<sub>17</sub>-alkanes (lower row). Iso acids exhibit a correlation with hopanoic acid content, indicating identical sources for both compound classes. All other diagrams exhibit non-dependencies which supports the view that algal organic matter is the source of short-chain lipids.
- Abb. 32: Molekulare Indikatoren für mikrobielle Aktivität in den Sedimenten der Enspel-Seeabfolge. Gelb hinterlegt ist eine Phase hoher methanogener Aktivität, gekennzeichnet durch hohe Konzentrationen von 2β-Methylhopanen und 2β-Methylhopansäuren. Das grün hinterlegte Intervall markiert eine Periode verstärkt oxischer Bedingungen im Enspel-See, wodurch der Methanogenese-Zyklus temporär unterbrochen wurde. Im darüber folgenden Teufenintervall findet Methanogenese in deutlich geringerem Umfang statt.  
Molecular indications for microbial activity within the Enspel lake sequence. The yellow shaded interval represents a time of high methanogenetic activity as indicated by the occurrence of 2β-methyl-hopanes and 2β-methyl hopanoic acids which, in turn, indicate methylotropic bacteria. The green interval marks a period of more oxic conditions within the lake leading to a temporary termination of the methanogenetic cycle. In the following depth-intervall methanogenesis occurs to a lesser extent.
- Abb. 33: Daten der komponentenspezifischen Kohlenstoffisotopie der n-Alkane und n-Carboxylsäuren ausgewählter Proben (Liniendiagramme). Die Balkendiagramme geben die Konzentration der jeweiligen Komponenten in den analysierten Extraktfraktionen wieder [µg/g TOC]. Im kombinierten Diagramm rechts wurde die Skalierung so gewählt, daß n-Alkane und die jeweils korrespondierenden, um ein Kohlenstoffatom längeren Carboxylsäuren parallel dargestellt werden. Die horizontalen roten Balken geben die bulk-Isotopie des organischen Kohlenstoffs wieder.  
Compound-specific carbon isotopic data for n-alkanes and n-carboxylic acids of selected samples (line plots). The bar charts show the abundances of the respective compounds in the analyzed fraction [µg/g TOC]. In the combined plot (right), the scale for n-alkanes matches that of the corresponding carboxylic acid, which is plus one carbon-number. Horizontal red bars give the bulk organic carbon isotopic composition.
- Abb. 34: Teufendiagramme der komponenten-spezifischen Kohlenstoffisotopie der Hopane, Hopancarboxylsäuren sowie der n-Alkane und n-Carboxylsäuren.  
Depth plot of compound specific carbon isotopic data of hopanes, hopanoic acids, n-alkanes and n-carboxylic acids.



**B. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN**

ACL	Average Chain Length Index
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ATR	Aquatic/Terrigen Ratio
BF <sub>3</sub>	Bortrifluorid
BSTFA	N, O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid
C3-, C4-Pflanze	Planzen mit Photosynthese-Zyklus nach dem Calvin-Zyklus bzw. nach dem Hatch-Slack-Zyklus
CAM-Pflanze	Pflanze mit Photosyntheseweg nach dem Crassulacean Acid Metabolism
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
DCM	Dichlormethan
δ <sup>13</sup> C <sub>org</sub>	Isotopie des organischen Kohlenstoffs, hier bezogen auf PDB-Standard
GC-FID	Kapillarsäulen-Gaschromatographie mit Flammenionisations-Detektion
GC-irm-MS	Gaschromatographie-komponentenspezifische Isotopen-Massenspektrometrie
GC-MS	Kapillarsäulen-Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
HI	Wasserstoff-Index [mg KW/g TOC]
KOH	Kaliumhydroxid
KW	Kohlenwasserstoffe
m/z	Verhältnis der Masse m zur Ladung z
Ma	Millionen Jahre
MeOH	Methanol
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
NaSO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
nC <sub>x</sub>	n-Alkylipid mit x Kohlenstoffatomen
OI	Sauerstoff-Index [mg CO <sub>2</sub> /g TOC]
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoff-Ionenkonzentration
ppm	Parts Per Million
S <sub>1</sub>	Während der Thermovaporisation freigesetzte Kohlenwasserstoffe [mg KW/g Gestein] (Rock-Eval Analytik)
S <sub>2</sub>	Während der Pyrolysephase freigesetzte Kohlenwasserstoffe [mg KW/g Gestein] (Rock-Eval Pyrolyse)
S <sub>3</sub>	Während der Pyrolysephase freigesetzte Menge an CO <sub>2</sub> [mg CO <sub>2</sub> /g Gestein] (Rock-Eval Pyrolyse)
TC	Total Carbon [Gew.-%]
T <sub>max</sub>	Temperatur der maximalen Kohlenwasserstoff-Generation während der Rock-Eval Pyrolyse [°C]
TN	Total Nitrogen [Gew.-%]
TOC	Total Organic Carbon [Gew.-%]
TS	Total Sulfur [Gew.-%]



sample number	sample depth [core m]	TC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%]	CaCO <sub>3</sub> [Gew.-%]	TS [Gew.-%]	TN [Gew.-%]	C/N atomic corrected	TOC/TS	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ bulk [‰]
980001	2,75 m	19,90	19,66	2,00	1,33	0,74	31,15	14,8	-25,06
990241	3,44 m	17,92	17,67	2,08	1,18	0,54	38,16	15,0	-26,87
990242	3,79 m	16,67	17,09	0,00	2,72	0,51	38,72	6,3	-23,99
980003	8,05 m	19,70	19,16	4,50	0,60	0,57	39,25	31,9	-28,15
980004	8,30 m	17,00	16,46	4,50	0,65	0,45	42,64	25,3	-28,05
980005	9,04 m	11,14	11,08	0,50	0,52	0,32	40,38	21,3	-27,58
980582	9,70 m	26,35	26,46	0,00	1,40	0,71	43,76	18,9	-26,64
980006	10,03 m	30,75	30,48	2,25	0,51	0,67	53,17	59,8	-27,07
980007	16,53 m	29,16	29,10	0,50	0,79	0,75	45,25	36,8	-26,79
980008	16,84 m	14,78	13,96	6,83	0,46	0,36	44,73	30,3	-29,00
980009	17,37 m	20,92	20,57	2,92	1,77	0,58	41,36	11,6	-27,78
980010	17,95 m	21,24	21,00	2,00	1,10	0,64	38,07	19,1	-26,71
980011	18,93 m	32,49	32,40	0,75	1,47	0,84	44,99	22,0	-22,59
980012	19,20 m	19,32	19,02	2,50	0,73	0,47	47,18	26,1	-28,36
980013	19,68 m	11,97	11,72	2,08	0,63	0,33	41,33	18,6	-27,45
980014	20,20 m	15,63	14,39	10,33	0,96	0,39	43,01	15,0	-28,70
980015	20,67 m	28,79	28,64	1,25	0,79	0,59	56,25	36,3	-27,12
980016	20,92 m	8,84	8,05	6,58	0,66	0,25	37,55	12,2	-26,49
980017	21,34 m	15,25	14,52	6,08	0,82	0,38	44,21	17,7	-27,45
980018	21,64 m	22,43	21,59	7,00	0,56	0,38	66,24	38,6	-28,28
980019	22,95 m	3,69	3,64	0,42	0,26	0,11	39,07	14,0	-27,10
980020	26,84 m	19,57	18,99	4,83	0,62	0,43	51,50	30,6	-27,44
980021	29,22 m	21,31	20,31	8,33	0,81	0,44	54,22	25,1	-27,36
980022	45,80 m	14,03	13,62	3,42	0,51	0,30	52,95	26,7	-27,92
980023	46,15 m	16,25	15,73	4,33	1,27	0,36	51,60	12,4	-29,26
980024	46,38 m	12,41	12,15	2,17	0,50	0,29	48,84	24,3	-27,44
980596	46,86 m	26,20	26,56	0,00	1,03	0,64	48,13	25,8	-28,82
980026	48,21 m	16,89	16,13	6,33	0,48	0,38	49,65	33,6	-28,29
990243	48,97 m	22,86	21,63	10,25	0,92	0,54	46,70	23,5	-27,94
980027	49,45 m	17,44	17,17	2,25	1,18	0,44	45,03	14,6	-31,52
980028	51,28 m	16,08	14,28	14,99	1,19	0,51	32,64	12,0	-26,60
990244	51,80 m	19,54	19,20	2,83	0,98	0,57	39,60	19,6	-26,37
980030	53,56 m	17,32	16,78	4,50	1,15	0,53	36,79	14,6	-23,83
980031	56,98 m	20,34	20,01	2,75	0,74	0,40	58,32	27,0	-27,54
980032	57,38 m	25,40	25,31	0,75	1,04	0,64	46,46	24,3	-28,89
980033	57,76 m	17,54	15,83	14,24	0,55	0,40	46,14	28,8	
980598	58,04 m	20,40	20,43	0,00	1,53	0,54	43,97	13,4	-29,31
980035	59,95 m	10,23	10,04	1,58	1,01	0,26	45,03	9,9	-24,74
980036	61,52 m	16,60	16,37	1,92	0,94	0,38	49,99	17,4	-23,99
980037	62,28 m	22,15	21,18	8,08	0,46	0,45	55,33	46,0	-26,12
990245	63,52 m	18,45	18,82	0,00	1,60	0,60	36,86	11,8	-26,96
980039	75,28 m	9,91	9,80	0,92	0,57	0,25	45,69	17,2	-29,17
980040	76,37 m	10,57	9,96	5,08	0,42	0,31	37,47	23,7	-26,70
980041	76,94 m	11,74	10,80	7,83	1,34	0,35	36,24	8,1	-25,83
980042	77,85 m	16,98	16,19	6,58	0,50	0,40	46,73	32,4	-26,04
980043	78,04 m	16,04	15,27	6,41	0,48	0,38	46,86	31,8	-25,31
980599	78,60 m	22,69	22,68	0,12	1,32	0,57	46,05	17,2	-30,16
980045	79,12 m	14,84	14,58	2,17	0,49	0,35	48,56	29,8	-25,88
980046	83,73 m	15,64	15,00	5,33	0,58	0,39	45,21	25,9	-25,84
980047	84,59 m	15,51	14,43	9,00	0,68	0,42	40,05	21,2	-26,72
980048	85,69 m	17,90	17,11	6,58	0,74	0,59	33,98	23,1	-27,41
980049	86,03 m	16,02	14,94	9,00	0,98	0,38	45,83	15,2	
980050	87,59 m	8,21	8,16	0,42	0,40	0,22	42,71	20,4	-25,47
980051	87,74 m	19,76	19,68	0,67	1,35	0,54	42,49	14,6	-26,85
980052	87,90 m	14,92	14,64	2,33	1,43	0,44	39,11	10,2	-26,90
980053	93,99 m	8,90	8,83	0,58	0,84	0,30	34,31	10,5	-25,42

Anhang C-1: Daten der Elementar-Analytik und bulk Kohlenstoff-Isotopie.

Appendix C-1: Elemental analysis data and bulk organic carbon isotopic data.

Anhang C-1

sample number	sample depth [core m]	TC [Gew.-%]	TOC [Gew.-%]	CaCO <sub>3</sub> [Gew.-%]	TS [Gew.-%]	TN [Gew.-%]	C/N atomic corrected	TOC/TS	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org bulk}}$ [‰]
980054	94,28 m	12,16	10,26	15,83	0,50	0,31	38,15	20,5	-25,37
980055	94,90 m	4,50	4,39	0,92	1,04	0,16	32,00	4,2	-31,83
980056	95,50 m	5,35	5,25	0,83	1,46	0,18	33,32	3,6	-32,17
980057	95,97 m	20,57	19,27	10,83	1,62	0,50	44,95	11,9	-26,75
980604	97,17 m	8,59	8,66	0,00	1,34	0,25	40,00	6,5	-31,34
980059	97,55 m	7,71	7,64	0,58	2,29	0,26	34,25	3,3	-30,30
980060	98,50 m	16,60	15,86	6,16	2,00	0,44	42,42	7,9	-24,24
980061	100,10 m	9,68	9,47	1,75	1,61	0,30	36,79	5,9	-31,36
980062	100,26 m	6,68	6,31	3,08	0,92	0,21	34,42	6,9	-30,05
980063	100,35 m	2,37	2,32	0,42	0,35			6,6	-29,29
980064	100,58 m	5,76	4,98	6,50	0,50	0,18	32,23	10,0	-32,29
980065	100,89 m	5,81	5,80	0,08	0,88	0,21	32,70	6,6	-32,68
980066	101,93 m	3,97	3,46	4,25	0,37	0,16	25,22	9,4	-32,36
980067	102,52 m	5,92	5,68	2,00	0,45	0,20	32,84	12,6	-33,33
980068	102,74 m	6,19	6,16	0,25	0,75	0,20	35,89	8,2	-30,91
980069	102,82 m	2,30	2,30	0,00	0,28	0,09	29,80	8,2	-33,69
980070	103,19 m	6,28	6,13	1,25	1,05	0,22	32,55	5,8	-33,57
980071	111,01 m	5,68	5,62	0,50	0,38	0,20	33,07	14,8	-30,85
980610	111,27 m	5,87	5,68	1,58	0,38	0,19	34,83	15,1	-30,96
980072	111,33 m	6,49	6,45	0,33	0,92	0,23	32,70	7,0	-25,53
980073	111,40 m	9,79	9,66	1,08	1,51	0,31	36,32	6,4	-24,53
980611	111,57 m	5,53	5,33	1,67	0,59	0,19	32,11	9,1	-24,75
980075	112,37 m	30,41	29,79	5,16	2,58	0,78	44,70	11,5	-21,52
980076	115,17 m	9,49	9,47	0,17	1,52			6,2	-23,60
990247	116,25 m	21,23	20,77	3,83	2,44	0,60	40,36	8,5	-22,10
980077	116,41 m	10,17	9,68	4,08	0,68	0,28	40,12	14,2	-25,50
990248	117,03 m	16,53	16,70	0,00	0,49	0,46	42,34	34,1	-27,26
990249	117,38 m	19,52	19,67	0,00	0,75	0,54	42,61	26,2	-26,56
990250	117,74 m	17,98	18,11	0,00	0,83	0,51	41,41	21,8	-26,31
980078	118,72 m	7,99	7,72	2,25	1,08	0,26	35,02	7,1	-22,69
980079	122,99 m	14,22	13,83	3,25	1,11	0,42	38,66	12,5	-22,98
980080	123,20 m	18,82	18,55	2,25	1,48	0,52	41,59	12,5	-23,08
980081	124,84 m	23,79	21,99	14,99	2,42	0,60	42,75	9,1	-22,26
980082	125,15 m	14,30	13,99	2,58	3,05	0,39	41,83	4,6	-22,48
980083	125,53 m	19,29	19,17	1,00	2,01	0,51	43,42	9,5	-23,94
980617	125,59 m	28,65	28,79	0,00	2,71	0,69	48,65	10,6	-23,80
980084	128,33 m	19,63	19,09	4,50	0,62	0,41	53,89	30,8	-24,47
980085	128,68 m	30,33	29,63	5,83	0,81	0,62	55,73	36,6	-24,86
980618	128,90 m	26,19	26,04	1,21	0,71	0,58	52,36	36,9	-24,40
980619	128,96 m	31,91	32,24	0,00	0,77	0,74	50,58	41,9	-24,40
990251	133,41 m	13,97	14,24	0,00	1,33	0,38	43,30	10,7	-21,66
980088	135,03 m	5,56	5,36	1,67	1,42	0,17	36,74	3,8	-23,76
990252	138,67 m	18,40	18,93	0,00	3,36	0,61	36,26	5,6	-23,97
990253	138,99 m	19,50	19,48	0,17	3,18	0,58	38,98	6,1	-23,75
980089	139,57 m	2,74	1,45	10,75	2,45	0,06	28,44	0,6	
990255	139,90 m	3,11	3,06	0,42	6,07	0,12	29,20	0,5	-27,20

Anhang C-1 (Forts.): Daten der Elementar-Analytik und bulk Kohlenstoff-Isotopie.

Appendix C-1 (cont.): Elemental analysis data and bulk organic carbon isotopic data.

sample number	sample depth [core m]	TOC [wt.-%]	S <sub>1</sub> bulk [mg HC/g rock]	S <sub>2</sub> bulk [mg HC/g rock]	S <sub>3</sub> bulk [mg CO <sub>2</sub> /g rock]	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> bulk	T <sub>max</sub> bulk [°C]	HI bulk [mg HC/g TOC]	OI bulk [mg CO <sub>2</sub> /g TOC]
980001	2,75 m	19,66	3,25	90,66	3,25	27,90	431	461	17
990241	3,44 m	17,67	6,33	98,64	8,24	11,97	436	558	47
990242	3,79 m	17,09	4,71	83,11	9,18	9,05	440	486	54
980003	8,05 m	19,16	9,29	89,29	8,31	10,74	435	466	43
980004	8,30 m	16,46	9,44	74,46	7,68	9,70	430	452	47
980005	9,04 m	11,08	7,07	52,79	5,48	9,63	426	476	49
980582	9,70 m	26,46	10,17	131,98	11,18	11,81	437	499	42
980006	10,03 m	30,48	16,37	148,84	11,81	12,60	435	488	39
980007	16,53 m	29,10	17,98	137,08	13,16	10,42	434	471	45
980008	16,84 m	13,96	6,80	69,55	5,67	12,27	433	498	41
980009	17,37 m	20,57	9,41	100,58	9,70	10,37	433	489	47
980010	17,95 m	21,00	12,23	107,52	8,48	12,68	435	512	40
980011	18,93 m	32,40	20,00	176,06	12,73	13,83	438	543	39
980012	19,20 m	19,02	11,29	82,94	8,44	9,83	430	436	44
980013	19,68 m	11,72	6,61	54,11	5,52	9,80	428	462	47
980014	20,20 m	14,39	8,93	78,64	6,47	12,15	434	546	45
980015	20,67 m	28,64	17,19	145,02	12,21	11,88	436	506	43
980016	20,92 m	8,05	2,49	26,09	5,42	4,81	429	324	67
980017	21,34 m	14,52	9,58	70,21	6,59	10,65	432	484	45
980018	21,64 m	21,59	11,69	126,35	9,79	12,91	435	585	45
980019	22,95 m	3,64	1,05	12,90	2,17	5,94	424	354	60
980020	26,84 m	18,99	9,87	88,88	7,06	12,59	433	468	37
980021	29,22 m	20,31	7,77	95,48	8,32	11,48	437	470	41
980022	45,80 m	13,62	6,19	72,47	5,85	12,39	432	532	43
980023	46,15 m	15,73	7,65	80,87	6,51	12,42	429	514	41
980024	46,38 m	12,15	6,93	61,64	5,05	12,21	428	507	42
980596	46,86 m	26,56	12,01	132,95	10,61	12,53	434	501	40
980026	48,21 m	16,13	7,33	63,69	5,42	11,75	430	395	34
990243	48,97 m	21,63	14,24	135,67	10,00	13,57	436	627	46
980027	49,45 m	17,17	9,79	95,05	6,77	14,04	434	554	39
980028	51,28 m	14,28	7,00	54,40	7,08	7,68	417	381	50
990244	51,80 m	19,20	12,45	107,11	8,65	12,38	434	558	45
980030	53,56 m	16,78	6,90	53,02	6,41	8,27	431	316	38
980031	56,98 m	20,01	8,65	104,32	4,75	21,96	432	521	24
980032	57,38 m	25,31	13,12	122,26	7,95	15,38	431	483	31
980033	57,76 m	15,83	4,93	80,49	4,48	17,97	434	508	28
980598	58,04 m	20,43	7,23	110,61	9,52	11,62	434	541	47
980035	59,95 m	10,04	4,88	49,66	2,62	18,95	438	495	26
980036	61,52 m	16,37	9,23	82,60	3,49	23,67	434	505	21
980037	62,28 m	21,18	10,73	129,61	5,00	25,92	437	612	24
990245	63,52 m	18,82	8,50	91,04	8,22	11,08	430	484	44
980039	75,28 m	9,80	3,60	40,77	3,01	13,54	426	416	31
980040	76,37 m	9,96	4,30	44,19	3,45	12,81	426	444	35
980041	76,94 m	10,80	1,91	32,94	4,76	6,92	434	305	44
980042	77,85 m	16,19	8,14	85,56	4,30	19,90	435	528	27
980043	78,04 m	15,27	5,97	74,65	3,97	18,80	423	489	26
980599	78,60 m	22,68	8,37	117,96	9,18	12,85	432	520	40
980045	79,12 m	14,58	6,02	67,74	3,67	18,46	423	465	25
980046	83,73 m	15,00	8,21	77,77	4,05	19,20	429	518	27
980047	84,59 m	14,43	5,94	48,39	6,15	7,87	423	335	43
980048	85,69 m	17,11	14,54	72,54	7,00	10,36	421	424	41
980049	86,03 m	14,94	9,37	67,13	5,57	12,05	432	449	37
980050	87,59 m	8,16	2,50	31,05	4,17	7,45	413	380	51
980051	87,74 m	19,68	15,29	96,89	5,08	19,07	428	492	26
980052	87,90 m	14,64	10,29	63,74	4,22	15,10	425	435	29
980053	93,99 m	8,83	5,57	36,16	3,89	9,30	415	410	44

Anhang C-2: Daten der Rock-Eval Pyrolyse durchgeführt am unbehandelten Probenmaterial.

Appendix C-2: Bulk Rock-Eval pyrolysis data.

sample number	sample depth [core m]	TOC [Gew.-%]	S <sub>1</sub> bulk [mg HC/g rock]	S <sub>2</sub> bulk [mg HC/g rock]	S <sub>3</sub> bulk [mg CO <sub>2</sub> /g rock]	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> bulk	T <sub>max</sub> bulk [°C]	HI bulk [mg HC/g TOC]	OI bulk [mg CO <sub>2</sub> /g TOC]
980054	94,28 m	10,26	6,00	34,77	5,27	6,60	391	339	51
980055	94,90 m	4,39	1,58	13,38	2,03	6,59	408	305	46
980056	95,50 m	5,25	1,63	17,77	2,57	6,91	420	338	49
980057	95,97 m	19,27	15,61	94,59	5,00	18,92	431	491	26
980604	97,17 m	8,66	3,09	40,26	3,91	10,30	425	465	45
980059	97,55 m	7,64	3,14	24,31	2,78	8,74	421	319	36
980060	98,50 m	15,86	11,94	77,44	4,08	18,98	431	488	26
980061	100,10 m	9,47	3,87	36,66	4,41	8,31	426	388	47
980062	100,26 m	6,31	2,38	25,79	2,31	11,16	426	409	37
980063	100,35 m	2,32	0,57	7,08	1,15	6,16	423	305	50
980064	100,58 m	4,98	1,10	15,69	2,47	6,35	424	315	50
980065	100,89 m	5,80	2,26	24,97	2,28	10,95	425	431	39
980066	101,93 m	3,46	1,31	13,34	2,13	6,26	416	386	62
980067	102,52 m	5,68	1,83	19,50	2,57	7,59	413	344	45
980068	102,74 m	6,16	2,70	23,61	3,09	7,64	422	384	50
980069	102,82 m	2,30	0,55	6,11	1,11	5,50	420	266	48
980070	103,19 m	6,13	2,03	17,21	3,40	5,06	416	281	55
980071	111,01 m	5,62	1,85	16,68	3,54	4,71	416	297	63
980610	111,27 m	5,68	1,44	22,76	3,77	6,04	427	401	66
980072	111,33 m	6,45	5,82	26,93	2,04	13,20	413	418	32
980073	111,40 m	9,66	7,45	41,21	2,98	13,83	426	427	31
980611	111,57 m	5,33	3,17	26,76	2,73	9,80	432	502	51
980075	112,37 m	29,79	21,62	160,95	8,17	19,70	434	540	27
980076	115,17 m	9,47	8,72	42,18	3,17	13,31	420	445	33
990247	116,25 m	20,77	16,94	124,24	7,87	15,79	430	598	38
980077	116,41 m	9,68	4,36	45,96	4,58	10,03	431	475	47
990248	117,03 m	16,70	10,17	84,02	6,66	12,62	428	503	40
990249	117,38 m	19,67	10,87	102,38	8,16	12,55	430	521	41
990250	117,74 m	18,11	12,45	108,18	6,77	15,98	431	597	37
980078	118,72 m	7,72	3,89	35,33	3,22	10,97	428	458	42
980079	122,99 m	13,83	10,24	66,15	5,32	12,43	430	478	38
980080	123,20 m	18,55	15,17	89,39	5,92	15,10	428	482	32
980081	124,84 m	21,99	16,62	120,78	6,71	18,00	429	549	31
980082	125,15 m	13,99	8,41	51,96	5,30	9,80	424	371	38
980083	125,53 m	19,17	12,59	81,67	6,92	11,80	429	426	36
980617	125,59 m	28,79	18,96	164,43	10,89	15,10	434	571	38
980084	128,33 m	19,09	10,19	87,04	7,37	11,81	430	456	39
980085	128,68 m	29,63	18,31	161,30	11,30	14,27	433	544	38
980618	128,90 m	26,04	14,10	145,60	10,35	14,07	434	559	40
980619	128,96 m	32,24	18,50	187,70	11,75	15,97	433	582	36
990251	133,41 m	14,24	8,39	77,48	5,39	14,37	434	544	38
980088	135,03 m	5,36	2,23	22,29	2,47	9,02	429	417	46
990252	138,67 m	18,93	15,09	110,85	6,72	16,50	416	586	36
990253	138,99 m	19,48	14,08	116,88	6,33	18,46	419	600	33
980089	139,57 m	1,45	0,41	5,91	1,73	3,42	419	408	119
990255	139,90 m	3,06	0,43	1,85	2,35	0,79	388	60	77

Anhang C-2 (Forts.): Daten der Rock-Eval Pyrolyse durchgeführt am unbehandelten Probenmaterial.

Appendix C-2 (cont.): Bulk Rock-Eval pyrolysis data.

sample number	sample depth [core m]	TOC after ASE [wt-%]	S <sub>2</sub> ASE [mg HC/ g rock]	S <sub>3</sub> ASE [mg CO <sub>2</sub> / g rock]	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> ASE	T <sub>max</sub> ASE [°C]	HI <sub>ASE</sub> [mg HC/ g TOC]	OI <sub>ASE</sub> [mg CO <sub>2</sub> / g TOC]	TOC after KOH [wt-%]	S <sub>2</sub> KOH [mg HC/ g rock]	S <sub>3</sub> KOH [mg CO <sub>2</sub> / g rock]	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> KOH	T <sub>max</sub> KOH [°C]	HI <sub>KOH</sub> [mg HC/ g TOC]	OI <sub>KOH</sub> [mg CO <sub>2</sub> / g TOC]
980001	2,75 m	19,15	78,72	4,53	17,38	431	411	24	17,77	87,67	4,69	18,69	425	493	26
990242	3,79 m	15,35	65,39	7,29	8,97	430	426	47	14,53	73,33	11,92	6,15	429	505	82
980006	10,03 m	26,14	108,87	13,22	8,24	431	416	51	24,82	111,77	19,98	5,59	424	450	80
980013	19,68 m	10,22	40,16	5,55	7,24	426	393	54	8,96	39,08	6,47	6,04	420	436	72
980021	29,22 m	19,30	83,36	9,66	8,63	433	432	50	17,77	85,39	10,74	7,95	427	481	60
980596	46,86 m	20,60	87,64	10,44	8,39	431	425	51	18,86	88,75	14,49	6,12	418	471	77
980027	49,45 m	16,85	86,28	6,02	14,33	431	512	36	15,50	91,33	7,70	11,86	424	589	50
990244	51,80 m	15,38	72,66	8,21	8,85	428	472	53	13,71	72,23	10,76	6,71	422	527	78
980598	58,04 m	17,20	80,62	8,60	9,37	424	469	50	15,94	82,24	10,76	7,64	425	516	68
980036	61,52 m	13,65	68,46	5,43	12,61	434	502	40	11,90	68,85	6,53	10,54	425	579	55
980037	62,28 m	18,31	98,95	6,26	15,81	433	540	34	15,66	93,23	6,72	13,87	424	595	43
990245	63,52 m	15,93	63,48	8,13	7,81	428	398	51	14,59	65,93	10,88	6,06	423	452	75
980599	78,60 m	17,51	81,99	9,00	9,11	429	468	51	16,43	84,25	12,92	6,52	425	513	79
980052	87,90 m	12,68	49,37	5,79	8,53	426	389	46	11,16	47,97	6,35	7,55	419	430	57
980604	97,17 m	7,57	29,43	3,66	8,04	419	389	48	6,97	31,97	5,71	5,60	418	459	82
980065	100,89 m	5,66	20,29	2,86	7,09	424	358	51	5,09	22,34	3,40	6,57	420	439	67
980070	103,19 m	5,52	13,02	3,77	3,45	416	236	68	5,12	15,69	5,81	2,70	416	306	113
980611	111,57 m	4,64	20,88	2,62	7,97	426	450	56	4,24	23,26	3,42	6,80	428	549	81
980076	115,17 m	8,15	34,61	3,93	8,81	424	425	48	7,08	35,05	3,75	9,35	418	495	53
980079	122,99 m	13,31	58,25	5,81	10,03	430	438	44	11,90	59,52	6,33	9,40	423	500	53
980619	128,96 m	21,52	134,54	11,30	11,91	429	625	53	19,90	145,84	15,11	9,65	424	733	76
990251	133,41 m	11,61	55,08	5,60	9,84	428	474	48	10,76	59,98	7,84	7,65	428	557	73
990253	138,99 m	17,01	82,43	6,13	13,45	416	485	36	15,91	85,66	9,18	9,33	412	538	58
990255	139,90 m	2,66	1,27	2,50	0,51	387	48	94	2,49	3,00	3,38	0,89	396	120	136

Anhang C-3: Daten der Rock-Eval Pyrolyse durchgeführt am Extraktionsrückstand der ASE-Extraktion sowie am Rückstand der alkalischen Hydrolyse (KOH-Extraktion).

Appendix C-3: Data of Rock-Eval pyrolysis obtained from ASE-extraction residue and saponification (KOH-extraction) residue.

sample number	sample depth [core m]	1. extraction (DCM) [ppm]	1. extraction (DCM) [mg/g TOC]	2. extraction (CHCl <sub>3</sub> :MeOH) [ppm]	2. extraction (CHCl <sub>3</sub> :MeOH) [mg/g TOC]	Σ ASE extr. yields [ppm]	Σ ASE extr. yields [mg/g TOC]	KOH hydrolysis yields [ppm]	KOH hydrolysis yields [mg/g TOC]
980001	2,75 m	13400	68,0	11070	56,2	24470	124,2	20742	109,1
990242	3,79 m	6050	35,4	7190	42,0	13240	77,4	12243	79,5
980006	10,03 m	25240	82,8	20970	68,8	46210	151,6	19740	75,7
980013	19,68 m	6960	59,6	10782	92,3	17742	151,9	18918	182,8
980021	29,22 m	11235	55,4	14549	71,7	25784	127,1	22880	118,2
980596	46,86 m	21780	81,9	13830	52,0	35610	133,9	26058	126,3
980027	49,45 m	11059	62,4	14970	84,5	26029	146,9	20264	119,4
990244	51,80 m	16960	88,3	13930	72,6	30890	160,9	25027	163,1
980598	58,04 m	16000	78,4	7280	35,7	23280	114,1	18919	109,4
980036	61,52 m	8990	54,8	21450	130,8	30440	185,6	26224	192,2
980037	62,28 m	12792	60,4	25713	121,4	38505	181,8	39725	216,4
990245	63,52 m	8630	45,9	16550	88,0	25180	133,9	20052	126,3
980599	78,60 m	13420	59,1	10840	47,8	24260	106,9	16136	91,8
980052	87,90 m	12814	87,7	15431	105,6	28245	193,3	22732	179,5
980604	97,17 m	1760	20,2	3050	35,1	4810	55,3	9027	119,3
980065	100,89 m	1853	32,0	3196	55,3	5049	87,3	8599	157,9
980070	103,19 m	2030	33,3	4980	81,6	7010	114,9	5945	109,0
980611	111,57 m	2710	51,1	3850	72,6	6560	123,7	5973	130,0
980076	115,17 m	5735	60,3	7833	82,4	13568	142,7	15991	196,5
980079	122,99 m	11269	81,4	15115	109,2	26384	190,6	21184	160,3
980619	128,96 m	22410	69,6	12140	37,7	34550	107,3	24324	112,5
990251	133,41 m	7090	49,9	9240	65,1	16330	115,0	12724	109,3
990253	138,99 m	11700	60,0	13500	69,2	25200	129,2	16540	97,2
990255	139,90 m	4520	145,8	20420	658,7	24940	804,5	2540	96,0

**Anhang C-4:** Extraktionsausbeuten der sequentiellen ASE-Extraktionen sowie der alkalischen Hydrolyse (KOH-Extraktion), normiert auf Sediment (ppm) und organischen Kohlenstoff (mg Extr./g TOC).

**Appendix C-4:** Extraction yields of sequential ASE-extractions and alkalic hydrolysis (KOH-extraction), normalized to sediment (ppm) and TOC (mg extr./g TOC).

Sample number	Sample depth [core m]	first extraction (DCM extract)				second extraction (CHCl <sub>3</sub> :MeOH extract)				sum of ASE extractions			
		aliphatic+aromatic HC	alcohol fraction	carboxylic acids	high polar fraction	aliphatic+aromatic HC	alcohol fraction	carboxylic acids	high polar fraction	aliphatic+aromatic HC	alcohol fraction	carboxylic acids	high polar fraction
980001	2,75 m	30 %	3 %	28 %	38 %	3 %	2 %	41 %	54 %	19 %	3 %	33 %	45 %
980242	3,79 m	14 %	7 %	35 %	44 %	3 %	1 %	16 %	80 %	10 %	5 %	28 %	56 %
980006	10,03 m	13 %	11 %	40 %	36 %	6 %	4 %	22 %	69 %	10 %	9 %	34 %	46 %
980013	19,68 m	6 %	12 %	32 %	50 %	4 %	3 %	39 %	54 %	4 %	7 %	36 %	52 %
980021	29,22 m	6 %	6 %	36 %	51 %	5 %	2 %	27 %	67 %	5 %	4 %	32 %	59 %
980596	46,86 m	4 %	7 %	46 %	42 %	1 %	2 %	31 %	66 %	4 %	6 %	43 %	46 %
980027	49,45 m	6 %	4 %	49 %	41 %	7 %	2 %	18 %	74 %	5 %	3 %	36 %	56 %
980244	51,80 m	7 %	8 %	51 %	35 %	1 %	4 %	29 %	67 %	5 %	7 %	45 %	43 %
980598	58,04 m	7 %	8 %	48 %	37 %	2 %	1 %	22 %	75 %	6 %	7 %	43 %	44 %
980036	61,52 m	6 %	9 %	41 %	45 %	2 %	1 %	21 %	76 %	3 %	5 %	31 %	61 %
980037	62,28 m	3 %	4 %	47 %	46 %	3 %	2 %	14 %	81 %	3 %	3 %	35 %	59 %
980245	63,52 m	11 %	8 %	42 %	39 %	0 %	2 %	33 %	65 %	6 %	5 %	38 %	51 %
980599	78,60 m	5 %	6 %	45 %	44 %	1 %	1 %	39 %	59 %	4 %	5 %	43 %	48 %
980052	87,90 m	7 %	12 %	25 %	56 %	2 %	1 %	15 %	82 %	5 %	8 %	21 %	66 %
980604	97,17 m	13 %	9 %	43 %	35 %	5 %	2 %	33 %	60 %	8 %	5 %	37 %	51 %
980065	100,89 m	18 %	5 %	45 %	32 %	7 %	2 %	25 %	66 %	11 %	3 %	33 %	53 %
980070	103,19 m	18 %	6 %	39 %	37 %	3 %	1 %	31 %	65 %	8 %	3 %	34 %	56 %
980611	111,57 m	10 %	22 %	42 %	26 %	3 %	2 %	21 %	74 %	6 %	12 %	31 %	52 %
980076	115,17 m	10 %	9 %	30 %	51 %	4 %	4 %	27 %	65 %	7 %	6 %	28 %	59 %
980079	122,99 m	11 %	24 %	29 %	35 %	2 %	2 %	19 %	77 %	7 %	15 %	25 %	52 %
980619	128,96 m	6 %	27 %	32 %	35 %	1 %	2 %	28 %	68 %	5 %	21 %	31 %	42 %
990251	133,41 m	21 %	29 %	14 %	36 %	1 %	4 %	29 %	66 %	13 %	19 %	20 %	48 %
990253	138,99 m	13 %	8 %	30 %	49 %	1 %	2 %	44 %	54 %	7 %	5 %	37 %	51 %
990255	139,90 m	64 %	9 %	6 %	21 %	17 %	2 %	4 %	77 %	44 %	6 %	5 %	45 %

Anhang C-5: Zusammensetzung der ersten (DCM) und zweiten (CHCl<sub>3</sub>:MeOH) ASE-Extraktion sowie Zusammensetzung der Gesamt-ASE Extrakte.

Appendix C-5: Compound fraction composition of first (DCM) and second (CHCl<sub>3</sub>:MeOH) ASE-extractions and composition of total ASE-extracts.

sample number	sample depth [core m]	C <sub>27</sub> -stanol [µg/g]	C <sub>28</sub> -stanol [µg/g]	C <sub>29</sub> -stanol [µg/g]	dinostanol [µg/g]	dinosterol [µg/g]	β-amyrin [µg/g]	α-amyrin [µg/g]
980001	2,75 m	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,4	0,0
990242	3,79 m	37,7	59,4	87,9	134,0	70,8	349,4	65,3
980006	10,03 m	93,1	120,4	139,4	220,0	451,4	207,4	34,9
980013	19,68 m	67,2	39,5	79,3	191,8	629,0	59,3	27,6
980021	29,22 m	29,8	27,4	62,7	47,1	84,3	167,4	23,1
980596	46,86 m	61,9	44,4	122,3	36,6	140,7	368,9	51,9
980027	49,45 m	155,1	60,3	114,7	21,6	44,6	227,3	40,6
990244	51,80 m	17,1	12,1	43,8	0,0	29,3	197,8	79,8
980598	58,04 m	28,1	37,1	47,4	44,0	50,9	101,8	30,9
980036	61,52 m	7,0	15,8	17,9	0,0	106,3	58,4	29,4
980037	62,28 m	47,2	47,7	93,1	38,0	101,3	180,1	53,6
990245	63,52 m	17,7	25,0	61,7	13,0	74,3	126,6	41,4
980599	78,60 m	65,1	72,1	114,8	63,6	158,4	162,0	38,9
980052	87,90 m	24,0	46,1	81,3	207,3	359,1	255,9	100,3
980604	97,17 m	4,5	7,6	9,8	0,0	5,0	14,9	5,2
980065	100,89 m	1,8	3,1	5,1	0,0	0,7	7,4	3,0
980070	103,19 m	1,8	5,9	13,7	0,0	2,2	38,2	12,4
980611	111,57 m	15,5	66,8	139,0	96,2	546,2	277,8	152,4
980076	115,17 m	10,2	47,4	86,3	107,1	507,2	120,7	64,5
980079	122,99 m	55,7	182,3	264,4	2163,5	1390,2	322,8	161,2
980619	128,96 m	85,6	211,6	298,2	1638,3	1540,0	326,0	113,6
990251	133,41 m	43,6	146,6	205,6	770,1	699,1	247,2	145,3
990253	138,99 m	32,5	83,4	87,3	0,0	195,1	241,7	149,4
990255	139,90 m	15,3	53,3	67,9	0,0	133,1	56,8	134,7

Anhang C-6: Gehalte ausgewählter Steroid- Triterpenoid-Alkohole.

Appendix C-6: Yields of selected steroidal and triterpenoid alcohols.

sample number	sample depth [core m]	paleontological identification	ultrasonic extraction yields [ppm]	hydrolysis yields [ppm]	total lipids yields [ppm]
992403	53,84 m	<i>Laurophyllum</i> sp.	191.655	32.787	224.442
993178	111,07 m	<i>Laurophyllum</i> sp.	315.320	158.293	473.613
992796	101,75 m	<i>Carpinus grandis</i>	3.520	5.950	9.469
992406	116,99 m	<i>Carpinus grandis</i>	31.080	5.705	36.784

Anhang C-7: Extraktionsausbeuten der Blatt-Extraktionen.

Appendix C-7: Extraction yields of individual leaf extractions.

sample number	sample depth [core m]	nC <sub>15</sub> alkane [‰]	nC <sub>17</sub> alkane [‰]	nC <sub>19</sub> alkane [‰]	nC <sub>21</sub> alkane [‰]	nC <sub>23</sub> alkane [‰]	nC <sub>25</sub> alkane [‰]	nC <sub>27</sub> alkane [‰]	nC <sub>29</sub> alkane [‰]	nC <sub>31</sub> alkane [‰]	nC <sub>33</sub> alkane [‰]	ββ-Homohop-17(21)-en [‰]	Hopanoide B [‰]	Hopanoide C [‰]	ββ-Homohopanoic acid [‰]
980006	10,0					-28,5	-29,2	-29,7	-29,9	-30,2	-30,3	-56,0		-35,3	-32,9
980021	29,2						-32,0	-32,5	-29,3	-29,6	-30,5	-58,5		-39,7	-35,5
980027	49,4		-36,4	-39,9	-40,1	-35,2	-38,4	-35,7	-28,7	-34,4					
980036	61,5				-21,5	-21,4	-21,0	-19,5	-26,5	-29,7	-31,9	-49,7	-52,0	-51,4	-53,1
980037	62,3		-28,5	-27,4	-23,3	-21,5	-27,0	-21,2	-28,1	-32,0					
980052	87,9					-24,2	-31,0	-26,4	-30,5	-30,7	-34,2	-43,4	-52,4	-55,0	-53,3
980604	97,2		-32,0	-34,4	-36,1	-32,7	-29,2	-30,7	-30,7	-30,3	-29,7			-50,4	-48,9
980611	111,6							-27,8	-29,2	-30,1	-29,9	-37,7	-32,0	-49,3	-51,3
980079	123,0						-24,8	-27,3	-28,9	-29,3	-30,6	-36,9		-42,0	-46,7
990255	139,9					-17,3		-27,9	-29,5	-29,8	-34,7				

sample number	sample depth [core m]	nC <sub>16</sub> acid [‰]	nC <sub>18</sub> acid [‰]	nC <sub>20</sub> acid [‰]	nC <sub>22</sub> acid [‰]	nC <sub>24</sub> acid [‰]	nC <sub>26</sub> acid [‰]	nC <sub>28</sub> acid [‰]	nC <sub>30</sub> acid [‰]	nC <sub>32</sub> acid [‰]	αβ-bishomohopanoic acid [‰]	ββ-homohopanoic acid [‰]	ββ-bishomohopanoic acid [‰]	ββ-trishomohopanoic acid [‰]
980006	10,0	-27,2			-26,4	-27,2	-27,9	-27,0	-23,7	-28,4	-36,5	-60,1	-36,4	-31,3
980021	29,2				-30,6	-30,3	-32,6	-34,1	-27,2	-28,7	-44,3	-62,3	-47,7	-41,1
980027	49,4					-35,7	-37,3	-36,3	-31,0					
980598	58,0				-36,5	-32,0	-32,8	-30,4	-27,1	-25,3	-48,9	-58,3	-51,2	-36,6
980036	61,5					-22,5	-21,1	-17,3	-22,6	-28,7				
980037	62,3					-28,7	-27,8	-20,7	-25,7	-27,5				
980052	87,9	-24,2	-25,4		-25,5	-28,1	-29,2	-23,3	-26,0	-27,5	-49,0	-58,9	-48,2	-34,5
980604	97,2	-31,1	-30,7	-37,6	-38,2	-36,3	-31,4	-31,2	-30,3	-30,0	-59,9	-59,9	-50,0	-32,0
980065	100,9				-38,5	-35,1	-34,6	-33,5	-30,5				-63,8	
980070	103,2			-43,3	-43,0	-39,6	-37,5	-38,3	-33,0				-60,7	
980611	111,6	-29,0	-24,8		-24,3	-25,5	-27,3	-28,7	-27,2	-26,1	-66,6	-57,5	-53,9	-33,5
980079	123,0				-18,9	-26,3	-25,6	-27,2	-23,2	-24,0	-50,7	-47,4	-47,4	-32,0
980619	129,0				-27,3	-27,6	-27,5	-28,2	-24,8		-45,6	-55,1	-48,7	
990253	139,0				-22,2	-23,6	-25,0	-25,1	-21,6	-28,9	-55,0	-47,8	-47,8	
990255	139,9	-29,0	-26,4		-29,8	-32,8	-29,5	-26,2	-27,8	-28,9	-41,5	-51,1	-51,1	-30,5

Anhang C-8: Komponentenspezifischen Kohlenstoff-Isotopien für die Fraktionen der Aliphaten und der Carboxylsäuren.

Appendix C-8: Compound specific isotope data for aliphatic and carboxylic acid fractions.



## LEBENS LAUF

Name: Lüniger  
Vorname: Guido  
Geburtsdatum: 31. Oktober 1969  
Geburtsort: Neuss  
Familienstand: ledig

### Schul Ausbildung und Zivildienst

1976 - 1980 Grunds chule  
1980 - 1989 Besuch des Bettina von Arnim-Gymnasiums in Dormagen, Abitur  
1989 - 1990 Zivildienst beim Caritasverband für das Kreisdekanat Neuss,  
im Bereich „Mobiler sozialer Hilfsdienst“

### Hochschulausbildung

1990 - 1998 Studium der Geologie an der Universität zu Köln  
04/1993 Diplom-Vorprüfung im Studiengang Geologie/Paläontologie an  
der Universität zu Köln  
Diplom-Kartierung (Note 1,3)  
Titel: „Geologie des Unteren Stava-Tals und der Cornon-Gruppe  
(Provinz Trento, Italien)“  
Diplom-Arbeit innerhalb des European Network of Organic Geo-  
chemistry Laboratories (ENOG) (Note 1,0)  
Titel: „Geochemie der Lagunenfazies des Staßfurtkarbonats in  
der Bohrung Jena 106“  
02/1998 Diplom in Geologie an der Universität zu Köln (Gesamtnote 1,1)  
02/1998 – 2002 Promotionsstudium an der Universität zu Köln  
Thema: “Organisch- anorganisch- und isotopengeochemische  
Untersuchungen an Sedimenten des Ölschiefer-Vorkommens  
Enspel zur Rekonstruktion der Paläo-Ökologie“  
02/1998 – 01/2000;  
01/2001 – 12/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Geologischen Institut  
der Universität zu Köln  
Seit 05/2002 Wissenschaftlicher Assistent am Geographischen Institut der  
Universität Zürich, Labor für Bio-Geochemie



Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Lorenz Schwark betreut worden.

(Guido Lüniger)

Lüniger, G., Schwark, L., 2002. Charakterisation of sedimentary organic matter by bulk and molecular organic geochemical proxies: an example from Oligocene maar-type Lake Enspel, Germany. *Sedimentary Geology* 148, 275-288.

#### Tagungsbeiträge

Lüniger, G., Leythaeuser, D., Schwark, L., 1999. Organofacies of the Oligocene lacustrine Enspel Oil Shale Deposit, Germany. 2<sup>nd</sup> Int. Congress of Limnogeology, Abstract Volume, 31-32.

Lüniger, G., Leythaeuser, D., Schwark, L., 1999. Organofacies and early diagenesis of organic matter from the Oligocene lacustrine Enspel Oil Shale Deposit, Germany. 19<sup>th</sup> Int. Meeting on Organic Geochemistry, Abstract Volume, 209-210.

Clausing, A., Felder, M., Lüniger, G., Schudack, U., Gaupp, R., Schwark, L., 2000. Paleoeological reconstruction of the Upper Oligocene Fossilagerstätte Enspel (Germany) by a combination of organic petrology, organic geochemistry and isotope-geochemistry. European Palaeontological Association Workshop 2000 on Biomarkers and Stable Isotopes in Palaeontology, Abstract Volume, 25-28.

Lüniger, G., Pawellek, F., Schwark, L., 2000. Palaeoenvironmental reconstruction of Oligocene Enspel lake by organic and isotope geochemistry. 8<sup>th</sup> International Palaeolimnology Symposium 2000, Abstract Volume, 56.

Clausing, A., Felder, M., Lüniger, G., Schudack, U., Gaupp, R., Schwark, L., 2000. Paleoeological reconstruction of the Upper Oligocene Fossilagerstätte Enspel (Germany) by a combination of organic petrology, organic geochemistry and isotope-geochemistry. *Terra Nostra* 2000/3, 141.

Clausing, A., Felder, M., Lüniger, G., Schudack, U., Gaupp, R., Schwark, L., 2000. Paleoeological reconstruction of the Upper Oligocene Fossilagerstätte Enspel (Germany) by a combination of organic petrology, organic geochemistry and isotope-geochemistry. *Terra Nostra* 2000/6, 91-92.

Lüniger, G., Schwark, L., 2000. Organische Geochemie und Isotopengeochemie der Schwarzpelite der oberoligozänen Fossilagerstätte Enspel (Westerwald, Deutschland). *Terra Nostra* 2000/6, 296-230.

Lüniger, G., Schwark, L., 2001. Origin of organic matter of Oligocene maar-type Enspel Oil Shale Deposit (Westerwald, Germany), revealed by organic geochemical proxies and molecular data. 20<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Abstract Volume, 279-280.

