ORGANISCH-GEOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG VON WACHSEN UND ASPHALTEN VON STRÄNDEN DER DEUTSCHEN BUCHT UND AUS DEM SÜDLICHEN KALIFORNIEN

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

angenommene Dissertation

von Thomas Möhring

Geboren am 11. April 1971 in Damme

Erster Gutachter:Prof. Dr. Jürgen RullkötterZweiter Gutachter:Prof. Dr. Gerd LiebezeitPromotionsausschussmitglied:Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Tag der Disputation: 27.11.2003

Der Beginn aller Wissenschaften ist das Erstaunen darüber, dass die Dinge so sind, wie sie sind.

Aristoteles

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf folgenden nationalen und internationalen Tagungen in Form von Postern oder Vorträgen präsentiert:

Möhring, T., Rullkötter, J. (1999) Charakterisierung von Ölkontaminationen mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden. Posterpräsentation auf der 32. Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie in Oldenburg 25.05.-28.05.1999.

Möhring, T., Rullkötter, J. (1999) Molecular investigations of stranded paraffin waxes from beaches of the German Bight, North Sea, Germany. Posterpräsentation auf dem 19th International Meeting on Organic Geochemistry in Istanbul, Türkei, 06.09.-10.09.1999.

Möhring, T., Rullkötter, J. (1999) Molecular investigations of stranded paraffin waxes from beaches of the German Bight, North Sea, Germany. Vortrag beim International Workshop on Marine Pollution in Barcelona, Spanien, 29.09.-01.10.1999.

Möhring, T., Rullkötter, J. (1999) Molekulare Isotopenuntersuchungen an Wachsen von den Stränden der ostfriesischen Inseln. Vortrag beim Jahrestreffen der Analytiker der Deutschen Wissenschaftlichen Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle in Hamburg, 10.11.-11.11.1999.

Möhring, T., Rullkötter, J. (2000) Tracing wax contamination in the German Bight by HTGC-isotope ratio mass spectrometry. Posterpräsentation auf der 33. Diskussionstagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie in Berlin 27.02-01.03.2000. Ausgezeichnet mit dem Jochen Frantzen Preis für die beste Posterpräsentation.

Möhring, T., Rullkötter, J. (2000) Molecular investigations of stranded tar balls from beaches of the German Bight, North Sea, Germany. Posterpräsentation auf der Gordon Research Conference on Organic Geochemistry in Plymouth, NH, USA, 13.08.-18.08.2000.

Möhring, T., Rullkötter, J. (2001) Characterization of heavily biodegraded petroleum residues by porphyrin analysis. Posterpräsentation auf dem 20th International Meeting on Organic Geochemistry in Nancy, Frankreich, 10.09.-14.09.2001.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Organische Geochemie unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Rullkötter am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) der Universität Oldenburg.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. J. Rullkötter, der mir durch die Themenstellung und stetige Diskussionsbereitschaft die Möglichkeit zu dieser interessanten Arbeit gab. Durch seine Unterstützung und die mir gegebene Möglichkeit, an nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen, wurde meine wissenschaftliche Ausbildung besonders gefördert. Auch für das Sammeln der Proben aus Kalifornien sei an dieser Stelle gedankt. Herrn Prof. Dr. Gerd Liebezeit danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Barbara Scholz-Böttcher danke ich für die Einweisung und mir gewährte Freiheiten beim Arbeiten am GC-MS-System. Bei Dr. Ute Güntner und Dr. Michael Böttcher möchte ich mich für die Betreuung der Messungen am Isotopen-Massenspektrometer bedanken. Für die gute Zusammenarbeit am LC-MS-System gilt mein Dank Dr. Jens Griep-Raming.

Die Wilhelmshavener Raffineriegesellschaft, die Firma Schümann-Sasol und die Arbeitsgruppe Meeresphysik unter der Leitung von Dr. Rainer Reuter überließen mir freundlicherweise Rohöl- und Wachsproben als Referenzmaterial.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Organische Geochemie für das gute Arbeitsklima im Institut bedanken. Nicht zuletzt auch durch die Aktivitäten außerhalb der Arbeitszeit und die entstandenen Freundschaften wird mir diese Zeit in bester Erinnerung bleiben. Mein besonderer Dank gilt hier Dr. Heike Rütters für das hervorragende Klima im "Team Labor 2".

Ebenso möchte ich mich bei Dr. Sonja Schulte für die Durchsicht der Arbeit, ihre ständige Bereitschaft zur Diskussion und ihre vielfältigen Anregungen bedanken. Zudem danke ich an dieser Stelle meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums. Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Kristin für ihre immerwährende Unterstützung und die scheinbar nie endende Geduld mit mir während der Erstellung dieser Arbeit.

Abbildungsverzeichnis

Die Legenden sind teilweise in verkürzter Form wiedergegeben.

| Abb. 1.1: | Darstellung der relativen Anteile einzelner Quellen an dem Gesamteintrag von Öl in die Weltmeere (nach National Research Council, 2002). | 6 |
|-----------|---|----|
| Abb. 1.2: | Beispiele für gestrandete Asphalte und Wachse in Nord- deutschland: a) Asphalt vom Strand der Insel Norderney; b) Wachsklumpen vom Strand der Insel Mellum. | 6 |
| Abb. 2.1: | Bathymetrische Übersichtskarte der Nordsee. | 9 |
| Abb. 2.2: | Schematische Darstellung der drei Hauptschifffahrtswege im Bereich der Deutschen Bucht. | 11 |
| Abb. 2.3: | Verteilung der relativen Anteile der Öleinträge in der Deutschen Bucht basierend auf dem Bioindikator Seevo- gel (nach Fleet und Reineking, 2001). | 13 |
| Abb. 2.4: | Übersichtskarte des südlichen Kaliforniens (aus Microsoft Encarta). | 15 |
| Abb. 3.1: | Verteilung der deutschen Rohölimporte auf der Basis der Daten von 1997-1999 (Quelle: MWV, 1999a). | 21 |
| Abb. 4.1: | Übersicht über die Strukturformeln von Steroiden und der aus ihnen hervorgehenden Diageneseprodukte. | 28 |
| Abb. 4.2: | Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der Sterane als Funktion ihrer Kohlenstoffzahl und ihrer Herkunft bzw. des Ablagerungsmilieus von Sedimenten (nach Huang und Meinschein, 1976, 1979). | 29 |
| Abb. 4.3: | Übersicht über die Strukturformeln einiger pentacycli- scher Triterpenoide und der daraus hervorgehenden Kohlenwasserstoffe. | 32 |
| Abb. 4.4: | Grundstrukturen der beiden bedeutendsten pseudoho- mologen Porphyrinreihen: a) C ₃₂ -DPEP-Porphyrin und b) C ₃₂ -Etio-Porphyrin (beide als Vanadylkomplexe). | 34 |
| Abb. 5.1: | Vereinfachtes Aufarbeitungsschema für die Asphalt- und Rohölproben. | 41 |
| Abb. 5.2: | Charakteristische Absorptionsspektren für a) Nickel- Porphyrine und b) Vanadyl-Porphyrine. | 54 |
| Abb. 6.1: | Repräsentative Hochtemperaturgaschromatogramme der Gesamtextrakte zweier Wachsproben: a) Wachsprobe von Norderney, b) Wachsprobe von Wangerooge. Die Zahlen geben die Kettenlängen der <i>n</i> -Alkane an; ISTD: | |
| | Interner Standard (Squalan). | 62 |

- Abb. 6.2: Darstellung der unterschiedlichen Verteilungsformen der *n*-Alkane in den analysierten Wachsproben anhand von Beispielen von den Inseln Norderney (No-), Wangerooge (Wa-) und des Fischer-Tropsch Wachses (Re-5176).
- Abb. 6.3: Ausschnittsvergrößerung eines HT-Gaschromatogramms eines Wachsgesamtextrakts (No-4844-ges). Sie stellt den Bereich zwischen n-C₂₇H₅₆ und n-C₂₈H₅₈ und die in diesem Bereich eluierenden nicht-*n*-Alkane dar. Allgemeine Bezeichnung des Elutionsmusters: I: 2-Methyl-Alkan, II: 3-Methyl-Alkan, III: Methyl-Alkylcyclohexane, IV: Alkylcyclohexane, V: 4-Methyl-Alkan, VI: 5-Methyl-Alkan, VII: 6-Methyl-Alkan, VIII und IX: unbekannte Kohlenwasserstoffe mit je einem Doppelbindungsäquivalent (DBÄ).
- Abb. 6.4: Darstellung der MMAC-Verhältnisse für die untersuchten Wachsproben und die Referenzmaterialien; mit MMAC-Wert = Anteil von 2-Methyl-Octacosan zur Summe aus 2-Methyl-Octacosan, Methyl-*n*-Eicosanyl-Cyclohexan und *n*-Heneicosanyl-Cylohexan. MMAC-Wert = 1 entspricht synthetischen Wachsen.
- Abb. 6.5: δ^{13} C-Werte einzelner *n*-Alkane in den untersuchten Wachsproben.
- Abb. 6.6: δ^{13} C-Werte einzelner *n*-Alkane in den untersuchten Referenzmaterialien.
- Abb. 6.7: Kohlenstoffisotopenfraktionierung während der Fischer-Tropsch-Synthese (nach Lancet und Anders, 1970; Pillinger, 1984).
- Abb. 6.8: Darstellung des MMAC-Verhältnisses gegen den δ^{13} C-Wert (Mittelwert von *n*-C₂₄-42) der *n*-Alkane in den untersuchten Wachsproben.
- Abb. 6.9: Gaschromatogramme ausgewählter Aliphatenfraktionen der Proben aus dem südlichen Kalifornien.
- Abb. 6.10: Massenfragmentogramme der charakteristischen Fragmentionen der Sterane ($\Sigma m/z$ 217,2 und 218,2). Dargestellt sind die Fragmentogramme von Asphaltproben mit unterschiedlichem Abbaugrad der Sterane.
- Abb. 6.11: Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der Sterane für die Asphaltproben Ca-5221 (Coal Oil Point) und Ca-5225 (Venice Beach) sowie eines Rohöls der Monterey-Formation (Re-5063).

65

67

71

73

74

75

78

83

86

87

| Abb. 6.12: | Verteilung der relativen Anteile der Diasterane für die Proben aus dem südlichen Kalifornien sowie eines Rohöls der Monterey-Formation. Grundlage dieser Darstellung ist die Verteilung der Diasterane auf der Basis der 13β , 17α -(20S+R)-Isomere. | 90 |
|------------|--|-----|
| Abb. 6.13: | Massenfragmentogramme des charakteristischen Frag- mentions m/z 191,18 (tricyclische Terpane, hopanoide und nicht hopanoide pentacyclische Triterpane). | 93 |
| Abb. 6.14: | Darstellung der Massenfragmentogramme m/z 191,18 und m/z 177,16 für eine Probe vom Carpinteria State Beach (Ca-5213). | 95 |
| Abb. 6.15: | Darstellung des relativen Anteils der 17α , 21β -homo-Hopane gegen die Kohlenstoffzahl. | 99 |
| Abb. 6.16: | Darstellung der Triplet-Werte gegen das Verhältnis von 18α -22,29,30- <i>trinorneo</i> -Hopan (Ts) zur Summe aus 18α -22,29,30- <i>trinorneo</i> -Hopan (Ts) + 17α -22,29,30- <i>trinor</i> -Hopan (Tm). | 102 |
| Abb. 6.17: | Struktur des β -Carotans und ein Massenfragmento- gramm des für β -Carotan und Derivate (1,1,3-Trimethlyl- 2-alkyl-Cyclohexane) charakteristischen Fragmentions <i>m/z</i> 125,1, hier dargestellt für die Asphaltprobe vom Venice Beach. Die Zahlen geben die Kohlenstoffzahl pro Molekül wieder. | 105 |
| Abb. 6.18: | Repräsentatives Gaschromatogramm einer Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe, ISTD: interner Standard, d ₁₀ -Anthracen. | 106 |
| Abb. 6.19: | Darstellung eines Massenfragmentogramms des für MA- Steroide charakteristischen Fragmentions <i>m</i> /z 253,20. Eine Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Verbin- dungen geht aus Tabelle 6.7 hervor. | 108 |
| Abb. 6.20: | Verteilung der relativen Anteile der MA-Steroide in den Proben aus dem südlichen Kalifornien sowie in einem Rohöl aus der Monterey-Formation (Re-5063) (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> / <i>z</i> 253,20). | 110 |
| Abb. 6.21: | Darstellung einer Analyse der Fraktion der VO- Porphyrine mittels LC-MS. a) Massenfragmentogramm des Massenbereichs <i>m/z</i> 400-700; b) Massenfragmen- togramm der quasi-Molekülionen ([M+H] ⁺) der Etio- Porphyrine (Kohlenstoffzahlbereich 28 bis 33); c) Mas- senfragmentogramm der quasi-Molekülionen ([M+H] ⁺) der DPEP-Porphyrine (Kohlenstoffzahlbereich 28 bis 33). | 116 |
| Abb. 6.22: | Exemplarische Darstellung eines APCI-Massenspektrums. Es handelt sich hierbei um ein Isomer des C_{32} -DPEP-VO-Porphyrins. | 117 |

| Abb. 6.23: | Verteilung der relativen Anteile der dominierenden DPEP-VO-Porphyrine mit 30, 31 und 32 Kohlenstoffato- men pro Molekül. | 118 |
|------------|---|-----|
| Abb. 6.24: | Sterndiagramm der Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216) und von den La Brea Tar Pits (Ca-5223-5224). | 122 |
| Abb. 6.25: | Sterndiagramm der weiteren kalifornischen Proben (Ca- 5217-5221, Ca-5225, Ca-100-00). | 123 |
| Abb. 6.26: | Darstellung der δ^{13} C-Werte, aufgeteilt nach den Fundorten der Asphaltproben. | 126 |
| Abb. 6.27: | Darstellung der δ^{34} S-Werte aufgeteilt nach den Fundorten der Asphaltproben. | 127 |
| Abb. 6.28: | Darstellung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope für einige importierte Rohöle. | 128 |
| Abb. 6.29: | Darstellung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope der analysierten Asphaltproben. | 129 |
| Abb. 6.30: | Gaschromatogramm der Fraktion der aliphatischen/ alicy- clischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Baltrum. | 133 |
| Abb. 6.31: | Gaschromatogramm der Fraktion der aliphatischen/ ali- cyclischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Mellum. | 134 |
| Abb. 6.32: | Gaschromatogramme der Fraktion der aliphatischen/ alicyclischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Norderney (a) und eines Rückstandes aus dem Schiffsbetrieb (b). | 135 |
| Abb. 6.33: | Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der regulären Sterane in den Asphaltproben von Stränden der Deut- schen Bucht (Einteilung nach Huang und Meinschein, 1976, 1979). | 137 |
| Abb. 6.34: | Darstellung der Verteilung der regulären Sterane: a) für die Proben von der Insel Baltrum; b) für die Proben Ba- 3462-3464 im Vergleich zu verschiedenen als Referenz- materialien untersuchten Rohölen. | 138 |
| Abb. 6.35: | Darstellung der Triplet-Werte gegen die Ts/(Ts+Tm)- Verhältnisse für die Asphaltproben von den Stränden der Deutschen Bucht. Exemplarisch erfolgte hier eine Einteilung für Proben der Insel Norderney. Neben den angegebenen Gruppen ergeben sich für Norderney noch | |
| | vier weitere Einzelproben. | 142 |

| Abb. 6.36: | Dendrogramm der Klassifikationsanalyse der Asphaltpro- ben von den Stränden der Deutschen Bucht. Dargestellt ist die Bray-Curtis-Ähnlichkeit (Bray und Curtis, 1957) basierend auf Average Group Linkage anhand von normalisierten, nicht-transformierten Daten. | 145 |
|------------|--|------|
| Abb. 6.37: | Verteilung der analysierten Asphaltproben in Bezug auf ihren Ursprung. | 149 |
| Abb. A1: | Wachsproben vom Strand der Insel Norderney. | A-2 |
| Abb. A2: | Detaillierter Blick auf eine Wachsprobe vom Strand der Insel Mellum. | A-2 |
| Abb. A3 | Asphaltvorkommen am Strand der südkalifornischen Küste. | A-3 |
| Abb. A4 | Asphaltprobe vom Strand der Insel Baltrum. | A-3 |
| Abb. A5 | Ausgewählte Strukturen einiger Kohlenwasserstoff- Biomarker. | A-19 |
| Abb. A6 | Massenspektrum von β-Carotan. | A-21 |
| Abb. A7 | Massenspektrum von Pristan. | A-21 |
| Abb. A8 | Massenspektrum von Phytan. | A-22 |
| Abb. A9 | Massenspektrum von 2-Methyl-Pentacosan. | A-22 |
| Abb. A10 | Massenspektrum von 3-Methyl-Pentacosan. | A-23 |
| Abb. A11 | Massenspektrum von Nonadecyl-Cylohexan. | A-23 |

Tabellenverzeichnis

Die Legenden sind teilweise in verkürzter Form wiedergegeben.

| Tabelle 3.1: | Übersicht über die Proben aus dem südlichen Kalifor- nien. | 21 |
|--------------|---|-----|
| Tabelle 3.2: | Übersicht über die untersuchten Rohöle, Treibstoffe und Ölrückstände. | 23 |
| Tabelle 3.3: | Übersicht über die Referenzproben für die Wachs- analysen. | 23 |
| Tabelle 4.1: | Tabellarische Übersicht über die Reihenfolge des mikrobiellen Abbaus der Kohlenwasserstoff-Biomarker. | 37 |
| Tabelle 5.1: | Übersicht über die ausgewählten charakteristischen Fragmentionen für die massenspektrometrische Ana- lyse der Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe und die dazugehörigen Verbin- dungsklassen. | 49 |
| Tabelle 5.2: | Übersicht über die ausgewählten charakteristischen Fragmentionen für die massenspektrometrische Ana- lyse der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die dazugehörigen Verbindungsklassen. | 49 |
| Tabelle 6.1: | Übersicht über die Variationen des CPI, des Gehalts an <i>n</i> -Alkanen und der Maxima der Verteilungen für die untersuchten Wachsproben. | 63 |
| Tabelle 6.2: | Übersicht über die δ^{13} C-Werte und den Schwefelgehalt der Proben aus dem südlichen Kalifornien. | 81 |
| Tabelle 6.3: | Übersicht über die Verteilung der Steranparameter (ba- sierend auf den Massenfragmentogrammen <i>m/z</i> 217,19 und 218,20). | 85 |
| Tabelle 6.4: | Übersicht über einige Parameter basierend auf der Verteilung der Hopane und der Verteilung der tricyclischen Terpane (Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18). | 92 |
| Tabelle 6.5: | Zuordnung der einzelnen Verbindungen zu den Kenn- zeichnungen in Abb. 6.13. | 94 |
| Tabelle 6.6: | Übersicht über die Verteilung der monoaromatischen Steroide und des Verhältnisses der tri- zu monoaroma- tischen Steroide. | 107 |
| Tabelle 6.7: | Zuordnung der einzelnen Verbindungen zu den Kenn- zeichnungen in Abb. 6.19. | 109 |
| Tabelle 6.8: | Übersicht über den Anteil der Porphyrine am Ge- samtextrakt, die Ni/(Ni+VO)-Verhältnisse, die Vertei- lung der dominierenden DPEP-VO-Porphyrine sowie die PMP-Werte. | 112 |

| Tabelle 6.9: | Übersicht über die unterschiedlichen Abbaugrade der untersuchten Proben. | 120 |
|---------------|--|------|
| Tabelle 6.10: | Übersicht über einige Pauschalparameter der Asphalt- proben von den Stränden der Deutschen Bucht. | 124 |
| Tabelle 6.11: | Übersicht über die Bereiche und die Mittelwerte einiger auf der Verteilung der Sterane basierenden Parameter (Datengrundlage: Massenfragmentogramme m/z 217,19 und 218,20) Eine Definition der Parameter findet sich in Anhang IIe. | 136 |
| Tabelle 6.12: | Übersicht über einige Parameter basierend auf der Verteilung der Hopane bzw. der Verteilung tri- und tetracyclische Terpane in den Asphaltproben aus dem Bereich der Deutschen Bucht. Eine Definition der Parameter findet sich in Anhang IIe. | 141 |
| Tabelle A1: | Übersicht über die Ergebnisse der Wachsanalysen. | A-4 |
| Tabelle A2: | Tabellarische Übersicht über die für die kalifornischen Asphalt- und Gesteinsproben bestimmten Parameter. | A-5 |
| Tabelle A3: | Tabellarische Übersicht über die für die Asphalte der Nordsee bestimmten Parameter. | A-8 |
| Tabelle A4: | Tabellarische Übersicht über die für die untersuchten Rohöle bestimmten Parameter. | A-14 |
| Tabelle A5: | Definitionen der bestimmten Parameter. | A-17 |

Abkürzungsverzeichnis

| Am- | Amrum |
|-------|--|
| Ba- | Baltrum |
| Ca- | Kalifornien |
| CPI | Carbon Preference Index |
| DBÄ | Doppelbindungsäquivalent |
| eV | Elektronenvolt |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| GC | Gaschromatographie |
| GC-MS | kombinierte Gaschromatographie und Massenspektrometrie |
| GI. | Gleichung |
| HPLC | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie |
| ID | Innendurchmesser |
| ISTD | Interner Standard |
| KAS | Kaltaufgabesystem |
| LC-MS | kombinierte Flüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie |
| m/z | Masse-zu-Ladung |
| Me- | Mellum |
| MPLC | Medium Pressure Liquid Chromatography |
| MVV | Mineralölwirtschaftsverband e.V. |
| No- | Norderney |
| PMP | Porphyrin Maturity Parameter |
| Re- | Referenzmaterial |
| SIM | Selected Ion Monitoring |
| sm | Seemeile |
| u | atomare Masseneinheit |
| UCM | unresolved complex mixture |
| V-CDT | Vienna-Canyon Diabolo Troilit |
| V-PDB | Vienna-Pee Dee Belemnite |
| Wa- | Wangerooge |
| Z | Ladungszustand |

Inhaltsverzeichnis

| Kur | zfassung | und Abstract | 1 |
|-----------|----------------|--|----|
| <u>1.</u> | EINLEIT | UNG UND ZIELSETZUNG | 5 |
| <u>2.</u> | DIE UN | TERSUCHUNGSGEBIETE | 9 |
| 2.1 | Die N | ordsee | 9 |
| | 2.1.1 | Schiffsverkehr in der Nordsee | 11 |
| | 2.1.2 | Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen | 12 |
| | 2.1.3 | Rechtliche Grundlagen für die Bekämpfung von Meeresverschmutzungen im Bereich der Nordsee | 14 |
| 2.2 | Das s | üdliche Kalifornien | 15 |
| | 2.2.1 | Die Monterey-Formation | 16 |
| | 2.2.2 | Asphalte und Erdöle der Monterey-Formation | 16 |
| <u>3.</u> | PROBE | NMATERIAL | 18 |
| 3.1 | Wach | se (allgemein) | 18 |
| 3.2 | Probe | enmaterial Nordsee | 20 |
| 3.3 | Probe | enmaterial Kalifornien | 20 |
| 3.4 | Refer | enzmaterialien | 21 |
| | 3.4.1 | Rohöle | 21 |
| | 3.4.2 | Wachse | 23 |
| <u>4.</u> | WISSEN | ISCHAFTLICHE GRUNDLAGEN | 24 |
| 4.1 | Biolog | gische Markierer in Asphalten und Erdölen | 24 |
| 4.2 | Verän von B | derungen der Zusammensetzung und der Verteilung siomarkern in Erdöl aufgrund von Abbauprozessen | 36 |
| 4.3 | Verhä | Itniswerte stabiler Isotope | 39 |
| | 4.3.1 | Kohlenstoff | 39 |
| | 4.3.2 | Schwefel | 40 |

| <u>5.</u> | Метно | DEN | 41 |
|-----------|--------|---|----|
| 5.1 | Aufarl | beitung der Rohöl- und Asphaltproben | 41 |
| | 5.1.1 | Ultraschallextraktion | 42 |
| | 5.1.2 | Bestimmung des Schwefelgehalts | 42 |
| | 5.1.3 | Interne Standardisierung der Gesamtextrakte | 42 |
| | 5.1.4 | Abtrennung der in <i>n</i> -Hexan unlöslichen Komponenten | 43 |
| | 5.1.5 | Säulenchromatographische Gruppentrennung des Bitumens | 43 |
| | 5.1.6 | Entschwefelung der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe | 45 |
| | 5.1.7 | Trennung der geradkettigen von den verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen | 45 |
| | 5.1.8 | Derivatisierung der Heterokomponenten | 46 |
| | 5.1.9 | Gaschromatographische Analyse der Fraktionen | 47 |
| | 5.1.10 | Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse | 47 |
| | 5.1.11 | Identifizierung und Quantifizierung der Inhaltsstoffe | 50 |
| | 5.1.12 | Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse | 50 |
| 5.2 | Analy | se der Geoporphyrine in den Asphaltproben | 53 |
| | 5.2.1 | Extraktion der Asphaltproben | 53 |
| | 5.2.2 | Säulenchromatographische Trennung der Porphyrine | 53 |
| | 5.2.3 | Quantifizierung der Vandyl- und Nickelporphyringehalte als Summenparameter | 54 |
| | 5.2.4 | Flüssigkeitschromatographisch-massenspektrometrische Analyse (HPLC-MS) der Porphyrinfraktionen | 55 |
| 5.3 | Analy | se der Wachsproben | 56 |
| | 5.3.1 | Extraktion der Wachsproben | 56 |
| | 5.3.2 | Standardisierung der Gesamtextrakte | 56 |
| | 5.3.3 | Hochtemperaturgaschromatographische Analyse der Gesamtextrakte | 57 |
| | 5.3.4 | Hochtemperaturgaschromatographisch– massenspektrometrische Analyse der Gesamtextrakte | 58 |
| | 5.3.5 | Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse individueller <i>n</i> -Alkane in Wachsproben | 59 |

| <u>6.</u> | ERGEB | NISSE UND DISKUSSION | 61 |
|-----------|----------------|---|------------|
| 6.1 | Zusar | mmensetzung der gestrandeten Wachse | 61 |
| | 6.1.1 | n-Alkane der Wachsproben | 62 |
| | 6.1.2 | Zusammensetzung der nicht-n-Alkane | 67 |
| | 6.1.3 | Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der <i>n</i> -Alkane | 72 |
| | 6.1.4 | Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der Wac | chse 76 |
| 6.2 | Zusar | mmensetzung der Proben aus dem südlichen Kaliforn | ien 79 |
| | 6.2.1 | Zusammensetzung des Gesamtmaterials | 80 |
| | | 6.2.1.1 Kohlenstoffisotopenzusammensetzung | 80 |
| | | 6.2.1.2 Gehalt an Schwefel | 81 |
| | | 6.2.1.3 Zusammensetzung der Fraktion der aliphatisch/alicyclischen Kohlenwasserstoffe | 82 |
| | 6.2.2 | Spezielle Verbindungen in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe | 104 |
| | 6.2.3 | Zusammensetzung der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe | 106 |
| | 6.2.4 | Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der kalifornischen Asphalt- und Gesteinsproben | 119 |
| 6.3 | Zusar von d | mmensetzung der Asphaltproben Ien Stränden der Deutschen Bucht | 124 |
| | 6.3.1 | Verhältniswerte der stabilen Isotope | 125 |
| | 6.3.2 | Gehalt an Schwefel | 130 |
| | 6.3.3 | Zusammensetzung der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe | 131 |
| | 6.3.4 | Statistische Korrelationsanalyse | 144 |
| | 6.3.5 | Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der Asphalte von den Stränden der Deutschen Bucht | 147 |
| 7. | ZUSAMI | MENFASSUNG DER ERGEBNISSE DER ORGANISCH- | |
| | <u>GEOCHI</u> | EMISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER GESTRANDETEN | |
| | WACHS | E UND ASPHALTE | 150 |
| | | | |
| <u>8.</u> | LITERA | TUR | <u>153</u> |
| <u>9.</u> | ANHAN | G | <u>A-1</u> |

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse von organisch-geochemischen Untersuchungen an gestrandeten Wachsen und Asphalten von Stränden der Deutschen Bucht und aus dem südlichen Kalifornien vorgestellt. Das untersuchte Probenmaterial stellt dabei typische Erscheinungsformen von Rückständen aus Erdöl oder Erdölprodukten dar, wie sie weltweit an den Stränden der Meere gefunden werden. Die Bestimmung der molekularen Zusammensetzung des organischen Materials und der Verhältnisse stabiler Isotope wurde im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um das Material in einer Form zu charakterisieren, die Rückschlüsse auf den Ursprung des Materials und den Grad der mikrobiellen Überarbeitung erlauben. Des Weiteren wurde eine Methode entwickelt, um sehr stark biodegradierte Ölrückstände anzusprechen.

Die Untersuchungen der Wachse lieferten auf molekularer Ebene und in der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der *n*-Alkane den Hinweis auf das Vorkommen von zwei Wachstypen. Zum einen handelt es sich dabei um rohölbürtige Wachse. Sie sind durch das Auftreten von monocyclischen Kohlenwasserstoffen und δ^{13} C-Werte der *n*-Alkane von ~-29‰ gekennzeichnet. Bei den anderen Proben wurde durch einen Vergleich mit Referenzmaterialien deutlich, dass es sich um synthetische Wachse handelt, die durch die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt wurden. Bei diesen Wachsen sind keine monocylischen Verbindungen nachweisbar, und die δ^{13} C-Werte der *n*-Alkane erweisen sich mit ~-40‰ als isotopisch signifikant leichter.

Die Proben aus dem südlichen Kalifornien konnten der geologischen Monterey-Formation zugeordnet werden. Die Verteilung der Biomarker wird dabei von Verbindungen bestimmt, die darauf schließen lassen, dass die Zusammensetzung des Muttergesteins von marinem organischem Material dominiert wurde. Es zeigt sich aber in Bezug auf die Ablagerungsbedingungen und die relativen Verhältnisse der Biomarker zueinander die hohe lokale Variabilität des Ablagerungsraums.

Alle untersuchten Proben geben zudem Hinweise auf eine mikrobielle Überarbeitung, wobei der Grad dieses Abbaus zwischen den Proben variiert. Der Abbau reicht in einigen Proben bis zur Beeinflussung der Verteilung der 17α ,21 β -Hopane. Aus diesem Grund wurde mit der LC-MS-Analytik der Porphyrine die Möglichkeit geschaffen, weitere Informationen für eine eindeutige Charakterisierung stark biodegradierter Rückstände zu erschließen.

Die Bestimmung verschiedener organisch-geochemischer Parameter bei den untersuchten Asphaltproben von den Stränden im Bereich der Deutschen Bucht führt zu dem Schluss, dass eine Vielzahl von Quellen für das Auftreten dieser Rückstände verantwortlich ist. Ein Vergleich mit Referenzmaterialien zeigt dabei, dass es sich in der Mehrzahl der Fälle (>90%) um Materialien handelt, die im Schiffsbetrieb eingesetzt werden, wie z.B. Treibstoff- oder Schmierstoffrückstände. Die gefundenen Rohölrückstände ließen sich durch einen Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, nach Deutschland importierten Rohölen nicht zuordnen. Eine Beeinflussung durch physiko-chemische oder mikrobielle Vorgänge, wie sie für die kalifornischen Proben beobachtet wurde, lässt sich bei diesen Asphalten gar nicht bzw. nur in sehr geringem Maße nachweisen.

Abstract

This thesis summarizes the results of organic geochemical investigations of stranded paraffin waxes and asphalts from beaches of the German Bight, North Sea, Germany, and from southern California, USA. The collected materials represent typical forms of crude oil residues or residues of refined products which can be found in the marine environment all over the world. Both, the composition on the molecular level and the isotopic composition were used to characterize these materials with regard to their origin and the degree of possible microbial degradation. Moreover, a protocol was established to characterize very heavily biodegraded residues.

The analysis of the paraffin waxes on a molecular level and by the carbon isotopic composition of selected *n*-alkanes revealed the presence of two groups of waxes. On the one hand there are crude oil-derived waxes, which are characterized by the occurrence of monocyclic hydrocarbons and δ^{13} C values of around -29‰. On the other hand, by comparison with reference materials, it was possible to determine that the second group of waxes is of synthetic origin. These waxes are produced by indirect coal liquification in form of the Fischer Tropsch synthesis. In this type of material no monocyclic components could be detected, and the δ^{13} C values of *n*-alkanes are isotopically significantly lighter (~-40‰).

Using organic geochemical methods all samples from southern California could be related to the geologic Monterey Formation. The distribution and relative amounts of the biomarkers lead to the conclusion that the organic matter of the source rock is mainly derived from marine organisms. Moreover, the composition of the biomarker patterns reflect not only the marine influence but also the high local variability of the depositional setting.

All investigated samples showed indications for microbial degradation of the organic matter. The degree of biodegradation varies among the samples. Starting from samples in which just *n*-alkanes and acyclic isoprenoids were removed (biodegradation level 5 according to Peters and Moldowan, 1993), biodegradation ranged up to samples in which the distribution of 17α , 21β -hopanes was influenced (biodegradation level 8). For this reason a protocol for the LC-MS analysis of porphyrins was established and used to get additional information on the characterization of these very heavily biodegraded residues.

The organic geochemical investigations of the asphalt samples from the beaches of the German Bight lead to the conclusion that there were several different sources which were responsible for the occurrence of such residues. A comparison with analyzed reference materials revealed that the majority of the samples (>90%) originate from residues of lubricating oil or bunker fuel. Moreover, the source of the collected crude oil residues could not be determined by analyzing and comparison with several imported crude oils. In contrast to the Californian samples, asphalts from beaches of the German Bight showed no or just traces of weathering effects or microbial degradation of the organic matter.

1. Einleitung und Zielsetzung

Das Auftreten von Erdölrückständen bzw. Erdölprodukten als Strandgut ist ein weit verbreitetes Phänomen an den Küsten der Weltmeere. Es wird davon ausgegangen, dass jährlich bis zu 8,4•10⁶ t Öl unbeabsichtigt in die Meere gelangen (National Research Council, 2002). Die Quellen für diese Einträge sind unterschiedlicher Natur. Am stärksten werden von der Öffentlichkeit Havarien von Rohöltankern beachtet wie z.B. die der Prestige (2002) oder der Exxon Valdez (1989), bei denen jeweils große Mengen Öl austraten, oder Havarien von Frachtern wie der Pallas (1998), bei denen vergleichsweise geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen in Form von Schiffstreibstoff freigesetzt wurden. Daneben kommt es auch im täglichen Schiffsbetrieb zum Eintrag von Öl ins Meer, z.B. beim Be- und Entladen von Tankern, durch Abpumpen des Bilgenwassers, Undichtigkeiten an den Antriebswellen oder durch das Waschen der Tanks mit Seewasser, das später ins Meer zurückgepumpt wird. Weitere mögliche Quellen ergeben sich bei der Offshore-Ölförderung. Hier kommt es durch ölbelastetes Förderwasser zum Eintrag und damit zur Belastung der Umwelt. Ein weiteres Problem sind so genannte "blowouts", bei denen Rohöl unkontrolliert aus Bohrlöchern austritt. Als Beispiel für ein solches Ereignis sei hier der "blowout" der Plattform IXTOC I genannt, bei dem etwa 0,5•10⁶ t Rohöl in den Golf von Mexiko flossen. Neben diesen förder- und transportbedingten Quellen sind der Eintrag aus Flüssen und der Atmosphäre als zwei weitere wichtige Quellen zu nennen, wobei der Ursprung für die eingetragenen Erdölkohlenwasserstoffe hier zu großen Teilen in Abwässern und Abgasen von Industriebetrieben, besonders der erdölverarbeitenden Industrie, zu finden ist. Des Weiteren gibt es auch natürliche Quellen für den Öleintrag in die Meere. Es handelt sich dabei um Ölaustritte, bei denen z.B. durch tektonische Aktivität das Deckgestein einer Lagerstätte so verändert wurde, dass Öl austreten kann. Diese natürlichen Quellen (englisch: "seeps") treten deshalb oft an tektonisch aktiven Plattenrändern auf.

Der Anteil der einzelnen Quellen an dem Gesamteintrag ist jedoch schwer festzulegen, da es nur wenige genaue Zahlenangaben gibt. Das National

Research Council (NRC) der amerikanischen Regierung veröffentlichte 2002 eine Studie, die eine Abschätzung der relativen Anteile beinhaltet (Abb. 1.1). Danach bilden die oben genannten Quellen den größten Anteil am Gesamteintrag.



Abb. 1.1: Darstellung der relativen Anteile einzelner Quellen an dem Gesamteintrag von Öl in die Weltmeere (nach National Research Council, 2002).

Neben dem bekannten Bild der verölten Seevögel äußern sich Ölverschmutzungen in Form von Asphalt- und Wachsklumpen, die an die Strände der Inseln oder die Festlandsküste angespült werden (Abb. 1.2).



Abb. 1.2: Beispiele für gestrandete Asphalte und Wachse in Norddeutschland: a) Asphalt vom Strand der Insel Norderney; b) Wachsklumpen vom Strand der Insel Mellum.

Die Frage nach dem Ursprung der Verschmutzungen führt zu der Frage nach Methoden, die zur Charakterisierung und Identifizierung solcher Materialien eingesetzt werden können (Blumer und Sass, 1972; Bentz, 1976). Die Methoden der organischen Geochemie liefern diese Möglichkeit. Basierend auf dem Konzept der molekularen Fossilien (Eglinton et al., 1964; Eglinton und Calvin, 1967), das ursprünglich im Rahmen der Erdölexploration entwickelt wurde, lassen sich auftretende Verschmutzungen mit einem "chemischen Fingerabdruck" belegen, der zur Identifizierung des Ursprungs der Verschmutzung führen kann (Übersichten in Mackenzie, 1984; Tissot und Welte, 1984; Peters und Moldowan, 1993; Volkman et al., 1997).

Neben den molekularen Charakteristika lassen sich die Verhältnisse stabiler Isotope (C, S, N, H) zur Identifizierung heranziehen. Dies kann sowohl auf molekularer Ebene (Meier-Augenstein, 1999 und Zitate darin) als auch in Form von Pauschalparametern des gesamten Materials geschehen (Sweeney et al., 1980; Hartman und Hammond, 1981; Kvenvolden et al., 1995; Becker und Hirner, 1998). Die Anwendbarkeit dieser Ansätze wird durch eine Vielzahl von Studien von Ölrückständen aus verschiedenen Bereichen der Welt belegt (Dahlmann und Müller-Navarra, 1997; Kvenvolden et al., 2000; Wang et al., 2001).

Im Rahmen dieser Arbeit sind Asphalte und Wachse von den Küsten einiger Nordseeinseln und aus dem Bereich des südlichen Kaliforniens unter Berücksichtigung folgender Ziele und Fragestellungen analysiert worden:

- Charakterisierung der Asphalte und Wachse mit Hilfe ausgewählter organisch-geochemischer Parameter auf molekularer Ebene und Bestimmung der Verhältnisse stabiler Isotope (C, S) am Gesamtmaterial. Welche Rückschlüsse lassen sich in Bezug auf den Ursprung des untersuchten Materials ziehen?
- Können durch den Vergleich mit untersuchten Referenzmaterialien die Quellen des Materials bestimmt werden, und lassen sich die chemischen Signaturen der nach Deutschland importierten Rohöle oder Erdölprodukte in den Strandfunden wiederfinden?

7

- Können auf molekularer Ebene Anzeichen für einen mikrobiellen Abbau des Materials gefunden werden?
- Welche Methoden stehen zur Verfügung, um stark biodegradierte Rückstände zu charakterisieren und somit trotz der chemischen Veränderung eine Bestimmung der Herkunft zu ermöglichen?

2. Die Untersuchungsgebiete

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Probenmaterial stammt aus zwei Gebieten. Zum einen wurden gestrandete Wachse und Asphalte von Stränden entlang der Deutschen Bucht untersucht. Zum anderen handelt es sich um gestrandete Asphalte und frische Ölaustritte aus Kalifornien, USA.



2.1 Die Nordsee

Abb. 2.1: Bathymetrische Übersichtskarte der Nordsee.

Die Nordsee ist ein epikontinentales Randmeer des atlantischen Ozeans. Sie wird im Norden durch den 62. nördlichen Breitengrad begrenzt. Im Westen bildet eine Linie zwischen Cap Gris Nez (Frankreich) und South Foreland (Vereinigtes Königreich) die Grenze zum Ärmelkanal, während im Osten die Grenze zum Skagerak zwischen Hanstholm (Dänemark) und Lindesnes (Norwegen) verläuft. Das Gebiet umfasst damit eine Fläche von etwa 750.000 km² und bei einer mittleren Wassertiefe von 90 m ein Volumen von rund 94.000 km³. Die Wassertiefen variieren jedoch sehr stark und reichen von etwa 20 bis 30 m im Bereich der Doggerbank bis zu 700 m in der Norwegischen Rinne (Becker, 1990; Ducrotoy et al., 2000).

Obwohl die Nordsee schon seit dem Jura (~180 Ma vor heute) besteht, existiert sie in der heutigen Form erst seit dem Holozän bzw. seit dem letzten Glazial. Während der letzten Eiszeit sind große Bereiche der heutigen Nordsee trocken gefallen, so dass die Küstenlinie etwa nördlich der heutigen Doggerbank verlief. Im Laufe des aus dem Abschmelzen der Gletscher resultierenden Meeresspiegelanstiegs bildete sich nach Transgressions- und Regressionszyklen die heutige Form heraus (Becker, 1990; Behre, 1993).

Der Wasserhaushalt wird durch den Einstrom von salzreichem Wasser aus dem Atlantik, sowohl aus dem Norden als auch durch den Ärmelkanal, dominiert (etwa 5,5•10⁴ km³•a⁻¹). Des Weiteren erhält die Nordsee Zuflüsse aus der Ostsee (1,7•10³ km³•a⁻¹), durch Süßwasser über Flüsse (0,4•10³ km³•a⁻¹) und durch Niederschläge (0,33•10³ km³•a⁻¹). Der Ausstrom erfolgt hauptsächlich über die Norwegische Rinne nach Norden (5,7•10⁴ km³•a⁻¹). Verdunstung und weitere Abflüsse liegen bei nur etwa 0,83•10³ km³•a⁻¹ (Brügmann, 1993). Der dominante Einstrom aus dem Atlantik ist damit auch der verantwortliche Faktor für den mittleren Salzgehalt von 34,5‰ (Becker, 1990).

Das Strömungsgeschehen in der Nordsee wird durch die Gezeiten bestimmt. Das Strömungsmuster verläuft hauptsächlich über den Einstrom von Atlantikwasser, das aufgrund der Corioliskraft zunächst entlang der englischen Küste strömt und im weiteren Verlauf an den Küsten der Anrainerstaaten entlang zu einer zyklonischen Strömung (gegen den Uhrzeigersinn) im Bereich der inneren Nordsee führt (Becker, 1990; Turrell et al., 1992).

Ein wichtiger Bestandteil der Nordsee ist das Wattenmeer, das sich hinter einer Kette von Barriereinseln im Bereich der Küsten der Niederlande, Deutschlands und Dänemarks erstreckt. Obwohl es mit einer Fläche von etwa 9,2•10³ km² nur einen kleinen Anteil an der Gesamtfläche ausmacht, ist es als marines Ökosystem von großer Bedeutung für Fauna und Flora (Lozán et al., 1994; Ducrotoy et al., 2000).

2.1.1 Schiffsverkehr in der Nordsee



Abb. 2.2: Schematische Darstellung der drei Hauptschifffahrtswege im Bereich der Deutschen Bucht.

Die Nordsee ist eines der Seegebiete mit der höchsten Schifffahrtsdichte der Welt. Dabei spielt nicht nur der Güter- und Personenverkehr der Anrainerstaaten untereinander, sondern auch der weltweite Verkehr eine bedeutende Rolle. Der gesamte Bereich der Nordsee ist von einem engen Netz von Verbindungen zwischen den wichtigsten Häfen im Gebiet der Nordsee und von internationalen Schifffahrtswegen durchzogen. Abb. 2.2 zeigt die drei Hauptschifffahrtswege, auf denen sich Schiffe im Bereich der Deutschen Bucht bewegen. Route 1 verläuft entlang der niedersächsischen Küste in Richtung des Ärmelkanals, Route 2 führt westlich von Helgoland in die offene Nordsee und über die Shetlandinseln in den Atlantik. Route 3, die ebenfalls westlich von Helgoland in Richtung Norden verläuft, führt parallel zur schleswig-holsteinischen Küste in Richtung Skandinavien. Die drei Schifffahrtswege vereinigen sich nördlich von Wangerooge. Von dieser Position aus laufen die Schiffe den jeweiligen Zielhafen (Wilhelmshaven, Bremerhaven, Bremen oder Hamburg) an.

Zusätzlich gibt es Schiffsbewegungen, die von Häfen in der Nordsee in die Ostsee führen, und innerdeutschen Schiffsverkehr, z.B. von Bremen nach Hamburg. Das Schiffsaufkommen lag im Zeitraum von 1997 bis 1999 im Mittel bei etwa 55.000 Schiffsbewegungen pro Jahr, wovon etwa 30% des Verkehrs über die Route 1, d.h. entlang der niedersächsischen Küste Richtung Ärmelkanal verliefen (Institute of Shipping Economics and Logistics, 1998; Fleet und Reineking, 2001). Zu den Produkten, die auf dem Seeweg transportiert werden, gehören neben Stückgut und anderen Rohstoffen auch Rohöle und Wachse, die in den deutschen Häfen angelandet werden (vgl. Kapitel 3.4).

2.1.2 Eintrag von Erdölkohlenwasserstoffen

Der jährliche Eintrag von Öl in die Nordsee wird auf 1 bis 2,6•10⁵ t geschätzt (van Bernem und Lübbe, 1997; OSPAR Commission, 2000). Als Quellen werden hierfür hauptsächlich die Schifffahrt, Offshore-Ölförderaktivitäten, Eintrag über Flüsse oder die Atmosphäre verantwortlich gemacht, wobei sich die Festlegung der Anteile aufgrund fehlender exakter Daten als schwierig gestaltet. Zudem unterscheidet sich die Bedeutung der Quellen in den verschiedenen Gebieten der Nordsee aufgrund von regionalen Aspekten. So sind im Bereich der Britischen Inseln die Offshore-Ölförderaktivitäten zu etwa 48% für den Eintrag verantwortlich, während im Bereich der deutschen

Nordseeküste aufgrund der hohen Seeverkehrsdichte die Schifffahrt mit bis zu 90% hauptverantwortlich für den Öleintrag ist (van Bernem und Lübbe, 1997; Fleet und Reineking, 2001). Basis für diese Abschätzungen sind Strandbegehungen entlang der deutschen Nordseeküste, wobei verölte Seevögel als so genannte Bioindikatoren für den Eintrag von Öl in die Nordsee verwendet werden (Vauk et al., 1987, 1989; Fleet et al., 1995, 1999; Fleet und Reineking, 2001). Eine Analyse der Ölrückstände aus den Gefiedern der Vögel liefert im weiteren Verlauf der Untersuchungen Hinweise auf entsprechende Quellen der Verschmutzung (Dahlmann, 1986; Theobald, 1993). Die Ergebnisse dieser Analyse zeigen, dass im Bereich der Deutschen Bucht die Ölrückstände zu über 90% auf Einleitungen aus dem Bereich der normalen Schiffsoperationen wie Treibstoffreste, Bilgenwasser oder Separatorenrückstände zurückzuführen sind. Eine Verschmutzung der Vögel durch Rohöl (7%) oder Paraffine (1%) ist nur selten beobachtet worden (vgl. Abb. 2.3) (Fleet und Reineking, 2001).



Abb. 2.3: Verteilung der relativen Anteile der Öleinträge in der Deutschen Bucht basierend auf dem Bioindikator Seevogel (nach Fleet und Reineking, 2001).

2.1.3 Rechtliche Grundlagen für die Bekämpfung von Meeresverschmutzungen im Bereich der Nordsee

Die rechtlichen Grundlagen für eine Bekämpfung der Meeresverschmutzungen sind auf internationaler Ebene im Jahr 1954 in dem Internationalen Abkommen zur Verhütung der Verschmutzung des Meeres durch Öl (OILPOL) gelegt worden. Im weiteren Verlauf vereinbarten die Nordseeanrainerstaaten im so genannten Bonner Übereinkommen (1969) die enge Zusammenarbeit bei der Bekämpfung von Ölverschmutzungen in der Nordsee (Fleet und Reineking, 2001).

Seit 1983 gelten für den Bereich der Nordsee das Internationale Abkommen zur Verhütung von Meeresverschmutzungen durch Schiffe (MARPOL73/78) und die dazugehörigen fünf Anlagen (van Bernem, 1994). Die Anlage I kennzeichnet dabei alle Öle, Mineralölprodukte und Brennstoffe als meeresgefährdende Stoffe. Im Rahmen dieser Anlage ist ein weltweit gültiger Grenzwert für das Einleiten von Ölrückständen durch Schiffe festgelegt worden. Dieser Grenzwert liegt bei 15 ppm ölhaltiger Bestandteile im Bilgenwasser, das über Bord gepumpt wird (Fleet und Reineking, 2001). Zusätzlich erfolgte eine Begrenzung der Einleitung ölhaltiger Rückstände aus dem Laderaum von Öltankern auf zunächst 60 l•sm⁻¹, später auf 30 l•sm⁻¹ (Fleet und Reineking, 2001). Anlage II soll den Transport flüssiger Massengüter in Chemikalientankern regeln. Die weiteren Anlagen regeln den Umgang mit verpackten meeresgefährdenden Substanzen, die Einleitung von Abwasser und die Entsorgung von Müll (van Bernem, 1994). Es ist zu beachten, dass nur die Verpflichtungen gemäß Anlagen I und II für die unterzeichnenden Staaten bindend sind.

Neben diesen Anlagen erlaubt das MARPOL-Abkommen die Ausweisung von Sondergebieten, in denen eine Einleitung von Öl gemäß Anlage I völlig untersagt ist. Die Nordsee zählt seit August 1999 zu diesen Sondergebieten (Fleet und Reineking, 2001). Für eine Überwachung und Einhaltung dieses Abkommens ist im Bereich der deutschen Hoheitsgewässer das Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) verantwortlich. Wie schwierig dieses Unterfangen ist, lässt sich am Beispiel der Wachse zeigen. Obwohl sie mittlerweile zur typischen Erscheinungsform für Meeresverschmutzungen im Strandgut an deutschen Küsten zählen, werden sie noch nicht zu den meeresgefährdenden Stoffen gemäß Anlage I des MARPOL-Abkommens gezählt (van Bernem, 1994; Fleet und Reineking, 2001). Eine rechtliche Verfolgung des Urhebers ist somit schwierig.



2.2 Das südliche Kalifornien

Abb. 2.4: Übersichtskarte des südlichen Kaliforniens (aus Microsoft Encarta).

Die Küste Kaliforniens (Abb. 2.4) stellt für die Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Charakterisierung von Erdölen und Erdölrückständen ein ideales Untersuchungsgebiet dar. Mögliche Quellen der angestrandeten Asphalte sind neben der Offshore-Ölförderung und dem Schiffsverkehr natürliche Austritte von Öl und Gas. Ursache dieser natürlichen Austritte ist die erhöhte tektonische Aktivität im Gebiet der Küste Kaliforniens, die durch das Aufeinandertreffen der Pazifischen und der Nordamerikanischen Kontinentalplatte hervorgerufen wird. Durch diese Aktivität kommt es u.a. zu Brüchen in Deckgesteinen von Erdöllagerstätten und nachfolgend zum Austritt von Erdöl und Erdgas direkt an Land oder im submarinen Bereich (Hovland und Judd, 1988; Lorenson et al., 2002). Dies äußert sich in Form von Asphalten am Strand (Hartman und Hammond, 1981; Kvenvolden et al., 2000) oder als kontinuierlicher Öleintrag in die Sedimente (Kvenvolden et al., 2002; Mangelsdorf und Rullkötter, 2003). In diesem Zusammenhang ist die Monterey-Formation, die sich als geologische Formation vom südlichen Kalifornien bis nach Oregon erstreckt (Isaacs, 2000) als weit verbreitetes Muttergestein der Öle von Bedeutung.

2.2.1 Die Monterey-Formation

Bei der Monterey-Formation handelt es sich um Sedimentablagerungen aus der Zeit des Miozäns (etwa 24 bis 5 Ma vor heute), wobei der genaue Ablagerungszeitraum von 18,4 bis 6,7 Ma vor heute reicht (Isaacs, 2000). Die Sedimente wurden an flachen Hängen am offenen marinen Kontinentalrand in einer Paläowassertiefe von 500 bis 1500 m abgelagert, wobei die lokale Topographie des Meeresbodens mit kleinen Becken und Schwellen großen Einfluss auf die regionale Sedimentmächtigkeiten und die Erhaltung des organischen Materials hatten (Isaacs, 2000). Die lokalen Charakteristika in Verbindung mit globalen ozeanographischen Veränderungen führten im Bereich der Monterey-Formation zu einer heterogenen Ablagerungssequenz, die sich in vier Einheiten unterteilen lässt, die unterschiedliche Phasen der Bioproduktivität und Sedimentationsraten widerspiegeln. Eine detailliertere Betrachtung der Lithologie und Stratigraphie findet sich bei Isaacs und Rullkötter (2000).

2.2.2 Asphalte und Erdöle der Monterey-Formation

Asphalte und Erdöle, die aus der Monterey-Formation hervorgegangen sind, weisen einige spezifische Merkmale im Bereich der Biomarker auf, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Eines dieser Charakteristika ist das Auftreten einer Verbindung, die als 28,30-*dinor*-17 α ,18 α ,21 β -Hopan identifiziert wurde (Seifert et al., 1978).

Diese Verbindung ist, obwohl ansonsten eher selten zu finden, in den Proben von Asphalten, Ölen und Sedimenten im Bereich der Monterey-Formation durchgehend in z.T. extrem hohen Konzentrationen nachzuweisen (Curiale et al., 1985; Kvenvolden et al., 2000, 2002; Schouten et al., 2000). Ein weiteres Merkmal stellt die mit zunehmender thermischer Reife ablaufende Isomerisierungsreaktion an Position C-20 des 24-Ethyl- 5α , 14α , 17α cholestans dar. Hier werden für Asphalte und Öle Verhältniswerte zwischen 0,2 und 0,5 (Gleichgewichtszustand etwa 0,55, vgl. Kapitel 4.1) beobachtet, die für diesen geothermischen Reifegrad sehr stark variieren (Curiale et al., 1985; Kvenvolden et al., 2000; Rullkötter et al., 2000). Des Weiteren ist das Verhältnis der Summe der beiden R/S-Epimere des C₂₆-tricyclischen Terpans zum C₂₄-tetracyclischen Terpans mit Werten um 5 ein Charakteristikum für Material der Monterey-Formation. Hier sind im Vergleich mit anderen geologischen Proben nur relativ niedrige Anteile des C24tetracyclischen Terpans nachzuweisen (Kvenvolden et al., 1985, 1995). Darüber hinaus sind die Asphalte und Öle durch einen niedrigen Anteil an Diasteranen, einen hohen Anteil an Schwefel und einen relativ hohen Anteil an monoaromatischen Steroiden gekennzeichnet (Curiale et al., 1985).

Abgesehen von Merkmalen im Bereich der Biomarker liefert die Bestimmung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope ein weiteres Charakteristikum. Hier liegen die Werte für organisches Material der Monterey-Formation im Bereich von –20 bis -25‰ relativ zu einem internationalen Standard (Vienna-PDB, vgl. Kapitel 5.1.12) und sind im Vergleich zu anderen Muttergesteinen/Ölen isotopisch relativ schwer (Hartman und Hammond, 1981; Schoell et al., 1992; Kvenvolden et al., 2000).

Eine Einschränkung in der Verwendung dieser Parameter stellt ein mikrobieller Abbau der als Biomarker genutzten Kohlenwasserstoffe dar. Dieses Phänomen wird im Bereich der Monterey-Formation ebenfalls sehr häufig beobachtet (Curiale et al., 1985; Requejo und Halpern, 1989; Kvenvolden et al., 2000).

3. Probenmaterial

3.1 Wachse (allgemein)

Der Begriff Wachs lässt sich von dem angelsächsischen Wort "weax" ableiten und beschreibt Material, das aus Bienenstöcken gewonnen wird und bestimmte physikalische Eigenschaften erfüllt. Per Definition wird Wachs als allgemeiner Begriff für Gruppen von natürlichen oder synthetisch hergestellten Substanzen mit folgenden Eigenschaften verwendet: Knetbar bei 20°C, sprödes bis festes, durchscheinendes stumpfes Material, das unter leichtem Druck polierbar ist (Hamilton, 1995). Die Einteilung der Wachse erfolgt nach ihrer Herkunft, wobei tierische, pflanzliche und mineralische Wachse unterschieden werden. Im chemischen Sinn handelt es sich bei den Bestandteilen der Wachse um verschiedene Substanzklassen wie Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone, Aldehyde oder Alkohole, wobei alle Gruppen durch lange aliphatische Ketten gekennzeichnet sind (Hamilton, 1995).

Für die vorliegende Arbeit sind zwei mineralische Wachstypen, so genannte Paraffinwachse aus Rohöl und synthetische Wachse, von Bedeutung. Paraffinwachse werden als Nebenprodukt bei der Verarbeitung von Rohölen gewonnen. Nach atmosphärischer und Vakuumdestillation wird bei der Schmierstoffherstellung die Fraktion der Wachsdestillate durch gezielte Abkühlung und Filtration entparaffinisiert, d.h. langkettige *n*-Alkane werden dem Gemisch entzogen, um ein Festwerden des Schmierstoffs bei tieferen Temperaturen zu verhindern (Hamilton, 1995; MWV, 1999a). Neben dieser kontrollierten, gewollten Form der Wachsgewinnung kann es auch bei der Förderung und dem Transport von Rohöl zur ungewollten Ausfällung dieser kommen. Sie werden durch die leichteren langkettigen *n*-Alkane Kohlenwasserstoffe unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen, wie sie z.B. im Erdölreservoir herrschen, in Lösung gehalten. Die Förderung von Erdöl verändert diese Bedingungen und führt dazu, dass ein Teil der Verbindungen ausfällt und sich in Form von wachsartigen Ablagerungen in Pipelines und Tanks der Förder- und Transportanlagen niederschlägt (Misra et al., 1995; Elsharkawy et al., 2000).

Ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Wachsen ist die indirekte Kohleverflüssigung, die so genannte Fischer-Tropsch-Synthese. Es werden dabei synthetische Wachse über einen mehrstufigen Prozess aus Kohle gewonnen. Hierbei reagiert die Kohle zunächst mit Wasserdampf und Sauerstoff zu einem Gemisch aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und einem geringen Anteil an Methan. Nach Aufreinigung des Gemisches wird in der eigentlichen Reaktion Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators u.a. zu Kohlenwasserstoffen und Wasser umgesetzt (siehe Gl. 3.1) (Anderson, 1984).

$$(2n+1) H_2 + n CO \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$$
 (GI.3.1)

mit n: ganzzahliges Vielfaches einer natürlichen Zahl

Beide Wachstypen, sowohl aus Rohöl gewonnene als auch synthetische Wachse, finden Verwendung in verschiedenen Industriezweigen wie z.B. der Baustoff-, Lebensmittel- und Automobilindustrie sowie bei der Kerzenherstellung (Hamilton, 1995).

Mit der Einführung der Hochtemperaturgaschromatographie (HTGC) sind die Wachse für eine detaillierte chemische Analyse zugänglich geworden (Carlson et al., 1993; Aquino Neto et al., 1994; Philp, 1994). Die Ergebnisse dieser Studien zeigen, dass die Zusammensetzung natürlicher Wachse von *n*-Alkanen mit Kohlenstoffzahlen zwischen 20 und bis zu 100 dominiert wird, die in der Regel eine bimodale Verteilung aufweisen. Darüber hinaus enthalten sie in geringen Anteilen einfach verzweigte und monocyclische Kohlenwasserstoffe und Olefine (Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000; Hsieh und Philp, 2001, Hong et al., 2003).

3.2 Probenmaterial Nordsee

Die untersuchten Asphalt- und Wachsproben wurden zwischen Juni 1997 und November 1999 an den Stränden von Norderney, Baltrum, Wangerooge, Mellum und Amrum gesammelt. Die Sammelstrecken auf den jeweiligen Inseln umfassten eine Länge von ca. 1,5 km und sind Strandbereiche, die der offenen Nordsee zugewandt sind. Bei den Strandbegehungen wurde folgende Strategie verfolgt: Im ersten Durchgang orientierte sich die Begehung an dem Spülsaum der letzten Hochwasserlinie, wohingegen im zweiten Durchgang der Spülsaum früherer Hochwasserlinien im Mittelpunkt stand. Auf diese Weise wurde ein Probenkollektiv gesammelt, das etwa 50 Asphalt- und 30 Paraffinproben umfasst.

3.3 Probenmaterial Kalifornien

Die untersuchten 13 Proben wurden im Mai 1999 und im Oktober 2000 im südlichen Kalifornien genommen (vgl. Tabelle 3.1). Dazu gehören fünf Asphaltproben, von denen zwei von größeren Asphaltvorkommen (Ca-5213, Ca-5221) stammen und zwei als geringfügige Mengen direkt am Strand gefunden wurden (Ca-5215, Ca-5225). Eine weitere (Ca-5224) stammt aus den La Brea Tar Pits in Los Angeles, einem so genannten Teersee in Los Angeles, in dem Öl und Asphalte aufsteigen. Ergänzend zu den Asphalten wurden an den Fundorten nach Möglichkeit Vergleichsproben von frischen Ölaustritten genommen (Ca-5214, Ca-5216, Ca-5223). Ein Ölaustritt wurde im Landesinneren beprobt. Es handelt sich dabei um ein Öl, das direkt im Santa Paula Creek in der Nähe von Sulphur Springs austritt (Ca-100-00). Die sind imprägnierte Gesteine, deren genaue weiteren vier Proben Probennahmeorte aus Tabelle 3.1 ersichtlich sind.
| Bezeichnung | Probennahmeort | Beschreibung |
|-------------|--------------------------------|---|
| Ca-5213 | Carpinteria State Beach | Asphalt |
| Ca-5214 | Carpinteria State Beach | Frischer Ölaustritt |
| Ca-5215 | Carpinteria State Beach | Asphalt |
| Ca-5216 | Carpinteria State Beach | Frischer Ölaustritt |
| Ca-5217 | Goleta State Beach | Imprägniertes Gestein (siliziklastisch) |
| Ca-5218 | Goleta State Beach | Imprägniertes Gestein (dolomitisch) |
| Ca-5219 | Gaviota Beach | Imprägnierter Sandstein |
| Ca-5220 | Goleta State Beach (1km südl.) | Imprägnierter Sandstein |
| Ca-5221 | Coal Oil Point | Asphalt |
| Ca-5223 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | Frischer Ölaustritt |
| Ca-5224 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | Asphalt |
| Ca-5225 | Venice Beach | Asphalt |
| Ca-100-00 | Santa Paula Creek | Frischer Ölaustritt |

Tabelle 3.1: Übersicht über die Proben aus dem südlichen Kalifornien.

3.4 Referenzmaterialien

3.4.1 Rohöle

Deutschland importiert jährlich etwa 1,0•10⁸ t Rohöl. Die Abb. 3.1 zeigt basierend auf den Daten von 1997 bis 1999 die Verteilung der Importe in Bezug auf die Herkunft des Rohöls (Mineralölwirtschaftsverband (MVV), 1999a).



Abb. 3.1: Verteilung der deutschen Rohölimporte auf der Basis der Daten von 1997-1999 (Quelle: MWV, 1999a).

Ein Großteil dieser Menge wird per Schiff über die Nordsee nach Deutschland geliefert. Es handelt sich dabei primär um Rohöle aus Afrika, Venezuela, dem Nahen Osten und Europa, wobei europäische Rohöle vorwiegend aus den Ölfeldern der Nordsee stammen. Es kann in diesem Zusammenhang davon ausgegangen werden, dass jährlich insgesamt eine Menge in der Größenordnung der deutschen Importmenge in der Nordsee bewegt wird (Institute of Shipping Economics and Logistics, 1998).

Der andere Teil der Importe erreicht Deutschland über verschiedene Pipelines, die zum einen von europäischen Häfen wie Triest oder Marseille und zum anderen direkt aus Russland zu deutschen Raffinerien führen (MWV, 1999b). Entsprechend der Verteilung der Rohölimporte wurden einige Öle, die aus den wichtigsten deutschen Importregionen stammen, als Referenzmaterialien ausgesucht und analysiert. Es handelt sich dabei um neun Rohöle aus dem Gebiet der Nordsee, vier afrikanische Öle und zwei Rohöle aus dem Mittleren Osten. Daneben wurde ein Rohöl der Monterey-Formation (USA) als Referenzmaterial für die kalifornischen Asphalt- und Ölproben untersucht. Zusätzlich dienten als Vergleichsmaterialien Proben, die als Schiffstreibstoff verwendet werden bzw. als Ölrückstände im normalen Schiffsbetrieb anfallen. Eine Übersicht über diese untersuchten Materialien zeigt Tabelle 3.2.

| Bezeichnung | Name | Herkunft | Bezugsquelle |
|-------------|-------------|----------|----------------------------|
| Re-3571 | N'Kossa | Afrika | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3572 | Brent Ervde | Nordsee | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3573 | Flotta | Nordsee | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3574 | Oseberg | Nordsee | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3575 | Ekofisk | Nordsee | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3576 | Witch Farm | Nordsee | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3577 | Saharan | Afrika | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-5063 | Monterey | USA | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-5065 | Stadfjord | Nordsee | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5066 | Forties | Nordsee | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5067 | Ninian | Nordsee | AG Meeresphysik Dr. Reuter |

| Bezeichnung | Name | Herkunft | Bezugsquelle |
|-------------|-------------------------|-----------------|----------------------------|
| Re-5068 | Beryl | Afrika | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5070 | Arabian light | Mittlerer Osten | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5071 | Arabian medium | Mittlerer Osten | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5075 | Nigeria-light | Afrika | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5076 | Essider | Nordsee | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5064 | Bunker C | | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5116 | Bilgenöl, Maschinenraum | | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5120 | Bunker C | | AG Meeresphysik Dr. Reuter |
| Re-5123 | Sludge | | AG Meeresphysik Dr. Reuter |

Tabelle 3.2: Übersicht über die untersuchten Rohöle, Treibstoffe und Ölrückstände.

3.4.2 Wachse

Deutschland importiert jährlich etwa 3,6•10⁵ t Wachs und Paraffine (MWV, 1999a). Ein Großteil dieser Menge wird hierbei über die Nordsee nach Deutschland transportiert.

Neben den an den Stränden gefundenen Wachsen wurden folgende Proben als Vergleichsmaterial untersucht:

| Bezeichnung | Art des Materials | Beschreibung | Herkunft |
|-------------|----------------------|---|----------------------------|
| Re-5176 | Wachs | synthetisches Wachs (Fischer- Tropsch-Wachs) | Schümann-SASOL, Hamburg |
| Re-5041 | Wachs | Konventionelles Kerzenwachs | IKEA, Bremen |
| Re-3573 | <i>n</i> -Alkane | <i>n</i> -Alkane isoliert aus Rohöl (Flotta, Nordsee) | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3574 | <i>n</i> -Alkane | <i>n</i> -Alkane isoliert aus Rohöl (Oseberg, Nordsee) | WHV Raffineriegesellschaft |
| Re-3575 | n-Alkane | <i>n</i> -Alkane isoliert aus Rohöl (Ekofisk, Nordsee) | WHV Raffineriegesellschaft |

Tabelle 3.3: Übersicht über die Referenzproben für die Wachsanalysen.

4. Wissenschaftliche Grundlagen

4.1 Biologische Markierer in Asphalten und Erdölen

Biologische Markierer (Biomarker) sind molekulare Fossilien, die in geologischen Proben wie Sedimenten, Erdöl oder Kohle nachweisbar sind. Es handelt sich dabei um organische Verbindungen, die ursprünglich von lebenden Organismen biosynthetisiert wurden und deren molekulare Struktur während diagenetischer und katagenetischer Vorgänge nach der Ablagerung zum großen Teil unverändert bleibt, so dass ihre Verwandtschaft mit einem biogenen Vorläufer noch klar zu erkennen ist. (Eglinton et al., 1964; Eglinton und Calvin, 1967; Rullkötter, 1984). Obwohl die Konzentration dieser Biomarker oft nur gering ist, liefern sie wertvolle Hinweise, die z.B. für das Verständnis der Erdölbildung wichtig sind. Neben Informationen über den Ursprung und die Ablagerungsbedingungen des organischen Materials lassen sich auch Hinweise auf die geothermische Reife finden, d.h. über die Temperaturen und Drücke, denen das organische Material nach der Ablagerung ausgesetzt war (Mackenzie, 1984; Tissot und Welte, 1984; Peters und Moldowan, 1993).

Der Ursprung des Biomarker-Konzepts liegt in der Erdölexploration, genauer in dem Bestreben, die Prozesse, die zur Erdölbildung führen, besser zu verstehen und Methoden zur Verfügung zu stellen, mögliche Erdölmuttergesteine zu lokalisieren oder potentielle neue Lagerstätten zu erkunden (Tissot und Welte, 1984; Peters und Moldowan, 1993; Welte et al., 1997). Eine weitere wichtige Anwendung findet dieses Konzept in der Bestimmung möglicher Quellen von Umweltverschmutzungen, die durch Erdöl und Erdölprodukte hervorgerufen werden (Bentz, 1976; Kvenvolden et al., 1993, 2000; Dahlmann und Müller-Navarra, 1997; Volkman, et al., 1997; Wang und Fingas, 1997; Barakat et al., 1999).

Im Folgenden werden die wichtigsten in dieser Arbeit untersuchten Biomarker vorgestellt. Hierbei handelt es sich um *n*-Alkane, acyclische Isoprenoide, tri-, tetra-, pentacyclische Terpenoide und Porphyrine.

<u>n-Alkane</u>

Die *n*-Alkan-Verteilung in Erdölen wird in der Regel von *n*-Alkanen im Kohlenstoffzahlbereich zwischen C_6 und C_{40} dominiert. Mit der Einführung hochtemperaturbeständiger Säulenmaterialien wurden auch hochsiedende hochmolekulare Bestandteile der gaschromatographischen Analyse zugänglich (Carlson et al., 1993; Aquino Neto et al., 1994; Philp, 1994). Die Ergebnisse dieser Studien zeigen, dass der Kohlenstoffzahlbereich der *n*-Alkane in einigen Ölen bzw. wachsartigen Ablagerungen aus Erdölen bis zu 100 Kohlenstoffatomen pro Molekül umfassen kann.

Das Vorkommen von *n*-Alkanen kann sowohl durch den direkten Eintrag von Material aus der Biosphäre als auch durch thermische Reifung des Materials erklärt werden. Langkettige *n*-Alkane mit Kohlenstoffzahlen von 27 bis 33 und ungeradzahliger Bevorzugung sind typisch für terrestrische Blattwachse (Eglinton und Hamilton, 1967), wohingegen kürzerkettige *n*-Alkane ($<C_{20}$) mit ebenfalls ungeradzahliger Bevorzugung marinen oder bakteriellen Quellen zugeschrieben werden (Blumer et al., 1971; Youngblood et al., 1971; Tornabene, 1976). Sie werden entweder direkt synthetisiert oder gehen durch Decarboxylierung aus geradzahligen Fettsäuren hervor (Kvenvolden, 1970). Im Laufe der thermischen Reifung wird diese biogene Signatur durch *n*-Alkane, die ohne Bevorzugung durch katagenetische Crackreaktionen aus dem Kerogen gebildet werden, überdeckt (Tissot und Welte, 1984).

Für den Ursprung der *n*-Alkane mit Kettenlängen von über vierzig Kohlenstoffatomen werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Sie können aus Organismen direkt, als decarboxylierte Fettsäuren oder als Wachsester eingetragen werden (Kissin, 1987; Bianchi, 1995). Weitere Möglichkeiten stellen Oligomerisierungsreaktionen von niedermolekularen Fettsäuren sowie die Freisetzung von langkettigen *n*-Alkanen aus hochaliphatischen nicht-hydrolysierbaren Biopolymeren wie Cutan oder Alginan dar (Tegelaar et al., 1989; del Rio und Philp, 1992; Gelin et al., 1999; Killops et al., 2000; Hong et al. 2003).

Neben Informationen über die Herkunft des organischen Materials kann die *n*-Alkanverteilung auch Informationen über die thermische Reife des Materials liefern. Bray und Evans (1961) führten als Parameter für die Kennzeichnung einer *n*-Alkanverteilung mit bzw. ohne Kohlenstoffzahl-Bevorzugung den so genannten Carbon Preference Index (CPI) ein:

$$CPI_{27-33} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right)$$
(Gl. 4.1)

Werte nahe eins zeigen an, dass keine Bevorzugung zwischen gerad- und ungeradzahligen *n*-Alkanen vorhanden ist und deuten in der Regel auf thermisch reifes Material hin (Bray und Evans, 1961). Dieser Reifeparameter ist allerdings nicht universell auf alle geologischen Proben anwendbar, da ein CPI nahe eins auch unreifes Material repräsentieren kann, in das kaum organisches Material von höheren Landpflanzen eingetragen wurde (Killops und Killops, 1993).

Acyclische Isoprenoide

Isoprenoide sind Verbindungen, die aus Isopreneinheiten (2-Methyl-1,3 Butadien) aufgebaut sind. Die bedeutendsten acyclischen Isoprenoide, die als gesättigte Kohlenwasserstoffe in Erdölen und Sedimenten vorkommen, sind Pristan (C₁₉H₄₀) und Phytan (C₂₀H₄₂). Obwohl Pristan in Sedimenten, Gesteinen und Erdölen ubiquitär und prominent vorkommt, ist die Herkunft dieser Komponente noch nicht abschließend geklärt (Li et al., 1995). Zusammen mit Phytan wird es während der Diagenese von Phytol, einem aus vier Isopreneinheiten aufgebauten Alkohol, der als veresterte Einheit in der Seitenkette von Chlorophyllen vorkommt, freigesetzt (Maxwell et al., 1972; Brooks und Maxwell, 1974). In Erdöl und reifen Sedimenten stammt Pristan jedoch fast ausschließlich aus der Reifung nicht-hydrolisierbaren Kerogens (Li et al., 1995 und Zitate darin). Als weitere Quelle für Pristan wurde Tocopherol nachgewiesen (Goossens et al., 1984; ten Haven et al., 1987). Für Phytan wird neben dem diagenetischen Ursprung aus Phytol ein Eintrag aus methanogenen Bakterien angenommen, die Phytanylether enthalten, aus denen dann Phytan gebildet wird (King et al., 1998).

Die diagenetische Bildung von Pristan und Phytan aus Phytol ist von den Ablagerungsbedingungen abhängig. Unter reduzierenden Bedingungen wird durch Hydrierung der Doppelbindung und Reduktion der Alkoholfunktion Phytan gebildet, während es unter oxischen Bedingungen zur Oxidation und Decarboxylierung mit anschießender Hydrierung der Doppelbindung unter Bildung von Pristan kommt (Didyk et al., 1978). Das Verhältnis dieser beiden Kohlenwasserstoffe kann somit als Indikator zur Rekonstruktion der Redox-Bedingungen während der Ablagerung herangezogen werden (Didyk et al., 1978; Tissot und Welte, 1984). Die Anwendung als Redoxindikator ist allerdings durch die weiteren möglichen Quellen (s.o.) für Pristan und Phytan begrenzt (ten Haven et al., 1987).

Tetracyclische Triterpenoide

Die bedeutendste Gruppe der tetracyclischen Terpenoide in geologischen Proben sind Sterane. Sie werden im Verlauf der Diagenese aus Sterolen gebildet, die als Zellmembranbausteine und Wirkstoffe im Stoffwechsel vieler eukariotischer Organismen sowohl im marinen als auch im terrestrischen Bereich vorkommen (Killops und Killops, 1993).



Abb. 4.1: Übersicht über die Strukturformeln von Steroiden und der aus ihnen hervorgehenden Diageneseprodukte.

In Sedimente wird eine Vielzahl von Sterolen eingetragen, wobei in der Regel Verbindungen mit Kohlenstoffzahlen von 26 bis 30 die Verteilung dominieren. Die Diagenese der Sterole ist komplex und führt über verschiedene Reaktionen (z.B. Defunktionalisierung, mikrobielle Hydrierung, Isomerisierung, Aromatisierung) zu gesättigten Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Steroiden (Brassell et al., 1984; Mackenzie, 1984; de Leeuw und Baas, 1986; Peakman und Maxwell, 1988). Bei diesen Prozessen bleibt das ursprüngliche Grundgerüst der Steroide erhalten, so dass eine Beziehung zwischen den eintragenden Organismen und der Verteilung in Sedimenten bzw. in Erdölen erhalten bleibt.

Die Verteilung der dominierenden Sterane kann genutzt werden, um Erdöle bezüglich der Quelle des organischen Materials zu charakterisieren (Seifert und Moldowan, 1986; Volkman, 1986). So werden Steroidgrundgerüste mit 29 Kohlenstoffatomen überwiegend höheren Landpflanzen zugeschrieben, während Steroide mit 27 und 28 Kohlenstoffatomen eher planktonischen Ursprungs sind (Huang und Meinschein, 1976, 1979; Volkman, 1986; Volkman et al., 1998). Ein Verteilungsdiagramm basierend auf den relativen Anteilen der Sterane, wie es Huang und Meinschein (1976, 1979) einführten, liefert in vereinfachter Form Hinweise auf die ursprüngliche Quelle des organischen Materials (Abb. 4.2).



Abb. 4.2: Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der Sterane als Funktion ihrer Kohlenstoffzahl und ihrer Herkunft bzw. des Ablagerungsmilieus von Sedimenten (nach Huang und Meinschein, 1976, 1979).

Für marine Erdöle und Erdölmuttergesteine wird außerdem eine Zunahme des relativen Anteils der Sterane mit 28 Kohlenstoffatomen relativ zu C₂₉-Steranen über geologische Zeiträume beobachtet. Als Ursache wird hierbei eine zunehmende Biodiversität des Phytoplanktons diskutiert (Moldowan et al., 1985; Grantham und Wakefield, 1988).

Neben den regulären Steranen werden in Erdölen und Sedimenten variierende Anteile umgelagerter Sterane (Diasterane) nachgewiesen. Diasterane werden durch Hydrierung aus Diasterenen gebildet, wobei Diasterane im Verlaufe der Diagenese aus regulären Sterenen durch Umlagerung der Methylgruppen von den Positionen C-10 und C-13 nach C-5 und C-14 am Steroidgrundgerüst entstehen. Die Umlagerung wird durch die Gegenwart von Tonmineralien sauer katalysiert und erfolgt in Abhängigkeit vom Anteil des organischen Materials zum Gehalt an Tonmineralien

(Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979; van Kaam-Peters et al., 1998). Das Verhältnis der Diasterane zu regulären Steranen liefert damit Hinweise auf das Ablagerungsmilieu des organischen Materials. Hohe Anteile an Diasteranen deuten auf ein nichtkarbonatisches tonmineralreiches Muttergestein eines Öls hin (Peters und Moldowan, 1993).

Des Weiteren können aus den Sterolen während der Diagenese auch aromatische Steroide gebildet werden. Ausgehend von Steradienen werden über Doppelbindungsisomerisierung C-Ring-monoaromatische Steroide gebildet (Moldowan und Fago, 1986; Riolo et al., 1986). Auch hier kann die Kohlenstoffzahlverteilung der relativen Anteile der monoaromatischen Steroide anhand eines Dreiecksdiagramms genutzt werden, um Erdöle und Sedimente zu charakterisieren (Moldowan et al., 1985).

Aufgrund von Isomerisierungsreaktionen der chiralen Zentren des Steroidgrundgerüsts ergeben sich Hinweise auf die geothermische Reife des Materials. Das Grundgerüst der Steroide weist vier "reaktive" chirale Zentren an den Positionen C-5, C-14, C-17 und C-20 auf. In der Endphase der Diagenese weisen die regulären Sterane noch die biogene 5α , 14α , 17α , 20R-Konfiguration auf. Mit zunehmender thermischer Reifung findet eine Epimerisierung an der Position C-20 statt. Im Gleichgewicht erreicht das Verhältnis 20S/(20S+20R) Werte von 0,5 bis 0,54 (van Graass et al., 1982; Seifert und Moldowan, 1986). In Studien an Sedimenten und in simulierten Reifungsexperimenten wurde gezeigt, dass es sich bei der Reaktion nicht um eine reine Epimerisierung handelt (Marzi und Rullkötter, 1992), sondern die Gleichgewichtseinstellung auch von der Freisetzung von Steranen aus Kerogen und der unterschiedlichen thermischen Stabilität der Epimere beeinflusst wird (Radke et al., 1997). Parallel zu diesem Prozess läuft die Isomerisierung an den Positionen C-14 und C-17 ab. Die ursprüngliche Konfiguration, in der die Wasserstoffatome α -ständig sind, geht in die thermodynamisch stabilere β -Konfiguration über (Mackenzie, 1984; Seifert Im Gleichgewicht werden Werte für das und Moldowan, 1986). $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis des 20R-24-Ethylcholestans von 0,75 - 0,8 erreicht.

Tricyclische Terpane

Tricyclische Terpane sind in Sedimenten und Erdölen weit verbreitet. Die Kohlenstoffzahlen der Verbindungen reichen von C_{19} bis C_{54} (Seifert und Moldowan, 1978; Aquino Neto et al., 1983; de Grande et al., 1993). Als Vorläuferverbindung dieser Verbindungen werden Tricyclopolyprenole diskutiert, die im Verlauf der Diagenese durch Defunktionalisierung und Hydrierung in die gesättigten Kohlenwasserstoffe überführt werden (Ourisson et al., 1982; Azevedo et al., 1995). Die Herkunft der Tricyclopolyprenole wird sowohl prokariotischen Organismen (Ourisson et al., 1982) als auch Algen (Simoneit et al., 1990) zugeschrieben.

Zudem gibt es Hinweise, dass der Anteil der tricyclischen Terpane am organischen Material von den Ablagerungsbedingungen abhängig ist. So werden hohe Konzentrationen von tricyclischen Terpanen marinecarbonatischen und lakustrinen-salinen Ablagerungsräumen zugeschrieben (Mello et al., 1988; de Grande et al., 1993). Der Anteil der tricyclischen Terpane, z.B. im Verhältnis zu dem Anteil an 17α ,21β-Hopan, kann daher als Charakteristikum für Korrelationsstudien verwendet werden (Volkman et al., 1997).

Pentacyclische Triterpenoide

Hopanoide

Die geochemisch wichtigste Gruppe pentacyclischer Triterpenoide in Erdölen und Sedimenten sind Verbindungen mit einem Hopan-Grundgerüst.

Die Hauptquelle der Hopane sind Bakteriohopanpolyole und deren Derivate, die in den Zellmembranen prokariotischer Organismen vorkommen (Ourisson et al., 1979, 1987). Die Diagenese dieser Verbindungen führt über Oxidationsreaktionen und Defunktionalisierung zu gesättigten Kohlenwasserstoffen (Mackenzie, 1984; Brassell, 1985). Die Verteilung wird von Hopanen mit Kohlenstoffzahlen von 27 und 29 bis 35 dominiert, wohingegen Hopane mit 28 Kohlenstoffatomen selten nachgewiesen werden.



Abb. 4.3: Übersicht über die Strukturformeln einiger pentacyclischer Triterpenoide und der daraus hervorgehenden Kohlenwasserstoffe.

Das Hopangrundgerüst weist drei geochemisch bedeutsame chirale Zentren auf. Die biogene Konfiguration der Wasserstoffatome an den Positionen C-17 und C-21 ist die β-Konfiguration. Im Verlauf der Diagenese bildet sich ein Gemisch aus $17\alpha.21\beta$ - und $17\beta.21\alpha$ -Hopanen, wobei letztere auch zu geringen Anteilen biogen eingetragen werden. Bei zunehmender thermischer Reife stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem die thermodynamisch stabilere 17α , 21β -Konfiguration dominiert (Seifert und Moldowan, 1980). Bei reifem thermisch Material ergeben sich für das Verhältnis 17α , $21\beta/(17\alpha$, $21\beta+17\beta$, 21α)-Hopan Werte bis zu 0,9. Ab einem Grundgerüst von 31 Kohlenstoffatomen ergibt sich das dritte chirale Zentrum in der Seitenkette an Position C-22. Ausgehend von dem biogenen R-Epimer erfolgt eine Gleichgewichtseinstellung für das 22S/(22S+22R)-Verhältnis in thermisch reifem Material mit Werten bis zu 0,6 (Ensminger et al., 1977; Seifert und Moldowan, 1986). Weitere Hinweise auf die Reife des organischen Materials liefern die 22,29,30-*trinor*-Hopane. Im Laufe

katagenetischer Vorgänge erweist sich das 18α -22,29,30-*trinorneo*-Hopan gegenüber dem 17α -22,29,30-*trinor*-Hopan als stabiler, so dass das Verhältnis dieser beiden zueinander mit zunehmender Reife größer wird (Seifert und Moldowan, 1978). Als Reifeparameter ist dieser Parameter aber nur mit Einschränkungen anwendbar, da das Verhältnis auch faziesabhängig ist (Moldowan et al., 1986). So werden sehr niedrige Werte für hypersaline Ablagerungsräume gefunden, während in carbonatischen Systemen relativ hohe Verhältniswerte gefunden werden (McKirdy et al., 1984; Rullkötter et al., 1985).

Des Weiteren können aufgrund der Verteilung der Hopane Informationen bezüglich des Ablagerungsmilieus und der geothermischen Reife gewonnen werden. Aussagen über die Redox-Verhältnisse des Ablagerungsmilieus erlaubt der homo-Hopanindex. Dieser beschreibt das Verhältnis des 17α,21β-pentakishomo-Hopans zur Summe der 17α,21β-homo-Hopane (C₃₅ $(S+R)/\Sigma C_{31}-C_{35} (S+R)$). Hintergrund ist die bessere Erhaltung des $17\alpha, 21\beta$ *pentakishomo*-Hopans gegenüber den kürzeren Homologen unter reduzierenden Bedingungen (Palacas et al., 1984; Peters und Moldowan, 1991). Zudem werden hohe Gehalte an 17α , 21β -*pentakishomo*-Hopan carbonatischen oder evaporitischen Gesteinen zugeschrieben (Fu Jiamo et al., 1986; Moldowan et al., 1992). Ein weiterer Hinweis auf carbonatische oder evaporitische Ablagerungsbedingungen sind hohe Gehalte an 17α , 21β –30–*nor*-Hopan. Das relative Verhältnis von 17α , 21β -30-*nor*-Hopan zu 17α , 21β -Hopan wird hierbei als Parameter zur Charakterisierung von Erdölen und Sedimenten eingesetzt.

Als spezieller Biomarker der 17α , 21β -Hopanreihe wird das Vorkommen des 17α -28,30-*dinor*-Hopans gewertet (Seifert et al., 1978). Hohe Konzentrationen dieser Verbindung werden stark reduzierenden, anoxischen Ablagerungsbedingungen zugeschrieben, wobei die genaue Herkunft nicht abschließend geklärt ist (Katz und Elrod, 1983; Moldowan et al., 1984; Mello et al., 1990, Schoell et al., 1992).

Gammaceran

Ein wichtiges nicht-hopanoides pentacyclisches Triterpan ist Gammaceran (vgl. Abb. 4.3). Es entsteht durch Reduktion von Tetrahymanol, von dem angenommen wird, dass es die Funktion der Steroide in den Zellmembranen einiger Organismen übernimmt (Ourisson et al., 1987; ten Haven et al., 1989; Venkatesan, 1989). Hohe Anteile an Gammaceran werden häufig in Sedimenten und Erdölen gefunden, die mit hypersalinen, stark reduzierenden lakustrinen oder marinen Ablagerungsbedingungen in Beziehung stehen. Die daraus folgende Schlussfolgerung, dass Gammaceran als Biomarker für Hypersalinität verwendet werden kann (Peters und Moldowan, 1993), ist nur mit Einschränkung gültig. So zeigten die Ergebnisse von Sinninghe-Damsté et al. (1995), dass hohe Anteile an Gammaceran eher als Hinweis auf eine stabile Wasserschichtung denn als Marker für Hypersalinität zu verstehen sind.

Porphyrine



Abb. 4.4: Grundstrukturen der beiden bedeutendsten pseudohomologen Porphyrinreihen: a) C_{32} -DPEP-Porphyrin und b) C_{32} -Etio-Porphyrin (beide als Vanadylkomplexe).

Ein weitere Gruppe von Biomarkern, die in Erdölen und Sedimenten gefunden werden, sind Porphyrine. Sie bestehen aus einem konjugierten Ringsystem mit vier Pyrrolringen, die über Methinbrücken zu einem cyclischen Tetrapyrrol verbunden sind.

Als Vorläufer dieser Verbindungen wurden aufgrund der Übereinstimmung des molekularen Grundgerüsts schon früh biogene Chlorine wie Chlorophylle oder der Blutfarbstoff Hämin in Betracht gezogen (Treibs, 1934). Basierend auf diesen Arbeiten wurde ein Schema zur Entstehung von Porphyrinen aus Chlorophyllen entwickelt (Treibs, 1936), das mit nur geringfügigen Modifikationen weiterhin Gültigkeit besitzt (Keely et al., 1990). Im Verlauf der Diagenese unterliegen die biogenen Vorläuferverbindungen einer Vielzahl von Reaktionen, die im frühen Stadium über Hydrolyse, Demetallierung und Defunktionalisierung zu den Phorbiden führen. Im weiteren Verlauf kommt es zur vollständigen Aromatisierung des Ringsystems, und in der späten Diagenese werden verschiedene Metallkationen komplexiert (Barwise und Roberts, 1984; Baker und Louda, 1986). Die Verteilung der Porphyrine in Sedimenten und Rohölen wird in der Regel von zwei pseudohomologen Reihen mit Kohlenstoffzahlverteilungen von 26 bis 34 dominiert. Die Etioporphyrine (Etio) weisen um das Porphyringrundgerüst nur Alkylsubstituenten auf, während die Desoxophylloerythroetioporphyrine (DPEP) neben den Alkylseitenketten noch einen zusätzlichen Exocyclus besitzen (vgl. Abb. 4.4). Als komplexierte Kationen werden überwiegend Nickel- (Ni²⁺) und Vanadylkationen (VO²⁺) in Erdölen und Sedimenten gefunden.

Das Verhältnis dieser beiden Porphyrin-Spezies zueinander erlaubt Aussagen über die Ablagerungsbedingungen. Unter oxischen bis suboxischen Bedingungen konkurrieren Nickel- und Vanadylkationen um die Komplexbildung. Da die Komplexbildungskonstante für Nickel-Komplexe größer ist als die für Vanadylkationen, werden Nickel-Komplexe bevorzugt gebildet. Unter reduzierenden Bedingungen in Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff (H_2S) bildet sich schwerlösliches Nickelsulfid, und es dominiert die Bildung von Vanadylporphyrinen (Lewan, 1984; Moldowan et al., 1986; Sundararaman, 2000).

Neben den Informationen über die Ablagerungsbedingungen lassen sich auf Basis der Vanadylporphyrine Aussagen über die thermische Reife machen. Der Anteil der Etio-Porphyrine nimmt mit zunehmender thermischer Reife gegenüber dem Anteil der DPEP-Porphyrine zu. Ausgedrückt wird es durch das Verhältnis des C_{28} -Etio-Porphyrins zu dem C_{32} -DPEP-Porphyrin (Sundararaman et al., 1988a; Sundararaman und Hwang, 1993).

4.2 Veränderungen der Zusammensetzung und der Verteilung von Biomarkern in Erdöl aufgrund von Abbauprozessen

Im Erdölreservoir und beim Eintrag von Erdöl in die Umwelt setzen verschiedene Prozesse ein, die die ursprüngliche Zusammensetzung der Verbindungen im Öl verändern. Zu den physiko-chemischen Prozessen in diesem Zusammenhang gehören Verdunstung, Photooxidation und das Auswaschen von wasserlöslichen Substanzen (Connan, 1984 und Zitate darin; Bence et al., 1996). Diese Vorgänge führen dazu, dass kurzkettige *n*-Alkane und einfache aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und Xylole aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit oder ihres relativ hohen Dampfdrucks aus dem Gemisch entfernt werden (Lafargue und Barker, 1988; Volkman et al., 1997).

Daneben sind biologische Vorgänge für die Veränderung des Öls verantwortlich. Da ein Großteil der Verbindungen von Mikroorganismen für den Stoffwechsel genutzt werden kann, kommt es zu einer mikrobiellen Überarbeitung des Erdöls. Es zeigt sich jedoch, dass die Raten, mit denen einzelne Substanzklassen abgebaut werden, sehr stark variieren. Peters und Moldowan (1993) entwickelten aus einer Vielzahl von in der Literatur publizierten Studien (z.B. Volkman et al., 1983a; Connan, 1984; Peters und Moldowan, 1991) eine Skala, die eine relative Reihenfolge des mikrobiellen Abbaus der Biomarker angibt (Tabelle 4.1).

| Abbaustufe | Einfluss auf Verbindungen bzw. Verbindungsklassen |
|------------|---|
| 1 | verarmt an kurzkettigen n-Alkanen |
| 2 | generell verarmt an <i>n</i> -Alkanen |
| 3 | nur noch Spuren von <i>n</i> -Alkanen nachweisbar |
| 4 | n-Alkane abgebaut, Isoprenoidkohlenwasserstoffe unbeeinflusst |
| 5 | acyclische Isoprenoide abgebaut |
| 6 | reguläre Sterane zum Teil abgebaut |
| 7 | reguläre Sterane abgebaut, Diasterane unbeeinflusst |
| 8 | Hopane zum Teil abgebaut |
| 9 | Hopane abgebaut |
| 10 | aromatische Steroide zum Teil beeinflusst |

Tabelle 4.1: Tabellarische Übersicht über die Reihenfolge des mikrobiellen Abbaus der Kohlenwasserstoff-Biomarker (nach Peters und Moldowan, 1993).

Bei der Abstufung handelt es sich nicht um eine absolute Reihenfolge des Abbaus, sondern sie gibt vielmehr eine Orientierung über den Grad des Abbaus, wobei die Übergänge zwischen den Substanzgruppen fließend sind. Zudem werden innerhalb einzelner Substanzgruppen unterschiedliche Abbauraten für Verbindungen mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl und für die verschiedenen Stereoisomere beobachtet. So wird z. B. bei den Steranen ein bevorzugter Abbau von Cholestan gegenüber Methyl- und Ethylcholestan festgestellt (Rullkötter und Wendisch, 1982; Goodwin et al., 1983). Für die Isomere zeigt sich ein bevorzugter Abbau der Verbindungen mit 5α , 14α , 17α -20R-Konfiguration gegenüber denen mit 5α , 14β , 17β -20S-Konfiguration, wobei letztere gegenüber Steranen mit einer 5α , 14β , 17β -20S-Konfiguration einem schnelleren Abbau unterliegen.

Im Vergleich zwischen regulären Steranen und Diasteranen zeigt sich, dass die umgelagerten Sterane beständiger gegenüber mikrobiellem Abbau sind (Seifert und Moldowan, 1979; Volkman et al., 1983a; Seifert et al., 1984; Cassani und Eglinton, 1991).

Bei Verbindungen mit einem Hopanoid-Grundgerüst ergeben sich ebenfalls verschiedene Abbauraten, die analog zu den Steranen durch unterschiedliche Kohlenstoffzahlen und die sterische Konfiguration bestimmt werden. Die 22S-Konfiguration der 17α , 21β -*homo*-Hopane erweist sich als resistenter gegenüber mikrobiellem Abbau als die 22R-Konfiguration (Goodwin et al., 1983). Bezüglich der Kohlenstoffzahl in der 17α ,21 β -Hopan-Reihe sind die Angaben in der Literatur widersprüchlich. Während die Ergebnisse einiger Studien einen bevorzugten Abbau von 17α ,21 β -homo-Hopanen mit höheren Kohlenstoffzahlen zeigen (Goodwin et al., 1983; Seifert et al., 1984), weisen andere Studien auf einen besseren Erhalt der höhermolekularen 17α ,21 β -Hopane hin (Requejo und Halpern, 1989; Peters und Moldowan, 1991; Moldowan und McCaffrey, 1995).

Kontrovers wird das Auftreten von 17α , 21β -25-*nor*-Hopanen und die Verwendung als Hinweis auf mikrobiellen Abbau diskutiert. Diese Verbindungen wurden erstmals von Reed (1977) in sehr stark biodegradierten Ölen gefunden, die Strukturaufklärung erfolgte allerdings erst durch Rullkötter und Wendisch (1982). Auf der einen Seite werden diese Verbindungen als Resultat eines bakteriellen Abbaus einer Methylgruppe an Position C-10 des Hopangrundgerüsts interpretiert (Rullkötter und Wendisch, 1982; Volkman et al., 1983a; Moldowan und McCaffrey, 1995; Peters et al., 1996), and ererse its wird die Meinung vertreten, dass 17α , 21β -25-*nor*-Hopane schon im Öl vorhanden sind und sich als stabiler gegenüber dem mikrobiellen Abbau erweisen als reguläre 17α , 21β -Hopane. Die Folge ist, dass sich hohe Anteile dieser Verbindungen in stark mikrobiell überarbeiteten Ölen finden lassen. In diesem Zusammenhang werden variierende Gehalte an 17α , 21β -25-*nor*-Hopanen daher als ein Hinweis auf unterschiedliche Ablagerungsbedingungen bzw. unterschiedliche Fazies gewertet (Blanc und Connan, 1992; Horstad und Larter, 1997).

Relativ zu den 17α , 21β -Hopanen erweisen sich die tricyclischen Terpane als sehr resistent gegenüber mikrobiellem Abbau und können bei stark überarbeitetem Material noch für Korrelationsstudien genutzt werden (Seifert und Moldowan, 1979; Connan et al., 1980; Palacas et al., 1986). Neuere Studien geben jedoch auch für diese Substanzgruppe Hinweise auf einen mikrobiellen Abbau. Analog zur Diskussion um die Bildung der 17α , 21β -25*nor*-Hopane weisen die Ergebnisse dieser Studien darauf hin, dass die Methylgruppe an Position C-10 der tricyclischen Terpane ebenfalls durch mikrobielle Überarbeitung entfernt wird (Alberdi et al., 2001).

Eine weitere Gruppe relativ resistenter Biomarker sind aromatische Steroide. Sowohl die Verteilung der monoaromatischen als auch die der triaromatischen Steroide wird durch mikrobielle Überarbeitung stark beeinflusst (Connan, 1984; Peters und Moldowan, 1993).

Porphyrine sind ebenfalls in die Gruppe der sehr resistenten Verbindungen einzuordnen, da sie keine Anzeichen für einen mikrobiellen Abbau zeigen (Barwise und Park, 1983; Strong und Filby, 1987; Lin et al., 1989; Sundararaman und Hwang, 1993).

4.3 Verhältniswerte stabiler lsotope

4.3.1 Kohlenstoff

Kohlenstoff kommt in der Natur in Form von zwei stabilen Isotopen ¹²C und ¹³C und dem Radionukleid ¹⁴C vor. Der prozentuale Anteil des leichten ¹²C-Isotops macht etwa 98,89%, der des schwereren ¹³C-Isotops 1,11% aus. Das Verhältnis der stabilen Isotope in organischen Verbindungen der Biosphäre wird durch eine Vielzahl von Prozessen bestimmt. So spielen u.a. das Verhältnis der Isotope in der Kohlenstoffquelle, die Vorgänge bei der Aufnahme des Kohlenstoffs und die Prozesse bei der Biosynthese und dem Metabolismus der Verbindungen eine entscheidende Rolle für die Isotopensignatur des organischen Materials im Sediment (Hayes, 1993).

Die Erdölbildung im Sediment ist nur von einer geringen Isotopenfraktionierung begleitet, so dass Isotopenwerte für Öl-Muttergesteinskorrelationen gut genutzt werden können (Radke et al., 1997). Für solche Studien werden sowohl die Isotopensignatur des gesamten Materials, einzelner Fraktionen als auch die einzelner Komponenten genutzt (Stahl, 1977; Schoell, 1984; Rullkötter et al., 1986; Hirner und Lyon, 1989; Sun et al., 2000; Pancost et al., 2001). Neben der Anwendung in der Erdölexploration findet die Bestimmung der stabilen Isotope auch Anwendung bei der Einordnung von Umweltverschmutzungen, die durch Erdöl oder Erdölprodukte hervorgerufen werden (Calder und Parker, 1968; Macko und Parker, 1983; Dowling et al., 1995; Kvenvolden et al., 1995; Becker und Hirner, 1998).

4.3.2 Schwefel

Der in der Natur vorkommende Schwefel verteilt sich auf vier stabile Isotope: ³²S (Häufigkeit 95%), ³³S (0,75%), ³⁴S (4,21%) und ³⁶S (0,02%). Zur Bestimmung der Verhältnisse der stabilen Isotope werden die beiden häufigsten Isotope ³⁴S und ³²S herangezogen. Die Isotopensignatur eines Erdöls wird hierbei vom Verhältnis im Ausgangsmaterial und durch diagenetische Prozesse beim Einbau von Schwefel in das organische Material bestimmt (Goldhaber und Kaplan, 1975; Zaback und Pratt, 1991; Böttcher und Lepland, 2000). Analog zum Kohlenstoff werden die Schwefelisotopenverhältnisse sowohl in der Erdölexploration (Thode, 1981; Premuzic et al., 1986; Hirner und Robinson, 1989) als auch in umweltbezogenen Studien (Hartman und Hammond, 1981; Becker und Hirner, 1998) zur Charakterisierung verwendet.

5. Methoden

5.1 Aufarbeitung der Rohöl- und Asphaltproben

Abb. 5.1 zeigt schematisch die einzelnen Arbeitsschritte für die Aufarbeitung der Asphalt- und Rohölproben.



Abb. 5.1: Vereinfachtes Aufarbeitungsschema für die Asphalt- und Rohölproben.

5.1.1 Ultraschallextraktion

Zur Extraktion wurden zwischen 50 und 150 mg des jeweiligen Materials eingesetzt. Die Proben wurden mit 1 x 30 ml und 2 x 20 ml des Extraktionsmittelgemisches (Dichlormethan/Methanol 99:1 v/v) versetzt und im Ultraschallbad (jeweils 15 min) extrahiert. Zwischen den einzelnen Extraktionsschritten wurde das Lösungsmittelgemisch mit Hilfe einer Membranfilteranlage abfiltriert. Nach dem letzten Schritt wurde der Filtrationsrückstand ausreichend mit dem Extraktionsmittel gespült. Anschließend wurde der Extrakt am Rotationsverdampfer volumenreduziert, quantitativ in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Erreichen der Gewichtskonstanz erfolgte die Bestimmung des Extraktgewichts.

5.1.2 Bestimmung des Schwefelgehalts

Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehalts wurde mit einem Elementaranalysator Leco SC 444 durchgeführt. Ein Aliquot der Probe wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und die Menge des bei der Verbrennung entstehenden Schwefeldioxids mit Hilfe einer IR-Messzelle bestimmt. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mit einem Standard (elementarer Schwefel Messungen wurden als Doppelbestimmung Seesand). Die mit in anschließender Mittelwertbildung durchgeführt.

5.1.3 Interne Standardisierung der Gesamtextrakte

Den Gesamtextrakten wurden definierte Mengen an Standardsubstanzen (interner Standard, ISTD) zugesetzt. Diese wurden sowohl zur Überprüfung der chromatographischen Trennung als auch zur Quantifizierung herangezogen. Die zugegebenen Mengen wurden aus Erfahrungswerten bei der Aufarbeitung von Rohölen abgeleitet und orientierten sich an der Menge des Gesamtextrakts. Für die Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe wurde 5 α -Androstan, für aromatische Kohlenwasserstoffe deuteriertes Anthracen (d₁₀-Anthracen) und für Heterokomponenten Erucasäure, 5 α -Androstan-17-on und 5 α -Androstan-3 β -ol eingesetzt.

5.1.4 Abtrennung der in *n*-Hexan unlöslichen Komponenten

Zur Abtrennung der in *n*-Hexan unlöslichen Komponenten (Asphaltene) wurden die Gesamtextrakte mit 250 μ l Dichlormethan/Methanol (99:1 v/v) versetzt. Zu dieser Lösung wurde anschließend ein vierzigfacher Überschuss an *n*-Hexan (10 ml) gegeben. Die Extrakte wurden im Ultraschallbad dispergiert und über vorextrahierte Watte mit einer darüberliegenden Schicht Natriumsulfat filtriert. Es folgte eine Wiederholung des Vorgangs, bis keine Färbung des Filtrats mehr erkennbar war. Der Filtrationsrückstand wurde mehrfach mit *n*-Hexan gespült und nachfolgend wurde die in *n*-Hexan lösliche Fraktion (Bitumen) am Rotationsverdampfer eingeengt, in ein Präparategläschen überführt und bis zur Gewichtskonstanz im Stickstoffstrom getrocknet. Die Asphaltene wurden mit Dichlormethan/Methanol (99:1 v/v) in Lösung gebracht und nach der gleichen Vorgehensweise aufgearbeitet.

5.1.5 Säulenchromatographische Gruppentrennung des Bitumens

Da es sich bei dem löslichen Bitumen um ein komplexes Gemisch verschiedener Substanzen handelt, ist für die weitere Analyse eine flüssigkeitschromatographische Trennung in Fraktionen unterschiedlicher Polarität erforderlich. Mit Hilfe der Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (**M**edium **P**ressure Liquid Chromatography, MPLC; Radke et al., 1980) wird das Bitumen in die Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe (Aliphatenfraktion), der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Aromaten-fraktion) und der Heterokomponenten (NSO-Fraktion) getrennt.

Bei dem verwendeten MPLC-System handelt es sich um eine flussgesteuerte, halbautomatische Anlage, die speziell für die semipräparative Gruppentrennung von Extrakten geologischer Proben entwickelt wurde (Radke et al., 1980). Es besteht aus einem Injektionssystem mit 16 Probenschleifen, 16 Vorsäulen (100 mm x 10 mm ID; gepackt mit Merck Kieselgel 100, 63-200 µm, desaktiviert bei 600°C über eine Dauer von 2 h) und einer Hauptsäule (250 mm x 10 mm ID; gepackt mit Merck Lichroprep Si 60/40-63 µm). Die Trennung wird über ein Differentialrefraktometer (RI-Detektor) und ein Photometer (UV-Detektor, Absorptionswellenlänge λ = 259 nm) überwacht. Mit Hilfe des RI-Detektors lassen sich nichtaromatische und aromatische Kohlenwasserstoffe erfassen, während vom UV-Detektor Verbindungen mit einem π -Elektronensystem detektiert werden. Die Fraktionen der aliphatischen/alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe werden von einem Fraktionssammler (Gerstel, Mülheim) aufgenommen. Als Elutionsmittel wird *n*-Hexan verwendet. Die Fraktion der Heterokomponenten verbleibt aufgrund ihrer hohen Polarität auf der Vorsäule und wird nach der Trennung mit Dichlormethan/Methanol (9:1 v/v) auf einer externen Apparatur unter leichtem Stickstoffdruck von der Vorsäule eluiert. Ein Aliquot des Bitumens wird in einem Volumen von etwa 500 µl in die Probenschleife injiziert. Während die Heterokomponenten aufgrund ihrer Polarität auf der Vorsäule verbleiben, passieren die nichtaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe die Vorsäule und gelangen guantitativ auf die Hauptsäule. Von der Hauptsäule werden zunächst mit einer Flussrate von 8 ml·min⁻¹ die aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe eluiert. Nach 4 min 15 s wird die Flussrichtung auf der Hauptsäule umgekehrt ("back-flush") und die Flussrate auf 12 ml·min⁻¹ erhöht. In einem Zeitraum von 7 min 3 s erfolgt die Elution der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die so erhaltenen Fraktionen werden am Rotationsverdampfer volumenreduziert, quantitativ in Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz eingedampft.

5.1.6 Entschwefelung der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe

Eventuell enthaltener elementarer Schwefel befindet sich nach der MPLC-Trennung in der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Da Schwefel je nach Konzentration die nachfolgenden Analysen, besonders die massenspektrometrische Analyse beeinflussen kann, muss er vorher entfernt werden. Aus diesem Grund wurde die Fraktion in wenig *n*-Hexan aufgenommen und kurz im Ultraschallbad dispergiert. Zu dieser Lösung wurden in Salzsäure aktivierte Kupferspäne gegeben. Vorhandener Schwefel reagiert mit dem Kupfer zu Kupfersulfid, was sich in einer Schwarzfärbung der Späne äußert. Nachdem die Reaktion abgeschlossen war, wurde die Lösung über Watte filtriert, wobei die Späne und die Watte gründlich mit *n*-Hexan nachgespült wurden. Die Fraktion wurde am Rotationsverdampfer volumenreduziert, quantitativ in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.1.7 Trennung der geradkettigen von den verzweigten und cyclischen Kohlenwasserstoffen

Da es sich bei der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe in der Regel immer noch um ein komplexes Gemisch handelt, werden mit Hilfe eines Molekularsiebs die geradkettigen von den verzweigten und cyclischen Verbindungen getrennt. Als Molekularsieb dient Silikalit, ein synthetisches Zeolit mit einer definierten Porengröße (ZSM-5 CBV28014 Zeolite, Porengröße 5 Å, Zeolyst International, Surrey, Großbritannien), bei dem die Kristallstruktur so angeordnet ist, dass sich ein tunnelartiger Aufbau ergibt. In diese Strukturen können sich aufgrund des begrenzten Durchmessers bevorzugt geradkettige Verbindungen einlagern (Flanigen et al., 1978). Arbeiten von West et al. (1990) zeigten, dass diese Methode zur Trennung von Erdölkohlenwasserstofffraktionen geeignet.

Für die Trennung wurde die Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe in Cyclohexan aufgenommen und im Ultraschallbad

dispergiert. Das Silikalit (bei 450°C über 12 h aktiviert) wurde in eine mit vorextrahierter Watte verschlossene Pasteurpipette gegeben und mit Cyclohexan (10 ml) gereinigt und konditioniert. Für die Menge des einzusetzenden Silikalits gilt als Grundregel, dass pro 1-2 mg zu trennender Fraktion etwa 300 mg Silikalit verwendet werden sollten. Ein Aliquot der Fraktion wurde auf das Silikalit aufgegeben, und die verzweigten und cyclischen Verbindungen wurden als so genannte Nonaddukt-Fraktion mit 15 ml Cyclohexan vom Silikalit eluiert. Die so erhaltene Fraktion wurde am Rotationsverdampfer volumenreduziert, quantitativ in ein Präparategläschen überführt und im Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Um geradkettigen Verbindungen (Addukt-Fraktion) aus dem Silikalit die freizusetzen, wurde dieses zunächst getrocknet und in einen Teflonbecher überführt. Das Silikalit wurde mit Fluorwasserstoffsäure (HF 40%, suprapur) aufgelöst. Diese Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat unter Kontrolle des pH-Werts neutralisiert und anschließend mit 5 x 5 ml *n*-Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigte organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach der gleichen Vorgehensweise wie bei der Nonaddukt-Fraktion.

5.1.8 Derivatisierung der Heterokomponenten

Um polare Verbindungen wie Carbonsäuren oder Alkohole für die gaschromatographische Analytik an einer relativ apolaren stationären Phase zugänglich zu machen, wurden sie in ihre apolaren Trimethylsilylester bzw. ether überführt. Dafür wurde ein Aliquot der entsprechenden Fraktion der Heterokomponenten mit 25 µl N-Methyl-N-trimethylsilyl-trifluoracetamid (MSTFA) sowie 25 µl Dichlormethan als Lösungsvermittler versetzt. Die verschlossene Probe wurde kurz im Ultraschallbad dispergiert und für eine Stunde im Trockenschrank bei 70°C erhitzt. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt und gaschromatographisch analysiert.

5.1.9 Gaschromatographische Analyse der Fraktionen

Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Gaschromatographen (GC) der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Vor der jeweiligen Analyse wurde den zu messenden Fraktionen ein Injektionsstandard mit definierter Konzentration zugegeben. Dieser diente zur Überprüfung der Qualität der Aufarbeitung. Zudem wurde die Qualität der Analysen durch Messung von Standardgemischen in regelmäßigen Abständen überprüft.

Aufnahmebedingungen der GC-Analyse:

| GC | HP 5890 Series II |
|--------------------|--|
| Injektor | Gerstel [®] KAS 3; Temperaturprogramm: |
| | $60^{\circ}\text{C} (5 \text{ s}) \rightarrow 8^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1} \rightarrow 310^{\circ}\text{C} (60 \text{ s}), \text{ splitlos}$ |
| Injektionsvolumen | 1 μl (Autosampler) |
| Trägergas | Helium (Qualität 4.6), lineare Flussgeschwindigkeit: 22,7 cm·s ⁻¹ |
| Trennsäule | Quarzkapillare DB-5 (J&W), Säulendimensionen: 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,25 μm |
| Temperaturprogramm | 60°C (1 min) \rightarrow 3°C·min ⁻¹ \rightarrow 305°C (50 min isotherm) |
| Detektor | Flammenionisationsdetektor (FID); synthetische Luft 300 ml·min ⁻¹ , H ₂ 40 ml·min ⁻¹ , N ₂ 30 ml·min ⁻¹ |
| Datenaufnahme | on-line mit einem Rechnersystem, |
| | Software HPChemstation Version 4.02 |

5.1.10 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse

Die gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analysen wurden an einem System bestehend aus einem GC der Firma Hewlett Packard, das mit einem Massenspektrometer (MS) MAT95Q der Firma Finnigan MAT gekoppelt war, unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

| GC | HP 5890 Series II |
|---------------------|--|
| Injektor | Gerstel [®] KAS 3; Temperaturprogramm: |
| | 45° C (5 s) $\rightarrow 8^{\circ}$ C·s ⁻¹ $\rightarrow 310^{\circ}$ C (60 s), splitlos |
| Injektionsvolumen | 1 μl (Autosampler) |
| Trägergas | Helium (Qualität 5.0) lineare Flussgeschwindigkeit: 22,7 cm·s ⁻¹ , |
| Trennsäule | Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe: |
| | Quarzkapillare DB-5MS (J&W), Säulendimensionen: 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,25 µm |
| | Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe: |
| | Quarzkapillare HP-1 (Hewlett Packard), Säulen- dimensionen: 60 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,25 µm |
| Temperaturprogramm | Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe: |
| | $60^{\circ}C (1 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 300^{\circ}C (50 \text{ min isotherm})$ |
| | Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe: |
| | $60^{\circ}C (2 \text{ min}) \rightarrow 15^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 150^{\circ}C \rightarrow 2^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 300^{\circ}C (45 \text{ min isotherm})$ |
| MS | MAT95Q, Finnigan MAT, Bremen |
| Ionisierungsenergie | 70 eV |
| Scangeschwindigkeit | 1,2 scans⋅s ⁻¹ |
| Scanbereich | 50-650 u |
| Datenaufnahme | on-line; Rechnersystem der Firma Digital |
| | Software: ICIS 7.1 |

Bei den Analysen der verschiedenen Fraktionen wurden unterschiedliche Scan-Modi verwendet. Neben dem Full-Scan-Modus, bei dem der vorgegebene Masse-zu-Ladungsbereich in einer bestimmten Zeit analysiert wird, wurden die Fraktion der aliphatischen und alicyclischen bzw. der aromatischen Kohlenwasserstoffe im Selected Ion Monitoring (SIM)-Modus gemessen. Hierbei reduziert sich die Anzahl der zu messenden m/z-Werte auf eine Reihe ausgewählter charakteristischer Fragmentionen. Die Verweilzeit pro m/z-Wert und damit das Signal-Rauschverhältnis wird dabei deutlich erhöht. Dieser Modus bietet die Möglichkeit, komplexe Gemische

anhand der Fragmentierung der Einzelkomponenten zu analysieren und dabei eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung zu erzielen.

Bei der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe wurden folgende charakteristische Fragmentionen im SIM-Modus gemessen:

| <i>m</i> /z-Verhältnis | Verbindungsklasse |
|------------------------|--------------------------------------|
| 177,1638 | 25- <i>nor</i> -Hopane |
| 191,1794 | tri-, tetra-, pentacyclische Terpane |
| 205,1950 | 2- bzw. 3-Methyl-Hopane |
| 217,1956 | 14α,17α-Sterane |
| 218,2028 | 14β,17β-Sterane |
| 231,2112 | 4-Methyl-Sterane |
| 259,2418 | Diasterane |

Tabelle 5.1: Übersicht über die ausgewählten charakteristischen Fragmentionen für die massenspektrometrische Analyse der Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe und die dazugehörigen Verbindungsklasse.

Für die Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden folgende *m*/z-Verhältnisse ausgewählt:

| <i>m</i> /z-Verhältnis | Verbindungsklasse |
|------------------------|--------------------------|
| 178,0780 | Phenanthren |
| 184,0345 | Dibenzothiophen |
| 192,0939 | Methyl-Phenanthren |
| 198,0503 | Methyl-Dibenzothiophen |
| 202,0790 | Pyren |
| 228,0950 | Benzo(a)anthracen |
| 231,1174 | triaromatische Steroide |
| 253,1956 | monoaromatische Steroide |

Tabelle 5.2: Übersicht über die ausgewählten charakteristischen Fragmentionen für die massenspektrometrische Analyse der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe und die dazugehörigen Verbindungsklasse.

5.1.11 Identifizierung und Quantifizierung der Inhaltsstoffe

Qualitative Analyse

Die Identifizierung im Sinne der Wiedererkennung der untersuchten Substanzen erfolgte über Retentionszeitvergleiche mit Standardgemischen bekannter Zusammensetzung (GC) und mit Hilfe von Massenspektren über den Vergleich mit Literaturdaten (Übersichten in Philp, 1985; Peters und Moldowan, 1993) und einer institutsinternen Massenspektrensammlung.

Quantitative Analyse

Die Quantifizierung von Verbindungen erfolgte in der Regel über die Fläche des GC-FID-Signals im Gaschromatogramm relativ zu der Fläche des Signals des internen Standards. Dieser Bestimmung liegt die direkte Proportionalität des FID-Signals zur Konzentration der Verbindungen zugrunde (Schomburg, 1987).

Berechnet werden die Substanzmengen nach folgender Formel:

$$c = \frac{PF_{Sub}}{g \ Extrakt} * \frac{Menge \ ISTD}{PF_{ISTD}} \quad (GI. \ 5.1)$$

mit c: Konzentration (μg/g Extrakt) PF_{Sub}: Peakfläche Substanz PF_{ISTD}: Peakfläche ISTD Menge ISTD: absolute Menge (μg)

5.1.12 Bestimmung der stabilen Isotopenverhältnisse

Die Verhältnisse der stabilen Isotope des Kohlenstoffs und des Schwefels im Gesamtextrakt wurden mit einem Isotopenmassenspektrometer MAT 252 der Firma Finnigan MAT (Bremen), gekoppelt mit einem Elementaranalysator der Firma Carlo Erba, bestimmt.

Für die Messungen wurden Aliquote des Gesamtextrakts in vorgereinigte Zinn-Kartuschen (Firma Hekatech) eingewogen und im Sauerstoffstrom verbrannt. Für die Bestimmung der stabilen Schwefelisotope wurde zusammen mit dem Extrakt ein Oxidationsmittel (Vanadiumpentoxid, V₂O₅) eingewogen, welches eine vollständige Oxidation der vorliegenden reduzierten Schwefelverbindungen gewährleisten soll.

| Elementaranalysator | Carlo Erba EA 1108 |
|-----------------------------|--|
| Trägergas | Helium (100 ml⋅min⁻¹) |
| Oxidation | Oxidationsreaktor (Cr ₂ O ₃ ; Co ₂ O ₃ /Ag), Sauerstoff, Temperatur: 1040°C |
| Reduktion | Reduktionsreaktor (Cu); Temperatur: 650°C, (1100°C für Schwefelbestimmung) |
| H ₂ O-Entfernung | MgClO ₄ -Wasserfalle |
| Trennsäule | 2 m x 4 mm ID Stahlsäule gepackt mit Poropack QS (80-100 mesh, speziell vorbehandelt) |
| | Temperatur: 40°C |
| MS | Finnigan MAT 252 |
| Ionisierungsenergie | 70 eV |
| Beschleunigungsspannung | 10 kV |

<u>Kohlenstoff</u>

Dateaufnahme

Die Bestimmung der Verhältnisse der stabilen Isotope ¹³C zu ¹²C erfolgt durch kontinuierliche Aufnahme der Massenspuren von *m/z* 44 (¹²C¹⁶O₂), *m/z* 45 (¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁷O¹⁶O) und *m/z* 46 (¹²C¹⁸O¹⁶O, ¹³C¹⁷O¹⁶O). Die δ^{13} C-Werte berechnen sich nach folgender Formel:

on-line, Software ISODAT Version 5.2

$$\delta^{13}C = \left[\frac{\binom{13}{2}C_{Pr\,obe}}{\binom{13}{2}C_{S\,tan\,dard}} - 1\right] * 1000 \quad \text{(GI. 5.2)}$$

Die Ergebnisse werden als δ^{13} C-Werte in Promille relativ zu einem Standard angegeben. Als Standard wurde Vienna-Pee Dee Belemnite (V-PDB-Standard) verwendet, dessen δ^{13} C-Wert per Definition mit 0‰ angegeben wird. Da dieser Standard nur in begrenzter Menge verfügbar ist, wurde mit Kohlendioxid als Referenzgas gearbeitet, welches relativ zu dem PDB-Standard kalibriert wurde. Die Überprüfung der Analysen erfolgt durch Messung von Standardsubstanzen mit bekanntem δ^{13} C-Wert.

<u>Schwefel</u>

Für die Bestimmung der Schwefelisotopenverhältnisse werden kontinuierlich die Massenspuren *m*/z 64 (${}^{32}S^{16}O_2$) und *m*/z 66 (${}^{34}S^{16}O_2$) aufgenommen. Die Berechnung der $\delta^{34}S$ -Werte erfolgte analog zur Berechnung der $\delta^{13}C$ -Werte über folgende Formel:

$$\delta^{34}S = \left[\frac{\binom{34}{S_{32}}S_{\text{Probe}}}{\binom{34}{S_{32}}S_{S \tan dard}} - 1\right] * 1000 \quad \text{(GI. 5.3)}$$

Das Verhältnis der stabilen Isotope (δ^{34} S) wird ebenfalls in der Einheit Promille angegeben und auf einen internationalen Standard bezogen. Hierbei handelt es sich um Vienna-Canyon Diabolo Troilit (V-CDT), der definitionsgemäß mit 0‰ angeben wird. Auch hier erfolgte die Überprüfung der Analysen anhand von Messungen von Standardsubstanzen mit bekanntem δ^{34} S-Wert.

5.2 Analyse der Geoporphyrine in den Asphaltproben

5.2.1 Extraktion der Asphaltproben

Die Extraktion der Proben erfolgte analog zu der Aufarbeitung für die Analyse der Kohlenwasserstoff-Biomarker (vgl. Kapitel 5.1.1), wobei die eingesetzten Probenmengen für die Porphyrinanalytik zwischen 200–250 mg lagen. Auf eine Abtrennung der in *n*-Hexan unlöslichen Komponenten wurde hier verzichtet, um Verluste am Anteil der Porphyrine zu vermeiden.

5.2.2 Säulenchromatographische Trennung der Porphyrine

Für die Anreicherung und Isolierung der Geoporphyrine aus Sediment- und Ölproben gibt es verschiedene methodische Ansätze (Quirke, 1987). In dieser Arbeit wurde die Adsorptionschromatographie an Kieselgel eingesetzt. Das Trennprinzip dieser Methode ist die unterschiedliche Löslichkeit der komplexierten und freien Porphyrine in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches erfolgt eine Auftrennung in Nickel-, Vanadyl- und metallfreie Porphyrine. Für die Auswahl des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches werden in der Literatur verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Basierend auf den Arbeiten von Quirke et al. (1980) und Espinosa Pena et al. (1996) wurde folgende säulenchromatographische Trennung entwickelt: Die Säulenfüllung bestand aus Kieselgel 60 (Korngrößenverteilung 63-200 µm), das im Trockenschrank bei 150°C getrocknet wurde. 16 g dieses Kieselgels wurden in eine Glassäule (Säulendimensionen 16 cm x 1,6 cm ID) gefüllt und in eine möglichst dichten Packung gebracht. Ein Aliquot des Gesamtextrakts wurde zu wenig Kieselgel in ein Becherglas gegeben, wobei anschließend das Lösungsmittel durch kurzes Erwärmen entfernt wurde. Der so auf dem Kieselgel adsorbierte Extraktanteil wurde auf die vorher mit *n*-Hexan konditionierte Säule aufgebracht. Als Lösungsmittel bzw. -gemische wurden mit zunehmender Polarität folgende Eluenten eingesetzt: 1. n-Hexan für die

Fraktion der gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe; 2. n-Hexan/Dichlormethan (1:1 v/v) für Nickel-Porphyrine; 3. Dichlormethan für Vanadyl-Porphyrine; 4. Toluol/Methanol (95:5 v/v) für metallfreie Porphyrine; 5. Methanol für polare Verbindungen. Um die chromatographische Trennung bei sehr kleiner Korngrößenverteilung des Kieselgels und gleichbleibender höherer Trennleistung zu beschleunigen, musste ein Druck als Atmosphärendruck angewendet werden. Als Druckgeber wurde Stickstoff verwendet und die Tropfrate auf 2-3 Tropfen pro Sekunde eingestellt. Als Referenzmaterial für die Entwicklung wurde ein Rohöl aus Venezuela (Boscan-Rohöl) mit einem bekannt hohen Vanadyl-Porphyringehalt eingesetzt (Sundararaman, 1985). Die Überprüfung der Fraktionen bezüglich ihres Porphyringehalts erfolgte photometrisch anhand der charakteristischen Absorptionsbanden (Furhop und Smith, 1975) (Abb. 5.2).



Abb. 5.2: Charakteristische Absorptionsspektren für a) Nickel-Porphyrine und b) Vanadyl-Porphyrine.

5.2.3 Quantifizierung der Vandyl- und Nickelporphyringehalte als Summenparameter

Die Bestimmung des Porphyringehalts erfolgt photometrisch als Summenparameter anhand der charakteristischen Absorptionsbanden für Nickel-Porphyrine (λ_{max} 550 nm) und Vanadyl-Porphyrine (λ_{max} 572 nm; siehe Abb. 5.2).

| Photometer | Perkin Elmer Lambda 12 UV/Vis- Spectrometer (Zweistrahlphotometer) |
|----------------------|---|
| Wellenlängenbereich | 350-600 nm |
| Scangeschwindigkeit | 240 nm⋅s ⁻¹ |
| Spektrale Bandbreite | 1 nm |
| Lampen | Deuterium- und Halogenlampe (automatische Umschaltung bei 398 nm) |
| Datenaufnahme | on-line, Lamda FIAS Software Version 1.2 |

Die Berechnung der Konzentrationen erfolgte nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$E = c \cdot \varepsilon_{\lambda} \cdot d \qquad (Gl. 5.4)$$

mit E: Extinktion c : Konzentration (mM·l⁻¹) ϵ : molarer Extinktionskoeffizient Σ Ni-Porphyrine: ϵ_{550nm} = 34,82 l·mM⁻¹·cm⁻¹ Σ VO-Porphyrine: ϵ_{572nm} = 26,14 l·mM⁻¹·cm⁻¹ d : Schichtdicke der Küvette (1 cm)

5.2.4 Flüssigkeitschromatographisch-massenspektrometrische Analyse (HPLC-MS) der Porphyrinfraktionen

Die flüssigkeitschromatographisch-massenspektrometrischen Analysen wurden an einem System bestehend aus einem Hochleistungsflüssigkeitschromatographen (HPLC) der Firma Thermo Separation Products und einem Massenspektrometer LCQ der Firma Finnigan MAT, unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

| HPLC | Thermo Separation Products |
|-------------------|-----------------------------------|
| Pumpe | P4000 (Hochdruckgradientensystem) |
| Aufgabesystem | AS 3000 (Autosampler) |
| | Rheodyne-Injektionsventil 7010 |
| Injektionsvolumen | 40 µl |
| Trennsäule | Lichrosphere 100 RP18 EC |
| | 25 cm x 4,6 mm ID dp: 5 μm |

| endetektor |
|---|
| mlampe |
| bei Atmosphärendruck (APCI) |
| /aporizer-Temperatur 450°C, 50°C, Spray Current 5 μΑ |
| emen |
| |
| |
| bur Version 1.2 |
| |

5.3 Analyse der Wachsproben

5.3.1 Extraktion der Wachsproben

Die Extraktion der Wachsproben erfolgte mit heißem Cyclohexan (55-60°C) im Ultraschallbad (Heath et al., 1995). Die Extrakte wurden über vorextrahierte Watte mit einer darüberliegenden Schicht Natriumsulfat filtriert, wobei mehrfach mit heißem Cyclohexan nachgespült wurde. Der Filtrationsvorgang ist mit einem Gemisch bestehend aus *n*-Pentacosan (*n*- $C_{25}H_{52}$), *n*-Triacontan (*n*- $C_{30}H_{62}$), *n*-Tetracontan (*n*- $C_{40}H_{82}$), *n*-Pentacontan (*n*- $C_{50}H_{102}$) und Squalan ($C_{25}H_{52}$) überprüft worden. Dieser Test dient zur Klärung der Frage, ob längerkettige Verbindungen im Rahmen der Aufarbeitung wieder auskristallisieren und somit zu Minderbefunden führen. Die Wiederfindungsraten der einzelnen Komponenten lagen über 95% (Anzahl der Wiederholungen n = 5), womit größere Verlust beim Filtrationsvorgang ausgeschlossen werden konnten.

5.3.2 Standardisierung der Gesamtextrakte

Die Gesamtextrakte wurden mit Squalan als internem Standard versehen. Dieser diente zur Quantifizierung der einzelnen Komponenten.
5.3.3 Hochtemperaturgaschromatographische Analyse der Gesamtextrakte

Die Extrakte der Wachsproben enthalten zum Teil hochsiedende Verbindungen. Aus diesem Grund wurden sie mit einer speziellen hochtemperaturgeeigneten Kapillarsäule analysiert.

Die Injektion der Extrakte erfolgte bei diesen Proben nicht mit dem Autosampler, da bei Raumtemperatur die Gefahr besteht, dass es durch Auskristallisierung zu Minderbefunden bei längerkettigen Verbindungen kommt. Aus diesem Grund wurden die zu analysierende Lösung und eine Spritze (10 µl Hamilton) in einem GC-Ofen auf 60°C erwärmt. Das Injektionsvolumen wurde per Hand in das Kaltaufgabesystem (KAS) injiziert. Dieses Vorgehen ist ebenfalls durch Mehrfachwiederholungen auf seine Reproduzierbarkeit überprüft worden.

| HP 6890 | | |
|---|--|--|
| Gerstel [®] KAS 3, Temperaturprogramm: | | |
| $60^{\circ}C (5 s) \rightarrow 8^{\circ}C \cdot s^{-1} \rightarrow 380^{\circ}C (60 s)$ | | |
| 1 μl (Handinjektion) | | |
| Helium (Qualität 4.6), lineare Flussgeschwindigkeit: 44 $\mbox{cm}{\cdot}\mbox{s}^{-1},$ | | |
| Quarzkapillare DB-5HT (J&W), Säulendimensionen: 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,1 µm | | |
| $60^{\circ}C (1 \text{ min}) \rightarrow 3^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1} \rightarrow 380^{\circ}C (30 \text{ min isotherm})$ | | |
| Flammenionisationsdetektor (FID); synthetische Luft 300 ml·min ⁻¹ , H ₂ 40 ml·min ⁻¹ , N ₂ 30 ml·min ⁻¹ | | |
| on-line mit einem Rechnersystem, | | |
| Software HPChemstation Version 4.02 | | |
| | | |

5.3.4 Hochtemperaturgaschromatographisch– massenspektrometrische Analyse der Gesamtextrakte

Aus dem zuvor genannten Grund wurden die Proben auch bei der gekoppelten Analyse mit Hilfe einer hochtemperaturgeeigneten Kapillarsäule untersucht. Das eingesetzte System bestand aus einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard, gekoppelt mit einem Massenspektrometer SSQ 710B der Firma Finnigan MAT. Die genauen Messbedingungen sind im Folgenden aufgeführt.

| GC | HP 5890 Series II | | | |
|---------------------|--|--|--|--|
| Injektor | Gerstel [®] KAS 3; Temperaturprogramm: | | | |
| | $60^{\circ}C (5 s) \rightarrow 8^{\circ}C \cdot s^{-1} \rightarrow 380^{\circ}C (60 s)$ | | | |
| Injektionsvolumen | 1 μl (Handinjektion) | | | |
| Trägergas | Helium (Qualität 5.0), lineare Flussgeschwindigkeit: 44 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ | | | |
| Trennsäule | Quarzkapillare DB-5HT (J&W), Säulendimensionen: 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,1 µm, | | | |
| Temperaturprogramm | 60°C (1 min) \rightarrow 3°C·min ⁻¹ \rightarrow 380°C (30 min isotherm) | | | |
| MS | SSQ 710B, Finnigan MAT, Bremen | | | |
| Ionisierungsenergie | 70 eV | | | |
| Scangeschwindigkeit | 1,2 scan⋅s ⁻¹ | | | |
| Scanbereich | 50-650 u | | | |
| Datenaufnahme | on-line; Rechnersystem der Firma Digital | | | |
| | Software: ICIS 7.1 | | | |

5.3.5 Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse individueller *n*-Alkane in Wachsproben

Für die Wachsproben wurden die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffe einzelner *n*-Alkane bestimmt. Diese Analysen wurden an einem System bestehend aus einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard und einem Isotopenmassenspektrometer MAT 252 der Firma Finnigan MAT durchgeführt. Im Folgenden sind die genauen Analysebedingungen aufgeführt.

| GC | HP 5890 Series II |
|-----------------------------|---|
| Injektor | Gerstel [®] KAS 3; Temperaturprogramm: |
| | $60^{\circ}\text{C} (5 \text{ s}) \rightarrow 8^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1} \rightarrow 380^{\circ}\text{C} (60 \text{ s})$ |
| Injektionsvolumen | 1 μl (Handinjektion) |
| Trägergas | Helium (Qualität 5.0), lineare Flussgeschwindigkeit: 44 cm·s⁻¹, |
| Trennsäule | Quarzkapillare DB-5HT (J&W), |
| | Säulendimensionen: 30 m x 0,25 mm ID, Filmdicke: 0,1 μm |
| Temperaturprogramm | 60°C (1 min) \rightarrow 3°C·min ⁻¹ \rightarrow 380°C (30 min isotherm) |
| Oxidationsreaktor | Cu-/Ni-/Pt-Draht; aktiviert mit O ₂ |
| | 32 cm x 0,5 mm ID Al ₂ O ₃ -Rohr |
| | Temperatur: 940°C |
| Reduktionsreaktor | Cu; 32 cm x 0,5 mm ID Al ₂ O ₃ -Rohr |
| | Temperatur: 600°C |
| H ₂ O-Entfernung | Nafion™-Membran |
| | 20 cm x 0,6 mm ID |
| MS | Finnigan MAT 252 |
| Ionisierungsenergie | 70 eV |
| Beschleunigungsspannung | 10 kV |
| Datenaufnahme | on-line, Software ISODAT Version 5.2 |

Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgt analog Kapitel 5.1.12. als δ^{13} C-Werte relativ zu V-PDB. Die Qualität der Analysen wurde durch Messung von Standards (extern: *n*-Alkangemisch, intern: Squalan) überwacht.

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Zusammensetzung der gestrandeten Wachse

Die untersuchten Wachsproben stammen von unterschiedlichen Inseln in der Deutschen Bucht und repräsentieren Standorte entlang der dortigen drei Hauptschifffahrtswege (vgl. Kap. 3.2). Eine molekulare Analyse sollte Hinweise auf die Zusammensetzung dieser Materialien geben. Darüberhinaus sollten Parameter entwickelt werden, die eine Zuordnung der Quellen solcher Verschmutzungen ermöglichen. Als Referenzmaterialien wurden ein Kerzenwachs und ein synthetisches Fischer-Tropsch-Wachs (Firma Schümann-Sasol) ebenfalls auf ihre molekulare Zusammensetzung untersucht.

Generell werden die Inhaltstoffe der untersuchten Wachse von geradkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen dominiert (Abb. 6.1). Neben den *n*-Alkanen enthalten die Wachse in deutlich geringeren Mengen einfach verzweigte und monocylische Kohlenwasserstoffe.



Abb. 6.1: Repräsentative Hochtemperaturgaschromatogramme der Gesamtextrakte zweier Wachsproben: a) Wachsprobe von Norderney, b) Wachsprobe von Wangerooge. Die Zahlen geben die Kettenlängen der *n*-Alkane an; ISTD: Interner Standard (Squalan).

6.1.1 *n*-Alkane der Wachsproben

In Abb. 6.1 sind zwei repräsentative Hochtemperatur-gaschromatogramme der Gesamtextrakte der Wachsproben dargestellt. Sie werden klar von *n*-Alkanen dominiert. Die Kettenlänge der *n*-Alkane reicht von C₁₇ bis C₅₅. Sie weisen jeweils eine unimodale Verteilung auf, deren Maxima im Bereich der *n*-Alkane mittlerer Kettenlänge (*n*-C₂₅ bis *n*-C₃₃) zu finden sind. Eine Bevorzugung gerad- oder ungeradzahliger Homologe ist nicht erkennbar (vgl. Tabelle 6.1). Der Anteil der *n*-Alkane in den Proben liegt durchschnittlich bei 840 mg·g⁻¹ Wachs (Wertebereich: 710 bis 950 mg·g⁻¹ Wachs).

| | Variation | Ø (n = 22) |
|--|----------------------------------|------------|
| CPI ₂₇₋₃₃ | 0,92-1,06 | 1,0 |
| Gehalt an <i>n</i> -Alkanen [mg•g ⁻¹ Wachs] | 710-950 | 840 |
| C _{max} | C ₂₅ –C ₃₃ | - |

Tabelle 6.1: Übersicht über die Variationen des CPI, des Gehalts an *n*-Alkanen und der Maxima der Verteilungen für die untersuchten Wachsproben.

<u>Ursprung der n-Alkane</u>

Ausgehend von Rohölen als Ausgangsmaterial für die Wachse, sind die quantitativ bedeutendsten Vorgänge für die Bildung von n-Alkanen in Rohölen thermische Crackreaktionen des Kerogens während der Katagenese, wobei keine Bevorzugung von Molekülen mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl beobachtet wird (Tissot und Welte, 1984). Signaturen aus der Biosphäre wie z.B. langkettige n-Alkane mit ungeradzahliger Bevorzugung aus Blattwachsen höherer Landpflanzen (Eglinton und Hamilton, 1967) oder kürzerkettige *n*-Alkane aus marinen oder bakteriellen Quellen (Blumer et al., 1971; Youngblood et al., 1971; Tornabene, 1976) werden durch diesen Vorgang überdeckt. Als Maß für diesen thermischen Einfluss lässt sich der CPI-Wert heranziehen. In den untersuchten Proben dokumentieren CPI-Werte um eins (Tabelle 6.1), dass es hier keine Bevorzugung von Molekülen mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl gibt, und sie spiegeln damit die thermische Reife des Materials wider (Bray und Evans, 1961).

Der Ursprung von langkettigen *n*-Alkanen mit Kettenlängen über 40 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in den untersuchten Proben vorkommen, ist nicht völlig geklärt. Mögliche Quellen sind Oligomerisierungsreaktionen von niedermolekularen Fettsäuren in Gegenwart von katalytisch wirkenden Tonmineralen (del Rio et al., 1992) oder die Freisetzung von langkettigen *n*-Alkanen aus hochaliphatischen, nicht-hydrolysierbaren Biopolymeren wie Cutan oder Alginan (Tegelaar et al., 1989; Gelin et al., 1999; Killops et al. 2000; Hong et al. 2003).

Alternativ müssen zu einem natürlichen Ursprung der *n*-Alkane auch synthetische *n*-Alkane und damit synthetische Wachse als Quelle in Betracht gezogen werden. So entstehen bei der Fischer-Tropsch-Synthese *n*-Alkane, deren Kohlenstoffzahlbereich durch technische Verfahren je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt werden kann (Anderson, 1984). Eine Bevorzugung von Molekülen mit gerader oder ungerader Kohlenstoffzahl ist bei dieser Synthese nicht zu erwarten, so dass sich auch für synthetische Wachse CPI-Werte um eins ergeben müssen. Diese Annahme wird durch die Analyse des Referenzmaterials (Re-5176: CPI₂₇₋₃₃ = 0,99) bestätigt. Eine Unterscheidung von synthetischen und erdölbürtigen Wachsen basierend auf dem CPI-Wert ist daher nicht möglich.

Kohlenstoffzahlbereich und Verteilungsform der n-Alkane

Aufgrund der Kohlenstoffzahlverteilung und der hohen *n*-Alkankonzentrationen sind die analysierten Wachse als makrokristalline Wachse einzustufen, die durch Verteilungen von Verbindungen mit 20 bis 50 Kohlenstoffatomen pro Molekül und eine deutlichen Dominanz der *n*-Alkane gekennzeichnet sind (Elsharkawy et al., 2000). Derartige Wachse fallen z.B. aufgrund von Temperatur- und Druckveränderungen während der Ölförderung oder beim Transport von Rohölen aus und lagern sich in Pipelines oder Tanks ab (Aquino Neto et al., 1994; Misra et al., 1995). Synthetisch produzierte Kohlenwasserstoffe, die z.B. bei der Fischer-Tropsch Synthese anfallen (Anderson, 1984), bilden eine weitere mögliche Quelle für derartige Wachse. Die beobachteten Variationen in den absoluten Gehalten der *n*-Alkane (zwischen 710 und 950 mg·g⁻¹ Wachs, vgl. Tabelle 6.1) deuten darauf hin, dass die Bildungsbedingungen für die untersuchten Proben unterschiedlich gewesen sind bzw. dass das Ausgangsmaterial für die Wachse aus unterschiedlichen Quellen stammt.

Einen weiteren Hinweis auf unterschiedliche Ablagerungsbedingungen bzw. unterschiedliches Ausgangsmaterial liefert die Verteilungsform der *n*-Alkane (Abb. 6.2).



Abb. 6.2: Darstellung der unterschiedlichen Verteilungsformen der *n*-Alkane in den analysierten Wachsproben anhand von Beispielen von den Inseln Norderney (No-), Wangerooge (Wa-) und des Fischer-Tropsch-Wachses (Re-5176).

Alle untersuchten Proben weisen eine unimodale Verteilung der *n*-Alkane auf. Es lassen sich jedoch sowohl Unterschiede in der Position der Maxima als auch in der Form der Verteilung ausmachen. Die Maxima der Verteilungen liegen im Bereich von *n*-Pentacosan bis *n*-Tritriacontan und dokumentieren damit unterschiedliche Bildungsbedingungen der Wachse. Das Maximum einer Verteilung in Wachsen kann zum einen durch technische Vorgaben bei der Herstellung synthetischer Wachse bedingt sein, um bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften der Materialien zu erzeugen (Hamilton, 1995). Zum anderen wird das Maximum einer solchen Verteilung durch die Temperatur- und Druckverhältnisse, unter denen ein rohölbürtiges Wachs entstanden ist, bestimmt (Misra et al., 1995; Leontaritis, 1996).

Des Weiteren lässt sich aus Abb. 6.2 erkennen, dass bei den Proben zwei unterschiedliche Formen der unimodalen Verteilung auftreten. Auf der einen Seite weisen einige Proben eine linksschiefe Verteilung (z.B. No-4844, No-3554 in Abb. 6.2) auf. Auf der anderen Seite zeigen einige Proben eine

quasi-Normalverteilung (z.B. Wa-5086, Wa-5090 in Abb. 6.2). Betrachtet man die untersuchten Proben mit Schwerpunkt auf die Position der Maxima und die Form der *n*-Alkanverteilung, so zeigt sich, dass Wachse mit einen Maximum der Verteilung im Bereich n-C₃₁ bis n-C₃₃ eine quasi-Normalverteilung aufweisen, während bei Proben mit einen Maximum im kürzerkettigen Bereich eine linksschiefe Verteilung auftritt. Die *n*-Alkanverteilung des als Referenzmaterial analysierten synthetischen Wachses weist ebenfalls eine quasi-Normalverteilung (Abb. 6.2) auf und legt den Schluss nahe, dass es sich bei Proben mit dieser Form des Verteilungsmusters um synthetische oder zumindest um industriell bearbeitete Wachse handelt. Eine linksschiefe Verteilung deutet auf natürliche rohölbürtige Wachse hin.

Die Kombination der Hinweise aus der Verteilungsform und dem Maximum der *n*-Alkanverteilung erlaubt damit eine erste Unterteilung der Wachsproben in zwei Gruppen: Die erste Gruppe umfasst synthetische bzw. industriell verarbeitete Wachse mit einer guasi-Normalverteilung und einem Maximum der *n*-Alkanverteilung mit Kohlenstoffzahlen größer 30, während es sich bei der zweiten um natürliche Wachse mit einer linksschiefen Verteilung und einem Maximum im Bereich kleiner 30 handelt. Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass an den Stränden der ostfriesischen Inseln (Norderney, Baltrum und Wangerooge) beide Wachstypen gefunden wurden, während es sich bei den Proben von den Inseln Mellum und Amrum anscheinend ausschließlich um natürliche, rohölbürtige Wachse handelt (vgl. Anhang Tabelle IIa). Als mögliche Quellen kommen die Ölförderanlagen in der Nordsee und die in der deutschen Bucht transportierten Rohöle bzw. rohölbürtige Wachse ebenso in Frage wie synthetische Wachse, die im Bereich der Deutschen Bucht per Schiff transportiert werden. Eine exakte Klärung der Herkunft nur aufgrund der Form und des Maximums der n-Alkanverteilung ist jedoch nicht möglich.

6.1.2 Zusammensetzung der nicht-n-Alkane

Neben den *n*-Alkanen sind in den untersuchten Wachsproben nur geringe Anteile weiterer Verbindungen nachzuweisen. Mit Hilfe der gaschromatographischen und gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse wurden weitere Komponenten in niedrigen Konzentrationen als homologe Reihen verschiedener Verbindungsklassen identifiziert (Abb. 6.3).



Abb. 6.3: Ausschnittsvergrößerung des HT-Gaschromatogramms eines Wachsgesamtextrakts (No-4844-ges). Sie stellt den Bereich zwischen *n*-C₂₇H₅₆ und *n*-C₂₈H₅₈ und die in diesem Bereich eluierenden nicht-*n*-Alkane dar. Allgemeine Bezeichnung des Elutionsmusters: I: 2-Methyl-Alkan, II: 3-Methyl-Alkan, III: Methyl-Alkylcyclohexane, IV: Alkylcyclohexane, V: 4-Methyl-Alkan, VI: 5-Methyl-Alkan, VII: 6-Methyl-Alkan, VIII und IX: unbekannte Kohlenwasserstoffe mit je einem Doppelbindungsäguivalent (DBÄ).

Die bedeutendste Verbindungsklasse stellen einfach verzweigte Alkane mit unterschiedlichen Methylierungspositionen (Verbindungen I, II, V, VI, VII in Abb. 6.3) dar, wobei 2- und 3-Methylalkane (I und II in Abb. 6.3) innerhalb dieser Gruppe dominieren. 2-Methylalkane oder *iso*-Alkane lassen sich ebenso wie 3-Methylalkane (*anteiso*-Alkane) im Kohlenstoffzahlbereich von C_{21} bis C_{44} nachweisen, wohingegen die weiteren Methylalkane (Position der Methylgruppe 4, 5 oder 6) in einem geringfügig engeren Bereich von C_{21} bis C_{40} detektiert wurden. Die Charakterisierung dieser Verbindungen erfolgte über einen Vergleich der Massenspektren und der Elutionsreihenfolge mit Literaturdaten (Hoering und Freeman, 1984; Summons, 1987; Kenig et al., 1995; Köster et al., 1999; Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000).

Als weitere Verbindungsklasse wurden gesättigte monocyclische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Es handelt sich dabei um Alkylcyclohexane (Verbindung IV in Abb. 6.3) und Methyl-Alkylcyclohexane (Verbindung III in Abb. 6.3), die im Kohlenstoffzahlbereich von C_{23} bis C_{41} auftreten, aber im Gegensatz zu den Methylalkanen nicht in allen Proben gefunden wurden. Auch hier wurden die Ergebnisse durch einen Vergleich mit Literaturdaten überprüft (del Rio et al., 1992; Philp, 1994; Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000). Des Weiteren lassen sich zwei homologe Reihen nachweisen, bei denen es sich um Kohlenwasserstoffe mit einem Doppelbindungsäquivalent handelt. Die Massenspektren geben Hinweise darauf, dass es sich auch hier um monocyclische Verbindungen handelt. Diese unbekannten Verbindungen treten analog zu den beiden Serien der alkylierter Cycloalkane nicht in allen Proben auf. In Spuren wurden noch weitere Bestandteile detektiert. Versuche, diese durch spezielle Methoden wie Harnstoffadduktion oder Silicalitfiltration anzureichern und sie somit besser für die massenspektrometrische Analyse zugänglich zu machen, haben zu keinem Ergebnis geführt, was den Schluss zulässt, dass es sich auch bei diesen Komponenten um Verbindungen mit einem hochaliphatischen Charakter handelt.

Ursprung und Verteilung der Monomethylalkane

Monomethylalkane wurden in allen Proben nachgewiesen und sind als Bestandteile von erdölbürtigen und synthetischen Wachsen bekannt (Anderson, 1984; Hamilton, 1995; Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000; Hsieh und Philp, 2001).

In Erdölen und Sedimenten dominieren 2- und 3- Methylalkane, wobei ihre Herkunft einem direkten Eintrag aus der Biosphäre oder diagenetischen Produkten von funktionellen Vorläufern wie *i*- und *ai*-Fettsäuren zugewiesen wird (Fowler und Douglas, 1987; Summons et al., 1988; Shiea et al., 1990). Weitere Monomethylalkane mit unterschiedlichen Methylierungspositionen wurden in Ölen ebenfalls beschrieben. Neben dem direkten Eintrag aus Biomasse (Shiea et al., 1990 und Zitate darin; Kenig et al., 1995; Köster et al., 1999; Lu et al., 2003) werden Langzeitisomerisierungsreaktionen von 2und 3- Methylalkanen und sauer-katalysierte thermische Crackreaktionen als Bildungswege diskutiert (Hoering und Freeman, 1984; Kissin, 1987). In synthetischen Wachsen treten Monomethylalkane, vornehmlich 2- und 3-Methylalkane, in geringen Anteilen als Nebenprodukte bei der Herstellung der n-Alkane auf (Anderson, 1984; Hamilton, 1995). Der Kohlenstoffzahlbereich, in dem diese Verbindungen detektiert werden, ist von den Temperaturund Druckbedingungen abhängig, unter denen das Wachs entstanden ist. Im Vergleich zu den *n*-Alkanen ist eine Verschiebung zu höheren Kohlenstoffzahlen für den Beginn des Auftretens von Monomethylalkanen unterschiedliche Schmelzpunkte durch zu erklären: Bei aleicher Kohlenstoffzahl weisen die methylverzweigten Alkane im Vergleich zu n-Alkanen mit gleicher Kohlenstoffzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt auf.

Die in den untersuchten Wachsen gefundene Verteilung der Monomethylalkane bestätigt die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen (Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000; Hsieh und Philp, 2001) und kann sowohl auf ein Erdöl als Ursprungsmaterial als auch auf ein synthetisches Wachs hindeuten.

Ursprung und Verteilung der monocyclischen Verbindungen

Analog zu den Monomethylalkanen wurden Alkylcyclohexane und Methyl-Alkyl-Cyclohexane in erdölbürtigen Wachsen beschrieben. Sie sind ebenfalls in Sedimenten und Erdölen weit verbreitet (Tissot und Welte, 1984; Philp, 1994; Severin und Gupta, 1999; Hsieh et al., 2000; Hsieh und Philp, 2001; Hong et al., 2003). Als Ursprung dieser Verbindungen werden diagenetische Produkte funktioneller Vorläufer oder thermische Reaktionen während der Katagenese vermutet (Rubinstein und Strausz, 1979; Williams et al., 1988; Kissin, 1990; del Rio und Philp, 1992). Verbindungen mit cyclischem Charakter sind in synthetischen Wachsen wie den Fischer-Tropsch-Wachsen nicht beschrieben und konnten in dem untersuchten Referenzmaterial (Re-5176) ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Basierend auf diesem Merkmal lässt sich ein Parameter entwickeln, um synthetische von natürlichen Wachsen zu unterscheiden. Anhand des Anteils von 2-Methyl-Octacosan zur Summe aus 2-Methyl-Octacosan, Methyl-*n*-Eicosanyl-Cyclohexan und *n*-Heneicosanly-Cylohexan (im Folgenden wird der Parameter als MMAC-Verhältnis abgekürzt) lassen sich die untersuchten Proben in zwei Gruppen einteilen (Abb. 6.4). Verhältniswerte von eins dokumentieren die Abwesenheit cyclischer Verbindungen und bedeuten, dass es sich um synthetische Wachse handelt. Werte kleiner als eins zeigen Wachse an, die auf der Basis von Rohölen gewonnen wurden oder durch Ausfällung entstanden sind.



Abb. 6.4: Darstellung der MMAC-Verhältnisse für die untersuchten Wachsproben und die Referenzmaterialien; mit MMAC-Wert = Anteil von 2-Methyl-Octacosan zur Summe aus 2-Methyl-Octacosan, Methyl-*n*-Eicosanyl-Cyclohexan und *n*-Henei-cosanly-Cylohexan. MMAC-Wert = 1 entspricht synthetischen Wachsen.

Es zeigt sich, dass acht der an den Stränden gefundenen Wachse nach diesem Kriterium offensichtlich synthetischer Herkunft sind, wobei eine Häufung dieses Materials unter den Proben von der Insel Wangerooge zu finden ist. Die weiteren Proben können Wachsen zugeschrieben werden, die auf der Basis von Rohölen entstanden sind. Die MMAC-Werte dieser Gruppe weisen eine große Variation auf. Nur in wenigen Fällen lassen sie sich in weitere Untergruppen unterteilen. Am Beispiel der Proben von der Insel Norderney ist jedoch zu erkennen, dass sich neben der Probe des synthetischen Wachses (No-3554) zwei Gruppen bilden: Eine Gruppe weist einen Wert um 0,65 auf (No-3553, No-3556), während eine zweite Gruppe durch Werte um 0,51 (No-4844, No-4845, No-4846) charakterisiert wird. Alle Proben demselben sind in Bereich der Insel Norderney bei Strandbegehungen (vgl. Kapitel 3.2) gesammelt worden. Der Zeitpunkt der Probennahme ist jedoch verschieden. Die Proben No-3553, No-3554 und No-3556 stammen aus dem Januar 1998, während die weiteren Proben im Dezember 1998 genommen wurden. Die Unterschiede der Verhältniswerte deuten damit darauf hin, dass es sich bei den gefundenen Wachsen nicht um eine chronische Verschmutzung aus einer spezifischen Quelle handelt, sondern dass verschiedene Quellen für den Eintrag in die Nordsee und an die Strände der Inseln verantwortlich sind. Diese Annahme wird durch die Heterogenität, die dieser Parameter auch bei Proben der anderen Inseln zeigt, unterstützt.

6.1.3 Kohlenstoffisotopenzusammensetzung der *n*-Alkane

Neben der molekularen Zusammensetzung der Wachse wurde auch die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung einzelner *n*-Alkane untersucht. Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgte analog Kapitel 5.1.12 als δ^{13} C-Werte relativ zu V-PDB. Die Mittelwerte für die in signifikanten Mengen vorkommenden *n*-Alkane (Kohlenstoffzahlbereich C₂₄ bis C₄₂) umfassen einen Bereich von –26,3‰ bis –42,0‰ (Tabelle Anhang A1). Die Variationen für die Homologen innerhalb einer Probe liegen bei ±1‰ bzw. in einigen Fällen bei ±2‰ um den Mittelwert (Abb. 6.5). Die untersuchten Proben lassen sich aufgrund ihrer δ^{13} C-Werte in zwei Gruppen einteilen. Ein Wachstyp weist Werte von etwa -29‰ (±3‰) auf, während eine zweite Gruppe mit Werten von etwa -40‰ (±2‰) isotopisch deutlich leichter ist. Die Mittelwerte für die untersuchten Referenzmaterialien liegen für das Kerzenwachs (Re-5041) bei –29,3‰ und für das Fischer-Tropsch-Wachs (Re-5176) bei –43,9‰ (Abb. 6.6).



Abb. 6.5: δ^{13} C-Werte einzelner *n*-Alkane in den untersuchten Wachsproben.

Das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope im organischen Material wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Neben der Kohlenstoffguelle weitere bestimmen Nährstoffversorgung, Kohlenstoffassimilation und Charakteristika die Kohlenstoffisotopensignatur physiologische von organischem Material der Biosphäre (z.B. Hayes, 1993; Kienast et al. 2000 und Referenzen darin). Natürlich vorkommende δ^{13} C-Werte einzelner Komponenten umfassen etwa einen Bereich von -6‰ bis -112‰ (Huang et al., 1997; Thiel et al., 1999). Für *n*-Alkane werden δ^{13} C-Werte im Bereich von -18 bis -39 ‰ in der Bio- und Geosphäre gemessen (z.B. Rieley et al. 1991, 1993; Collister et al., 1994; Ishiwatari et al., 1994; Zegouagh et al., 1998, Zhao et al., 2000; Freeman und Colorusso, 2001). In diesem Größenordnungsbereich sind auch die Werte der stabilen Kohlenstoffisotope der n-Alkane in Rohölen beobachtet worden, wobei aufgrund von kinetischen Eigenschaften bei thermischen Crackreaktionen kurzkettige n-Alkane (<10 Kohlenstoffatome) an dem ¹³C-Isotop abgereichert und damit isotopisch leichter sind (Bjorøy et al., 1994; Murray et al., 1994; Pancost et al., 2001).



Abb. 6.6: δ^{13} C-Werte einzelner *n*-Alkane in den untersuchten Referenzmaterialien. Die grau unterlegten Bereiche spiegeln die Wertebereiche der zwei Wachstypen der untersuchten Proben von den Inselstränden wider.

Abb. 6.6. zeigt deutlich, dass die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung der *n*-Alkane der analysierten Wachse Rückschlüsse auf deren Ursprung zulässt. Die gemessenen δ^{13} C-Werte der isotopisch schwereren Wachse (Mittelwert ~-29‰), liegen im gleichen Bereich wie die aus drei unterschiedlichen Rohölen von Ölfeldern der Nordsee isolierten *n*-Alkane. Die relativ große Variationsbreite innerhalb dieser Wachs-Gruppe spiegelt dabei die individuelle Signatur der unterschiedlichen Ausgangsrohöle wider, wie es auch für andere Rohöle der Nordsee (Bjorøy et al., 1994; Pancost et al., 2001) oder Rohöle des Tertiärs (Murray et al., 1994) beobachtet wurde. Auch das analysierte Kerzenwachs, bei dem aufgrund der molekularen Parameter ein Rohöl als Ausgangsmaterial vermutet wird, fällt mit einem Mittelwert von –28,3‰ in diesen Bereich und bestätigt damit die These eines rohölbürtigen Wachses.

Die zweite Gruppe der Wachse liefert mit einem Mittelwert von etwa -40‰ isotopisch ungewöhnlich leichte *n*-Alkane. Dieser Wertebereich für die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope wird häufig bakteriellem organischem Material zugeschrieben und wurde in Rohölen eher selten beobachtet. Dass es sich bei dem gefundenen Material um Wachs handeln könnte, das im Bereich der Deutschen Bucht direkt biosynthetisiert wurde, ist

bisher nicht bekannt und eher unwahrscheinlich. Die leichten Isotopenwerte können auch nicht durch Fraktionierung während der Ausfällung aus einem Rohöl begründet werden. Carlson et al. (1997) konnten zeigen, dass sich die δ^{13} C-Werte der *n*-Alkane eines Rohöls und einer aus dem Rohöl hervorgehenden Wachsablagerung isotopisch nicht unterscheiden.

Eine alternative Erklärung für die isotopisch leichten *n*-Alkane kann die synthetische Herstellung von Wachsen sein. Das als Referenzprobe analysierte Fischer-Tropsch-Wachs liegt mit einem Mittelwert von –43,9‰ in der Größenordung der δ^{13} C-Werte, die in der zweiten Gruppe der gefundenen Wachse vorherrschen (Mittelwert ~-40‰). Der Kohlenstoffgrundbaustein für die Synthese der *n*-Alkane bei der Fischer-Tropsch Synthese ist Kohlenmonoxid. Es entsteht im ersten Schritt des Prozesses bei der Umsetzung von Kohle mit Wasserdampf und Sauerstoff (Anderson, 1984). Dieser Vorgang führt zu einer Isotopenfraktionierung des Kohlenstoffs, wobei sich für das Kohlenmonoxid δ^{13} C-Werte im Bereich von -40‰ ergeben (Lancet und Anders, 1970; Pillinger, 1984) (Abb. 6.7).



Abb. 6.7: Kohlenstoffisotopenfraktionierung während der Fischer-Tropsch-Synthese (nach Lancet und Anders, 1970; Pillinger, 1984).

Da das Kohlenmonoxid quantitativ mit Hilfe eines Katalysators umgesetzt wird, überträgt sich die Isotopensignatur des Kohlenmonoxids auf die gebildeten *n*-Alkane. Dieser technische Vorgang erklärt zum einen die isotopisch leichten *n*-Alkane in den Wachsen und zum anderen die geringe Varianz innerhalb der Probe, da alle *n*-Alkane aus einer Quelle mit festgelegtem δ^{13} C-Wert entstanden sind. Die Differenz zwischen den am Strand gefundenen synthetischen Wachsen und dem als Referenzmaterial analysierten Fischer-Tropsch-Wachs ist auf unterschiedliche Chargen der Wachse zurückzuführen.

Die Verteilung der beiden Wachstypen an den Stränden folgt dem Ergebnis der Untersuchungen der molekularen Zusammensetzung. Die isotopisch leichten, synthetischen Wachse treten nur im Bereich der ostfriesischen Inseln (Norderney, Wangerooge, Baltrum) auf. Im Gegensatz dazu wurden rohölbürtige Wachse an den Stränden aller untersuchten Inseln nachgewiesen. Im Vergleich zu den synthetischen sind die rohölbürtigen Wachse durch eine größere Varianz sowohl in der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung als auch im MMAC-Verhältnis gekennzeichnet. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass es für diese Verschmutzungen mehrere rohölbürtige Quellen gibt, die im Bereich der Schifffahrt und der Erdölförderungsanlagen zu suchen sind.

6.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der Wachse

Die molekulare Zusammensetzung der untersuchten Wachse wird durch *n*-Alkane dominiert. Daneben sind monomethylverzweigte und monocyclische Kohlenwasserstoffe weitere signifikante Bestandteile der analysierten Wachse.

Aufgrund der Kohlenstoffzahlverteilung der *n*-Alkane werden die untersuchten Proben den makrokristallinen Wachsen zugeordnet. Sowohl die Maxima der Kohlenstoffzahlverteilung als auch die Form der Verteilung deutet auf unterschiedliche Bedingungen während der Bildung und Ablagerung hin, wobei keine Bevorzugung von gerad- oder ungeradzahligen Homologen beobachtet wird. Die analysierten Proben lassen sich auf dieser Grundlage in zwei Gruppen einteilen, die auf einen unterschiedlichen Ursprung zurückzuführen sind. Vermeintlich rohölbürtige Wachse sind durch ein Maximum im kleineren Kohlenstoffzahlbereich der *n*-Alkane (<30) sowie durch eine linksschiefe Verteilung gekennzeichnet. Im Vergleich dazu weist eine zweite Gruppe eine quasi-Normalverteilung und Maxima der Verteilung der *n*-Alkane bei >30 Kohlenstoffatomen auf. Die exakte Zuordnung der Quelle auf dieser Basis ist jedoch schwierig und nicht immer zweifelsfrei.

Unter den Nebenbestandteilen dominieren in allen untersuchten Proben die monomethylverzweigten Alkane und hier insbesondere die 2- und 3-Methylverbindungen. Sie sind typische Bestandteile sowohl von wachsartiger Ablagerung aus Rohölen in Tanks und Förderanlagen als auch von synthetischen Wachsen, bei denen sie als Nebenprodukte der Herstellung der *n*-Alkane entstehen. Somit können diese Verbindungen nicht herangezogen werden, um die Herkunft der Wachse zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu den monomethylverzweigten Alkanen treten monocyclische Verbindungen nicht in allen Proben auf. Ein Vergleich mit den untersuchten Referenzmaterialien zeigt, dass diese Verbindungen in Rohölen auftreten, aber in dem synthetischen Wachs nicht nachweisbar sind. Der Nachweis dieser Verbindungen liefert damit die Möglichkeit, zwischen natürlichen, rohölbürtigen und synthetischen, über die Fischer-Tropsch-Synthese hergestellten Wachsen zu unterscheiden. Auf dieser Grundlage wurde ein Parameter entwickelt, mit dem die Quelle der Wachse eindeutig bestimmt werden kann. Es handelt sich dabei um das Verhältnis des Anteils von 2-Methyl-Octacosan zur Summe aus 2-Methyl-Octacosan, Methyl-*n*-Eicosanyl-Cyclohexan und *n*-Heneicosanly-Cylohexan (MMAC-Verhältnis). MMAC-Werte von eins dokumentieren die Abwesenheit der cyclischen Verbindungen und deuten auf synthetische Wachse hin, während Werte kleiner als eins

77

das Auftreten dieser cyclischen Verbindungen aufzeigen und damit auf erdölbürtige Wachse schließen lassen.

Die Kohlstoffisotopenzusammensetzung der *n*-Alkane zeigt ebenfalls das Vorkommen zweier Gruppen von Wachstypen an und bestätigt die Interpretation der molekularen Zusammensetzung. Eine Gruppe ist den rohölbürtigen Wachsen (~-29‰) zuzuschreiben, wobei die Variationen der δ^{13} C-Werte zwischen den Proben die Vielzahl der möglichen Quellen der Verschmutzungen widerspiegelt. Eine weitere Gruppe von Wachsproben weist isotopisch sehr leichte *n*-Alkane auf (~-40‰). Sie sind nach Vergleich mit den Referenzmaterialien den synthetischen Wachsen zuzuordnen.

Der Nachweis von monocyclischen Verbindungen und die Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse erlauben den Aufbau eines Koordinatensystems, mit dessen Hilfe auftretende Verschmutzungen charakterisiert und eingeteilt werden können (Abb. 6.8).



Abb. 6.8: Darstellung des MMAC-Verhältnisses gegen den δ^{13} C-Wert (Mittelwert von *n*-C₂₄-C₄₂) der *n*-Alkane in den untersuchten Wachsproben.

In Bezug auf die Verteilung der Wachstypen und ihre Fundorte ist ein vermehrtes Auftreten von synthetischen Wachsen an den Stränden der Insel Wangerooge zu beobachten. Im Bereich der nordfriesischen Insel Amrum treten keine synthetischen Wachse auf. Allgemein bleibt aber festzuhalten, dass Wachsverschmutzungen von Stränden ein generelles Phänomen in der Deutschen Bucht sind, wobei zwei grundsätzliche Quellen dafür auszumachen sind: 1. Synthetische Wachse, die per Schiff nach Deutschland importiert werden und 2. Natürliche, erdölbürtige Wachse, die aus Rohöl ausfallen bzw. als Rohstoff transportiert werden. In die Nordsee und an die Strände gelangen beide Wachstypen durch Reinigung und anschließendes Lenzen von Tanks und Förderausrüstungen auf See. Das Einleiten von Wachsrückständen in die Nordsee ist nach dem internationalen Abkommen zur Verhütung von Meeresverschmutzungen MARPOL nicht verboten, da dieses Abkommen Paraffin als nicht giftig einstuft. Transportschiffe dürfen also nach Verlassen des Hafens in einer Entfernung von ~50 sm zum Festland und unter Einhaltung von maximalen Wachsanteilen im Waschwasser ihre Tanks lenzen. Je nach Position dieses Vorgangs und vorherrschender Strömungssituation werden die Wachse an die Strände in der Deutschen Bucht gespült.

6.2 Zusammensetzung der Proben aus dem südlichen Kalifornien

Das analysierte Probenmaterial aus dem südlichen Kalifornien repräsentiert typische Erscheinungsformen von Ölrückständen in der Umwelt. Sie können durch natürliche Austritte aus Lagerstätten, den Schiffsverkehr oder durch Offshore-Ölförderaktivitäten verursacht werden. Anhand der molekularen Zusammensetzung und einiger ausgewählter Pauschalparameter lassen sich Rückschlüsse auf die Herkunft bzw. einen möglichen Verursacher der Verschmutzung ziehen. Des Weiteren erlauben diese Analysen Aussagen über den Abbaugrad der Ölrückstände durch Mikroorganismen. Die Ablagerungen der Monterey-Formation stellen dabei die wahrscheinlichste Quelle für das untersuchte Probenmaterial dar. Die Probennahmeorte spiegeln vermutlich zwei Becken dieser geologischen Formation wider, wobei es sich um das Ventura-Becken (Proben Ca 5213-5221, Ca-100-00) und das Los Angeles-Becken (Ca-5223-5225) handelt.

6.2.1 Zusammensetzung des Gesamtmaterials

6.2.1.1 Kohlenstoffisotopenzusammensetzung

Die Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse erfolgte analog Kapitel 4.1.12 als δ^{13} C-Werte relativ zum V-PDB-Standard. Die Werte schwanken zwischen -21,3‰ (Ca-5218, Goleta State Beach) und -24,9‰ (Ca-5220, südl. vom Goleta State Beach) und weisen im Mittel einen Wert von -23,0‰ (n = 13) auf (vgl. Tabelle 6.2). Es können zwei Gruppen unterschieden werden. Die Proben des Ventura-Beckens sind im Mittel um 1,4 ‰ isotopisch schwerer (-22,8‰; n = 10) als die Proben des Los Angeles-Beckens (-24,2‰, n = 3). Alle δ^{13} C-Werte liegen in einem Bereich, der für Öle und Asphalte der miozänen Monterey-Formation charakteristisch ist (Hartman und Hammond, 1981; Kvenvolden et al., 1995, 2000; Katz und Royle, 2000) und legen die Vermutung nahe, dass alle untersuchten Proben ursprünglich aus der Monterey-Formation hervorgegangen sind. Die beobachteten Unterschiede der Isotopenwerte zeigen dabei zum einen die lokale Variabilität der Monterey-Formation (Katz und Royle, 2000; Kvenvolden et al., 2000) und zum anderen möglicherweise unterschiedliche Stadien der mikrobiellen Überarbeitung (Conan, 1984 und Zitate darin).

Wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, wird die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von organischem Material von vielen Faktoren bestimmt. Da die Erdölbildung im Sediment nur von einer geringen Isotopenfraktionierung begleitet wird (Radke et al., 1997), spiegeln die δ^{13} C-Werte von Erdölen in erster Linie die biologische Quelle des organischen Materials wider, aus dem es gebildet wurde (vgl. Kap. 6.1.3). Die Werte der hier analysierten Proben liegen somit in einem Bereich, der sowohl CAM-Pflanzen als auch marines Material umfasst. Eine Unterscheidung allein auf der Grundlage der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des Materials ist also nicht zweifelsfrei möglich. Untersuchungen von Nannofossilien im Muttergestein der Monterey-Formation zeigen jedoch, dass das Material marinen Ursprungs ist (Isaacs, 2000). Vor diesem Hintergrund können die δ^{13} C-Werte als marines Herkunftssignal interpretiert werden, was in Einklang mit anderen Studien steht (Hartman und Hammond, 1981; Schoell et al., 1992, Katz und Royle, 2000).

| Bezeichnung | Probennahmeort | δ ¹³ C _{ges} [‰] | S-Gehalt [%] | |
|----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------|--|
| Ca-5213 | Carpinteria State Beach | -22,4 | 2,74 | |
| Ca-5214 | Carpinteria State Beach | -22,1 | 2,79 | |
| Ca-5215 | Carpinteria State Beach | -22,4 | 0,57 | |
| Ca-5216 | Carpinteria State Beach | -22,2 | 2,81 | |
| Ca-5217 | Goleta State Beach | -22,5 | 1,44 | |
| Ca-5218 | Goleta State Beach | -21,3 | 0,74 | |
| Ca-5219 | Gaviota Beach | -24 | 1,12 | |
| Ca-5220 | Goleta State Beach (1km südl.) | -24,9 | 2,31 | |
| Ca-5221 | Coal Oil Point | -22,4 | 1,76 | |
| Ca-5223 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | -24,5 | 3,12 | |
| Ca-5224 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | -23,8 | 2,09 | |
| Ca-5225 | Venice Beach | -23,8 | 6,66 | |
| Ca-100-00 | Santa Paula Creek | -23,3 | 2,23 | |
| Re-5063 | Monterey Formation | -23,2 | 4,7 | |
| Mittelwert* (n = 13) | | -23,0 | 2,34 | |

*: Das analysierte Rohöl (Re-5063) wurde in die Mittelwertbildung nicht miteinbezogen.

Tabelle 6.2: Übersicht über die δ^{13} C-Werte und den Schwefelgehalt der Proben aus dem südlichen Kalifornien.

6.2.1.2 Gehalt an Schwefel

Der Schwefelgehalt der untersuchten Proben variiert zwischen 0,57% und 6,66% und liegt bei einem Mittelwert von 2,34% (n = 13) (vgl. Tabelle 6.2). Er umfasst damit einen Bereich, wie er für Sedimente, Öle und Asphalte der Monterey-Formation beschrieben wurde (Hartman und Hammond, 1981; Katz und Royle, 2000; Orr, 2000). Der Schwefelgehalt von fossilem organischem Material ist stark von der Gegenwart reduzierter Schwefelspe-

zies und der Verfügbarkeit von reduziertem Eisen in Form von Fe²⁺-Ionen abhängig. Reduzierte Schwefelspezies werden unter sauerstofffreien Bedingungen von sulfatreduzierenden Bakterien in Form von H₂S oder Polysulfiden gebildet. Ist nicht genügend reduziertes Eisen vorhanden, um den Schwefel als Pyrrit zu binden, reagiert dieser mit dem organischen Material und bildet schwefelreiche Ablagerungen (Tissot und Welte, 1984; Sinninghe-Damsté et al., 1989; de Leeuw und Sinninghe-Damsté, 1990). Für die Ablagerungsbedingungen während der Bildung der Monterey-Formation wird eine ausgedehnte sauerstofffreie Bodenwasserschicht, in der schon Sulfatreduktion abläuft, ausgeschlossen (Isaacs, 2000). Trotzdem kann es aber durch die regionale Topographie mit kleinen Becken und Schwellen lokal, insbesondere nahe der Sediment-Wassergrenze, zur Bildung von sauerstofffreien Zonen gekommen sein, in denen sich reduzierte Schwefelspezies gebildet und mit dem organischen Material reagiert haben können (Isaacs, 2000; Piper und Isaacs, 2000). Diese lokale Variabilität ist eine Erklärung für die große Schwankungsbreite der gemessenen Schwefelgehalte.

6.2.1.3 Zusammensetzung der Fraktion der aliphatisch/alicyclischen Kohlenwasserstoffe

Unter den gaschromatographisch aufgelösten Komponenten dieser Fraktion bilden die Hopane die bedeutendste Verbindungsklasse (Abb. 6.9). Neben den Hopanen sind noch weitere Verbindungen und Verbindungsklassen wie tricyclische Terpane, Sterane und Diasterane präsent. Auffallend ist das Fehlen von Verbindungen, die üblicherweise die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in Erdölen und Sedimenten dominieren.

n-Alkane und acyclische Isoprenoide

n-Alkane, die die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in fossilen Materialien in der Regel dominieren (Tissot und Welte, 1984), wurden in keiner der analysierten Proben nachgewiesen. Zusammen mit dem Auftreten eines breiten unaufgelösten Signals ("unresolved complex mixture", UCM) in der gaschromatographischen Analyse (vgl. Abb. 6.9a) deutet dieses Ergebnis auf eine





Abb. 6.9: Gaschromatogramme ausgewählter Aliphatenfraktionen der Proben aus dem südlichen Kalifornien. ISTD: Interner Standard, 5α-Androstan. Die angegebenen Klammern zeigen die Elutionsbereiche der Diasterane und regulären Sterane sowie den Bereich der Hopane.

Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung

n-Alkane sind die Verbindungsklasse, die von allen Kohlenwasserstoff-Biomarkern mit der höchsten Rate abgebaut werden (Volkman et al., 1983a; Connan, 1984). Nach Peters und Moldowan (1993) haben alle untersuchten Proben die Stufe 3, in der nur noch Spuren von *n*-Alkanen zu detektieren sind, überschritten (vgl. Kapitel 4.1). Der mikrobielle Abbau der *n*-Alkane muss zudem schon in der Lagerstätte stattgefunden haben, da sie sowohl in Asphaltproben, die direkt am Strand genommen wurden, als auch in den Proben der frischen Ölaustritte fehlen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit anderen Untersuchungen an Asphalten von der kalifornischen Küstenlinie (Kvenvolden et al., 2000).

In der Regel treten acyclische Isoprenoide in fossilem organischem Material hauptsächlich in Form von Pristan ($C_{19}H_{40}$) und Phytan ($C_{20}H_{42}$) auf (vgl. Kap. 4.1). In den analysierten Proben wurden diese beiden Verbindungen jedoch nur noch in Spuren (2 Proben) bzw. gar nicht nachgewiesen (11 Proben). Offenbar hat die mikrobielle Überarbeitung neben den *n*-Alkanen auch die acyclischen Isoprenoide stark beeinflusst. Nach der Skala von Peters und Moldowan (1993) haben die analysierten Proben folglich einen Abbaugrad erreicht, der über die Stufe 5 hinausgeht. Deswegen lässt das Pristan/Phytan-Verhältnis dieser Proben keine Rückschlüsse auf die Ablagerungsbedingungen zu, wie es aufgrund der unterschiedlichen Bildungswege für Pristan und Phytan sonst möglich ist (Didyk et al., 1978; ten Haven et al., 1987).

<u>Reguläre Sterane</u>

In den untersuchten Proben lassen sich reguläre Sterane ($C_{27}H_{48}-C_{29}H_{52}$) nur in zwei Proben in nachweisbaren Konzentrationen finden (Tabelle 6.3). Es handelt sich dabei um die Asphaltproben vom Coal Oil Point (Ca-5221) und vom Venice Beach (Ca-5225). Sie können daher nur für diese beiden Proben als Parameter z.B. für die Herkunft oder die geothermische Reife herangezogen werden.

| Bezeich- nung | <u>Diasterane</u> Sterane | <u>C₂₈</u> C ₂₉ | Reguläre Sterane C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | Diasterane C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | <u>αββ</u> (αββ+ααα) | 20S (20S+20R) |
|------------------|------------------------------|--|---|---|-------------------------|------------------|
| Ca-5213 | ·5213 n.b. n | | n.b. | 33,5 : 45,9 : 20,6 | n.b. | n.b. |
| Ca-5214 | Ca-5214 n.b. | | n.b. | 35,5 : 44,5 : 20,0 | n.b. | n.b. |
| Ca-5215 n.b. | | n.b. | n.b. | 35,8 : 43,5 : 20,7 | n.b. | n.b. |
| Ca-5216 n.b. | | n.b. | n.b. | 36,8 : 42,8 : 20,4 | n.b. | n.b. |
| Ca-5217 | n.b. | n.b. | n.b. | 9,2 : 58,5 : 32,3 | n.b. | n.b. |
| Ca-5218 | n.b. | n.b. | n.b. | 30,6 : 45,8 : 23,6 | n.b. | n.b. |
| Ca-5219 | n.b. | n.b. | n.b. | 33,8 : 45,3 : 20,9 | n.b. | n.b. |
| Ca-5220 | n.b. | n.b. | n.b. | 32,4 : 44,9 : 22,7 | n.b. | n.b. |
| Ca-5221 | 0,41 | 1,42 | 29,4 : 41,5 : 29,0 | 23,6: 41,4 : 35,0 | 0,65 | 0,49 |
| Ca-5223 | n.b. | n.b. | n.b. | 33,6 : 43,8 : 22,6 | n.b. | n.b. |
| Ca-5224 | n.b | n.b. | n.b. | 32,5 : 42,8 : 24,7 | n.b. | n.b. |
| Ca-5225 | 0,49 | 1,70 | 37,5 : 38,7 : 23,8 | 33,3 : 35,4 : 31,3 | 0,66 | 0,49 |
| Ca-100- 00 | n.b. | n.b. | n.b. | 37,1 : 42,5 : 20,4 | n.b. | n.b. |
| Re-5063 | 0,47 | 1,45 | 38,6 : 37,7 : 23,8 | 28,6 : 35,8 : 35,6 | 0,67 | 0,50 |

Tabelle 6.3: Übersicht über die Verteilung der Steranparameter (basierend auf den Massenfragmentogrammen m/z 217,19 und 218,20). Die Definition der Parameter befindet sich in Anhang IIe.

Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die Sterane

Basierend auf der relativen Skalierung des Abbaus der Kohlenwasserstoff-Biomarker ist die Gruppe der Sterane nach den acyclischen Isoprenoiden die erste Gruppe der cyclischen Verbindungen, die abgebaut wird (Connan, 1984 und Zitate darin). Proben, in denen keine regulären Sterane nachgewiesen werden (vgl. Abb. 6.10), haben auf der relativen Skala die Abbaustufe 7 überschritten (Peters and Moldowan, 1993). Rückschlüsse auf einen bevorzugten Abbau von Steranen mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl bzw. unterschiedlicher Stereoisomere wie sie in der Literatur beschrieben sind (Seifert und Moldowan, 1979; Goodwin et al., 1983; Connan, 1984) lassen sich für diese Proben nicht mehr ziehen. Die beiden Asphaltproben (Ca-5221, Ca-5225), in denen noch reguläre Sterane nachgewiesen wurden, weisen keine Anzeichen für eine Beeinflussung der Verteilung der Sterane durch mikrobielle Überarbeitung auf. Sie können daher mit der Abbaustufe 5 charakterisiert werden.



Abb. 6.10: Massenfragmentogramme der charakteristischen Fragmentionen der Sterane ($\Sigma m/z$ 217,2 und 218,2). Dargestellt sind die Fragmentogramme von Asphaltproben mit unterschiedlichem Abbaugrad der Sterane.

Hinweise auf den Ursprung des Materials

Die Sterane können in den beiden Asphaltproben Hinweise auf die Herkunft des organischen Materials der Sedimente liefern. Aufgrund der Zuordnung der dominierenden Sterane zu bestimmten Quellen lässt sich der Ursprung (marin/terrestrisch) des organischen Materials charakterisieren (Huang und Meinschein, 1976, 1979; Volkman, 1986). In den beiden Proben dominiert der Anteil der Sterane mit 28 und 27 Kohlenstoffatomen deutlich gegenüber dem Anteil an C₂₉-Steranen (vgl. Abb. 6.11, Tabelle 6.3). Sterane mit diesen Kohlenstoffzahlen werden Organismen mit planktonischem Ursprung zugeschrieben (Huang und Meinschein, 1979; Volkman, 1986). Der hohe Anteil weist auf einen dominierenden Eintrag marinen Materials als Quelle für das organische Material der Asphalte hin. Diese Interpretation steht sowohl im Einklang mit der kohlenstoffisotopischen Zusammensetzung der beiden Asphaltproben (vgl. Tabelle 6.2) als auch mit anderen Studien. So weisen die von Michael (2000) und Rullkötter et al. (2000) untersuchten Erdöle aus der Monterey-Formation in ihren Steranverteilungen ebenfalls dominierende Anteile von Steranen mit 27 und 28 Kohlenstoffatomen auf (vgl. Abb. 6.11). Der Unterschied bezüglich des Anteils des Ethylcholestans lässt sich wahrscheinlich auf einen regional unterschiedlichen Eintrag von terrigenem Materials zurückführen.



Abb. 6.11: Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der Sterane für die Asphaltproben Ca-5221 (Coal Oil Point) und Ca-5225 (Venice Beach) sowie eines Rohöls der Monterey-Formation (Re-5063).

*: Der grau-schattierte Bereich spiegelt den Bereich beobachteter Verteilungen in Ölen und Asphalten der Monterey-Formation wider. Datengrundlage: Michael, 2000; Rullkötter et al., 2000.

Reife des Materials

Aufgrund thermischer Belastung setzen an den chiralen Zentren des Steroidgrundgerüsts (C-5, C-14, C-17, C-20) Isomerisierungsreaktionen ein. Daher können reguläre Sterane Auskunft über die geothermische Reife des Materials geben (vgl. Kap. 4.1). Die biologische R-Konfiguration an Position C-20 geht mit zunehmender thermischer Reifung infolge einer Kombination von Epimerisierung und Freisetzung von Steranen aus dem Kerogen zum Teil in die stabilerer S-Konfiguration über, wobei im Gleichgewicht für das Verhältnis 20S/(20S+20R) Werte von 0,5 bis 0,54 erreicht werden (Seifert und Moldowan, 1986; Marzi und Rullkötter, 1992). Die analysierten Asphaltproben vom Coal Oil Point (Ca-5221) und Venice Beach (Ca-5225) weisen Werte von 0,49 auf und liegen damit im Bereich der Gleichgewichtseinstellung, was auf eine hohe thermische Reife des Materials hindeutet. Die hier bestimmten Werte liegen zwar im Vergleich mit vorliegenden Literaturdaten von Ölen und Asphalten der Monterey-Formation deutlich über dem Mittelwert von 0,35 (n = 61), sind aber in dem beobachteten Wertebereich (0,19 - 0,50) zu finden (Curiale et al., 1985; Kvenvolden et al., 2000; Rullkötter et al., 2000).

Ein weiterer Hinweis auf die geothermische Reife liefert die parallel zum oben beschriebenen Vorgang ablaufende Isomerisierungsreaktion an den Positionen C-14 und C-17. Hier gehen die ursprünglich α -ständigen Wasserstoffatome in die thermodynamisch stabilere β -Konfiguration über, wobei im Gleichgewicht Werte für das $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta+\alpha\alpha\alpha)$ -Verhältnis des Ethylcholestans von 0,75-0,8 erreicht werden (Mackenzie, 1984; Seifert und Moldowan, 1986). Die Asphaltproben vom Coal Oil Point und Venice Beach weisen mit 0,65 bzw. 0,66 Werte auf, die noch deutlich von der Gleichgewichtseinstellung entfernt sind. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt auch hier, dass sie in den typischen Bereich der für die Monterey-Formation beobachteten Werte fallen (\emptyset 0,64, n = 10, Wertebereich 0,53 - 0,73; Rullkötter et al., 2000). Diese Diskrepanz der beiden reifeabhängigen Parameter spiegelt die Schwierigkeiten der Anwendung dieser Parameter bei schwefelreichen Ölen und Asphalten wider. Hohe Gehalte an Schwefel, wie sie in den beiden Asphaltproben (Ca-5221 1,74%, Ca-5225 6,66%) gegeben sind, führen zu einer Verfälschung der Steranisomerisierungsreaktionen bezüglich der Interpretation als thermischen Reifeparameter des Materials (ten Haven et al., 1986; Orr, 1986). Eine endgültige Bewertung bezüglich der geothermischen Reife sollte deswegen nur in Kombination mit weiteren Parametern erfolgen.

<u>Diasterane</u>

Die Umlagerung von regulären Steranen zu Diasteranen wird durch die Gegenwart von Tonmineralien sauer katalysiert und erfolgt in Abhängigkeit des Anteils des organischen Materials zum Gehalt an Tonmineralien (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979; van Kaam-Peters et al., 1998). Die Sedimente der Monterey-Formation weisen keine hohen Gehalte an Tonmineralien auf, so dass keine hohen Anteile an Diasteranen zu erwarten sind (Curiale et al., 1985; Michael, 2000). Dennoch wurden im Gegensatz zu den regulären Steranen Diasterane in allen Proben nachgewiesen. Aufgrund der starken mikrobiellen Überarbeitung der regulären Sterane und der größeren Resistenz der Diasterane kommt es zu einer relativen Anreicherung des Anteils der umgelagerten Sterane. Dies führt dazu, dass sie sich in den Proben eindeutig zuordnen lassen.

Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die Diasterane

Diasterane weisen eine große Stabilität gegenüber mikrobiellem Abbau auf (Connan, 1984 und Zitate darin). Ihre Verteilung in den analysierten Proben ist offenbar nicht durch einen mikrobiellen Abbau beeinflusst. Diese Feststellung steht im Einklang mit der von Peters und Moldowan (1993) aufgestellten Reihenfolge für den Abbau der Kohlenwasserstoffbiomarker, nach der eine Beeinflussung der Diasterane erst nach dem Abbau der Hopane einsetzt.

Hinweise auf den Ursprung des Materials

Analog zur Verteilung der regulären Sterane lässt sich die Verteilung der Diasterane zur Charakterisierung des Materials heranziehen (Peters und Moldowan, 1993). Abb. 6.12 zeigt die Verteilung der Diasterane auf Basis der 13β , 17α -20S+R-Isomere.



Abb. 6.12: Verteilung der relativen Anteile der Diasterane für die Proben aus dem südlichen Kalifornien sowie eines Rohöls aus der Monterey-Formation. Grundlage dieser Darstellung ist die Verteilung der Diasterane auf der Basis der 13β , 17α -20S+R-Isomere.

Ein Großteil der Proben fällt in einem sehr engen Wertebereich zusammen. Mit Ausnahme von vier Proben dominiert der Anteil der Diasterane mit 27 und 28 Kohlenstoffatomen. Dies lässt den Schluss zu, dass der Beitrag des marinen Anteils am organischen Material deutlich überwiegt.

Vier Proben (Ca-5221, Ca-5225, Re-5063) weisen einen vermeintlich höheren Anteil an C₂₉-Diasteranen auf. Es handelt sich dabei in drei Fällen um Proben (2 Asphalte und das Referenzöl), in denen reguläre Sterane noch vorhanden sind. Der vermeintlich hohe Anteil 24-Ethyldiacholstan in den Proben wird durch eine analytische Interferenz, nämlich der teilweise auftretenden Koelution der regulären Cholestane mit einem Teil der 24-Ethyldiacholstane unter den gewählten analytischen Bedingungen hervorgerufen. Die Verteilung der regulären Sterane für diese drei Proben zeigt aber ebenfalls einen marinen Ursprung des organischen Materials an (vgl. Abb. 6.11). Eine Gesteinsprobe (Ca-5217) weist einen sehr hohen Anteil an C₂₈-Diasteranen (58,5%) auf, zeigt aber nur einen sehr geringen Anteil an Diacholestanen (9,2%). Auch bei dieser Probe ist von einem hohen Anteil marinen Materials auszugehen, wobei die Steroide mit 27 Kohlenstoffatomen nur in sehr geringen Mengen eingetragen wurden.

Hopane und nicht-hopanoide Terpane

Die Hopane gehören zu der Klasse der pentacyclischen Triterpane. Die Hauptquelle dieser Verbindungen sind Bakteriohopanpolyole, die in Zellmembranen prokariotischer Organismen vorkommen (Ourisson et al., 1979, 1987). Die diagenetischen Produkte der Hopanpolyole lassen sich in allen untersuchten Proben nachweisen, wobei die Verteilung und der Gehalt der Hopane variieren. Die dominierenden Verbindungen sind Hopane mit 28, 29 oder 30 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Der Anteil des $17\alpha,21\beta$ -Hopans liegt in den Proben im Durchschnitt bei 164,1 µg·g⁻¹ Extrakt (19,8 - 389,2 µg·g⁻¹ Extrakt), der des $17\alpha,21\beta$ -30-*nor*-Hopans bei 216,4 µg·g⁻¹ Extrakt (75,4 - 406,1 µg·g⁻¹ Extrakt). Des Weiteren treten ebenfalls in allen Proben signifikante Mengen des eher selten nachzuweisenden $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -28,30-*dinor*-Hopans (Ø 273,7 µg·g⁻¹ Extrakt, 54,3 - 633,2 µg·g⁻¹ Extrakt) auf. Die Isomere mit 27 Kohlenstoffatomen (18 α -22,29,30-*trinor*-Hopan (Ts), 17 α -22,29,30-*trinor*-Hopan (Tm)) lassen sich in allen Proben nachweisen, wobei der Anteil des $17\alpha-22,29,30$ -*trinor*-Hopans immer dominiert (vgl. Tabelle 6.4).

Die Serie der 17α , 21β -*homo*-Hopane (C₃₁-C₃₅) kann nicht in allen Proben nachgewiesen werden. So lassen sich in einem frischen Ölaustritt vom Carpinteria State Beach (Ca-5214) höhere Homologe als Verbindungen mit 31 Kohlenstoffatomen nur noch in geringen Spuren nachweisen. Eine weitere Ausnahme bildet eine imprägnierte Gesteinsprobe vom Gaviota Beach. Hier lassen sich Verbindungen mit 31 bis 34 Kohlenstoffatomen pro Molekül zum Teil nur in Spuren nachweisen, wohingegen 17α , 21β -*pentakishomo*-Hopane in deutlich nachzuweisenden Mengen vorliegen. In allen weiteren Proben lässt sich die Serie der 17α , 21β -*homo*-Hopane nachweisen.

| Bezeich- nung | <u>Ts</u> Ts+Tm | <u>nor-Hop.</u> Hop | <u>dinor-Hop.</u> Hop | Triplet | <u>ΣC₁₉-C₂₉tri</u> Hop. | <u>C₂₄tetra</u> Hop | <u>αβ</u> αβ+βα | 22S 22S+22R |
|------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|---------|--|-----------------------------------|--------------------|----------------|
| Ca-5213 | 0,27 | 2,26 | 2,53 | 5,91 | 8,35 | 0,17 | 0,86 | 0,59 |
| Ca-5214 | 0,28 | 29,41 | 2,59 | 5,95 | 115,68 | 2,47 | 0,38 | 0,63 |
| Ca-5215 | 0,28 | 3,38 | 0,85 | 5,71 | 14,15 | 0,27 | 0,75 | 0,58 |
| Ca-5216 | 0,28 | 1,86 | 0,79 | 5,79 | 6,80 | 0,13 | 0,78 | 0,58 |
| Ca-5217 | 0,18 | 0,76 | 1,33 | 5,10 | 0,56 | 0,02 | 0,87 | 0,60 |
| Ca-5218 | 0,20 | 1,22 | 1,87 | 4,19 | 2,47 | 0,063 | 0,78 | 0,60 |
| Ca-5219 | 0,17 | 2,96 | 4,74 | 3,43 | 5,51 | 0,151 | 0,85 | 0,62 |
| Ca-5220 | 0,23 | 0,75 | 2,39 | 4,08 | 1,98 | 0,051 | 0,87 | 0,59 |
| Ca-5221 | 0,23 | 0,66 | 1,16 | 4,38 | 1,99 | 0,048 | 0,92 | 0,58 |
| Ca-5223 | 0,30 | 0,56 | 0,63 | 5,54 | 1,34 | 0,030 | 0,88 | 0,58 |
| Ca-5224 | 0,33 | 0,72 | 0,68 | 5,66 | 1,83 | 0,039 | 0,85 | 0,59 |
| Ca-5225 | 0,19 | 0,69 | 0,61 | 5,56 | 2,33 | 0,035 | 0,93 | 0,59 |
| Ca-100-00 | 0,32 | 0,66 | 0,53 | 7,89 | 2,54 | 0,038 | 0,89 | 0,58 |
| Re-5063 | 0,20 | 0,67 | 1,22 | 4,75 | 4,69 | 0,044 | 0,92 | 0,60 |

Tabelle 6.4: Übersicht über einige Parameter basierend auf der Verteilung der Hopane und der Verteilung der tricyclischen Terpane (Massenfragmentogramm m/z 191,18). Die Definition der Parameter befindet sich in Anhang IIe.

Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die Hopanverteilung

Der Reihenfolge des relativen Abbaus der Kohlenwasserstoffbiomarker folgend erweisen sich Hopane als relativ resistent gegen einen mikrobiellen Abbau und werden erst spät angegriffen (Volkman et al., 1983a; Peters und Moldowan, 1991). In den untersuchten Proben aus Kalifornien weisen nur einige Proben Veränderungen in der Verteilung der Hopane auf, die auf einen mikrobiellen Einfluss schließen lassen. Es handelt sich bei diesen Proben um die Asphalte vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216). In der Probe eines frischen Ölaustritts (Ca-5214) sind 17α ,21β-Hopane mit Kohlenstoffzahlen von 30 bis 35 gar nicht bzw. nur in Spuren nachzuweisen (vgl. Abb. 6.13). Dies bedeutet, dass diese Probe die Abbaustufe 8 (vgl. Kap. 4.2) durchlaufen hat.


Abb. 6.13: Massenfragmentogramme des charakteristischen Fragmentions m/z 191,18 (tricyclische Terpane, hopanoide und nicht-hopanoide pentacyclische Triterpane). Dargestellt sind zwei Proben mit unterschiedlichem Abbaugrad der Hopane. Eine Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Verbindungen geht aus Tabelle 6.5 hervor.

| Kennzeichnung | Verbindung |
|---------------|---|
| а | C ₂₀ -tricyclisches Terpan |
| b | C ₂₁ -tricyclisches Terpan |
| с | C ₂₃ -tricyclisches Terpan |
| d | C ₂₄ -tricyclisches Terpan |
| e | C ₂₅ -tricyclisches Terpan |
| f | C ₂₆ -tricyclisches Terpan (R+S) |
| g | C ₂₈ -tricyclisches Terpan (R+S) |
| h | C ₂₉ -tricyclisches Terpan (R+S) |
| * | C ₂₄ -tetracyclisches Terpan |
| Ts | 18α-22,29,30- <i>trinorneo</i> -Hopan |
| Tm | 17α-22,29,30- <i>trinor</i> -Hopan |
| DNH | 17α,18α,21β-28,30- <i>dinor</i> -Hopan |
| A | 17α,21β-30- <i>nor</i> -Hopan |
| В | 17α,21β-Hopan |
| С | 22S/R-17α,21β-homo-Hopan |
| D | 22S/R-17α,21β- <i>dihomo</i> -Hopan |
| E | 22S/R-17α,21β- <i>trihomo</i> -Hopan |
| F | 22S/R-17 α ,21 β -tetrakishomo-Hopan |
| Н | 22S/R-17 α ,21 β -pentakishomo-Hopan |
| 0 | 18α-Oleanan |
| G | Gammaceran |

Tabelle 6.5: Zuordnung der einzelnen Terpenoide zu den Kennzeichnungen in Abb. 6.13.

In den weiteren Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213, Ca-5215, Ca-5216) sind Hopane mit Kohlenstoffzahlen von 30 bis 35 nachweisbar, wobei der relative Anteil des 17α ,21 β -Hopans im Vergleich zu den 17α ,21 β -*homo*-Hopanen gering ist. Dieses Ergebnis zeigt, dass auch hier die Verteilung der Hopane mikrobiell beeinflusst ist, da das 17α ,21 β -Hopan gewöhnlich die dominierende Verbindung der Verteilung darstellt. Der Abbau der Hopane setzt hier scheinbar bei den niedrigen Homologen ein, wie es auch von Requejo und Halpern (1989) für Hopanverteilungen in Proben von Teersänden der Monterey-Formation beschrieben wurde. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Beobachtungen von Goodwin et al. (1983)

und Seifert et al. (1984), die einen mikrobiellen Einfluss auf die Hopanverteilung beginnend bei 17α , 21β -*pentakishomo*-Hopan beschreiben. Es stimmt jedoch mit einem zweiten Abbauweg, der in natürlichen Proben beobachtet wird, überein. Bei diesem Weg setzt der Abbau der Hopane bei den niedrigen Homologen der 17α , 21β -Hopane (Verbindungen mit 29 und 30 Kohlenstoffatomen) ein und weitet sich dann auf die Serie der 17α , 21β *homo*-Hopane aus. Die beiden unterschiedlichen Abbauwege scheinen durch unterschiedliche bakterielle Populationen bedingt zu sein (Requejo und Halpern, 1989; Peters und Moldowan, 1991; Moldowan und McCaffrey, 1995).

Das Auftreten von 17α , 21β -25-*nor*-Hopanen wird ebenfalls als Hinweis auf einen mikrobiellen Einfluss auf die Verteilung der Hopane diskutiert (vgl. Kap. 4.2). In allen Proben vom Carpinteria State Beach lassen sich 17α , 21β -25-*nor*-Hopane mit unterschiedlichen Kohlenstoffzahlen nachweisen (vgl. Abb. 6.14).



Abb. 6.14: Darstellung der Massenfragmentogramme m/z 191,18 und m/z 177,16 für eine Probe vom Carpinteria State Beach (Ca-5213). Eine Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Verbindungen geht aus Tabelle 6.5 hervor.

Die Verteilung der 17α , 21β -25-*nor*-Hopane wird dabei vom 17α , 18α , 21β -25,30-dinor-Hopan dominiert. Weitere Hauptbestandteile der Verteilung sind 17α,21β-25-*nor*-Hopan, 17α-25,28,30-*trinor*-Hopan und wohingegen $17\alpha.21\beta-25$ -nor-homo-Hopane nur in geringen relativen Anteilen nachgewiesen wurden. Das Gesamtbild der Beeinflussung der Hopane in den Proben vom Carpinteria State Beach führt zu dem Schluss, dass der mikrobielle Abbau nach einem Weg erfolgt, der zuerst von Peters und Moldowan (1991) für biodegradierte Öle aus Sibirien beschrieben wurde. 17α , 21β -25-nor-Hopane stehen hier in einer direkten Vorläufer-Produkt-Beziehung zu 17α , 21β -Hopanen, wobei die Umsetzung in der Lagerstätte nicht guantitativ ist. Des Weiteren zeichnet sich dieser Weg durch einen bevorzugten Abbau der niedrigen Homologen der Hopanverteilung aus, wie er in diesen Proben beobachtet wird.

Die weiteren untersuchten Proben weisen keine Zeichen für eine Beeinflussung der Hopanverteilung durch Mikroorganismen auf. Die in den Proben vom Carpinteria State Beach beobachteten und als Hinweis auf einen mikrobiellen Abbau gewertete Serie von $17\alpha,21\beta-25$ -*nor*-Hopanen tritt in dieser Form weder in den Gesteinsproben (Ca-5217-5220) noch in den weiteren Asphalt- und Ölproben auf. Der Nachweis von $17\alpha,18\alpha,21\beta$ -25,28,30-*trinor*-Hopan als einzigem Vertreter der $17\alpha,21\beta$ -25-*nor*-Hopane in den Gesteinsproben weist in diesem Zusammenhang nicht auf mikrobiellen Abbau, sondern eher auf die Ablagerungsbedingungen und die Art des sedimentierten organischen Materials hin (siehe folgenden Abschnitt) (Volkman et al., 1983b; Mello et al., 1990). Die Proben lassen sich damit auf der Skala der relativen Reihenfolge des Abbaus auf der Stufe 7 bis 8 einordnen. Hinweise auf die Ablagerungsbedingungen und den Ursprung des organischen Materials

Organisches Material der Monterey-Formation ist durch das Auftreten von 17α,18α,21β-28,30-dinor-Hopan in sehr hohen Konzentrationen charakterisiert (Curiale et al., 1985; Kvenvolden et al., 2000; Michael, 2000). Das Vorkommen dieser Verbindung wird stark reduzierenden, anoxischen Ablagerungsbedingungen zugeschrieben, wobei ihr Ursprung in anaeroben Bakterien (Katz und Elrod, 1983) oder in Mikroorganismen, die an der anoxisch-oxischen Grenzschicht leben (Schoell et al., 1992) vermutet wird. In den untersuchten Proben lässt sich diese Verbindung in allen Proben nachweisen. Das Verhältnis des 17α , 18α , 21β -28, 30-*dinor*-Hopans zu 17α , 21β -Hopan (im Folgenden als *dinor*-Verhältnis bezeichnet) weist mit 0,53 bis 4,74 einen Bereich auf, wie er für geologisches Proben der Monterey-Formation charakteristisch ist (Katz und Royle, 2000; Kvenvolden et al., 2000; Michael, 2000). Der große Bereich der Werte des dinor-Verhältnisses deutet auf die regionale Variabilität des Ablagerungsraums der Monterey-Formation hin. Hohe Werte für das dinor-Verhältnis lassen sich durch die regionale Topographie erklären. Hier konnten sich durch Schwellen und kleine Becken Ablagerungsräume bilden, die zum Teil sauerstofffrei waren. Einschränkend muss jedoch beachtet werden, dass eine mikrobielle Überarbeitung das dinor-Verhältnis beeinflussen kann. So ist in den Proben vom Carpinteria State Beach die Verteilung der Hopane durch mikrobielle Aktivität unterschiedlich stark beeinflusst, welche je nach Ausmaß des Abbaus das dinor-Verhältnis verändert (vgl. Tabelle 6.4). Auch wenn die Werte dieser Proben in einem typischen Bereich liegen, lässt sich dieses Verhältnis hier nicht für eine eindeutige Charakterisierung heranziehen. Zudem kann auch die thermische Reife des Materials eine Rolle spielen. Dieser Einfluss wird aber nicht als dominierender Faktor für das Verhältnis in den Proben der Monterey-Formation angenommen (Peters et al., 1990; Michael, 2000).

Ein weiterer Parameter für die Charakterisierung von organischem Material auf der Basis der Verteilung der Hopane ist das Verhältnis des 18α -22,29,30-

trinorneo-Hopans zu dem 17α-22,29,30-*trinor*-Hopan. Dieses Verhältnis wird jedoch nicht nur durch unterschiedliche Zusammensetzung des Ausgangsmaterials bestimmt, sondern es wird auch durch die thermische Reifung beeinflusst (Seifert und Moldowan, 1978; Moldowan et al., 1986). Die in den Proben bestimmten Werte reichen von 0,17 bis 0,32. Die Proben vom Carpinteria State Beach weisen relativ einheitliche Werte (0,27 - 0,28) auf und zeigen damit eine Übereinstimmung der Proben in Bezug auf Organofazies bzw. thermischer Reife an. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die beiden Proben aus den La Brea Tar Pits (0,30 bzw. 0,33), was zu derselben Schlussfolgerung führt. Die weiteren Gesteins- und Asphaltproben zeigen mit den Verhältniswerten die Dominanz von 17α-22,29,30-trinor-Hopan an, erlauben jedoch keine weitere Einteilung.

Als weiterer Hinweis auf die Ablagerungsbedingungen kann das Verhältnis von 17α , 21β -30-*nor*-Hopan zu 17α , 21β -Hopan (im Folgenden als *nor*-Hopan-Verhältnis bezeichnet) genutzt werden. Hohe Verhältniswerte deuten dabei auf carbonatische oder evaporitische Ablagerungsbedingungen hin (Palacas et al., 1984; Zumberge, 1984). Die Werte des *nor*-Hopan-Verhältnisses der Proben vom Carpinteria State Beach besitzen in diesem Zusammenhang wenig Aussagekraft, da aufgrund der mikrobiellen Beeinflussung der Hopanverteilung die ursprünglichen Werte verändert wurden. Die Mehrzahl der weiteren Proben weisen Werte für das *nor*-Hopan-Verhältnis auf, die im Bereich zwischen 0,56 und 0,75 liegen und auf einen geringen Carbonatanteil der Sedimente hindeuten. Sie reflektieren damit einen Bereich, der für Asphaltproben der Monterey-Formation häufig beobachtet wurde (Kvenvolden et al., 1995, 2000).

Zwei Gesteinsproben weichen von diesem Bild etwas ab. Für die Probe Ca-5218 ergibt sich ein Wert von 1,22 und spiegelt damit die Dominanz des $17\alpha,21\beta-30$ -*nor*-Hopans gegenüber dem $17\alpha,21\beta$ -Hopan wider. Einen Extremwert zeigt die Probe Ca-5219 (2,96). Somit wird deutlich, dass für diese Probe signifikant andere Ablagerungsbedingungen als für die übrigen Proben anzunehmen sind. Diese Proben scheinen aus einer eher carbonatreichen Ablagerungssequenz der Monterey-Formation hervorgegangen zu sein.

Die Verteilung der 17α , 21β -homo-Hopane liefert weitere Informationen über die Ablagerungsbedingungen. Ein erhöhter Anteil des 17α,21βpentakishomo-Hopans (S+R) im Vergleich zu den übrigen 17α , 21β -homo-Hopanen deutet bei marinen Muttergesteinen auf reduzierende Bedingungen nach der Ablagerung hin, die zu einem besseren Erhalt des 17a,21βpentakishomo-Hopan (S+R) führen (Palacas et al., 1984; Peters und Moldowan, 1991). Des Weiteren werden hohe Gehalte an $17\alpha, 21\beta$ pentakishomo-Hopan carbonatischen oder evaporitischen Ablagerungen zugeschrieben (Fu Jiamo et al., 1986; Moldowan et al., 1992). Abb. 6.15 zeigt die Verteilung der 17α , 21β -*homo*-Hopane in den untersuchten Proben.



Abb. 6.15: Darstellung des relativen Anteils der $17\alpha,21\beta$ -homo-Hopane gegen die Kohlenstoffzahl. Es fehlen die Werte für die Probe Ca-5214, da keine $17\alpha,21\beta$ -homo-Hopane nachgewiesen wurden.

Die Verteilung der 17α , 21β -*homo*-Hopane verläuft für den Großteil der Proben ähnlich. Sie wird vom 17α , 21β -*homo*-Hopan dominiert, wobei der relative Anteil der weiteren Verbindungen dieser Serie bis zum 17α , 21β - *pentakishomo*-Hopan kontinuierlich abnimmt. Bei einigen Proben bleibt der Anteil von *tetrakishomo*-Hopan und 17α , 21β -*pentakishomo*-Hopan in etwa gleich bzw. steigt leicht an. Eine Ausnahme bildet wiederum die Gesteinsprobe Ca-5219. Hier erweist sich das 17α , 21β -*pentakishomo*-Hopan zusammen mit dem 17α , 21β -*homo*-Hopan als die Hauptkomponenten der Verteilung. Dieses Ergebnis führt unter Berücksichtigung der schon diskutierten Parameter (*dinor*-Hopan-Verhältnis, *nor*-Hopan-Verhältnis) zu dem Schluss, dass das Muttergestein Probe in einem marinen Ablagerungsraum mit hohem carbonatischem Anteil unter reduzierenden Bedingungen abgelagert wurde.

Mit Hilfe des Massensfragmentogramms m/z 191,18 lässt sich nicht nur die Verteilung der Hopane, sondern auch die tri- und tetracyclischer Terpane darstellen. So lassen sich in allen untersuchten Proben tricyclische Terpane mit Kohlenstoffzahlen von 19 bis 29 nachweisen (vgl. Abb. 6.13). Basierend auf der Verteilung der tricyclischen und tetracyclischen Terpane erhält man einen Parameter, der Hinwiese auf den Ursprung des organischen Materials und seine Ablagerungsbedingungen geben kann. Es handelt sich dabei um das Verhältnis der C₂₆-tricyclischen Terpane (R+S) zu dem C₂₄tetracyclischen Terpan (im Folgenden als Triplet bezeichnet) (Kvenvolden et al., 1985). Die funktionellen Vorläufer der tricyclischen Terpane werden prokariotischen Organismen bzw. Algen zugeschrieben (Ourisson et al., 1982; Simoneit et al., 1990), während das Auftreten des C₂₄-tetracyclischen Terpan mit carbonatischen oder evaporitischen Ablagerungsbedingungen assoziiert wird (Palacas et al., 1984). Typische Triplet-Werte für Proben der Monterey-Formation liegen im Bereich von 3 bis 8 (Kvenvolden et al., 1995, 2000, 2002). In dieser Größenordnung liegen auch die Werte für die untersuchten Proben (vgl. Tabelle 6.4). Analog zu den Ergebnissen des Verhältnisses von 18α-22,29,30-trinorneo-Hopan zu 17α-22,29,30-trinor-Hopan weisen die Proben von Carpinteria State Beach relativ einheitliche Triplet-Werte (5,71-5,91) auf, die auf einen identischen Ursprung der Proben hindeuten. Ebenso zeigen die beiden Proben aus den La Brea Tar Pits, Los Angeles, ähnliche Werte, was auch hier auf einen gemeinsamen Ursprung hinweist. Die Triplet-Werte der weiteren Proben verteilen sich auf den in der Literatur angegebenen Bereich. Dies spiegelt erneut die hohe geochemische Variabilität der geologischen Proben der Monterey-Formation in Bezug auf den carbonatischen Anteil bzw. den Eintrag der funktionellen Vorläufer der tricyclischen Terpane wider. Die Gesteinsprobe Ca-5219 weist mit 3,43 den niedrigsten Triplet-Wert aller untersuchten Proben auf, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Probe im Vergleich zu den anderen hier untersuchten Proben unter Bedingungen, in denen ein signifikanter carbonatischer Anteil im Sediment vorlag, abgelagert wurde.

Abb. 6.16 zeigt eine Einteilung der Proben basierend auf den zuvor diskutierten Parametern. Alle Proben liegen in einem Bereich, der für Proben der Monterey-Formation typisch ist. Die Proben vom Carpinteria State Beach und den La Brea Tar Pits lassen sich von den anderen Proben unterscheiden. Des Weiteren nehmen in dieser Darstellung die Proben Ca-5219 und Ca-100-00 (fr. Austritt Sulphur Springs) Extrempositionen ein. Die Probe Ca-5219 wird aus den schon genannten Gründen einer eher carbonatreichen Ablagerungssequenz zugeordnet. Die Probe des frischen Ölaustritts ist durch einen relativ hohen Anteil an tricyclischen Terpanen gekennzeichnet, was im Vergleich zu den weiteren Proben auf eine andere Eintragssituation von organischem Material hindeutet.



Abb. 6.16: Darstellung der Triplet-Werte gegen das Verhältnis von 18α -22,29,30-*trinorneo*-Hopan (Ts) zur Summe aus 18α -22,29,30-*trinorneo*-Hopan (Ts) + 17α -22,29,30-*trinor*-Hopan (Tm). Die Definition der Parameter befindet sich in Anhang IIe.

Neben den tri- und tetracyclischen Terpanen lassen sich auch nicht-hopanoide pentacyclische Triterpane mit Hilfe des Massenfragmentogramms (*m/z* 191,18) darstellen (vgl. Abb. 6.13). Ein Beispiel hierfür ist Gammaceran. Das Auftreten dieser Verbindung in hohen Konzentrationen wird vor allem mit stark reduzierenden Ablagerungsräumen, in denen eine stratifizierte Wassersäule vorliegt, assoziiert (Peters und Moldowan, 1993; Sinninghe-Damsté et al., 1995). In den allen untersuchten Proben lässt sich Gammaceran in Spuren nachweisen. In hohen relativen Anteilen liegt es nur in der Probe Ca-5219 vor, welches die Ablagerung dieser Probe unter reduzierenden Bedingungen bestätigt (vgl. Anhang Tabelle IIb).

Ein weiteres Beispiel für ein nicht-hopanoides pentacyclisches Triterpan ist 18α -Oleanan. β -Amyrin, Lupeol, Taraxerol, Betulin und andere pentacyclische Triterpene, die in Angiospermen vorkommen, sind die funktionellen Vorläufer von 18α -Oleanan in der Biosphäre (Grantham et al., 1983; ten Haven und Rullkötter, 1988). Folglich wird das Auftreten von 18α -Oleanan als Hinweis für einen terrigenen Eintrag gewertet. In allen untersuchten Proben lässt sich Oleanan in geringen Mengen nachweisen, was auf einen

geringen Eintrag von terrigenem Material in die Ablagerungen der Monterey-Formation hindeutet und damit konform mit anderen Studien geht (Curiale et al., 1985; Michael, 2000).

Reife des organischen Materials

Das Hopangrundgerüst weist drei geochemisch bedeutsame chirale Zentren auf, an denen im Laufe zunehmender geothermischer Reife Isomersierungsreaktionen ablaufen (vgl. Kap. 4.1). Die für die untersuchten Proben bestimmten Werte für das Verhältnisse von $17\alpha,21\beta/(17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha)$ -Hopan liegen mit einer Ausnahme in einem Bereich (\emptyset 0,85, Wertebereich: 0,75 - 0,92), der nahe der Gleichgewichtseinstellung (0,9, Seifert und Moldowan, 1980) liegt und damit auf eine relativ hohe thermische Reife des organischen Materials hindeutet. Bei der Ausnahme handelt es sich um die Probe des frischen Ölaustritts vom Carpinteria State Beach. Hier weist das $17\alpha,21\beta/(17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha)$ -Hopan-Verhältnis einen Wert von 0,38 auf. Dieser Wert ist hier nicht als Charakteristikum der thermischen Reife zu verstehen, sondern wurde stark durch die mikrobielle Überarbeitung beeinflusst (s. Abschnitt "Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die Hopanverteilung").

Einen weiteren Hinweis auf die thermische Reife ist bei Hopanen ab einem Grundgerüst von 31 Kohlenstoffatomen pro Molekül zu finden. An Position C-22 geht die biogene R-Konfiguration im Laufe zunehmender thermischer Belastung in ein Gemisch aus R- und S-Konfiguration über, so dass sich für das $22S/(22S+22R)-17\alpha,21\beta$ -homo-Hopan Verhältnis im Gleichgewicht Werte von 0,6 ergeben (Ensminger et al., 1977; Seifert und Moldowan, 1986). Die untersuchten Proben bestätigen die obige Einschätzung, nach der es sich in allen Proben um relativ reifes organisches Material handelt. Die Werte für das 22S/(22S+22R)-Verhältnis liegen im Bereich von 0,58 - 0,63, d.h. die Einstellung des Gleichgewichts ist erfolgt.

6.2.2 Spezielle Verbindungen in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe

<u>β-Carotan</u>

 β -Carotan ist ein dicyclisches Tetraterpan (C₄₀H₇₈) (vgl. Abb. 6.7), das aus der biogenen Vorläuferverbindung β-Carotin hervorgeht. Es gehört zur Gruppe der Carotinoide, die in Organismen als akzessorische Pigmente bei der Photosynthese fungieren und außerdem durch ihre Eigenschaft als Radikalfänger Zellbestandteile vor Zerstörung schützen (Goodwin, 1980). Aufgrund des relativ schnellen Abbaus, der sowohl während der Diagenese durch photochemischen, mikrobiellen oder herbivoren Einfluss hervorgerufen wird, als auch während der Katagenese durch thermische Crackreaktionen, lassen sich Grundgerüste von Carotinoiden wie z.B. die des β -Carotins als gesättigter Kohlenwasserstoff nur selten in Erdölen nachweisen (Byers und Erdman, 1983; Repeta und Gagosian, 1987; Repeta, 1989). Der Nachweis von β -Carotan und seinen Derivaten (1,1,3-Trimethyl-2-alkyl-cyclohexane) wird daher in erster Linie als Hinweis auf ein anoxisches, marines Ablagerungsmilieu gewertet (Jiang und Fowler, 1986), wobei die Derivate durch thermische Crackreaktionen aus dem β-Carotan entstanden sind (Byers und Erdman, 1983; Jiang und Fowler, 1986).



Abb. 6.17: Struktur des β -Carotans und Massenfragmentogramm des für β -Carotan und Derivate (1,1,3-Trimethlyl-2-alkyl-Cyclohexane) charakteristischen Fragmentions *m*/z 125,1. Hier dargestellt für die Asphaltprobe vom Venice Beach. Die Zahlen geben die Kohlenstoffzahl pro Molekül wieder.

einigen der analysierten Proben lassen sich Verbindungen mit In Kohlenstoffzahlen von 15 bis 22 und das intakte β -Carotan nachweisen (vgl. 6.17), wobei die Verbindungen mit 18-20 Kohlenstoffatomen Abb. dominieren. Die Gruppe der Asphalte vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216) und eine Gesteinsprobe (Ca-5220) weisen keine dieser Verbindungen auf. Da das Auftreten von β -Carotan und seiner Derivate anoxischen marinen Ablagerungsmilieus zugeschrieben wird, wurden die Muttergesteine dieser Proben vermutlich unter sauerstofflimitierten Bedingungen abgelagert. Bestätigt werden die Ergebnisse durch Kvenvolden et al. (2000), der in allen untersuchten Asphalten aus dem Monterey Bay National Marine Sanctuary diese Verbindungen nachweisen konnte. Das Fehlen von β -Carotan und seinen Derivaten in den weiteren Proben vom Carpinteria State Beach und der Gesteinsprobe lässt zwei Schlüsse zu: 1) Die Struktur des β -Carotens ist im Laufe der Diagenese nicht erhalten geblieben oder 2) die entstandenen gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden durch mikrobielle Überarbeitung abgebaut. Da für das Ablagerungsgeschehen der Monterey-Formation keine komplett anoxische Wassersäule angenommen wird (Isaacs, 2000; Piper und Isaacs, 2000), ist ein relativ schneller Abbau des β -Carotan-Vorläufers während der Diagenese wahrscheinlich, was die Bildung signifikanter Mengen an β -Carotan und der Derivate eingeschränkt hat. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es sich um eine Kombination beider Wege handelt, in denen die geringen Mengen der gesättigten Verbindungen zusätzlich noch durch mikrobiellen Abbau beeinflusst wurden.

6.2.3 Zusammensetzung der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe

Bei den Hauptkomponenten der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe in den analysierten Asphaltproben handelt es sich um mono- und triaromatische Steroide. Neben diesen Komponenten zeichnet sich auch diese Fraktion analog zur Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch ein breites Signal nicht aufgelöster Komponenten aus (vgl. Abb. 6.18).



Abb. 6.18: Repräsentatives Gaschromatogramm einer Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe, ISTD: interner Standard, d₁₀-Anthracen.

Aromatische Steroide

In allen analysierten Proben wurden aromatische Steroide nachgewiesen. Bei den monoaromatischen Steroiden (MA-Steroide) lassen sich Verbindungen mit 27, 28 und 29 Kohlenstoffatomen detektieren, wohingegen für die triaromatischen Steroide (TA-Steroide) Verbindungen mit 26, 27 und 28 Kohlenstoffatomen nachweisbar sind. Aufgrund der sowohl bei den MA-Steroiden als auch bei den TA-Steroiden vorhandenen chiralen Zentren ergeben sich für jede Kohlenstoffzahl verschiedene Isomere.

| Bezeichnung | Verteilung MA-Steroide C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | C ₂₈ /(C ₂₈ +C ₂₉)- MA-Steroide | TA/(TA+MA) |
|-------------|---|--|------------|
| Ca-5213 | 28,7 : 52,7 : 18,6 | 0,74 | 0,38 |
| Ca-5214 | 28,1 : 50,9 : 21,0 | 0,71 | 0,42 |
| Ca-5215 | 28,3 : 51,4 : 20,3 | 0,72 | 0,38 |
| Ca-5216 | 28,4 : 51,5 : 20,5 | 0,71 | 0,37 |
| Ca-5217 | 12,4 : 66,0 : 21,6 | 0,75 | 0,34 |
| Ca-5218 | 27,1 : 57,0 : 15,9 | 0,78 | 0,23 |
| Ca-5219 | 29,4 : 55,4 : 15,2 | 0,78 | 0,53 |
| Ca-5220 | 30,1 : 53,4 : 16,5 | 0,76 | 0,35 |
| Ca-5221 | 27,5 : 56,4 : 16,1 | 0,78 | 0,32 |
| Ca-5223 | 31,2 : 49,5 : 19,4 | 0,72 | 0,51 |
| Ca-5224 | 29,8 : 50,7 : 19,5 | 0,72 | 0,54 |
| Ca-5225 | 31,5 : 54,2 : 14,3 | 0,79 | 0,31 |
| Ca-100-00 | 28,1 : 50,3 : 21,6 | 0,70 | 0,55 |
| Re-5063 | 33,0 : 52,7: 14,3 | 0,78 | 0,34 |

Tabelle 6.6: Übersicht über die Verteilung der monoaromatischen Steroide und des Verhältnisses der tri- zu monoaromatischen Steroide (Datengrundlage: Massenfragmentogramme *m*/z 253,2 und 231,1). Die Definition der Parameter findet sich in Anhang IIe.

Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die MA-Steroide

Innerhalb der Gruppe der Kohlenwasserstoffbiomarker erweisen sich die aromatischen Steroide als sehr resistent gegenüber einem mikrobiellen Einfluss. Es sind nur wenige Studien bekannt, in denen eine mikrobielle Beeinflussung der mono- oder triaromatischen Steroide nachgewiesen werden konnte (Connan, 1984; Wardroper et al., 1984; Peters und Moldowan, 1993). In den hier untersuchten Proben lassen sich keine Hinweise auf eine Beeinflussung der aromatischen Steroide finden. Die Asphalte haben demnach auf der relativen Skala des Abbaugrades die Stufe 10 noch nicht erreicht. Die Parameter auf der Basis der aromatischen Steroide lassen sich damit als eindeutige Charakteristika für Asphalt- und Gesteinsproben heranziehen.



Abb. 6.19: Darstellung eines Massenfragmentogramms des für MA-Steroide charakteristischen Fragmentions m/z 253,20. Eine Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Verbindungen geht aus Tabelle 6.7 hervor.

| Symbol | Kohlenstoffzahl | Konfiguration |
|-----------------|-----------------|---|
| A | 27 | 5β,10β(CH ₃)-20S |
| ▼ | 27 | 5β(CH ₃),10β-20S |
| | 27 | 5β,10β(CH ₃)-20R + 5β(CH ₃),10β-20R |
| • | 27 | 5α,10β(CH ₃)-20S |
| ж ₂₈ | | 5β,10β(CH ₃)-20S + 5β(CH ₃),10β-20S |
| | 27 | 5α,10β(CH ₃)-20R |
| * | 28 | 5α,10β(CH ₃)-20S |
| ۲ | 28 | 5β,10β(CH ₃)-20R + 5β(CH ₃),10β-20R |

| Symbol | Kohlenstoffzahl | Konfiguration | | |
|--------|-----------------|---|--|--|
| 0 | 29 | 5β,10β(CH ₃)-20S + 5β(CH ₃),10β-20S | | |
| | 28 | 5α,10β(CH ₃)-20S | | |
| • 28 | | 5α,10β(CH ₃)-20R | | |
| | | 5 β ,10 β (CH ₃)-20R + 5 β (CH ₃),10 β -20R | | |
| ¢ | 29 | 5α,10β(CH ₃)-20R | | |

Tabelle 6.7: Zuordnung der einzelnen monoaromatischen Steroidkohlenwasserstoffe zu den Kennzeichnungen in Abb. 6.19.

Hinweise auf den Ursprung des organischen Materials

C-Ring-MA-Steroide, von denen angenommen wird, dass sie im Laufe der frühen Diagenese aus Sterolen mit einer Doppelbindung in der Seitenkette entstehen (Moldowan et al., 1986; Riolo et al., 1986), lassen sich durch diese klare Vorläufer-Produkt-Beziehung zur Charakterisierung des Ursprungs des organischen Materials heranziehen. Abb. 6.20 zeigt die Verteilung der MA-Steroide mit 27, 28 und 29 Kohlenstoffatomen in den untersuchten Proben. Sie weisen mit einer Ausnahme ein relativ einheitliches Bild auf, wobei die Verteilung deutlich von Verbindungen mit 28 Kohlenstoffatomen dominiert wird. Moldowan et al. (1985) zeigten, dass ein hoher Anteil von C₂₈monoaromatischen Steroidkohlenwasserstoffen relativ zu den Verbindungen mit 29 Kohlenstoffatomen auf marines Material als Ursprung zurückzuführen ist. Für das Verhältnis von C₂₈/(C₂₈+C₂₉)-MA-Steroiden weisen Werte größer als 0,5 auf einen marinen Ursprung hin. Die in den untersuchten Proben bestimmten Verhältniswerte liegen im Bereich von 0,70 bis 0,78 (vgl. Tabelle 6.6) und erlauben damit den Schluss, dass es sich um marines organisches Material handelt. Eine Gesteinsprobe vom Goleta State Beach (Ca-5217) fügt sich mit einem Verhältniswert von 0,75 in dieses Bild ein, weicht aber durch einen sehr geringen Anteil an C₂₇-MA-Steroiden im Gesamtbild von den übrigen Proben ab. Da eine mikrobielle Beeinflussung der Verteilung ausgeschlossen wird, gleicht dieses Ergebnis dem der Verteilung der Diasterane, bei der auch nur geringe Anteile der Verbindungen mit 27 Kohlenstoffatomen detektiert wurden. In der Gesamtbeurteilung dieser Probe spielt der Anteil von C₂₇-Steroiden nur eine untergeordnete Rolle. Da der Anteil der C₂₇-Steroide in allen anderen Proben jedoch höher ist, zeigt diese Beobachtung, dass es sich nur um ein lokal begrenztes Erscheinungsbild handelt und kein generelles Charakteristikum der Monterey-Formation darstellt.



Abb. 6.20: Verteilung der relativen Anteile der MA-Steroide in den Proben aus dem südlichen Kalifornien und eines Rohöls aus der Monterey-Formation (Re-5063) (Datengrundlage: Massenfragmentogramm m/z 253, 2).

Reife des organischen Materials

Die während der Diagenese entstandenen C-Ring-MA-Steroide werden im Laufe der frühen Katagenese bei zunehmender thermischer Belastung in ABC-Ring-triaromatische Steroide (TA-Steroide) umgewandelt (Mackenzie et al., 1981). Das Verhältnis der TA- zu der Summe aus TA- und MA-Steroiden kann somit Hinweise auf die thermische Belastung des organischen Materials liefern, wobei die Werte von 0 bis 1 reichen können (Peters und Moldowan, 1993). Neben der Umwandlung von MA- in TA-Steroide mit zunehmender thermischer Belastung hat die unterschiedliche thermische Stabilität der Verbindungen Einfluss auf das genannte Verhältnis. TA-Steroide sind die thermisch instabileren Verbindungen, was zur Folge hat, dass die Verhältniswerte trotz zunehmender geothermischer Reife wieder abnehmen (Mackenzie et al., 1985; Peters et al., 1990). Dabei nimmt die Gesamtkonzentration der aromatischen Steroide um insgesamt drei Größenordnungen ab (Rullkötter et al., 1984). Die in den untersuchten Proben bestimmten Verhältniswerte zeigen eine relativ große Streuung (0,23 bis 0,55) und fallen in einen Bereich, der für Öle und Sedimente der Monterey-Formation beschrieben wurde (0,17 bis 0,87) (Rullkötter et al., 2000).

Die große Varianz der Verhältniswerte der hier untersuchten Proben deutet, im Gegensatz zu anderen Reifeparametern, auf eine unterschiedliche thermische Belastungen der einzelnen Proben hin. Trotz der Varianz der Verhältniswerte lässt sich entsprechend der Herkunft eine Einteilung der Proben vornehmen: Die Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213 -5216) ergeben Werte von 0,37 bis 0,42, die auf eine ähnliche thermische Belastung für diese Probengruppe schließen lassen. Analog dazu weisen auch die beiden Proben aus den La Brea Tar Pits (Ca-5223, Ca-5224) relativ einheitliche Werte (0,51 bzw. 0,54) auf, die sich aber deutlich von den Proben vom Carpinteria State Beach unterscheiden. Die Gesteinsproben und die weiteren Asphaltproben variieren in den Werten stark, was als Hinweis auf unterschiedliche thermische Belastung gewertet wird. Im Gegensatz zu den auf der Verteilung der Sterane und Hopane beruhenden Reifeparametern wird das Verhältnis der TA/(TA+MA)-Steroide, wie verschiedene Studien zeigten, nur durch die thermische Belastung beeinflusst (Rullkötter et al., 1985; Riolo et al., 1986). Die hier bestimmten Werte zeigen also, dass es trotz der Einstufung als reifes Material basierend auf den Hopan- und Steranverteilungen durchaus Unterschiede in der thermischen Belastung in diesem Probensatz gibt.

Porphyrine

Bei den Porphyrinen handelt es sich um eine Gruppe von Biomarkern in Erdölen und Sedimenten, deren funktionelle Vorläufer in der Biosphäre in erster Linie zu den Chlorophyllen gehören. Die klassische Methode für die Analyse dieser Gruppe der Biomarker ist die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) (Barwise und Park, 1983; Sundararaman, 1985; Baker und Louda, 1986), wobei durch technische Weiterentwicklungen der Ionisierungsverfahren in der Massenspektrometrie eine Kopplung der beiden Techniken (LC-MS) ermöglicht wurde. Die Anwendbarkeit dieser Technik für Porphyrine wurde von Rosell-Melé et al. (1996) dokumentiert.

In allen untersuchten Proben wurden sowohl Ni- als auch VO-Porphyrine nachgewiesen. Die Konzentration der Ni-Porphyrine bewegt sich in einem Bereich von 35 bis 330 ppm (\emptyset 152,6 ppm) und ist im Vergleich zu den Konzentrationen der VO-Porphyrine (Bereich 195,8 bis 1199,5 ppm, \emptyset 525,9 ppm) deutlich niedriger (vgl. Tabelle 6.8). Der Kohlenstoffzahlbereich der Verbindungen der Vanadylporphyrine reicht bei der pseudohomologen Serie der Etio-Porphyrine von 27 bis 32, für die Serie der DPEP-Porphyrine von 28 bis 33.

| Bezeichnung | Ni-Porphyrine [ppm] | VO-Porphyrine [ppm] | Ni/(Ni+VO) | Verteilung DPEP C ₃₀ :C ₃₁ :C ₃₂ [%] | PMP |
|-------------------------|------------------------|------------------------|------------|--|------|
| Ca-5213 | 122 | 478,5 | 0,2 | 31,3 : 37,1 : 31,6 | 0,27 |
| Ca-5214 | 210,6 | 548,4 | 0,28 | 27,6 : 39,0 : 33,4 | 0,25 |
| Ca-5215 | 326,4 | 683,1 | 0,32 | 29,8 : 32,1 : 38,1 | 0,22 |
| Ca-5216 | 330,5 | 938,5 | 0,26 | 33,0 : 31,7 : 35,3 | 0,15 |
| Ca-5217 | 80,3 | 772,5 | 0,09 | 20,5 : 42,8 : 36,7 | 0,22 |
| Ca-5218 | 35,9 | 381,8 | 0,09 | 22,4 : 36,0 : 41,6 | 0,38 |
| Ca-5219 | 54,7 | 336,8 | 0,14 | 22,0 : 37,5 : 40,4 | 0,14 |
| Ca-5220 | 201,4 | 1199,5 | 0,14 | 25,1:33,0:41,9 | 0,15 |
| Ca-5221 | 38,8 | 224,7 | 0,14 | 20,6 : 43,0 : 36,4 | 0,27 |
| Ca-5223 | 105,8 | 312,8 | 0,25 | 14,1 : 31,2 : 54,7 | 0,23 |
| Ca-5224 | 126,5 | 195,8 | 0,41 | 15,9 : 32,6 : 51,5 | 0,26 |
| Ca-5225 | 171,5 | 256,8 | 0,4 | 21,0 : 38,7 : 40,3 | 0,22 |
| Ca-100-00 | 180 | 508 | 0,26 | 17,3 : 37,2 : 45,5 | 0,20 |
| Re-5063 | 41,7 | 320 | 0,11 | n.b. | 0,23 |
| Mittelwert [*] | 152.6 | 525.9 | - | - | - |

Tabelle 6.8: Übersicht über den Anteil der Porphyrine am Gesamtextrakt, die Ni/(Ni+VO)-Verhältnisse, die Verteilung der dominierenden DPEP-VO-Porphyrine und die PMP-Werte. Die Definition der Parameter befindet sich in Anhang IIe. Einfluss der mikrobiellen Überarbeitung auf die Porphyrine

Porphyrine sind in dem Schema zum mikrobiellen Abbau von Peters und Moldowan (1993) nicht berücksichtigt, so dass man mit Hilfe dieser Verbindungsklasse keine Einstufung von geologischen Proben bezüglich der mikrobiellen Überarbeitung vornehmen kann. In Untersuchungen wurde jedoch gezeigt, dass Porphyrine sehr resistent gegenüber einem mikrobiellen Abbau sind (Sundararaman und Hwang, 1993). Dieser Befund macht sie als Verbindungsklasse bei der Charakterisierung sehr stark überarbeiteten Materials interessant.

Charakterisierung der Asphalt- und Gesteinsproben

Als komplexierte Kationen dominieren bei den Porphyrinen in Erdölen und Sedimenten überwiegend Ni²⁺- und VO²⁺-Kationen. Die Entscheidung, welches Ion eingebaut wird, ist sehr stark durch die Ablagerungsbedingungen bestimmt. Unter oxischen Bedingungen überwiegen Ni-Porphyrine, während unter reduzierenden Vanadylporphyrine dominieren (Lewan, 1984; Moldowan et al., 1986). Anhand des Ni/(Ni+VO)-Verhältnisses lassen sich die Redox-Bedingungen während der Ablagerung dokumentieren. Werte um eins zeigen die Dominanz von Ni-Porphyrinen und indizieren, dass oxische Ablagerungsbedingungen vorherrschten, wohingegen Werte deutlich kleiner als eins auf reduzierende bzw. suboxische Bedingungen bei der Sedimentation hindeuten.

In allen untersuchten Asphalt- und Gesteinsproben spiegelt das Ni/(Ni+VO)-Verhältnis mit Werten deutlich kleiner als eins suboxische/reduzierende Bedingungen in der Wassersäule und/oder dem Porenwasser wider (vgl. Tabelle 6.8). Die Unterschiede der bestimmten Verhältniswerte zeigen trotz der generellen Einschätzung als suboxische/reduzierende Bedingungen, dass die Ablagerungsbedingungen in Bezug auf die Verfügbarkeit von Sauerstoff im Verlauf der Ablagerung der Sedimente der Monterey-Formation variierten, was durch Ergebnisse von Untersuchungen an Sedimenten der Monterey-Formation bestätigt wird (Sundararaman, 2000). Basierend auf den Ergebnissen dieser Studie lassen sich die analysierten Proben auch von den der Monterey-Formation benachbarten geologischen Formationen (Rincon-Schiefer und Sisquoc-Formation) abgrenzen. Sedimentproben aus diesen Formationen zeigen mit Verhältniswerten um eins die deutliche Dominanz von Ni-Porphyrinen und damit den Hinweis auf eher oxische Ablagerungsbedingungen an (Sundararaman, 2000), was für die hier untersuchten Proben ausgeschlossen werden kann.

Obwohl die Ni/(Ni+VO)-Verhältnisse der Proben relativ einheitlich sind, weisen die absoluten Konzentrationen der Ni- und VO-Porphyrine Unterschiede von bis zu einer Größenordnung auf (vgl. Tabelle 6.8). Diese variierenden Gehalte an Porphyrinen können zwei Hauptursachen haben. Zum einen führt eine variierende Primärproduktivität zu unterschiedlichem Eintrag von Chlorophyllen in die Sedimente des Muttergesteins und damit zu unterschiedlichen Anteilen an Porphyrinen. Zum anderen führen niedrige Sauerstoffkonzentrationen in der Wassersäule und/oder dem Porenwasser zu einem besseren Erhalt der eingetragenen Pigmente bzw. des gesamten eingetragenen Materials. Welcher dieser beiden Faktoren, die von Demaison und Moore (1980) und Pedersen und Calvert (1990) als grundlegende Modelle für den besseren Erhalt von organischem Material in Sedimenten diskutiert wurden, die dominierende Rolle gespielt hat, lässt sich auf der Basis der Porphyrine für die untersuchten Proben nicht entscheiden. Die unterschiedlichen Gehalte an Porphyrinen sollten als Hinweis auf die lokale Variabilität des Ablagerungsraums gewertet werden, in dem beide oben Faktoren variierenden Einfluss auf die Sedimente des genannten Muttergesteins hatten.

Die Kohlenstoffzahlverteilung der Porphyrine wird auf der einen Seite durch unterschiedliche Grundstrukturen bestimmt, wobei Etio- und DPEP-Grundstrukturen dominieren (Peters und Moldowan, 1993) (vgl. Kap. 4.1). Auf der anderen Seite ergeben sich für die Grundstrukturen pseudohomologe Serien mit unterschiedlichem Alkylierungsgrad der Porphyringrundstrukturen. Ursachen hierfür sind Unterschiede in Position und Anzahl der Alkylseitenketten der verschiedenen Strukturen der Chlorophylle, die die dominierende Rolle unter den biogenen Vorläufern einnehmen (Baker und Louda, 1986; Callot et al., 1990; Ocampo et al., 1992), und thermisch bedingte Alkylierungs- und Dealkylierungsreaktionen im Laufe der Katagenese (Bonnett et al., 1972; Baker und Louda, 1983, 1986). Die LC-MS Analyse mit chemischer Ionisierung bei Atmosphärendruck ("atmospheric pressure chemical ionization", APCI) liefert eine ideale Methode, um die Kohlenstoffzahlverteilungen der Porphyrine zu bestimmen. Bei der APCI-Ionisierung handelt es sich um eine sehr sanfte Ionisierungsmethode, d.h. es bilden sich bei dem Ionisierungsprozess in erster Linie nur quasi-Molekülionen ([M+H]⁺ des Analyten ohne das Auftreten von signifikanten Fragmentierungen (Chapman, 1995) (vgl. Abb. 6.21 und 6.22).



Abb. 6.21: Darstellung einer Analyse der Fraktion der VO-Porphyrine mit LC-MS. a) Massenfragmentogramm des Massenbereichs *m/z* 400-700; b) Massenfragmentogramm der quasi-Molekülionen ($[M+H]^+$) der Etio-Porphyrine (Kohlenstoffzahlbereich 28 bis 33); c) Massenfragmentogramm der quasi-Molekülionen ($[M+H]^+$) der DPEP-Porphyrine (Kohlenstoffzahlbereich 28 bis 33); ISTD: Interner Standard, VO-Oktaethyl-Porphyrin (VO-OEP).



Abb. 6.22: Exemplarische Darstellung eines APCI-Massenspektrums. Es handelt sich hierbei um ein Isomer des C_{32} -DPEP-VO-Porphyrins.

Aufgrund der Dominanz der VO-Porphyrine in den untersuchten Proben wurde die Betrachtung der Kohlenstoffzahlverteilung auf diese Fraktion beschränkt.

Die Kohlenstoffzahlbereiche der pseudohomologen Serien der Etio- und DPEP-Porphyrine reichen von 28 bis 33, wobei unterschiedliche relative Intensitäten sowohl Unterschiede im eingetragenen Material als auch thermische Vorgänge bei der Katagenese widerspiegeln können. Eine eindeutige Zuordnung zu einer bestimmten Eintragssituation erweist sich aufgrund der Überlagerung dieser beiden Vorgänge als schwierig. Eine eindeutige Charakterisierung im Sinne der Wiedererkennung und Zuordnung von in die Umwelt eingetragenen Erdölen bzw. Erdölprodukten, die auch stark mikrobiell überarbeitet sein können, ist aber durchaus möglich. Basierend auf der Verteilung der drei dominierenden DPEP-Porphyrine lassen sich die untersuchten Proben charakterisieren (Abb. 6.23).



Abb. 6.23: Verteilung der relativen Anteile der dominierenden DPEP-VO-Porphyrine mit 30, 31 und 32 Kohlenstoffatomen pro Molekül.

Die Proben aus den La Brea Tar Pits, die geologisch dem Los Angeles-Becken zuzuordnen sind, sind durch einen sehr hohen relativen Anteil an C₃₂-DPEP-Porphyrinen und einen sehr geringen Anteil der C₃₀-Porphyrine charakterisiert. Sie grenzen sich dadurch deutlich von den weiteren analysierten Proben ab. Innerhalb dieser Gruppe weisen die Proben vom Carpinteria State Beach mit einem relativen Anteil der C₃₀-DPEP-Porphyrine um die 30 % auf eine andere Zusammensetzung der VO-Porphyrinfraktion hin. Die weiteren Asphalt- und Gesteinsproben bewegen sich mit ihrer Verteilung zwischen diesen beiden Gruppen, wobei einzelne Proben sehr gute Übereinstimmungen aufweisen (z.B. Ca-5217 und Ca-5221). Die Bedeutung der Unterschiede in Bezug auf die möglichen Ablagerungsbedingungen lässt sich aus den genannten Gründen nur schwer beurteilen. Es konnte aber gezeigt werden, dass diese Methodik ein zusätzliches Werkzeug für die Charakterisierung der Erdöle und Erdölrückstände darstellt. Reife des organischen Materials

Basierend auf den relativen Anteilen des C₂₈-Etio- und des C₃₂-DPEP-VO-Porphyrins zueinander lassen sich Aussagen über die thermische Reife des organischen Materials treffen. Hintergrund ist der Anstieg der Verhältniswerte der beiden Verbindungen bei zunehmender thermischer Reife, wobei die Ursache nicht nur die unterschiedliche thermische Stabilität, sondern auch die zunehmende Freisetzung von Etio-Porphyrinen mit 28 Kohlenstoffatomen aus dem Kerogen ist (Barwise und Roberts, 1984; Baker und Louda, 1986; Sundararaman et al., 1988b). Der von Sundararaman et al. (1988b) eingeführte "Porphyrin Maturity Parameter" (im Folgenden als PMP abgekürzt), der das Verhältnis von C₂₈-Etio/(C₂₈-Etio+C₃₂-DPEP)-VO-Porphyrinen beinhaltet, besitzt im Maximum der Ölgeneration Werte von nahe eins, wohingegen der Beginn der Ölbildung durch PMP-Werte von 0,2 angezeigt wird. Die analysierten Proben weisen PMP-Werte von 0,14 bis 0,38 auf (vgl. Tabelle 6.8) und zeigen damit einen frühen Zeitpunkt der Ölbildung an.

6.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der kalifornischen Asphalt- und Gesteinsproben

Die Zusammensetzung der Fraktionen der aliphatischen/alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Proben erweist sich als sehr komplex. Verschiedene Substanzklassen liefern Hinweise auf den Grad der mikrobiellen Überarbeitung, die Herkunft bzw. die Ablagerungsbedingungen und die geothermische Reife der Proben. Im Folgenden soll eine gezielte substanzklassenübergreifende Zusammenfassung erfolgen.

Mikrobielle Überarbeitung des Materials

Die untersuchten Proben sind durch ein breites nicht aufgelöstes Signal (UCM) gekennzeichnet. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine mikrobielle Überarbeitung des Materials, wobei die Proben einen unterschiedlich starken Grad der Überarbeitung der Kohlenwasserstoff-Biomarker aufweisen. Die Einteilung des Abbaugrads erfolgt basierend auf der Abstufung des relativen Abbaus nach Peters und Moldowan (1993) und ist in Tabelle 6.9 für die untersuchten Proben zusammengefasst.

| Bezeich- nung | Abbau- stufe | <i>n</i> -Alkane | acycl. Iso- prenoide | reguläre Sterane | Hopane | Aromat. Steroide |
|------------------|-----------------|------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Ca-5213 | 8 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | zumTeil abgebaut | unbeeinflusst |
| Ca-5214 | 8 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | zum Teil abgebaut | unbeeinflusst |
| Ca-5215 | 8 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | zumTeil abgebaut | unbeeinflusst |
| Ca-5216 | 8 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | zumTeil abgebaut | unbeeinflusst |
| Ca-5217 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5218 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5219 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5220 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5221 | 5 | abgebaut | Spuren | unbeeinflusst | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5223 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5224 | 7 | abgebaut | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-5225 | 5 | abgebaut | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst | unbeeinflusst |
| Ca-100-00 | 7 | abgebaut | Spuren | abgebaut | unbeeinflusst | unbeeinflusst |

Tabelle 6.9: Übersicht über die unterschiedlichen Abbaugrade der untersuchten Proben.

Vier Proben gelten demnach als sehr stark mikrobiell überarbeitet (Abbaustufen 8 und 9 nach Peters und Moldowan, 1993), sieben Proben als stark (Abbaustufen 6 und 7 nach Peters und Moldowan, 1993) und zwei Proben können als mittelstark überarbeitet (Abbaustufen 4 und 5 nach Peters und Moldowan, 1993) eingestuft werden.

Die mikrobielle Überarbeitung des organischen Materials erfolgte schon in der Lagerstätte, wie zusammengehörige Asphaltproben und frische Ölproben zeigen (Ca-5213-5216 und Ca-5223-5224), die keine großen Unterschiede im Muster und Grad des Abbaus erkennen lassen.

Die Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216) weisen mit dem Auftreten von 25-*nor*-17 α ,21 β -Hopanen und dem Beginn des Abbaus bei den Homologen der 17 α ,21 β -Hopane mit niedrigen Kohlenstoffzahlen auf einen Abbauweg der Hopane hin, der durch eine spezielle mikrobielle Gemeinschaft bedingt ist.

Die unterschiedlich starke mikrobielle Beeinflussung der Kohlenwasserstoff-Biomarker erschwert die eindeutige Charakterisierung der Proben für eine Zuordnung zu ihren Quellen.

Charakterisierung der Asphalt- und Gesteinsproben

Die untersuchten Fraktionen der Proben werden durch 17α , 21β -Hopane (aliphatisch/alicyclische Fraktion) und aromatische Steroide (Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe) dominiert.

Die Zusammensetzung des organischen Materials weist einen hohen Anteil marinen Ursprungs auf (hohe Anteile an C_{27} - und C_{28} -Steroidkohlenwasserstoffen, isotopisch schweres Material), wobei jedoch ein erkennbarer, aber variabler terrigener Einfluss nachzuweisen ist (variierende Anteile an C_{29} -Steroidkohlenwasserstoffen, Auftreten von 18α -Oleanan).

Die Ablagerungsbedingungen deuten eine hohe lokale Variabilität des Ablagerungsraums an, in dem die Verfügbarkeit von Sauerstoff in der Wassersäule, zumindest aber an der Sediment-Wasser-Grenzschicht stark eingeschränkt war (hohe Anteile von 28,30-*dinor*-17 α ,18 α ,21 β -Hopan, Dominanz von VO- gegenüber Ni-Porphyrinen, Auftreten von β -Carotan und Derivaten, zum Teil sehr hohe Schwefelgehalte).

Auf der Basis dieser nachgewiesenen Komponenten und bestimmten Parameter lassen sich alle Proben eindeutig der Monterey-Formation zuordnen, wenngleich die Proben deutlich die Variabilität der Ablagerungen der Monterey-Formation in Bezug auf Organofazies und Ablagerungsbedingungen widerspiegeln. So weisen einerseits die Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216) und aus den La Brea Tar Pits (Ca-5223-5224) in sich ein relativ einheitliches Bild auf (Abb. 6.24).



Abb. 6.24: Sterndiagramm der Proben vom Carpinteria State Beach (Ca-5213-5216) und den La Brea Tar Pits (Ca-5223-5224).

Andererseits zeigen sie wenig Übereinstimmung mit den weiteren Proben, die auch basierend auf den angewandten Parametern kein weiteres einheitliches Muster erkennen lassen (Abb. 6.25). Hervorzuheben ist die Gesteinsprobe Ca-5219, die aufgrund verschiedener Parameter (hohes *nor*-Hopan-Verhältnis, niedrigster Triplet-Wert, hoher *homo*-Hopan-Index) einer carbonatreichen Ablagerungssequenz der Monterey-Formation zugeordnet werden kann.



Abb. 6.25: Sterndiagramm der weiteren kalifornischen Proben (Ca-5217-5221, Ca-5225, Ca-100-00).

Die Einführung der LC-APCI-MS-Analytik liefert die Möglichkeit weitere Hinweise für die Charakterisierung auch mikrobiell schwer überarbeiteter Ölrückstände zu gewinnen. So lassen sich für die untersuchten Proben basierend auf der Verteilung der quasi-Molekülionen der VO-Porphyrine Unterschiede in den relativen Anteilen der dominierenden DPEP-Porphyrine feststellen und zur Bewertung der Proben heranziehen.

Reife des organischen Materials

Basierend auf den aus Isomerisierungsreaktionen der Sterane und Hopane abgeleiteten Parametern erweist sich das organische Material als geothermisch reif. Weitere Parameter (Verhältnis von tri- zu monoaromatischen Steroiden oder der PMP) zeigen jedoch, dass neben der Variabilität bezüglich der Organofazies und der Ablagerungsbedingungen auch eine Reifevariabilität auftritt, welche in den analysierten Proben dokumentiert ist.

6.3 Zusammensetzung der Asphaltproben von den Stränden der Deutschen Bucht

Es wurden für die Analysen Asphalte von den ostfriesischen Inseln Baltrum, Norderney und Wangerooge sowie von den Inseln Mellum und Amrum verwendet. Aufgrund ihrer physikalischen Erscheinungsform lassen sich die Proben in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen handelt es sich um sehr festes, an frischen Bruchstellen metallisch glänzendes Material und zum anderen um sehr weiches, zähflüssiges Material, das in Form von dünnen Lappen (Dicke 1-2 cm, Durchmesser 10-15 cm) am Stand gefunden wurde. Allen Proben gemeinsam sind die Einlagerungen von Sediment und Muschelschill (siehe Anhang A4). Die Zusammensetzung auf molekularer Ebene und die Bestimmung einiger Pauschalparameter (vgl. Tabelle 6.10) sollen im Folgenden Aussagen über die Herkunft des Materials und den Grad der mikrobiellen Überarbeitung liefern. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich mit Daten von importierten Rohölen, um eine eventuelle Übereinstimmung des Biomarkermusters mit den aufgefundenen Asphaltproben aufzuzeigen.

| | Baltrum | Mellum | Norderney | Amrum | Wangerooge | gesamt |
|-------------------|------------------|------------------|------------|-----------------|------------------|------------|
| | (n = 5) | (n = 4) | (n = 22) | (n =7) | (n = 2) | (n = 40) |
| s ¹³ C | Ø: -27 ,1 | Ø: -27 ,1 | Ø: -26,8 | Ø: -27,3 | Ø: -27 ,8 | Ø: -27,0 |
| 0°C | min: -26,2 | min: -26,2 | min: -26,2 | min:- 26,3 | min:-27,5 | min: -26,2 |
| [/00] | max: -27,4 | max: -27,8 | max: -28,8 | max: -29,3 | max: -28,0 | max: -29,3 |
| 8 ³⁴ C | Ø: 0,8 | Ø: -2,3 | Ø: -0,8 | Ø: 0,1 | Ø: -7,7 | Ø: -0,9 |
| 0 S | min: -1,1 | min: -6,4 | min: -7,7 | min: -2,4 | min: -7,7 | min: -7,7 |
| [700] | max: 5,2 | max: 3,2 | max: 4,3 | max: 2,1 | max: -7,6 | max. 5,2 |
| S- | Ø: 1,15 | Ø: 0,88 | Ø: 0,83 | Ø: 1,13 | Ø: 0,72 | Ø: 0,92 |
| Gehalt | min: 0,84 | min: 0,71 | min: 0,3 | min: 0,65 | min: 0,71 | min: 0,3 |
| [%] | max: 1,37 | max: 1,23 | max: 2,0 | max: 2,2 | max: 0,73 | max: 2,2 |

Tabelle 6.10: Übersicht über einige Pauschalparameter der Asphaltproben von den Stränden der Deutschen Bucht.

6.3.1 Verhältniswerte der stabilen Isotope

Kohlenstoff

Die δ^{13} C-Werte für das organische Material der untersuchten Proben umfassen einen Bereich von –26,2 bis –29,3‰ und ergeben einen Mittelwert von –27,0‰ (n = 40) (vgl. Abb. 6.26). Die Verhältnisse der stabilen Isotope des Kohlenstoffs in fossilem organischem Material werden durch verschiedene Faktoren bestimmt (Hayes, 1993; Kienast et al. 2000 und Referenzen darin). Die untersuchten Proben weisen bis auf zwei Ausnahmen nur geringe Unterschiede in ihren Isotopensignaturen auf. Dies gilt sowohl für die Proben, die von einer Insel stammen als auch für den Vergleich zwischen den Inseln. Eine mögliche Erklärung für ein sehr einheitliches Bild der Verhältnisse der Kohlenstoffisotope ist ein gemeinsamer Ursprung der Asphalte, d.h. für den Eintrag der Ölrückstände in die Nordsee wäre eine einzige Quelle verantwortlich. Die im Weiteren bestimmten Parameter müssen zeigen, ob sich dieses Bild bestätigen lässt.

Eine Ausnahme bezüglich dieses einheitlichen Bildes stellt eine Probe von der Insel Amrum dar (Am-4781), die mit einem δ^{13} C-Wert von –29,3‰ um 2 bis 3‰ von den übrigen Proben dieser Insel abweicht. Da diese Proben auf Amrum kurz nach der *Pallas*-Havarie gesammelt wurden, zeigt dieses Ergebnis, dass mindestens zwei unterschiedliche Ölrückstandstypen nachzuweisen sind. Es kann sich dabei um zwei verschiedene Quellen der *Pallas* (z.B. Treibstoff und Schmierstoffe) handeln, oder es handelt sich um Material von der *Pallas* und aus einer weiteren unbekannten Quelle.

Eine weitere Ausnahme zeigt sich bei den Proben von der Insel Norderney. Die Probe No-4759 weist einen δ^{13} C-Wert von –28,8‰ auf und ist damit signifikant isotopisch leichter als die übrigen analysierten Proben von dieser Insel. Auch dieser Befund deutet auf mindestens zwei unterschiedliche Quellen der Asphalte hin.

Ein Vergleich mit den nach Deutschland importierten Rohölen liefert keine eindeutigen Hinweise auf den Ursprung der Materialien, da sie ähnliche Isotopensignaturen aufweisen können (\emptyset : -27,9‰, min: -23,2‰, max: -29,9‰, n = 20).

Es müssen außerdem weitere Aspekte bei der Diskussion der Kohlenstoffisotopensignaturen beachtet werden. Bei den analysierten Asphaltproben kann es sich auch um petrochemische Produkte aus Erdölen handeln. Je nach Art dieses Produkts ist der δ^{13} C-Wert industriell beeinflusst, was einen Vergleich mit den importierten Rohölen erschwert. Des Weiteren verändert eine mikrobielle Überarbeitung des Materials das ursprüngliche Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope. So verschieben sich die δ^{13} C-Werte bei stark überarbeiteten Materialien im Vergleich zum Ausgangsmaterial zu isotopisch schwereren Werten (Conan, 1984 und Zitate darin).



Abb. 6.26: Darstellung der δ^{13} C-Werte, aufgeteilt nach den Fundorten der Asphaltproben. Es gilt zu beachten, dass sich aufgrund übereinstimmender δ^{13} C-Werte einiger Proben hinter einem Darstellungssymbol der Graphik mehrere Datenpunkte verbergen können.

<u>Schwefel</u>

In den untersuchten Proben reichen die δ^{34} S-Werte von 5,2 bis –7,7‰ (Ø: -0,9‰, n = 40). Im Gegensatz zu den Verhältnissen der stabilen Kohlenstoffisotope variieren die δ^{34} S-Werte der Asphaltproben über einen relativ großen Bereich (vgl. Abb. 6.27). Die Variationsbreite der bestimmten δ^{34} S-Werte in den Asphalten zeigt, dass das Ausgangsmaterial und die Bedingungen für den Schwefeleinbau in das organische Material nicht bei allen Proben gleich gewesen ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Proben nicht aus einer Quelle stammen können. Einige Proben weisen untereinander eine gute Übereinstimmung der δ^{34} S-Werte auf (z.B. beide Proben von der Insel Wangerooge oder drei Proben von der Insel Baltrum), welches als Hinweis darauf gewertet wird, dass es Gruppen von Asphalten mit dem gleichen Ursprung gibt.



Abb. 6.27: Darstellung der $\delta^{34}S$ -Werte aufgeteilt nach den Fundorten der Asphaltproben. Es gilt zu beachten, dass sich aufgrund übereinstimmender $\delta^{34}S$ -Werte einiger Proben hinter einem Darstellungssymbol der Graphik mehrere Datenpunkte verbergen.

Der Vergleich mit einigen nach Deutschland importierten Rohölen lieferte analog zu dem Vergleich der δ^{13} C-Werte keine eindeutige Zuordnungsmöglichkeit (\emptyset : 0,95‰, min.: -8,0‰, max.: 7,4‰).

Auch bei diesem Parameter darf die Möglichkeit von petrochemischen Produkten als Ursprung der Asphalte nicht ausgeschlossen werden, d.h. auch hier können technische Vorgänge die Schwefelisotopensignatur des Ausgangsmaterials verändert haben. Charakterisierung der Asphaltproben auf der Basis der Verhältnisse der stabilen Isotope

Basierend auf den Verhältnissen der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope wird ein erster Versuch zur Einteilung der Asphaltproben unternommen. Diesem Ansatz zur Charakterisierung von Ölen mit Hinblick auf eine Bestimmung der Quelle von Ölkontaminationen in der Umwelt folgten Becker und Hirner (1998), indem sie diese Parameter für nach Deutschland importierte Rohöle bestimmten. In Abb. 6.28 zeigen die gekennzeichneten Flächen die Einteilung in verschiedene Erdölregionen basierend auf den Daten ihrer Arbeit. Ein Vergleich ihrer Daten mit den hier erhobenen Daten weist zum Teil eine relativ gute Übereinstimmung auf. Einige Erdöle aus den Regionen der Nordsee und des Mittleren Ostens fallen deutlich aus dem zugewiesenen Bereich heraus, wobei diese Verschiebung in erster Linie auf eine größere Variabilität der δ^{34} S-Werte zurückzuführen ist. Dies verdeutlicht, dass eine Zuordnung eines z. B. gestrandeten Ölrückstands zu einer Erdölregion auf der Basis der Isotopensignatur sehr schwierig ist.



Abb. 6.28: Darstellung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope für einige importierte Rohöle. Die gekennzeichneten Bereiche geben die Einteilung in verschiedene Erdölregionen nach Becker und Hirner (1998) wieder.
Neben einer möglichen Zuordnung zu bestimmten Erdölregionen soll diese Art der Darstellung auch die Möglichkeit zur Einteilung der analysierten Asphaltproben in Gruppen liefern, die auf einen gemeinsamen Ursprung hindeuten können. Abb. 6.29 zeigt die Darstellung der Verhältnisse der stabilen Isotope (C und S) für die analysierten Asphaltproben. Der größte Teil der analysierten Asphalte fällt aus den von Becker und Hirner (1998) definierten Regionen heraus.



Abb. 6.29: Darstellung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope der analysierten Asphaltproben. Die gekennzeichneten Bereiche geben die Einteilung in verschiedene Erdölregionen nach Becker und Hirner (1998) wieder (vgl. Abb. 6.28).

Unter der Annahme, dass es sich bei den Asphaltproben um Rückstände aus Rohölen handelt, die nicht durch industrielle oder mikrobielle Prozesse beeinflusst wurden, fällt ein kleiner Teil der Proben in einen Bereich, der den Ölen des Mittleren Ostens zugeordnet werden kann. Drei Proben lassen sich basierend auf der vorgenommenen Einteilung den Erdölfeldern der Nordsee zuordnen. Diese Einteilung muss jedoch durch weitere Parameter bestätigt werden. Die relativ große Variation unter den Proben zeigt, dass, obwohl sich für einige Proben ein gemeinsamer Ursprung andeutet, eine Vielzahl von Quellen für den Eintrag dieser Ölrückstände in Frage kommt. Basierend auf den Verhältnissen der stabilen Kohlenstoff- und Schwefelisotope lässt sich aber nicht weiter eingrenzen, ob es sich beim Ausgangsmaterial um Rohöle oder um Rückstände aus dem Schiffsbetrieb (z.B. Schmierstoffe oder Treibstoffrückstände) handelt. Auch der Grad einer mikrobiellen Beeinflussung muss im Folgenden durch Betrachtung der Zusammensetzung auf molekularer Ebene beurteilt werden.

6.3.2 Gehalt an Schwefel

Der Schwefelgehalt des untersuchten Probenkollektivs variiert zwischen 0,3 und 2,2% (\emptyset : 0,92%, n = 40). Der Gehalt an Schwefel eines Öls wird durch die Bedingungen während der frühen Diagenese bestimmt (Tissot und Welte, 1984; Sinninghe-Damsté et al. 1989; de Leeuw und Sinninghe-Damsté, 1990). Der variierende Schwefelgehalt der Proben spiegelt somit den unterschiedlichen Grad des Schwefeleinbaus in das organische Material wider. Betrachtet man die Schwefelgehalte mit Bezug auf die unterschiedlichen Probennahmeorte so zeigt sich, dass die Proben, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, eine geringe Varianz bzgl. der Proben von einer Insel als auch im Vergleich zwischen den Inseln aufweisen (vgl. Tabelle 6.10). Eine Einteilung der Proben in bestimmte Gruppen erscheint daher nicht sinnvoll. Ein Vergleich mit den als Referenzmaterialien untersuchten Rohölen liefert in diesem Zusammenhang nur den Hinweis, dass sehr schwefelreiche Erdöle (Arabian light (2,7%), Arabian medium (3,2%), Monterey (4,7%)), die nach Deutschland importiert wurden, als Quelle mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Ein weiterer Umstand, der die Interpretation der Schwefelgehalte erschwert, ist die Tatsache, dass es sich bei den Asphalten auch um Rückstände von petrochemischen Produkten aus Erdölen handeln kann. Auch der Schwefelgehalt ist je nach Art dieses Produkts durch die industrielle Verarbeitung beeinflusst.

6.3.3 Zusammensetzung der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe

Die Zusammensetzung der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe erweist sich als komplex. Neben variierenden Anteilen an *n*-Alkanen tritt in der Mehrzahl der Proben ein breites Signal nicht aufgelöster Komponenten auf. Des Weiteren lassen sich acyclische Isoprenoide (Pristan, Phytan) sowie verschiedene gesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe (z.B. Sterane, Hopane und tricyclische Terpane) nachweisen. Im Folgenden werden einige dieser Verbindungen in Bezug auf Herkunft und mikrobielle Beeinflussung der analysierten Proben diskutiert.

<u>n-Alkane</u>

Der Kohlenstoffzahlbereich der *n*-Alkane in den untersuchten Asphaltproben erweist sich als variabel. In einem Teil der Proben reicht die Verteilung der Verbindungen von 16 bis 41 Kohlenstoffatomen pro Molekül, in anderen Asphalten kann nur ein Teilbereich dieser homologen Reihe der *n*-Alkane detektiert werden.

Der von Bray und Evans (1961) eingeführte CPI-Wert spiegelt mit Werten nahe eins (Wertebereich: 0,91 - 1,24) für die untersuchten Asphalte die thermische Reife des Materials wider. Das Fehlen von kurzkettigen Homologen mit Kohlenstoffzahlen <17 pro Molekül lässt sich anhand von zwei Mechanismen erklären.

Zum einen kann es sich bei dem untersuchten Material um Rückstände eines petrochemischen Produkts handeln, d.h. je nach Art und Verarbeitung des Produkts wurden kurzkettige *n*-Alkane z.B. durch Destillation abgetrennt. Zum anderen unterliegen Rohöle beim Austritt in die Umwelt physikochemischen Vorgängen wie Verdunstung und dem Auswaschen von wasserlöslichen Substanzen. Diese Vorgänge dominieren die Veränderungen im eingetragenen Rohöl zunächst und führen zu einer Verarmung an kurzkettigen *n*-Alkanen und einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen im zurückbleibenden Material (Connan, 1984; Bence et al., 1996; Volkman et al., 1997). Nach der von Peters und Moldowan (1993) aufgestellten Reihenfolge des relativen Abbaus der Kohlenwasserstoff-Biomarker werden diese Vorgänge mit der Einstufung auf Rang eins bis zwei Rechnung getragen. Die untersuchten Proben lassen sich also mit der Stufe 1-2 dieser Einteilung des Abbaus charakterisieren.

Auffallend sind bei den untersuchten Proben die unterschiedlichen Formen der *n*-Alkanverteilung bzw. die Gesamtverteilung in der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe. Dieser Befund führt nach dem Vergleich mit Referenzmaterialien zur Einteilung der aufgefunden Asphalte in drei Gruppen:

Bei drei Proben erweist sich die Verteilung als unimodal mit einem Maximum bei n-C₁₉ bzw. n-C₂₀, wobei die n-Alkane das Gesamtbild in der gaschromatographischen Analyse der Fraktion dominieren (vgl. Abb. 6.30). Eine solche Verteilung kann aus Rohölrückständen hervorgehen, wobei sich die Verlagerung des Maximums zu höheren Homologen der n-Alkane gegenüber einer Verteilung im Rohöl durch Verdunstung und Auswaschung der kurzkettigen Homologen erklären lässt. Diese drei Proben, die an den Stränden der Insel Baltrum gefunden wurden, zeigen Hinweise, dass es sich bei diesem Material um Rückstände von Rohöl handeln kann. Um welche Art Rohöl es sich handelt und ob es sich bei den Proben um Rückstände des gleichen Rohöls handelt. müssen die Untersuchungen weiterer Kohlenwasserstoff-Biomarker zeigen.



Abb. 6.30: Gaschromatogramm der Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Baltrum.

In einer weiteren Gruppe von Proben (n = 8) erweisen sich *n*-Alkane ebenfalls als die dominierenden Verbindungen der Verteilung. Sie weisen dabei eine unimodale Verteilung auf, wobei der Verlauf praktisch einer Normalverteilung um das Maximum entspricht. Sie zeigen damit das typische Profil eines petrochemischen Produkts, das durch Destillation gewonnen wurde. Als Beispiel zeigt Abb. 6.32 ein Gaschromatogramm einer Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe eines Rückstandes vom Strand der Insel Mellum. Als Quelle dieser Destillationsfraktionen kommen dabei vornehmlich Schweröle in Betracht, die als Schiffstreibstoff Verwendung finden oder petrochemische Produkte (z.B. Destillationsrückstände), die als Transportgut zur Weiterverarbeitung verschifft wurden.



Abb. 6.31: Gaschromatogramm der Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Mellum.

Bei dem Großteil der Proben (n = 29) machen n-Alkane nur einen relativ kleinen Anteil an der Verteilung in der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe aus. Dominiert wird die Verteilung bei den Proben von einem nicht aufgelösten Signal (vgl. Abb. 6.31a). Es zeigt sich dabei in einigen Fällen eine quasi-bimodale Verteilung, die auf eine Mischung von unterschiedlichen Ausgangsmaterialien hindeutet. Auch hier gibt ein Vergleich mit einem Referenzmaterial Aufschluss über eine mögliche Quelle dieser Proben. Bei dem Referenzmaterial handelt es sich um einen Rückstand, der im Schiffsbetrieb anfällt (vgl. Abb. 6.31b). Es ist ein Gemisch aus Schmierstoffen für Schiffsmotoren und Treibstoffrückständen. Die relativen Anteile sind dabei jeweils von den Bedingungen auf dem Schiff abhängig, wodurch sich auch die in den Proben auftretende Variabilität in der gaschromatographischen Analyse erklären lässt. Die so entstandene Signatur ist damit nur durch einen direkten Vergleich von Asphalt- und Referenzprobe von Bord des Schiffes möglich. Das Auftreten des nicht aufgelösten Signals muss in diesem Zusammenhang nicht als Zeichen einer mikrobiellen Überarbeitung, sondern als Anteil eines technischen Produkts verstanden werden.



Abb. 6.32: Gaschromatogramme der Fraktion der aliphatischen/alicyclischen Kohlenwasserstoffe einer Asphaltprobe vom Strand der Insel Norderney (a) und eines Rückstandes aus dem Schiffsbetrieb (b).

Die Verteilung der *n*-Alkane bzw. die Verteilung der Signale in der Fraktion der aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe weist damit auf zwei mögliche Quellen für die Asphaltproben hin. Es handelt sich dabei zum einen um Rohölrückstände und zum anderen um Rückstände von petrochemischen Produkten in Form von Destillationsfraktionen oder Gemischen aus verschiedenen Produkten. Die Anteile der petrochemischen Produkte machen bei den untersuchten Proben etwa 92% aus, wohingegen Rohölrückstände mit 8% nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dieses Ergebnis bestätigt Untersuchungen von Fleet und Reineking (2001), die bei der Analyse verölter Seevögel ebenfalls bei über 90% petrochemische Produkte als Ursache für die Verschmutzung ausmachen konnten. Um wie viele verschiedene Quellen es sich bei den petrochemischen Produkten handelt bzw. ob die Rohölproben zugeordnet werden können, soll im Folgenden die Analyse weiterer Kohlenwasserstoff-Biomarker aufdecken.

<u>Sterane</u>

In allen untersuchten Asphaltproben lassen sich reguläre Sterane mit Kohlenstoffzahlen von 27 bis 29 nachweisen, wobei jeweils vier Isomere mit unterschiedlicher Konfiguration an den chiralen Zentren auftreten. In geringen Mengen lassen sich auch Verbindungen mit 30 Kohlenstoffatomen detektieren.

| | Baltrum (n =5) | Mellum (n = 4) | Norderney (n = 22) | Amrum (n =7) | Wangerooge (n = 2) | gesamt (n = 40) |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| <u> </u> | ∅: 0,31 min: 0,2 max.: 0,36 | Ø: 0,18 min: 0,04 max: 0,37 | ∅: 0,30 min: 0,24 max: 0,39 | ∅: 0,34 min: 0,33 max: 0,35 | ∅: 0,32 min: 0,31 max: 0,32 | ∅: 0,30 min: 0,04 max: 0,39 |
| <u>C₂₈</u> C ₂₉ | Ø: 0,52 min: 0,46 max: 0,67 | Ø: 0,52 min: 0,34 max: 0,62 | ∅: 0,55 min: 0,33 max: 0,8 | ∅: 0,65 min: 0,48 max: 0,76 | Ø: 0,47 min: 0,46 max: 0,48 | ∅: 0,56 min: 0,33 max.: 0,8 |
| <u>Diasterane</u> reg.Sterane | ∅: 0,8 min: 0,21 max: 1,2 | Ø: 1,44 min: 0,53 max: 3,58 | ∅: 0,50 min: 0,03 max: 2,02 | ∅: 0,22 min: 0,81 max: 2,11 | ∅: 0,88 min: 0,86 max.: 0,90 | ∅: 0,85 min: 0,03 max: 3,58 |
| <u>αββ</u> (αββ+ααα) | Ø: 0,67 min: 0,66 max: 0,7 | Ø: 0,71 min: 0,66 max: 0,8 | ∅: 0,66 min: 0,59 max: 0,71 | ∅: 0,67 min: 0,65 max: 0,68 | Ø: 0,66 min: 0,63 max: 0,69 | ∅: 0,66 min: 0,59 max: 0,71 |
| <u>20S</u> (20S+R) | Ø: 0,46 min: 0,42 max: 0,48 | Ø: 0,50 min: 0,46 max: 0,53 | Ø: 0,44 min: 0,39 max: 0,5 | Ø: 0,49 min: 0,45 max: 0,54 | ∅: 0,47 min: 0,46 max: 0,47 | Ø: 0,46 min: 0,39 max: 0,54 |

Tabelle 6.11: Übersicht über die Bereiche und die Mittelwerte einiger auf der Verteilung der Sterane basierenden Parameter (Datengrundlage: Massenfragmentogramme m/z 217,19 und 218,20) Eine Definition der Parameter findet sich in Anhang IIe.

Charakterisierung der Asphaltproben auf der Basis der Verteilung der Sterane

Eine Charakterisierung der Asphaltproben kann basierend auf der Verteilung der relativen Anteile der regulären Sterane erfolgen (vgl. Kapitel 4). Abb. 6.33 zeigt die Verteilung in den untersuchten Proben.



Abb. 6.33: Verteilungsdiagramm der relativen Anteile der regulären Sterane in den Asphaltproben von Stränden der Deutschen Bucht (Einteilung nach Huang und Meinschein, 1976, 1979).

Die Steranverteilung der Asphaltproben ergibt keine eindeutige Bevorzugung von Verbindungen einer Kohlenstoffzahl. Es deutet bis auf wenige Ausnahmen auf eine Mischung von organischem Material aus verschiedenen Quellen im Muttergestein hin, wie sie z.B. in küstennahen Bereichen abgelagert werden. Im Bezug auf die mögliche Herkunft der Asphalte zeigt dieses Ergebnis, dass es sich um eine Vielzahl verschiedener Quellen handelt. Mit der auf der gaschromatographischen Analyse basierenden Festlegung, dass es sich bei über 90% des Probenmaterials um Rückstände von petrochemischen Produkten handelt, kommen als mögliche Verursacher zunächst einmal alle Schiffe im Bereich der Deutschen Bucht in Frage. Im Sinne einer organisch-geochemischen Interpretation der Verteilung der regulären Sterane kommt erschwerend hinzu, dass bei der Verarbeitung in der Raffinerie verschiedene Rohöle gemischt werden (MVV1999b) und es so zu einer Vermischung von unterschiedlichen Signaturen kommt. Eine genaue Zuordnung kann in der Regel also nur durch eine Probennahme an Bord des potentiellen Verursachers gewährleistet werden.

Die als Rohölrückstände eingestuften Proben (Ba-3462-3464) von der Insel Baltrum weisen bei den Anteilen der regulären Sterane eine sehr ähnliche Verteilung auf, während sich die beiden weiteren Proben deutlich von dieser Verteilung unterscheiden (vgl. Abb. 6.34a). Dies lässt den Schluss zu, dass die erstgenannten Proben aus demselben Rohöl hervorgegangen sind.



Abb. 6.34: Darstellung der Verteilung der regulären Sterane: a) für die Proben von der Insel Baltrum; b) die Proben Ba-3462-3464 im Vergleich zu verschiedenen als Referenzmaterial untersuchten Rohölen.

Ein Vergleich mit den als Referenzmaterialien untersuchten Rohölen und petrochemischen Produkten liefert keine eindeutige Übereinstimmung der Steranverteilung mit den Asphaltproben vom Strand der Insel Baltrum. Sie weisen jedoch eine gewisse Ähnlichkeit mit den in einigen Rohölen der Nordseeförderfelder auftretenden Verteilungen auf (vgl. Abb. 6.34b). Die Bestimmung weiterer charakteristischer Parameter muss hier Aufschluss über eine mögliche, genauere Zuordnung liefern. Die Serie der Asphalte von der Insel Mellum weist für alle vier Proben deutlich unterschiedliche Verteilungen auf (vgl. Abb. 6.33). Auf der Basis der Steranverteilung kann hier der Eindruck entstehen, dass diese Proben eine Serie gleicher Proben mit unterschiedlichem Abbaugrad der Sterane darstellen. Gegen diesen Eindruck spricht jedoch, dass in allen Proben *n*-Alkane in signifikanten Mengen vorhanden sind. Da auch die Verhältnisse der 20S und 20R-Isomere der Sterane von einer mikrobiellen Überarbeitung unbeeinflusst sind, kann davon ausgegangen werden, dass diese Proben unterschiedlicher Herkunft sind, wobei diese Einstufung anhand weiterer Daten überprüft werden muss.

Analog zu diesem Bild weisen auch die weiteren Parameter auf der Basis der Verteilung der Sterane und Diasterane auf die Diversität des vorliegenden Probenkollektivs hin (vgl. Tabelle 6.11). So ergibt sich z.B. für das Verhältnis der Diasterane zu den regulären Steranen ein Wertebereich von 0,03 bis 3,85 und spiegelt damit deutlich unterschiedliche Ablagerungsbedingungen und damit unterschiedliche Quellen für das organische Material in den Proben wider. So sprechen hohe Verhältniswerte und damit hohe Anteile an Diasteranen für die Anwesenheit von Tonmineralien, während niedrige Verhältniswerte auf eher carbonatreiche Ablagerungen hindeuten (Rubinstein et al., 1975; Sieskind et al., 1979; van Kaam-Peters et al., 1998).

Aufgrund der Komplexität des Probenkollektivs wurde eine statistische Korrelationsanalyse durchgeführt, um zu einer Bewertung zu kommen. Diese wird in Kapitel 6.3.4 eingehend vorgestellt.

Geothermische Reife des organischen Materials

Mit Versenkung der Sedimente kommt es durch zunehmenden Druck und zunehmende Temperatur zum Einsetzen von Isomerisierungsreaktionen an den chiralen Zentren des Steroidgrundgerüsts (C-5, C-14, C-17, C-20) (vgl. Kap. 4.1). Die für die untersuchten Asphaltproben bestimmten Verhältniswerte liegen mit Werten von 0.39 bis 0.54 in einem Bereich, in dem die Gleichgewichtseinstellung schon erfolgt ist bzw. das Verhältnis der Epimere sich nahe der Gleichgewichtseinstellung befindet. Parallel zu diesem Vorgang gehen an den Positionen C-14 und C-17 die α -ständigen Wasserstoffatome in die thermodynamisch stabilerer β-Position über. Im Gleichgewicht erreichen die Werte für das Verhältnis von 5α , 14β , 17β zu 5α , 14β , 17β + 5α , 14α , 17α -24-Ethyl-Cholestan einen Bereich von 0.75 bis 0.8 (Mackenzie, 1984; Seifert und Moldowan, 1986). Die untersuchten Asphaltproben weisen im Mittel einen Wert von 0,66 (Wertebereich: 0,59-0,8) auf. Damit zeigen die auf den Isomerisierungsreaktionen der Sterane beruhenden Reifeparameter für die untersuchten Proben eine relativ fortgeschrittene bis sehr hohe geothermische Reife an. Die auftretende Variationsbreite dokumentiert auch hier, dass die Asphaltproben nicht aus einer Quelle stammen können.

Hopane und nicht-hopanoide Terpane

Hopane

In allen untersuchten Asphaltproben lassen sich Hopane mit 27 bzw. 29 bis 35 Kohlenstoffatomen pro Molekül nachweisen, wobei ab einer Kohlenstoffzahl größer als 31 jeweils zwei Isomere detektiert werden. Tabelle 6.12 zeigt eine Übersicht über eine Auswahl von Parametern, die auf der Basis der Verteilung der Hopane bestimmt wurden.

| | Baltrum | Mellum | Norderney | Amrum | Wangerooge | gesamt |
|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | (n = 5) | (n = 4) | (n = 22) | (n = 7) | (n = 2) | (n = 40) |
| <u>Ts</u> Ts+Tm | ∅: 0,26 min: 0,2 max.: 0,36 | Ø: 0,4 min: 0,37 max: 0,49 | ∅: 0,31 min: 0,11 max: 0,54 | ∅: 0,32 min: 0,28 max: 0,47 | ∅: 0,36 min:0,36 max: 0,36 | ∅: 0,31 min: 0,11 max: 0,54 |

| | Baltrum | Mellum | Norderney | Amrum | Wangerooge | gesamt |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| | (n = 5) | (n = 4) | (n = 22) | (n = 7) | (n = 2) | (n = 40) |
| <u>αβ-Norhop</u> αβ-Hop. | Ø: 0,86 min: 0,76 max: 0,92 | Ø: 0,71 min: 0,67 max: 0,78 | Ø: 0,92 min: 0,54 max: 1,31 | ∅: 0,93 min: 0,64 max: 1,27 | Ø: 1,06 min: 0,98 max: 1,13 | Ø: 0,85 min: 0,54 max.: 1,27 |
| Triplet | Ø: 0,84 | Ø: 1,0 | Ø: 1,57 | Ø: 0,75 | Ø: 0,44 | Ø: 1,14 |
| | min: 0,48 | min: 0,7 | min: 0,22 | min: 0,39 | min: 0,42 | min: 0,22 |
| | max: 1,7 | max: 1,72 | max: 3,21 | max: 1,18 | max.: 0,46 | max: 3,21 |
| <u>C₁₉-C₂₉tri</u> | ∅: 0,87 | Ø: 1,72 | ∅: 0,94 | Ø: 1,05 | ∅: 0,48 | ∅: 0,96 |
| 17α,21β- | min: 0,1 | min: 1,18 | min: 0,16 | min: 0,77 | min: 0,46 | min: 0,1 |
| Hop. | max: 1,17 | max: 2,27 | max: 2,53 | max: 1,94 | max: 0,50 | max: 2,53 |
| <u>αβ</u> αβ+βα-Hop. | Ø: 0,89 min: 0,89 max: 0,90 | Ø: 0,89 min: 0,88 max: 0,9 | ∅: 0,90 min: 0,85 max: 0,95 | ∅: 0,91 min: 0,90 max: 0,94 | ∅: 0,93 min: 0,93 max: 0,92 | ∅: 0,89 min: 0,85 max: 0,95 |
| <u>22S</u> 22S+22R αβ- <i>homo-</i> Hop. | ∅: 0,6 min: 0,58 max: 0,61 | ∅: 0,6 min: 0,59 max: 0,6 | ∅: 0,59 min: 0,58 max: 0,61 | ∅: 0,59 min: 0,53 max: 0,60 | Ø: 0,60 min: 0,59 max: 0,61 | Ø: 0,59 min: 0,53 max: 0,61 |

Tabelle 6.12: Übersicht über einige Parameter basierend auf der Verteilung der Hopane bzw. der Verteilung tri- und tetracyclische Terpane in den Asphaltproben aus dem Bereich der Deutschen Bucht. Eine Definition der Parameter findet sich in Anhang IIe.

Charakterisierung der Asphaltproben

Analog zu der Verteilung der Sterane weisen auch die Parameter basierend auf den Hopanen und tri- bzw. tetracyclischen Terpanen eine große Variabilität auf (vgl. Tabelle 6.12). Exemplarisch soll auch hier anhand eines Beispiels die mögliche Vielzahl der Quellen der Asphalte dargestellt werden. Eine umfassende Analyse aller Parameter erfolgt mit Hilfe einer statistischen Korrelationanalyse.

Abb. 6.35 zeigt die Verteilung der Asphaltproben anhand der Verhältnisse Ts/(Ts+Tm) gegen die Triplet-Werte. Es wird auch hier deutlich, dass es sich um eine Vielzahl unterschiedlicher Asphaltproben und damit um verschiedene Verursacher handelt. Es lässt sich aber durchaus eine Einteilung der Proben vornehmen. Grundlage der Charakterisierung ist hier die Abhängig-

keit des Ts/(Ts+Tm)-Verhältnisses sowohl von der geothermischen Reife des Materials als auch von der Organofazies (Seifert und Moldowan, 1978; McKirdy et al., 1984; Rullkötter et al., 1985; Moldowan et al., 1986) sowie der Einfluss der Ablagerungsbedingungen und der Art des organischen Materials auf die Triplet-Werte (Ourisson et al., 1982; Palacas et al., 1984; Simoneit et al., 1990). So bestätigt sich das schon gewonnene Bild für die Proben von der Insel Baltrum. Es lassen sich drei unterschiedliche Probenarten und damit drei mögliche Quellen erkennen.



Abb. 6.35: Darstellung der Triplet-Werte gegen dieTs/(Ts+Tm)-Verhältnisse für die Asphaltproben von den Stränden der Deutschen Bucht. Exemplarisch erfolgte hier eine Einteilung für Proben der Insel Norderney. Neben den angegebenen Gruppen ergeben sich für Norderney noch vier weitere Einzelproben.

Die Proben von den Stränden der Insel Mellum weisen auch hier darauf hin, dass es sich nicht um Proben einer Quelle mit unterschiedlichem Grad der mikrobiellen Überarbeitung handelt, sondern dass das Material aus verschiedenen Quellen stammt. Es handelt sich dabei um mindestens drei unterschiedliche Verursacher.

Die Proben von der Insel Norderney verteilen sich bei dieser Darstellung auf mehrere Gruppen. Es ergeben sich vier Gruppen, zu denen zwei oder mehrere Proben zugeordnet werden können. Des Weiteren zeigen sich noch vier Einzelproben, die eine eigenständige Signatur aufweisen. Auffallend ist die gute Übereinstimmung einer Gruppe von Proben (Norderney III, vgl. Abb. 6.35) mit einer Asphaltprobe der Insel Baltrum (Ba-3461). Ob es sich hierbei wirklich um Proben handelt, die aus einer Quelle hervorgegangen sind, soll die Korrelationsanalyse (Kap. 6.3.4) klären.

Für die Proben von den Stränden der Insel Amrum zeichnet sich ab, dass es sich nicht nur um eine Quelle der Rückstände handelt. Da die Proben im Anschluss an die Havarie des Frachters *Pallas* genommen wurden, ist es möglich, dass es sich um unterschiedliche Rückstände der *Pallas* und/oder um Rückstände anderer Schiffe handelt. Falls die Rückstände von anderen Schiffen stammen, sind hier zwei Szenarien denkbar. Es kann sich dabei zum einen um ältere Asphaltvorkommen handeln oder zum anderen um Rückstände, die Schiffe in der Absicht abgelassen haben, dass diese Materialien dem Havaristen zugeschrieben werden. Da es sich bei allen Proben um petrochemische Produkte handelt, könnte auch hier eine eindeutige Zuordnung nur durch eine Probennahme an Bord eines potentiellen Verursachers geklärt werden.

Die Asphaltproben vom Strand der Insel Wangerooge bestätigen das Bild basierend auf der Steranverteilung. Es handelt um eine Quelle der Asphalte, deren Ursprung in einem petrochemischen Produkt zu suchen ist.

Geothermische Reife des organischen Materials

Analog zu den auf den Isomerisierungsreaktionen der Sterane basierenden Ergebnissen zeigen auch die Isomerisierungsreaktionen der Hopane an den chiralen Positionen C-17, C-21 und ab einem Grundgerüst von 31 Kohlenstoffatomen auch an C-22 die geothermische Reife des Materials an. So ergeben sich für die Verhältnisse $17\alpha,21\beta/(17\alpha,21\beta+17\beta,21\alpha)$ -Hopane und 22S/(22S+22R)-17 α ,21 β -homo-Hopane Werte, die für alle Proben die Einstellung der Gleichgewichte dokumentieren (vgl. Tabelle 6.12).

6.3.4 Statistische Korrelationsanalyse

Die Analyse der Asphaltproben auf der Basis der Kohlenwasserstoff-Biomarker liefert eine Vielzahl von charakteristischen Informationen, die durch einen Vergleich einzelner Parameter miteinander nicht mehr ausreichend zu beurteilen sind. Die Methoden der statistischen Analyse liefern hier die Möglichkeiten für einen umfassenden Vergleich. Eine dieser Methoden ist die Clusteranalyse oder das Klassifikationsverfahren. Hierbei wird versucht, aus einer Vielzahl von Objekten, die durch eine Vielzahl von Merkmalen charakterisiert sind, Teilmengen zu bestimmen, die sich als "möglichst ähnlich" oder "möglichst deutlich unterscheidbar" bezeichnen lassen (Ehrenberg, 1990). Das hier angewendete Verfahren zählt dabei zu deskriptiven Klassifikationsverfahren. Die Anforderung den an die Homogenität der Klassen wird im Laufe der Analyse schrittweise erhöht (divisives, hierarchisches Klassifikationsverfahren). Die Ergebnisse der Clusteranalyse können in Form eines Dendrogramms dargestellt werden. Die Durchführung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programm Primer 5 for Windows (Version 5.1.2).

Eine Liste der für die Klassifikationsanalyse eingesetzten Parameter befindet sich im Anhang IIe. Abb. 6.36 zeigt das Dendrogramm für die analysierten Asphaltproben.



Abb. 6.36: Dendrogramm der Klassifikationsanalyse der Asphaltproben von den Stränden der Deutschen Bucht. Dargestellt ist die Bray-Curtis-Ähnlichkeit (Bray und Curtis, 1957) basierend auf Average-Group-Linkage anhand von normalisierten, nicht-transformierten Daten.

Baltrum

Das Ergebnis der Klassifikationsanalyse unterstreicht die schon gewonnen Erkenntnisse, dass es sich bei den fünf Proben von der Insel Baltrum um Material aus drei verschiedenen Quellen handelt. Die Proben Ba-3462, Ba-3463 und Ba- 3464 weisen eine große Übereinstimmung auf. Bei diesen drei Proben handelt es sich vermutlich um Rohölrückstände (siehe Abschnitt *n*-Alkane). Eine weitere Klassifikationsanalyse mit den als Referenzmaterial untersuchten Rohölen führen zu keinem Ergebnis in der Zuordnung dieser Proben. Auf eine Darstellung des Dendrogramms wird daher verzichtet. Die beiden weiteren Proben (Ba-3461 und Ba-3465) zeigen weder untereinander noch mit den drei anderen Proben eine signifikante Beziehung, so dass

davon ausgegangen werden kann, dass es sich um Materialien unterschiedlicher Herkunft handelt, wobei ihr Ursprung in einem petrochemischen Produkt zu suchen ist.

Mellum

Die vier untersuchten Mellum-Proben weisen im Rahmen der Klassifikationsanalyse keine signifikant übereinstimmenden Merkmale auf. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich um Asphaltproben aus vier unterschiedlichen Quellen handelt.

Norderney

Für die Proben von den Stränden der Insel Norderney liefert die statistische Analyse acht unterschiedliche Gruppen und damit den Hinweis auf unterschiedliche Quellen für das Material. Einige Asphalte treten dabei als Einzelproben ohne relevante Beziehung zu weiteren Proben auf (No-4758, No-4757, No-4759), während bei anderen deutlich wird, dass sie einen gemeinsamen Ursprung haben (Abb. 6.36). So ergeben sich für die Proben, die im Januar 1998 gesammelt wurden zwei Gruppen und für die Proben aus dem November 1998 fünf Gruppen. Die Unterschiede zwischen den Proben zeigen, dass es sich hier nicht um eine gleichartige Quelle für den Eintrag an die Strände Norderneys handelt, sondern dass eine Vielzahl von Verursachern in Betracht gezogen werden muss. Basierend auf der Einteilung anhand der gaschromatographischen Analyse handelt es sich bei allen Proben um petrochemische Produkte, wie sie an Bord von Schiffen als Rückstände anfallen.

Wangerooge

Hier zeigt sich, dass beide Proben von Wangerooge auf einen gemeinsamen Ursprung zurückzuführen sind. Dieser Ursprung liegt wie bei einem Großteil der Proben in Rückständen aus dem Schiffsbetrieb.

Amrum

Ein Teil der Proben lässt sich in dem Dendrogramm (Abb. 6.36) in einer Gruppe (5 Proben) zusammenfassen. Aufgrund der gaschromatographischen Einteilung lassen sich diese Proben als Destillationsfraktion charakterisieren. Da die Proben im Anschluss an die Havarie des Frachters *Pallas* gesammelt wurden, liegt der Schluss nahe, dass es sich bei dem Material um ausgetretenen Treibstoff dieses Schiffes handelt. Zudem ergeben sich unabhängig von dieser Gruppe zwei "Klassen" mit jeweils einer Einzelprobe.

Für die Herkunft der beiden weiteren Proben ergeben sich die Möglichkeiten, dass es sich entweder um einen anderen Rückstand der *Pallas* handelt oder dass die Asphalte von einem anderen Schiff stammen. Sie würden damit ältere Rückstände darstellen bzw. Asphalte, die zeitgleich mit den Rückständen der *Pallas* an die Strände gespült wurden.

Generell sei an dieser Stelle noch einmal angemerkt, dass eine genaue Zuordnung von petrochemischen Produkten basierend auf den Methoden der organischen Geochemie sehr präzise möglich ist. Es besteht dabei aber die Notwendigkeit einer Referenzprobe von Bord eines potentiellen Verursachers der Verschmutzungen. Zudem muss in solchen Fällen geprüft werden, inwiefern ein Verstoß gegen geltendes Recht vorliegt.

6.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Analyse der Asphalte von den Stränden der Deutschen Bucht

Analog zu der Zusammensetzung der Asphalte aus dem südlichen Kalifornien erweist sich auch die Zusammensetzung der Asphalte von Stränden der Deutschen Bucht als komplex. Die Beurteilung des mikrobiellen Einflusses auf das Material und die vorgenommene Charakterisierung und Einteilung wird im Folgenden noch einmal zusammengefasst.

Mikrobielle Überarbeitung des Materials

Ausgehend von der relativen Skalierung des mikrobiellen Abbaus nach Peters und Moldowan (1993) lassen sich die Proben auf den Stufen 1 bis 2 einordnen, d.h. n-Alkane sind in den Proben noch in signifikanten Mengen vorhanden, und weitere Kohlenwasserstoff-Biomarker erweisen sich als unbeeinflusst. Ausgehend von einem Rohöl als Ausgangsmaterial sind die Proben nur an niedrigen Homologen der *n*-Alkane-Verteilung verarmt. Dies kann durch Auswaschungen von wasserlöslichen Komponenten und Verdunstung erklärt werden. Es muss aber auch berücksichtigt werden, dass es sich bei den Proben zum großen Teil um petrochemische Produkte niedrige *n*-Alkan-Homologe schon handelt. in denen durch den Verarbeitungsprozess verloren gegangen sind. Zudem wird das unaufgelöste Signal in der gaschromatographischen Analyse in diesen Fällen nicht als Zeichen für eine mikrobielle Überarbeitung gewertet, sondern erweist sich ebenfalls als Resultat der Verarbeitung des Ausgangsrohöls. Es handelt sich hierbei um Schmierstoffe für den Schiffsbetrieb.

Charakterisierung der Asphaltproben

In allen Proben lassen sich Kohlenwasserstoff-Biomarker wie *n*-Alkane und cyclische Verbindungen wie tri-, tetra- und pentacyclische Terpane als gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe nachweisen.

Auf der Basis der gaschromatographischen Analyse lassen sich die untersuchten Proben in zwei Gruppen einteilen. Es handelt sich dabei zum einen um Rohölrückstände und zum anderen um Rückstände von petrochemischen Produkten wie sie im Schiffsbetrieb anfallen. Letztere Gruppe lässt sich dabei weiter unterteilen: Es treten neben Destillationsfraktionen auch Gemische aus Schiffstreibstoff und Schmierstoffen auf. Die Verteilung von petrochemischen Produkten zu Rohölrückständen ist in Abb. 6.37 dargestellt.



Abb. 6.37: Verteilung der analysierten Asphaltproben in Bezug auf ihren Ursprung.

Eine statistische Klassifikationsanalyse liefert für die Rückstände von petrochemischen Produkten eine Anzahl von 19 unterschiedlichen Gruppen und damit auch 19 verschiedenen Quellen für die Rückstände. Als Verursacher tritt dabei in erster Linie vermutlich die Schifffahrt auf. Eine exakte Zuordnung wäre nur über eine Referenzprobe von Bord eines potentiellen Verursachers möglich.

Die Analyse der als Rohölrückstände eingestuften Proben zeigt, dass sie auf ein Rohöl zurückzuführen sind, wobei ein Vergleich mit nach Deutschland importierten Rohölen keine eindeutige Zuordnung erlaubt.

Geothermische Reife des Materials

Die bestimmten Parameter deuten für alle Proben auf geothermisch reifes Material hin. Die reifeabhängigen Isomerisierungsreaktionen auf der Basis der Sterane und Hopane haben die Gleichgewichtseinstellungen erreicht bzw. befinden sich nahe der Gleichgewichtseinstellungen.

7. Zusammenfassung der Ergebnisse der organischgeochemischen Untersuchungen der gestrandeten Wachse und Asphalte

Das Auftreten von Wachsverschmutzungen an den Stränden der Deutschen Bucht ist ein generelles Phänomen, das zum einen durch das Auswaschen von Tanks der Transportschiffe auf See und/oder zum anderen durch Reinigung von Pipelines und Förderausrüstung hervorgerufen wird. Die molekulare Zusammensetzung der Wachsproben identifizierte sie eindeutig als makrokristalline Wachse, für die zwei unterschiedliche Quellen in Betracht kommen. Es kann sich dabei um rohölbürtige oder um synthetische Wachse handeln. Durch den Vergleich mit Referenzmaterialien wurden zwei Parameter gefunden, die eine Zuordnung der Quellen zulassen. Mit dem MMAC-Verhältnis wurde ein Parameter entwickelt, der eine eindeutige Identifizierung der Quelle zulässt. Des Weiteren erlaubt die kohlenstoffisotopische Zusammensetzung der *n*-Alkane der Wachse eine eindeutige Unterscheidung von rohölbürtigen und synthetischen Wachsen. Synthetisch erzeugte Wachse treten im Untersuchungsgebiet nur an den Stränden der ostfriesischen Inseln auf, wohingegen rohölbürtige Wachse an allen Stränden gefunden wurden.

Die molekulare Untersuchung der Asphaltproben aus dem südlichen Kalifornien lässt eine eindeutige Charakterisierung der Herkunft der Proben zu. Alle analysierten Proben stammen aus der Monterey-Formation und weisen eine hohe geothermische Reife auf. Es zeigt sich zudem die lokale Variabilität des Ablagerungsraums, in dem die Verfügbarkeit von freiem Sauerstoff in der Wassersäule oder der Sediment-Wasser-Grenzschicht stark limitiert war.

Alle Proben aus Südkalifornien weisen basierend auf der molekularen Analyse eine starke mikrobielle Überarbeitung auf, die auf der Skala von Peters und Moldowan (1993) den Bereich von 5-8 umfasst. Ein Vergleich mit frisch ausgetretenen Ölproben zeigte, dass der mikrobielle Abbau schon in der Lagerstätte stattgefunden haben muss. Die Exposition der Asphaltproben am Strand leistet keinen signifikanten Beitrag zum Grad des Abbaus. Die Proben vom Carpinteria State Beach weisen durch ihre molekulare Zusammensetzung auf eine spezielle mikrobielle Gemeinschaft hin, die für den Abbau verantwortlich ist.

Die Analyse der Geoporphyrine mit Hilfe der eingeführten LC-MC-Analytik zeigte, dass dies eine geeignete Methode ist, um solch stark biodegradierte Proben im Sinne einer Wiedererkennung zu charakterisieren.

Im Vergleich zu den südkalifornischen Proben sind die aus dem Bereich der deutschen Bucht stammenden Asphalte kaum biodegradiert, was durch einen Abbaugrad von 1-2 nach Peters und Moldowan (1993) deutlich wird. Das Auftreten eines breiten nicht aufgelösten Signals im Gaschromatogramm dieser Proben ist hier nicht auf eine mikrobielle Überarbeitung zurückzuführen. Es ist vielmehr das Ergebnis der industriellen Verarbeitung von Rohölen, aus dem die Asphalte stammen.

Die norddeutschen Asphalte lassen sich als geothermisch reif einstufen. Allgemein kann man sie in zwei Gruppen unterschiedlicher Herkunft einteilen. Es konnte gezeigt werden, dass 92% der Proben aus Rückständen petrochemischer Produkte stammen und nur 8% aus Rohölrückständen. Eine statistische Korrelationsanalyse zeigt, dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Quellen für die Verschmutzung durch Asphalte verantwortlich ist. Hierfür kommen in erster Linie die in der deutschen Bucht verkehrenden Schiffe als Ursprung in Frage. Eine genaue Bestimmung des Verursachers wäre aber nur mit Hilfe einer Referenzprobe von Bord des Schiffes zu belegen.

Die detaillierte Analyse der in der Deutschen Bucht aufgefundenen Ölrückstände zeigt, dass alle aus dem gleichen Rohöl stammen. Um welches es sich handelt, konnte durch einen Vergleich mit einer Auswahl von nach Deutschland importierten Ölen nicht festgestellt werden. Abschließend lässt sich sagen, dass sich die in dieser Arbeit verwendeten organisch-geochemischen Methoden und Parameter sehr gut eignen, um Asphalte und Wachse zu charakterisieren. Sie lassen eine genaue Charakterisierung bezüglich der geothermischen Reife und des mikrobiellen Abbaugrads zu. Die Herkunft der Asphalte und Wachse mit den verwendeten Parametern genau zu bestimmen ist möglich. Schwierigkeiten entstehen aber wenn es sich bei den Asphalten um Rückstände petrochemischer Produkte aus dem Schiffsbetrieb handelt (Großteil der Asphalte aus der Deutschen Bucht). Hier muss die Analyse von Referenzproben von Bord der Schiffe für einen Vergleich herangezogen werden. Die Analyse der Geoporphyrine mit Hilfe der hier verwendeten LC-MS-Methode erlaubt eine nähere Charakterisierung, z.B. der stark biodegradierten Proben.

8. Literatur

- Alberdi, M., Moldowan, J.M., Peters, K.E., Dahl, J.E. (2001) Stereoselective biodegradation of tricyclic terpanes in heavy oils from Bolivar Coastal Fields, Venezuela. Organic Geochemistry 32, 181-191.
- Anderson, R.B. (1984) The Fischer-Tropsch synthesis. Academic Press, New York.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restlé, A., Connan, J., Albrecht, P. (1983) Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleums. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley & Sons, Chichester, 659-676.
- Aquino Neto, F. R., Nobrega Cardoso, J., dos Santos Pereira, A., Fernandes, M.C.Z., Caetano, C.A., de Castro Machado, A.L. (1994) Application of high temperature high resolution gas chromatography to paraffinic deposits in petroleum production pipelines. Journal of High Resolution Chromatography 17, 259-263.
- Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R., Simoneit, B.R.T. (1995) Mass spectrometric characteristics of two novel series of ring-C monounsaturated tricyclic terpenes found in Tasmanian tasmanite. Journal of Mass Spectrometry 30, 247-256.
- Baker, E.W., Louda, J.W. (1983) Thermal aspects in chlorophyll geochemistry. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981, Wiley & Sons, Chichester, 401-421.
- Baker, E.W., Louda, J.W. (1986) Porphyrins in the geological record. In: Johns, R. B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, 125-225.
- Barakat, A.O., Mostafa, A.R., Rullkötter, J., Hegazi, A.R. (1999) Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment. Marine Pollution Bulletin 38, 535-544.
- Barwise, A.J.G., Park, P.J.D. (1983) Petroporphyrin fingerprinting as a geochemical parameter. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981, Wiley & Sons, Chichester, 668-674.
- Barwise, A.J.G., Roberts, I. (1984) Diagenetic and catagenetic pathways for porphyrins in sediments. Organic Geochemistry 6, 167-176.
- Becker, G.A. (1990) Die Nordsee als physikalisches System. In: Lozán, J. L., Lenz, W., Rachor, E., Watermann, B., von Westernhagen, H. (Eds.), Warnsignale aus der Nordsee. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, 11-27.

- Becker, S., Hirner, A.V. (1998) Characterisation of crude oils by carbon and sulfur isotope ratio measurements as a tool for pollution control. Isotopes in Environmental and Health Studies 34, 255-264.
- Behre, K.-E. (1993) Die nacheiszeitlichen Meeresspiegelbewegungen und ihre Auswirkungen auf die Küstenlandschaft und deren Besiedlung. In: Schellnhuber, H.-J., Sterr, H. (Eds.), Klimaänderung und Küste -Einblick ins Treibhaus. Springer-Verlag, Berlin, 57-75.
- Bence, A.E., Kvenvolden, K.A., Kennicutt II, M.C. (1996) Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - a review. Organic Geochemistry 24, 7-42.
- Bentz, A.P. (1976) Oil spill identification. Analytical Chemistry 48, 454A-472A.
- van Bernem, K.H. (1994) Gefährdung durch Altlasten und Seeschiffahrt. In: Lozán, J. L., Rachor, E., Reise, K., von Westernhagen, H., Lenz, W. (Eds.), Warnsignale aus dem Wattenmeer - Wissenschaftliche Fakten, Blackwell Wissenschaftsverlag, Berlin, 49-54.
- van Bernem, K.H., Lübbe, T. (1997) Öl im Meer Katastrophen und langfristige Belastungen. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt.
- Bianchi, G. (1995) Plant waxes. In: Hamilton, R. J. (Ed.), Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions. The Oily Press, Dundee, 175-222.
- Bjorøy, M., Hall, P.B., Moe, R.P. (1994) Stable carbon isotope variation of *n*alkanes in Central Graben oils. Organic Geochemistry 22, 355-381.
- Blanc, P., Connan, J. (1992) Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical approach. Organic Geochemistry 18, 813-828.
- Blumer, M., Sass, J. (1972) Oil pollution: Persistence and degradation of spilled fuel oil. Science 176, 1120-1122.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L., Chase, T. (1971) Hydrocarbons of marine phytoplankton. Marine Biology 8, 183-189.
- Bonnett, R., Brewer, P., Noro, K., Noro, T. (1972) On the origin of petroporphyrin homologues: the transalkylation of vanadyl octaethylporphyrins. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 94, 562-563.
- Böttcher, M.E., Lepland, A. (2000) Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: Evidence from stable isotopes and pyrite textures. Journal of Marine Systems 25, 299-312.

- Brassell, S.C. (1985) Molecular changes in sediment lipids as indicators of systematic early diagenesis. Philosophical Transactions of the Royal Society London A 315, 57-75.
- Brassell, S.C., McEvoy, J., Hoffmann, C.F., Lamb, N.A., Peakman, T.M., Maxwell, J.R. (1984) Isomerisation, rearrangement and aromatisation of steroids in distinguishing early stages of diagenesis. Organic Geochemistry 6, 11-23.
- Bray, R.J., Curtis, J.T. (1957) An ordination of the upland forest communities of southern Wisconsin. Ecological Monographs 27, 325-349.
- Bray, E.E., Evans, E.D. (1961) Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochimica et Cosmochimica Acta 22, 2-15.
- Brooks, P.W., Maxwell, J.R. (1974) Early stage fate of phytol in a recently deposited lacustrine sediment. In: Tissot B., Bienner, F. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1973. Editions Technip, Paris, 977-991.
- Brügmann, L. (1993) Meeresverunreinigung: Ursachen, Zustand, Trends und Effekte. Akademie Verlag, Berlin.
- Byers, J.D., Erdman, J.G. (1983) Low temperature degradation of carotenoids as a model for early diagenesis in recent sediments. In: Bjorøy, M., et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley & Sons, Chichester, 725-732.
- Calder, J.A., Parker, P.L. (1968) Stable carbon isotope ratios as indices of petrochemical pollutions of aquatic systems. Environmental Science and Technology 2, 535-539.
- Callot, H.J., Ocampo, R., Albrecht, P. (1990) Sedimentary porphyrins: correlation with biological precursors. Energy & Fuels 4, 635-639.
- Carlson, R.M.K., Teerman, S.C., Moldowan, J.M., Jacobsen, S.R., Chan, E.I., Dorrough, K.S., Seetoo, W.C., Mertani, B. (1993) High temperature gas chromatography of high-wax oils. In: Indonesian Petroleum Association (Ed.), Proceedings of the Indonesian Petroleum Association 22. Annual Convention. Indonesian Petroleum Association, Djakarta, 483-507.
- Carlson, R.M.K., Dias, R.F., Schoell, M. (1997) Origins of high molecular alkanes $>C_{40}$ in waxes from natural crude oils and bitumens based on carbon isotopic evidence. 18^{th} International Meeting on Organic Geochemistry, Abstracts Part 1. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 399-400.

- Cassani, F., Eglinton, G. (1991) Organic geochemistry of Venezuelan extraheavy crude oils 2. Molecular assessment of biodegradation. Chemical Geology 91, 315-333.
- Chapman, J.R. (1995) Practical organic mass spectrometry. Wiley & Sons, Chichester.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. (1994) Compoundspecific δ¹³C analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. Organic Geochemistry 21, 619-627.
- Connan, J. (1984) Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: Brooks, J., Welte, D. (Eds.), Advances in Petroleum Geochemistry 1. Academic Press, London, 300-335.
- Connan, J., Restlé, A., Albrecht, P. (1980) Biodegradation of crude oils in the Aquitaine basin. In: Douglas A.G., Maxwell J.R. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1979. Pergamon Press, London, 1-17.
- Curiale, J.A., Cameron, D., Davis, D.V. (1985) Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 271-288.
- Dahlmann, G. (1986) Identification of oil pollution. In: Baltic Marine Protection Commission (Ed.), Seminar on oil pollution questions, Baltic Sea Environment Proceedings 22. Baltic Marine Protection Commission, Norrköping, 149-160.
- Dahlmann, G., Müller-Navarra, S. (1997) The source of oil pollution on the East Frisian Islands in october 1989 - an exemplary case. Deutsche Hydrographische Zeitschrift 49, 35-43.
- Demaison, G.J., Moore, G.T. (1980) Anoxic environments and oil source bed genesis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 64, 1179-1209.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G. (1978) Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. Nature 272, 216-222.
- Dowling, L.M., Boreham, C.J., Hope, J.M., Murray, A.P., Summons, R.E. (1995) Carbon isotopic composition of hydrocarbons in oceantransported bitumens from the coastline of Australia. Organic Geochemistry 23, 729-737.
- Ducrotoy, J.-P., Elliott, M., de Jonge, V.N. (2000) The North Sea. In: Sheppard, C. (Ed.), Seas at the Millenium: An Environmental Evaluation 1. Elsevier, Amsterdam, 43-63.

- Eglinton, G., Calvin, M. (1967) Chemical fossils. Scientific American 261, Heft 1, 32-43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J. (1967) Leaf epicuticular waxes. Science 156, 1322-1335.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Besky, T., Burlingame, A.E., Calvin, M. (1964) Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. Science 145, 263-263.
- Ehrenberg, A.S.C. (1990) Statistik oder der Umgang mit Daten. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Elsharkawy, A.M., Al-Sahhaf, T.A., Fahim, M.A. (2000) Wax deposition from Middle East crudes. Fuel 79, 1047-1055.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B.P. (1977) Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris basin). In: Campos, R., Goñi, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1975. ENADIMSA, Madrid, 45-52.
- Espinosa Pena, M., Manjarréz, A., Campero, A. (1996) Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil. Fuel Processing Technology 46, 171-182.
- Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, R.W., Patton, R.L., Kirchner, R.M., Smith, J.V. (1978) Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. Nature 271, 512-516.
- Fleet, D.M., Reineking, B., (2001) Bestimmung, Quantifizierung und Bewertung der Öleinträge in der Nordsee zur Beurteilung der Schiffentsorgung in deutschen Nordseehäfen. Umweltbundesamt, Bremen.
- Fleet, D.M., Gaus, S., Hartwig, E., Potel, P., Schulze Diekhoff, M. (1995) Ölopfer in der Deutschen Bucht im Zeitraum 1. Oktober 1992 bis 31. Dezember 1994. Seevögel 16, 87-92.
- Fleet, D.M., Gaus, S., Hartwig, E., Potel, P., Reineking, B., Schulze Dieckhoff, M. (1999) Ölopfer in der Deutschen Bucht im Zeitraum 01.Juli 1994 bis 30.Juni 1998. Seevögel 20, 1-8.
- Fowler, M.G., Douglas, A.D. (1987) Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of late Precambrian age from Eastern Siberia. Organic Geochemistry 11, 201-213.
- Freeman, K.H., Colorusso, L.A. (2001) Molecular and isotope records of C4 grassland expansion in the late Miocene. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 1439-1454.

- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S.C., Eglinton, G., Jigang, J. (1986) Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. Organic Geochemistry 10, 119-126.
- Furhop, J.H., Smith, K.M. (1975) Laboratory methods. In: Smith, K. M. (Ed.), Porphyrins and Metalloporphyrins 1. Elsevier, Amsterdam, 757-789.
- Gelin, F., Volkman, J.K., Largeau, C., Derenne, S., Sinninghe-Damsté, J.S.,
 de Leeuw, J.W. (1999) Distribution of aliphatic, nonhydrolyzable
 bioploymers in marine microalgae. Organic Geochemistry 30, 147-159.
- Goldhaber, M.B., Kaplan, I.R. (1975) Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments. Soil Sciences 119, 42-55.
- Goodwin, N.S., Park, P.J.D., Rawlinson, A.P. (1983) Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley & Sons, Chichester, 650-658.
- Goodwin, T.W. (1980) The biochemistry of the carotenoids. Chapman and Hall, London.
- Goossens, H., de Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Brassell, S.C. (1984) Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. Nature 312, 440-442.
- de Grande, S.M.B., Aquino Neto, F.R., Mello, M.R. (1993) Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleums. Organic Geochemistry 20, 1039-1047.
- Grantham, P.J., Wakefield, L.L. (1988) Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. Organic Geochemistry 12, 61-73.
- Grantham, P.J., Posthuma, J., Baak, A. (1983) Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils. In: Bjorøy, M. et al. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1981. Wiley & Sons, Chichester, 675-683.
- van Graas, G.W, Baas, J.M.A., van de Graaf, B., de Leeuw, J.W. (1982) Theoretical organic geochemistry I. The thermodynamic stability of several cholestane isomers calculated by molecular mechanics. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 2399-2402.
- Hamilton, R.J. (1995) Commercial waxes: Their composition and applications. In: Hamilton, R. J. (Ed.), Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Function. The Oily Press, Dundee, 257-310.

- Hartman, B., Hammond, D.E. (1981) The use of carbon and sulfur isotopes as correlation parameters for source identification of beach tar in the Southern California Borderland. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 309-319.
- ten Haven, H.L., Rullkötter, J. (1988) The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2543-2548.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Peakman, T.M., Maxwell, J.R. (1986) Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 853-855.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe-Damsté, J.S. (1987) Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. Nature 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bisseret, P. (1989) Tetrahymanol, the most likely precursors of gammacerane occurs ubiquitously in marine sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 3073-3079.
- Hayes, J.M. (1993) Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. Marine Geology 113, 111-125.
- Heath, D., Moffatt, B., Lowry, R., Rowland, S.J. (1995) Quantification of the C₃₀₊ fraction of North Sea gas condensates by high temperature capillary gas chromatography. Analytical Proceedings 32, 485-487.
- Hirner, A.V., Lyon, G.L. (1989) Stable isotope geochemistry of crude oils and of possible source rocks from New Zealand 1. Carbon. Applied Geochemistry 4, 109-120.
- Hirner, A.V., Robinson, B.W. (1989) Stable isotope geochemistry of crude oils and possible source rocks from New Zealand - 2. Sulfur. Applied Geochemistry 4, 121-130.
- Hirner, A.V., Robinson, B.W. (1992) Genetic relationship between elementary, organic, and pyritic sulfur in sediments. In: Schidlowski et al. (Eds.), Early Organic Evolution: Implications for Mineral and Energy Resources. Springer-Verlag, Heidelberg, 426-432.
- Hoering, T.C., Freeman, D.H. (1984) Shape-selective sorption of monomethylalkanes by silicalite, a zeolitic form of silica. Journal of Chromatography 316, 333-341.
- Hong, Z., Guanghui, H., Cuishan, Z., Peirong, W., Yongxin, Y. (2003) The quantitation and origin of C_{40+} *n*-alkanes in crude oils and source rocks. Organic Geochemistry 34, 1037-1046.

- Horstad, I., Larter, S.R. (1997) Petroleum migration, alteration, and remigration within Troll Field, Norwegian North Sea. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 81, 222-248.
- Hovland, M., Judd, A.G. (1988) Seabed Pockmarks and Seepages. Graham and Trotman, London.
- Hsieh, M., Philp, R.P. (2001) Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. Organic Geochemistry 32, 955-966.
- Hsieh, M., Philp, R.P., del Rio, J.C. (2000) Characterization of high molecular weight biomarkers in crude oils. Organic Geochemistry 31, 1581-1588.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G. (1976) Sterols as source indicators of organic materials in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 40, 323-330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G. (1979) Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 739-745.
- Huang, Y., Peakman, T.M., Murray, M. (1997) βαβ-rimuane, a novel optically active tricyclic hydrocarbon of algal origin. Tetrahedron Letters 38, 5363-5366.
- Institute of Shipping Economics and Logistics (1998) Shipping Statistics Yearbook 1998. Institute of Shipping Economics and Logistics, Bremen.
- Isaacs, C.M. (2000) Depositional framework of the Monterey Formation, California. In: Isaacs, C. M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 1-30.
- Isaacs, C.M., Rullkötter, J. (2000) The Monterey Formation From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York.
- Ishiwatari, R., Uzaki, M., Yamada, K. (1994) Carbon isotope composition of individual *n*-alkanes in recent sediments. Organic Geochemistry 21, 801-808.
- Jiang, Z.S., Fowler, M.G. (1986) Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China. Organic Geochemistry 10, 831-839.
- van Kaam-Peters, H.M.E., Köster, J., van der Gaast, S.J., Dekker, M., de Leeuw, J.W., Sinninghe-Damsté, J.S. (1998) The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2923-2929.
- Katz, B.J., Elrod, L.W. (1983) Organic geochemistry of DSPD Site 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 389-396.

- Katz, B.J., Royle, R.A. (2000) Variability of source rock attributes in the Monterey Formation, California. In: Isaacs, C. M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 107-130.
- Keely, B.J., Prowse, W.G., Maxwell, J.R. (1990) The Treibs hypothesis: An evaluation based on structural studies. Energy & Fuels 4, 628-634.
- Kenig, F., Sinninghe-Damsté, J.S., Kock-van Dalen, A.C., Rijpstra, W.J.C., Huc, A.Y., de Leeuw, J.W. (1995) Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 2999-3015.
- Kienast M., Calvert, S.E., Pelejero C., Grimalt, J.O. (2000) A critical review of marine sedimentary δ¹³Corg-*p*CO₂ estimates: New paleorecords from the South China Sea and a revisit of other low-latitude δ¹³Corg-*p*CO₂ records. Global Biogeochemical Cycles 15, 113-127.
- Killops, S.D., Killops, V.J. (1993) An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific and Technical, Essex.
- Killops, S.D., Carlson, R.M.K., Peters, K.E. (2000) High-temperature GC evidence for the early formation of C₄₀₊ *n*-alkanes in coal. Organic Geochemistry 31, 589-597.
- King L.L., Pease T.K., Wakeham S.G. (1998) Archaea in Black Sea water column particulate matter and sediments – evidence from ether lipid derivatives. Organic Geochemistry 28, 677-688.
- Kissin, Y.V. (1987) Catagenesis and composition of petroleum: Origin of *n*alkanes and isoalkanes in petroleum crudes. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 2445-2457.
- Kissin, Y.V. (1990) Catagenesis of light cycloalkanes in petroleum. Organic Geochemistry 15, 575-594.
- Köster, J., Volkman, J.K., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Rethmeier, J., Fischer, U. (1999) Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. Organic Geochemistry 30, 1367-1379.
- Kvenvolden, K.A. (1970) Evidence for the transformation of normal fatty acids in sediments. In: Hobson, G.D., Speers, G.C. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1966. Pergamon Press, London, 335-366.

- Kvenvolden, K.A., Rapp, J.B., Bourell, J.H. (1985) Comparison of molecular markers in crude oils and rocks from the North Slope of Alaska. In: Magoon, L.B., Claypool, G.E. (Eds.) Alaska North Slope oil-rock correlation study. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 593-617.
- Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Rapp, J.B., Carlson, P.R. (1993) Hydrocarbons in oil residues on beaches of Prince William Sound, Alaska. Marine Pollution Bulletin 26, 24-29.
- Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Carlson, P.R., Rapp, J.B. (1995) Ubiquitous tar balls with a California-source signature on the shorelines of Prince William Sound, Alaska. Environmental Science and Technology 29, 2684-2694.
- Kvenvolden, K.A., Rosenbauer, R.J., Hostettler, F.D., Lorenson, T.D. (2000) Application of organic geochemistry to coastal tar residues from central California. International Geology Review 42, 1-14.
- Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Rosenbauer, R.W., Lorenson, T.D., Castle, W.T., Sugarman, S. (2002) Hydrocarbons in recent sediment of the Monterey Bay National Marine Sanctuary. Marine Geology 181, 101-113.
- Lafargue, E., Barker, C. (1988) The effect of water washing on crude oil compositions. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 72, 263-276.
- Lancet, M.S., Anders, E. (1970) Carbon isotope fractionation in the Fischer-Tropsch synthesis and in meteorites. Science 170, 980-982.
- de Leeuw, J.W., Baas, M. (1986) Early-stage diagenesis of steroids. In: Johns, R. B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, 101-123.
- de Leeuw, J.W., Sinninghe-Damsté, J.S. (1990) Organic sulfur compounds and other biomarkers as indicators of paleosalinity: A critical evaluation. In: Orr, W. L., White, C. M. (Eds.), Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels, ACS Sympossium Series 249. American Chemical Society, Washington, 417-443.
- Leontaritis, K.J. (1996) Offshore asphaltene and wax deposition: Problems solutions. World Oil 217, 57-63.
- Lewan, M.D. (1984) Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2231-2238.

- Li, M., Larter, S.R., Taylor, P., Jones, D.M., Boiler, B., Bjorøy, M. (1995) Biomarkers or not biomarkers? A new hypothesis for the origin of pristane involving derivation from methyltrimethyltridecylchromans (MTTCs) formed during diagenesis from chlorophyll and alkylphenols. Organic Geochemistry 23, 159-167.
- Lin, L.H., Michael, G.H., Kovachev, G., Zhu, H., Philp, R.P., Lewis, C.A. (1989) Biodegradation of tar-sand bitumen from the Ardmore and Anadarko Basin. Organic Geochemistry 14, 511-523.
- Lorenson, T.D., Kvenvolden, K.A., Hostettler, F.D., Rosenbauer, R.W., Orange, D.L., Martin, J.B. (2002) Hydrocarbon geochemistry of cold seeps in the Monterey Bay National Marine Sanctuary. Marine Geology 181, 282-304.
- Lozán, J.L., Rachor, E., Reise, K., von Westernhagen, H., Lenz, W. (1994) Warnsignale aus dem Wattenmeer. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin.
- Lu, H., Ping'an Peng, Sun, Y. (2003) Molecular and stable carbon isotopic composition of monomethylalkanes from one oil sand sample: source implications. Organic Geochemistry 34, 745-754.
- Mackenzie, A.S. (1984) Applications of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D. H. (Eds.), Advances in Petroleum Geochemistry 1. Academic Press, London, 115-214.
- Mackenzie, A.S., Hoffman, C.F., Maxwell, J.R. (1981) Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France - III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 1345-1355.
- Mackenzie, A.S., Rullkötter, J., Welte, D.H., Mankiewicz, P.J. (1985) Reconstruction of oil formation and accumulation in North Slope, Alaska, using quantitative gas-chromatography-mass spectrometry. In: Magoon, R. B., Claypool, G. E. (Eds.), Alaska North Slope oil/rock correlation study. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 319-377.
- Macko, S.A., Parker, P.L. (1983) Stable nitrogen and carbon isotope ratios of beach tars on south Texas barrier islands. Marine Environmental Research 10, 93-103.
- Mangelsdorf, K., Rullkötter, J. (2003) Natural supply of oil-derived hydrocarbons into marine sediments along the California continental margin during the late Quaternary. Organic Geochemistry 34, 1145-1159.

- Marzi, R., Rullkötter, J. (1992) Qualitative and quantitative evolution and kinetics of biological marker transformations. Laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In: Moldowan, J. M., Albrecht, P., Philp, R. P. (Eds.), Biological Markers in Sediments and Petroleum. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 18-41.
- Maxwell J.R., Cox R.E., Ackman, R.G, Hooper, S.N. (1972) The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14tetramethylpentadecane from an ancient sediment. In: Gaertner, H.R, Wehner H. (Eds.) Advances in Organic Geochemistry 1971. Pergamon Press, Oxford, 277-291.
- McKirdy, D.M., Kantsler, A.J., Emmett, J.K., Aldrige, A.K. (1984) Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the Eastern Officer Basin, South Australia. In: Palacas, J. G. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 13-31.
- Meier-Augenstein, W. (1999) Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. Journal of Chromatography A 842, 351-371.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R. (1988) Geochemical and biological marker assessment of depositional environment using Brazilian offshore oils. Marine Petroleum Geology 5, 205-223.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Hart, M.B., Brassell, S.C., Maxwell, J.R. (1990) Late Cretaceous anoxic events in the Brazilian continental margin. Organic Geochemistry 14, 529-542.
- Michael, G.E. (2000) Geochemical characterization of the Miocene Monterey Formation and oils in the Santa Barbara-Ventura and Santa Maria basins. In: Isaacs, C. M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation – From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 241-267.
- Milner, C.W.D., Rogers, M.A., Evans, C.R. (1977) Petroleum transformation in reservoirs. Journal of Geochemical Exploration 7, 101-153.
- Mineralölwirtschaftsverband (MMV) (1999a) Jahresbericht 1999. Saphir Druck + Verlag, Hamburg.
- Mineralölwirtschaftsverband (MWV) (1999b) Mineralöl und Raffinerie. Saphir Druck + Verlag, Hamburg.
- Misra, S., Baruah, S., Singh, K.P. (1995) Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review. SPE Production & Facilities 10, 50-54.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J. (1986) Structure and significance of a novel rearranged steroid hydrocarbon in petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 343-351.
- Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A. (1995) A novel microbial hydrocarbon degradation pathway revealed by hopane demethlylation in a petroleum reservoir. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1891-1894.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Arnold, E., Clardy, J. (1984) Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 1651-1661.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J. (1985) Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 69, 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M. (1986) Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany. Organic Geochemistry 10, 915-926.
- Moldowan, J.M., Lee, C.Y., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Demaison, G.J., Slougui, N.E., Watt, D.S. (1992) Source correlation and maturity assessment of selected oils and rocks from Central Adriatic Bassin (Italy and Yugoslavia). In: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), Biological Markers in Sediments and Petroleum. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 370-401.
- Murray, A.P., Summons, R.E., Boreham, C.J., Dowling, L.M. (1994) Biomarker and *n*-alkane isotope profiles for Tertiary oil: relationship to source rock depositional setting. Organic Geochemistry 22, 521-542.
- National Research Council (2002) Oil in the Sea III, Inputs, Fates, Effects. National Academies Press, Washington DC.
- Ocampo, R., Bauder, C., Callot, H.J., Albrecht, P. (1992) Porphyrins from messel oil shale (Eocene, Germany): Structure elucidation, geochemical and biological significance, and distribution as a function of depth. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 745-761.
- Orr, W.L. (1986) Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. Organic Geochemistry 10, 499-516.

- Orr, W.L. (2000) Evaluating kerogen sulfur content from crude oil properties: Cooperative Monterey Organic Geochemistry Study. In: Isaacs, C. M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - Fom Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 348-367.
- OSPAR Commission (2000) Quality Status Report 2000, Region II Greater North Sea. OSPAR Commission, London.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1979) The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure and Applied Chemistry 51, 709-729.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Rohmer, M. (1982) Predictive microbial biochemistry, from molecular fossils to procaryotic membranes. Trends in Biochemical Sciences 7, 236-239.
- Ourisson, G., Rohmer, M., Poralla, K. (1987) Prokaryotic hopanoids and other polyterpenoid sterol surrogates. Annual Reviews in Microbiology 41, 301-333.
- Palacas, J.G., Anders, D.E., King, J.D. (1984) South Florida Basin- A prime example of carbonate source rocks of petroleum. In: Palacas, J.G. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 71-96.
- Palacas, J.G., Monopolis, D., Nicolaou, C.A., Anders, D.E. (1986) Geochemical correlation of surface and subsurface oils, Western Greece. Organic Geochemistry 10, 417-423.
- Pancost, R.D., Telnaes, N., Sinninghe-Damsté, J.S. (2001) Carbon isotopic composition of an isoprenoid-rich oil and its potential source rock. Organic Geochemistry 32, 87-103.
- Peakman, T.M., Maxwell, J.R. (1988) Early pathways of steroid alkenes. Organic Geochemistry 13, 538-592.
- Pedersen, T.F., Calvert, S.E. (1990) Anoxia vs. productivity: what controlls the formation of organic-rich sediments and sedimentary rocks. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 74, 454-466.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1991) Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. Organic Geochemistry 17, 47-61.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993) The Biomarker Guide Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs.

- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Sundararaman, P. (1990) Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members. Organic Geochemistry 15, 249-265.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., McCaffrey, M.A., Fago, F.J. (1996) Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. Organic Geochemistry 24, 765-783.
- Philp, R.P. (1985) Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra. Elsevier, Amsterdam.
- Philp, R.P. (1994) High temperature gas chromatography for the analysis of fossil fuels: A review. Journal of High Resolution Chromatography 17, 398-406.
- Pillinger, C.T. (1984) Light element stable isotopes in meteorites from grams to picograms. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2739-2766.
- Piper, D.Z., Isaacs, C.M. (2000) The Monterey Formation: Bottom-water redox conditions and photic-zone primary productivity. In: Isaacs, C. M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - Fom Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 31-58.
- Premuzic, E.T., Gaffney, J.S., Manowitz, B. (1986) The importance of sulfur isotope ratios in the differentiation of Prudhoe Bay crude oils. Journal of Geochemical Exploration 26, 151-159.
- Quirke, J.M.E. (1987) Techniques for isolation and characterization of geoporphyrins and chlorins. In: Filby, R. H., Branthaver, J. F. (Eds.), Metal Complexes in Fossil Fuels. American Chemical Society, Washington, 308-331.
- Quirke, J.M.E., Shaw, G.J., Soper, P.D., Maxwell, J.R. (1980) Petroporphyrins II - The presence of porphyrins with extended alkyl substituents. Tetrahedron 36, 3261-3267.
- Radke, M., Willsch, H., Welte, D.H. (1980) Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. Analytical Chemistry 52, 406-411.
- Radke, M., Horsfield, B., Littke, R., Rullkötter, J. (1997) Maturation and petroleum generation. In: Welte, D. H., Horsfield, B., Baker, D. R. (Eds.), Petroleum and Basin Evolution. Springer-Verlag. Berlin, 169-229.

- Reed, W.E. (1977) Molecular compositions of weathered petroleum and comparison with its possible sources. Geochimica et Cosmochimica Acta 41, 237-247.
- Repeta, D.J. (1989) Carotenoid diagenesis in recent marine sediments: II. Degradation of fucoxanthin to loliolide. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 699-707.
- Repeta, D.J., Gagosian, R.B. (1987) Carotenoid diagenesis in recent marine sediments-I. The Peru continental shelf (15°S, 75°W). Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 1001-1009.
- Requejo, A.G., Halpern, H.I. (1989) An unusal hopane biodegradation sequence in tar sands from the Pt Arena (Monterey) Formation. Nature 342, 670-673.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E. (1991) Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbonisotope analyses of individual compounds. Nature 352, 425-427.
- Rieley, G., Collister, J.W., Stern, B., Eglinton, G. (1993) Gas chromatography/isotope mass spectrometry of leaf wax *n*-alkanes from plants of differing carbon dioxide metabolisms. Rapid Communications in Mass Spectrometry 7, 488-491.
- del Rio, J.C., Philp, R.P. (1992) Oligomerization of fatty acids as a possible source for high molecular weight hydrocarbons and sulphur-containing compounds in sediments. Organic Geochemistry 18, 869-880.
- del Rio, J.C., Philp, R.P., Allen, J. (1992) Nature and geochemistry of high molecular weight hydrocarbons (above C₄₀) in oils and solid bitumens. Organic Geochemistry 18, 541-553.
- Riolo, J., Hussler, G., Albrecht, P., Connan, J. (1986) Distribution of aromatic steroids in geological samples: Their evaluation as geochemical parameters. Organic Geochemistry 10, 981-990.
- Rosell-Melé, A., Carter, J.F., Maxwell, J.R. (1996) High-performance liquid chromatography-mass spectrometry of porphyrins by using atmospheric pressure interface. Journal of the American Society of Mass Spectrometry 7, 965-971.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P. (1979) Geochemistry of the thiourea adduct fraction from Alberta petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1387-1392.
- Rubinstein, I., Sieskind, O., Albrecht, P. (1975) Rearranged sterenes in a shale: Occurrence and stimulated formation. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions I, 1833-1836.

- Rullkötter J. (1984) Molekulare Fossilien. Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 32, 418-423.
- Rullkötter, J., Wendisch, D. (1982) Microbial alteration of 17α(H)-hopanes in Madagascar asphalts: removal of C-10 methyl group and ring opening. Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1545-1553.
- Rullkötter, J., Mackenzie, A.S., Welte, D.H., Leythaeuser, D., Radke, M. (1984) Quantitative gas chromatography-mass spectrometry analysis of geological samples. Organic Geochemistry 6, 817-827.
- Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A. (1985) Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 1357-1370.
- Rullkötter, J., Meyers, P.A., Schaefer, R.G., Dunham, K.W. (1986) Oil generation in the Michigan Basin: A biological marker and carbon isotope approach. Organic Geochemistry 10, 359-375.
- Rullkötter, J., Sundararaman, P., Radke, M., Schaefer, R.G. (2000) Maturity assessment of Monterey crude oils using biological marker parameters.
 In: Isaacs, C.M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 329-347.
- Schoell, M. (1984) Stable isotopes in petroleum research. In: Brooks, J., Welte, D. H. (Eds.), Advances in Petroleum Geochemistry 1. Academic Press, London, 215-245.
- Schoell, M., McCaffrey, M.A., Fago, F.J., Moldowan, J.M. (1992) Carbon isotopic composition of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 1391-1399.
- Schomburg, G. (1987) Gaschromatographie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Schouten, S., de Loureiro, M.R.B., Sinninghe-Damsté, J.S., de Leeuw, J.W. (2000) Molecular Biogeochemistry of Monterey Sediments, Naples Beach, California, I: Distributions of hydrocarbons and organic sulfur compounds. In: Isaacs, C.M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 150-188.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1978) Applications of steranes, terpanes, and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 42, 77-95.

- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1979) The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 111-126.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1980) The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas A.G. Maxwell J.R. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry 1979. Pergamon Press, London, 229-237.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1986) Use of biological markers in petroleum exploration. In: Johns, R. B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record. Elsevier, Amsterdam, 261-290.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Smith, G.W., Whitehead, E.V. (1978) First proof of structure of a C₂₈-pentacyclic triterpane in petroleum. Nature 271, 436-437.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., Demaison, G.J. (1984) Source correlation of biodegraded oils. Organic Geochemistry 6, 633-643.
- Severin, D., Gupta, A.K. (1999) Compositional analysis of petroleum waxes by zeolite molecular sieve-GCMS. Petroleum Science and Technology 17, 967-980.
- Shiea, J., Brassell, S.C., Ward, D.M. (1990) Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: a biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? Organic Geochemistry 15, 223-231.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P. (1979) Simulation of the geochemical transformation of sterols: Superacid effect of clay minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 1675-1679.
- Simoneit, B.R.T., Leif, R.N., Aquino Neto, F.R., Azevedo, D.A., Pinto, A.C., Albrecht, P. (1990) On the presence of tricyclic terpane hydrocarbons in Permian tasmanite algae. Naturwissenschaften 77, 380-383.
- Sinninghe-Damsté, J.S., Rijpstra, W.J.C., de Leeuw, J.W., Kock-van Dalen, A.C., Schenck, P.A. (1989) Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulfur species: Evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 1443-1455.
- Sinninghe-Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmanns, M.P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W. (1995) Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1895-1900.
- Stahl, W.J. (1977) Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chemical Geology 20, 121-149.

- Strong, D., Filby, R.H. (1987) Vanadyl porphyrin distribution in the Alberta oilsand bitumens. In: Filby, R. H., Branthaver, J. F. (Eds.), Metal Complexes in Fossil Fuels. American Chemical Society, Washington, 154-172.
- Summons, R.E. (1987) Branched alkanes from ancient and modern sediments: Isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring. Organic Geochemistry 11, 281-289.
- Summons, R.E., Powell, T.G., Boreham, C.J. (1988) Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1747-1763.
- Sun, Y., Sheng, G., Peng, P., Fu Jiamo (2000) Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan basin, North-Western China. Organic Geochemistry 31, 1349-1362.
- Sundararaman, P. (1985) High-performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins. Analytical Chemistry 57, 2204-2206.
- Sundararaman, P. (2000) Porphyrins as indicators of changes in the oxygen level during deposition of the Monterey Formation. In: Isaacs, C.M., Rullkötter, J. (Eds.), The Monterey Formation - From Rocks to Molecules. Columbia University Press, New York, 131-139.
- Sundararaman, P., Hwang, R.J. (1993) Effect of biodegradation on vanadyl porphyrin distribution. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 2283-2290.
- Sundararaman, P., Moldowan, J.M., Seifert, W.K. (1988a) Incorporation of petroporphyrins into biomarkers correlation problems. In: Yen, T. F., Moldowan, J. M. (Eds.), Geochemical Biomarkers. Harwood Academic Publications, New York, 373-382.
- Sundararaman, P., Biggs, W.R., Reynolds, J.G., Fetzer, J.C. (1988b) Vanadylporphyrins, indicators of kerogen breakdown and generation of petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 2337-2341.
- Sweeney, R.E., Kalil, E.K., Kaplan, I.R. (1980) Characterization of domestic and industrial sewage in southern california coastal sediments using nitrogen, carbon, sulphur and uranium tracers. Marine Environmental Research 3, 225-243.
- Tegelaar, E.W., Matthezing, R.M., Jansen, J.B.H., Horsfield, B., de Leeuw, J.W. (1989) Possible origin of *n*-alkanes in high-wax crude oils. Nature 342, 529-531.

- Theobald, N. (1993) Umweltsündern auf der Spur. Chemische Berichte, Heft 2, 33-34.
- Thiel, V., Peckmann, J., Seifert, R., Wehrung, P., Reitner, J., Michaelis, W. (1999) Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3959-3966.
- Thode, H.G. (1981) Sulfur isotope ratios in petroleum research and exploration. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 65, 1527-1535.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984) Petroleum Formation and Occurrence. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin.
- Tornabene, T.G. (1976) Microbial formation of hydrocarbons. In: Schlegel, H. G., Barnea, J. (Eds.), Microbial Energy Conversion. Erich Glotze KG, Göttingen, 281-299.
- Treibs, A. (1934) Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. Justus Liebigs Annalen der Chemie 510, 42-62.
- Treibs, A. (1936) Chlorophyll- und Häminderivate in organischen Mineralstoffen. Angewandte Chemie 49, 682-686.
- Turrell, W.R., Hendersen, E.W., Slesser, G., Payne, R., Adams, R.D. (1992) Seasonal changes in the circulation of the northern North Sea. Continental Shelf Research 12, 257-286.
- Vauk, G., Dahlmann, G., Hartwig, E., Ranger, J.C., Reineking, B., Schrey, E., Vauk-Henzelt, E. (1987) Ölopfererfassung an der deutschen Nordseeküste und Ergebnisse der Ölanalysen sowie Untersuchungen zur Belastung der Deutschen Bucht durch Schiffsmüll. Umweltbundesamt, Bonn.
- Vauk, G., Hartwig, E., Schrey, E., Vauk-Henzelt, E., Korsch, M. (1989) Seevögelverluste durch Öl und Müll an der deutschen Nordseeküste von August 1983 bis April 1988. Umweltbundesamt, Bonn.
- Venkatesan, M.I. (1989) Tetrahymanol: Its widespread occurrence and geochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 3095-3101.
- Volkman, J.K. (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Organic Geochemistry 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Woodhouse, G.W. (1983a) Demethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 785-794.

- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I., Rullkötter, J. (1983b) GC-MS characterization of C₂₇ and C₂₈ triterpanes in sediments and petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 1033-1040.
- Volkman, J.K., Revill, A.T., Murray, A.P. (1997) Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments. In: Eganhouse, R. P. (Ed.), Molecular Markers in Environmental Chemistry. American Chemical Society, Washington, 110-132.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. (1998) Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. Organic Geochemistry 29, 1163-1179.
- Wang, Z., Fingas, M. (1997) Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas-chromatography. Journal of Chromatography A 774, 51-78.
- Wang, Z., Fingas, M., Sigouin, L. (2001) Characterization and identification of a "mystery" oil spill from Quebec (1999). Journal of Chromatography A 909, 155-169.
- Wardroper, A.M.K., Hoffmann, C.F., Maxwell, J.R., Barwise, A.J.G., Goodwin, N.S., Park, P.J.D. (1984) Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions. II. Aromatic steroid hydrocarbons. Organic Geochemistry 6, 605-617.
- Welte, D.H., Horsfield, B., Baker, D.R. (1997) Petroleum and Basin Evolution. Springer-Verlag, Berlin.
- West, N., Alexander, R., Kagi, R.I. (1990) The use of silicalite for rapid isolation of branched and cyclic alkane fractions of petroleum. Organic Geochemistry 15, 499-501.
- Williams, J.A., Dolcater, D.L., Torkelson, B.E., Winters, J.C. (1988) Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils. Organic Geochemistry 13, 47-59.
- Youngblood, W.W., Blumer, M., Guillard, R.R.L., Fiore, F. (1971) Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. Marine Biology 8, 190-201.
- Zaback, D., Pratt, L.M. (1991) Isotopic composition and speciation of sulfur in in the Miocene Monterey Formation: Reevaluation of sulfur reactions during early diagenesis in marine environments. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 763-774.

- Zhao, M., Eglinton, G., Haslett, S.K., Jordan, R.W., Sarnthein, M., Zhang, Z. (2000) Marine and terrestrial biomarker records for the last 35,000 years at ODP site 658C off NW Africa. Organic Geochemistry 31, 919-930.
- Zegouagh, Y., Derenne, S., Largeau, C., Bardoux, G., Mariotti, A. (1998) Organic matter sources and early diagenetic alteration in Arctic surface sediments (Lena River delta and Laptev Sea, Eastern Siberia) II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons. Organic Geochemistry 28, 571-583.
- Zumberge, J.E. (1984) Source rocks of the La Luna (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Columbia. In: Palacas, J. G. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, 127-133.

Inhaltsverzeichnis Anhang

- I. Fotos
- II. Tabellen
 - IIa. Tabelle Wachs
 - Ilb. Tabellen Kalifornien
 - IIc. Tabellen Nordsee
 - IId. Tabellen Rohöl
 - Ile. Definitionen der Parameter
- III. Ausgewählte Strukturen
- IV. Ausgewählte Massenspektren



Abb. A1: Wachsproben vom Strand der Insel Norderney.



Abb. A2: Detaillierter Blick auf eine Wachsprobe vom Strand der Insel Mellum.



Abb. A3: Asphaltvorkommen am Strand der südkalifornischen Küste.



Abb. A4: Asphaltprobe vom Strand der Insel Baltrum.

| i 8 ¹³ C ₂₄₄₂ [%] Mittel- wert | -31,9 | -28,8 | -31,6 | -29,9 | -39,9 | -29,9 | -28,3 | -28,1 | -28,1 | -42,0 | -29,4 | -28,3 | -26,3 | -41,2 | -41,7 | -39,6 | -40,1 | -39,9 | -31,0 | -40,1 | -28,33 | -43,9 |
|---|---------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Unbekannté KWs mit 1 DB* | 27-38 | 27-34 | 28-38 | 28-37 | | 28-37 | 25-37 | 25-37 | 25-37 | | 31-38 | 24-36 | 26-37 | , | - | | - | ı | 27-35 | I | 27-37 | ı |
| Weitere Methyl- alkane (Methylie- rungspositionen 4-, 5-, 6-)* | 28-40 | 26-36 | 28-39 | 28-39 | 23-39 | 28-37 | 24-38 | 24-38 | 25-38 | 25-39 | 30-39 | 24-37 | 23-38 | 22-39 | 27-37 | 22-39 | 24-39 | 24-39 | 24-36 | 24-40 | 25-37 | 31-43 |
| Methyl- Alkyl-Cyclo- hexane* | 26-38 | 26-35 | 27-38 | 26-37 | - | 25-36 | 25-38 | 25-37 | 24-38 | - | 27-36 | 24-37 | 24-39 | | - | - | - | 1 | 23-35 | | 27-38 | I |
| Alkylcyclo- hexane* | 26-41 | 26-36 | 27-41 | 26-39 | | 25-37 | 25-40 | 25-39 | 24-40 | - | 27-38 | 24-39 | 23-41 | ' | - | 1 | - | | 23-36 | 1 | 27-40 | I |
| 3-Methyl- Alkane (<i>ai-</i>)* | 24-40 | 24-37 | 26-40 | 24-40 | 23-41 | 24-38 | 22-39 | 22-38 | 22-39 | 23-43 | 26-40 | 22-37 | 23-40 | 21-42 | 26-41 | 24-41 | 24-41 | 23-41 | 20-37 | 23-44 | 23-39 | 30-46 |
| 2-Methyl- Alkane (<i>i</i> -)* | 24-40 | 24-37 | 26-40 | 24-40 | 23-41 | 24-38 | 22-39 | 22-38 | 22-39 | 23-43 | 26-40 | 22-37 | 23-40 | 21-42 | 26-41 | 24-41 | 24-41 | 23-41 | 20-37 | 23-44 | 23-39 | 30-46 |
| CPI ₂₇₋₃₃ | 1,03 | 0,92 | 1,03 | 1,04 | 0,99 | 1,02 | 1,01 | 1,01 | 1,01 | 0,99 | 1,06 | 1,01 | 0,96 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,0 | 0,99 | 1,04 | 1,0 | 1,01 | 66'0 |
| Anteil der <i>n</i> -Alkane [mg•g ⁻¹ Wachs] | 844 | 833 | 850 | 816 | 940 | 883 | 722 | 713 | 729 | 948 | 262 | 710 | 738 | 943 | 849 | 913 | 930 | 930 | 885 | 923 | 755 | 933 |
| C _{max} | 27 | 29 | 26 | 27 | 32 | 27 | 25 | 25 | 25 | 32 | 29 | 26 | 25 | 32 | 33 | 32 | 32 | 32 | 27 | 32 | 26 | 37 |
| Bereich der C-Zahl der n-Alkane | 20-46 | 19-44 | 21-43 | 20-45 | 17-51 | 20-43 | 18-43 | 18-43 | 17-44 | 19-51 | 21-44 | 17-42 | 20-51 | 19-52 | 22-50 | 18-53 | 19-54 | 18-52 | 17-45 | 18-55 | 19-42 | 19-62 |
| Probennahmeort | Mellum | Mellum | Mellum | Norderney | Norderney | Norderney | Norderney | Norderney | Norderney | Baltrum | Amrum | Amrum | Amrum | Wangerooge | Oldenburg (Kerzenwachs) | Hamburg (Fischer- Tropsch Wachs) |
| Probenbe- zeichnung | Me-3441 | Me-3442 | Me-3507 | No-3553 | No-3554 | No-3556 | No-4844 | No-4845 | No-4846 | Ba-3459 | Am-4784 | Am-4785 | Am-4798 | Wa-3460 | Wa-3545 | Wa-5081 | Wa-5082 | Wa-5085 | Wa-5086 | Wa-5090 | Re-5041 | Re-5176 |

*: Bereich der C-Zahl

Tabelle A1: Übersicht über die Ergebnisse der Wachsanalysen.

A-4

| Bezeich- nung | Probennahmeort | Ali:Aro:NSO [%] | S-Gehalt [%] | δ ¹³ C _{ges} [‰] | Pri Phy | Pri n-C ₁₇ | Phy n-C ₁₈ | CP1 ₁₉₋₂₅ | 28,30- <i>dinor</i> -17α,21β - Hopan [⊔g•g Extrakt ⁻¹] | 17α,21β-Hopan [µg•g Extrakt ⁻¹] |
|------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------|---|------------|--------------------------|--------------------------|----------------------|--|--|
| Ca-5213 | Carpinteria State Beach | 13,3:18,6:68,1 | 2,74 | -22,4 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 224,5 | 75,0 |
| Ca-5214 | Carpinteria State Beach | 12,4:22,9:64,7 | 2,79 | -22,1 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 54,3 | 42,9 |
| Ca-5215 | Carpinteria State Beach | 18,1:21,9:60,0 | 0,57 | -22,4 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 116,7 | 91,3 |
| Ca-5216 | Carpinteria State Beach | 12,9:22,1:65,0 | 2,81 | -22,2 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 159,0 | 135,4 |
| Ca-5217 | Goleta State Beach | 11,4:8,9:79,7 | 1,44 | -22,5 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 633,2 | 310,3 |
| Ca-5218 | Goleta State Beach | 9,3:11,3:79,4 | 0,74 | -21,3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 317,6 | 117,4 |
| Ca-5219 | Gaviota Beach | 5,3:8,0:86,7 | 1,12 | -24 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 91,1 | 19,8 |
| Ca-5220 | Goleta State Beach (1km südl.) | 9,5:13,3:77,2 | 2,31 | -24,9 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 464,4 | 129,9 |
| Ca-5221 | Coal Oil Point | 18,4:17,1:64,5 | 1,76 | -22,4 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 228,2 | 121,2 |
| Ca-5223 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | 15,8:20,9:63,3 | 3,12 | -24,5 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 439,5 | 389,2 |
| Ca-5224 | La Brea Tar Pits, Los Angeles | 22,1:21,3:56,6 | 2,09 | -23,8 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 542,6 | 388,5 |
| Ca-5225 | Venice Beach | 8,7:20,6:70,7 | 6,66 | -23,8 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 148,4 | 137,3 |
| Ca-100-00 | Santa Paula Creek | 20,9:28,8:50,3 | 2,23 | -23,3 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 138,0 | 175,7 |
| Re-5063 | Monterey Formation | 28,2:21,5:50,3 | 4,7 | -23,2 | 0,7 | 0,79 | 0,98 | 1,02 | n.b. | n.b. |

Tabelle A2: Tabellarische Übersicht über die für die kalifornischen Asphalt- und Gesteinsproben bestimmten Parameter.

| ō | 0,17 | 2,41 | 0,22 | 0,14 | 0,05 | 0,09 | 0,43 | 0,07 | 0,07 | 0,13 | 0,19 | 0,05 | 0,08 | 0,056 |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------|---------|
| ס | 0,205 | 2,35 | 0,2 | 0,234 | 0,067 | 0,132 | 1,43 | 0,115 | 0,062 | 0,057 | 0,753 | 0,049 | 0,037 | 0,063 |
| <i>homo-</i> Hopan- Index | 0,071 | n.b. | 0,055 | 0,052 | 0,059 | 0,069 | 0,301 | 0,074 | 0,091 | 0,065 | 0,040 | 0,11 | 0,013 | 0,093 |
| <u>C₂₄tetra</u> 17α-Hopan | 0,17 | 2,47 | 0,27 | 0,13 | 0,02 | 0,063 | 0,151 | 0,051 | 0,048 | 0,030 | 0,039 | 0,035 | 0,038 | 0,044 |
| <u>ΣC₁₉-C₂₉tri</u> 17α,21β- Hopan | 8,35 | 115,68 | 14,15 | 6,80 | 0,56 | 2,47 | 5,51 | 1,98 | 1,99 | 1,34 | 1,83 | 2,33 | 2,54 | 4,69 |
| Triplet | 5,91 | 5,95 | 5,71 | 5,79 | 5,10 | 4,19 | 3,43 | 4,08 | 4,38 | 5,54 | 2,66 | 2,56 | 7,89 | 4,75 |
| <u>dinor-Hop</u> Hop | 2,53 | 2,59 | 0,85 | 0,79 | 1,33 | 1,87 | 4,74 | 2,39 | 1,16 | 0,63 | 0,68 | 0,61 | 0,53 | 1,22 |
| <u>nor-Hop</u> Hop | 2,26 | 29,41 | 3,38 | 1,86 | 0,76 | 1,22 | 2,96 | 0,75 | 0,66 | 0,56 | 0,72 | 0,69 | 0,66 | 0,67 |
| Ts+Tm | 0,27 | 0,28 | 0,28 | 0,28 | 0,18 | 0,20 | 0,17 | 0,23 | 0,23 | 0,30 | 0,33 | 0,19 | 0,32 | 0,20 |
| <u>22S</u> 22S+22R | 0,59 | 0,63 | 0,58 | 0,58 | 0,60 | 0,60 | 0,62 | 0,59 | 0,58 | 0,58 | 0,59 | 0,59 | 0,58 | 0,60 |
| <u>αβ</u> αβ+βα | 0,86 | 0,38 | 0,75 | 0,78 | 0,87 | 0,78 | 0,85 | 0,87 | 0,92 | 0,88 | 0,85 | 0,93 | 68'0 | 0,92 |
| Σ 17α,21β- <i>homo</i> - Hopane (C ₃₁ -C ₃₅) [μg•g Extrakt ⁻¹] | 226,1 | 48,4 | 489,1 | 578,2 | 1019,8 | 647,6 | 52,5 | 461,7 | 373,2 | 722,1 | 710,6 | 573,4 | 359,4 | n.b. |
| Bezeich- nung | Ca-5213 | Ca-5214 | Ca-5215 | Ca-5216 | Ca-5217 | Ca-5218 | Ca-5219 | Ca-5220 | Ca-5221 | Ca-5223 | Ca-5224 | Ca-5225 | Ca-100-00 | Re-5063 |

Anhang

IIb. Tabellen Kalifornien

A-6

| <u>1-M-DBT</u> DBT | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 21,284 | n.b. | n.b. | 0,947 | 3,096 | 0,521 | 260'2 | 6,930 | 3,705 | 0,452 |
|---------------------------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|----------------|
| <u>4-M-DBT</u> 1-M-DBT | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 2,10 | n.b. | n.b. | 0,48 | 1,70 | 0,33 | 0,52 | 1,99 | 0,29 | 3,11 |
| MPI-2 | n.b. | n.b. | 1,32 | 1,51 | 0,74 | 1,09 | 0,49 | 3,38 | 1,76 | 1,94 | 0,71 | 1,76 | 1,81 | 2,13 |
| MPI-1 | n.b. | n.b. | 1,22 | 1,43 | 1,04 | 1,08 | 0,68 | 2,45 | 1,66 | 1,70 | 0,87 | 1,72 | 1,70 | 1,93 |
| AMP | 0,27 | 0,25 | 0,22 | 0,15 | 0,22 | 0,38 | 0,14 | 0,15 | 0,27 | 0,23 | 0,26 | 0,22 | 0,20 | 0,23 |
| Verteilung M-DBT 4:2/3:1 [%] | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 57,3:15,4:27,3 | n.b. | n.b. | 25,7:21,3:53,0 | 43,1:31,5:25,4 | 20,4:17,0:62,6 | 30,4;11,0:58,6 | 42,4:36,3:21,3 | 11,3:49,9:38,8 | 47,0:37,9:15,1 |
| Verteilung DPEP C₃₀:C₃₁:C₃₂ | 31,3 : 37,1 : 31,6 | 27,6:39,0:33,4 | 29,8:32,1:38,1 | 33,0 : 31,7 : 35,3 | 20,5:42,8:36,7 | 22,4:36,0:41,6 | 22,0:37,5:40,4 | 25,1:33,0:41,9 | 20,6:43,0:36,4 | 14,1:31,2:54,7 | 15,9 : 32,6 : 51,5 | 21,0:38,7:40,3 | 17,3:37,2:45,5 | n.b. |
| Ni+VO) | 0,2 | 0,28 | 0,32 | 0,26 | 0,09 | 0,09 | 0,14 | 0,14 | 0,14 | 0,25 | 0,41 | 0,4 | 0,26 | 0,11 |
| VO-Porphyrine [ppm] | 478,5 | 548,4 | 683,1 | 938,5 | 772,5 | 381,8 | 336,8 | 1199,5 | 224,7 | 312,8 | 195,8 | 256,8 | 508 | 320 |
| Ni-Porphyrine [ppm] | 122 | 210,6 | 326,4 | 330,5 | 80,3 | 35,9 | 54,7 | 201,4 | 38,8 | 105,8 | 126,5 | 171,5 | 180 | 41,7 |
| BNH TNH | 0,19 | 1,64 | 0,57 | 0,30 | 0,19 | 0,22 | 06'0 | 0,10 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,31 |
| Bezeich- nung | Ca-5213 | Ca-5214 | Ca-5215 | Ca-5216 | Ca-5217 | Ca-5218 | Ca-5219 | Ca-5220 | Ca-5221 | Ca-5223 | Ca-5224 | Ca-5225 | Ca-100-00 | Re-5063 |

| Bezeichnung | Probennahmeort | Ali:Aro:NSO | S-Gehalt [%] | δ ¹³ C _{ges} [‰] | δ ³⁴ S _{ges} [‰] |
|-------------|----------------|----------------|-----------------|---|---|
| Ba-3461 | Baltrum | 15,4:23,1:61,5 | 0,84 | -27,4 | 5,2 |
| Ba-3462 | Baltrum | 24,4:25,0:50,6 | 1,32 | -27,1 | -1 |
| Ba-3463 | Baltrum | 22,0:34,0:44;0 | 1,2 | -27,2 | -1,1 |
| Ba-3464 | Baltrum | 27,7:27,7:44,6 | 1,37 | -27,4 | -0,3 |
| Ba-3465 | Baltrum | 26,7:28,9:44,4 | 1,02 | -26,2 | 1,4 |
| Me-3508 | Mellum | 31,4:25,7:42,9 | 0,73 | -27,4 | -6,7 |
| Me-3509 | Mellum | 13,3:13,3:73,3 | 0,86 | -26,9 | -2,7 |
| Me-3510 | Mellum | 37,2:26,3:36,5 | 1,23 | -27,8 | -3,1 |
| Me-3511 | Mellum | 23,4:23,4:53,2 | 0,71 | -26,2 | 3,4 |
| No-3547 | Norderney | 22,6:21,0:56,4 | 0,9 | -27 | -2,2 |
| No-3548 | Norderney | 17,8:27,4:54,8 | 0,9 | -26,4 | 0,3 |
| No-3549 | Norderney | 25,0:25,0:50,0 | 0,8 | -26,5 | 1,1 |
| No-3550 | Norderney | 24,2:18,2:57,6 | 0,8 | -26,2 | 0,4 |
| No-3551 | Norderney | 19,0:26,2:54,8 | 1,1 | -26,9 | -2,5 |
| No-3552 | Norderney | 23,1:21,2:55,7 | 0,7 | -26,4 | -0,5 |
| No-4747 | Norderney | 23,2:26,8:50,0 | 0,6 | -26,2 | 3,9 |
| No-4748 | Norderney | 20,9:26,8:52,3 | 2 | -26,2 | 4,2 |
| No-4749 | Norderney | 22,8:31,6:45,6 | 1,6 | -26,6 | 4,3 |
| No-4750 | Norderney | 21,7:34,8:43,5 | 0,9 | -26,9 | -4 |
| No-4751 | Norderney | 30,8:38,5:30,7 | 0,6 | -27 | -4,2 |
| No-4752 | Norderney | 24,5:32,4:41,2 | 0,5 | -26,9 | -3,8 |
| No-4753 | Norderney | 20,9:32,6:46,5 | 0,4 | -26,9 | -3,8 |
| No-4754 | Norderney | 21,6:29,7:48,6 | 0,5 | -26,9 | -4,3 |
| No-4756 | Norderney | 37,9:20,7:41,4 | 0,8 | -26,6 | 1,5 |
| No-4757 | Norderney | 34,0:27,7:38,3 | 0,5 | -26,6 | -1,3 |
| No-4758 | Norderney | 16,6:29,2:54,2 | 0,3 | -27 | -1,7 |
| No-4759 | Norderney | 14,5:19,4:66,1 | 0,7 | -28,8 | 4,9 |
| No-4760 | Norderney | 24,4:29,3:46,3 | 1,1 | -26,8 | -6 |
| No-4761 | Norderney | 14,3:25,7:60,0 | 0,9 | -26,8 | -7,2 |
| No-4762 | Norderney | 22,9:18,8:58,3 | 0,6 | -27 | 1,5 |
| No-4763 | Norderney | 27,0:37,8:62,1 | 1,1 | -26,8 | 1,3 |
| Am-4776 | Amrum | 28,9:31,1:40,0 | 1,06 | -27,2 | 0,6 |
| Am-4777 | Amrum | 34,9:27,9:37,2 | 1,02 | -27,1 | 0,5 |
| Am-4778 | Amrum | 26,7:31,1:42,2 | 0,95 | -27,2 | 0,5 |
| Am-4779 | Amrum | 20,0:26,7:53,3 | 1,24 | -26,3 | -1,8 |
| Am-4781 | Amrum | 30,0:28,0:42,0 | 0,8 | -29,3 | 1,2 |
| Am-4791 | Amrum | 25,0:29,2:45,8 | 0,65 | -27 | 2,1 |
| Am-4801 | Amrum | 56,9:20,8:22,2 | 2,2 | -26,8 | -2,4 |
| Wa-4848 | Wangerooge | 34,8:30,4:34,8 | 0,73 | -28 | -7,7 |
| Wa-4849 | Wangerooge | 32,5:35,0:32,5 | 0,71 | -27,5 | -7,6 |

Tabelle A3: Tabellarische Übersicht über die für die Asphalte der Nordsee bestimmten Parameter.

| Bezeichnung | Pri Phy | Pri n-Caz | Phy n-Cas | CPI ₁₉₋₂₅ | Verteilung | <u>C₂₇</u> ΣCorrCon |
|-------------|------------|--------------|--------------|----------------------|----------------|-----------------------------------|
| Ba-3461 | 1.14 | 0.26 | 0.27 | 0.91 | 31.1:34.8:34.1 | 0.31 |
| Ba-3462 | 1,3 | 0,24 | 0,16 | 1,01 | 35,7:28,5:35,8 | 0,36 |
| Ba-3463 | 1,36 | 0,27 | 0,29 | 1,02 | 34,5:29,5:35,9 | 0,35 |
| Ba-3464 | 1,20 | 0,28 | 0,26 | 0,97 | 34,2:30,2:35,6 | 0,34 |
| Ba-3465 | 0,41 | 0,58 | 0,54 | 0,92 | 20,0:34,9:45,0 | 0,2 |
| Me-3508 | 0,45 | 0,44 | 0,52 | 1,00 | 31,7:33,4:34,9 | 0,32 |
| Me-3509 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 3,9:49,3:46,8 | 0,04 |
| Me-3510 | n.b. | n.b. | n.b. | 1,04 | 36,8:31,8:31,4 | 0,37 |
| Me-3511 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 17,5:44,0:38,5 | 0,18 |
| No-3547 | 1,3 | 0,28 | 0,27 | 1,03 | 30,2:35,1:34,7 | 0,3 |
| No-3548 | 1,35 | 0,37 | 0,39 | 0,96 | 32,1:34,5:33,4 | 0,32 |
| No-3549 | 0,97 | 0,3 | 0,28 | 0,93 | 32,0:34,3:33,7 | 0,32 |
| No-3550 | 0,96 | 0,35 | 0,31 | 1,00 | 31,9:34,7:33,3 | 0,32 |
| No-3551 | 0,98 | 0,35 | 0,33 | 1,09 | 28,9:34,5:36,6 | 0,29 |
| No-3552 | 1,02 | 0,47 | 0,41 | 1,00 | 31,9:35,7:32,5 | 0,32 |
| No-4747 | 0,51 | 1 | 0,78 | 1,02 | 25,6:36,2:38,2 | 0,26 |
| No-4748 | 0,9 | 0,75 | 0,53 | 0,98 | 27,9:36,4:35,7 | 0,28 |
| No-4749 | 0,9 | 1,1 | 0,81 | 1 | 27,3:37,6:35,2 | 0,27 |
| No-4750 | 0,43 | 0,87 | 1,03 | 1,14 | 32,4:28,4:39,1 | 0,32 |
| No-4751 | 0,26 | 1,66 | 1,67 | 0,97 | 31,7:30,6:37,7 | 0,32 |
| No-4752 | 0,27 | 0,88 | 0,93 | 0,97 | 31,2:27,4:41,4 | 0,31 |
| No-4753 | 0,32 | 0,47 | 0,53 | 1,24 | 27,2:30,6:42,2 | 0,27 |
| No-4754 | 0,26 | n.b. | 0,79 | 1,25 | 27,6:31,4:41,0 | 0,28 |
| No-4756 | 0,46 | n.b. | n.b. | 1,1 | 28,6:38,4:32,9 | 0,29 |
| No-4757 | 0,24 | n.b. | n.b. | 1,04 | 37,2:34,2:28,6 | 0,37 |
| No-4758 | n.b. | n.b. | n.b. | 1,12 | 38,7:25,6:35,7 | 0,39 |
| No-4759 | 0,16 | 0,23 | 0,57 | 0,99 | 24,2:34,7:41,2 | 0,24 |
| No-4760 | 0,42 | 0,98 | 0,59 | 1,01 | 26,5:31,3:42,2 | 0,27 |
| No-4761 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 26,1:35,4:38,5 | 0,26 |
| No-4762 | 0,29 | 0,41 | 0,99 | 1,02 | 29,3:34,7:36,1 | 0,29 |
| No-4763 | n.b. | n.b. | n.b. | 1 | 30,4:27,6:42,1 | 0,3 |
| Am-4776 | 0,3 | 0,56 | 0,69 | 0,97 | 34,4:32,6:33,0 | 0,34 |
| Am-4777 | 0,43 | 0,45 | 0,56 | 0,97 | 34,4:31,4:34,2 | 0,34 |
| Am-4778 | 0,47 | 0,73 | 0,88 | 0,97 | 35,1:30,8:34,2 | 0,35 |
| Am-4779 | 0,31 | 1,43 | 1,5 | 0,93 | 32,6:33,0:34,4 | 0,33 |
| Am-4781 | 0,45 | 0,61 | 0,73 | 0,95 | 34,2:32,7:33,1 | 0,34 |
| Am-4791 | 0,48 | 0,46 | 0,54 | 1 | 34,2:30,5:35,3 | 0,34 |
| Am-4801 | 0,49 | 1,17 | 1,23 | 1,1 | 34,8:26,9:38,3 | 0,35 |
| Wa-4848 | 0,46 | 0,31 | 0,38 | 0,96 | 32,0:25,9:42,1 | 0,32 |
| Wa-4849 | 0,56 | 0,4 | 0,41 | 0,96 | 30,9:28,6:40,5 | 0,31 |

| Bezeichnung | C ₂₈ /C ₂₉ reg. Sterane | <u>Diasterane</u> Sterane | <u>αββ</u> αββ+ααα | <u>20S</u> 20S+20R |
|-------------|--|------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ba-3461 | 0,67 | 0,27 | 0,7 | 0,48 |
| Ba-3462 | 0,54 | 1,17 | 0,66 | 0,46 |
| Ba-3463 | 0,51 | 1,13 | 0,66 | 0,46 |
| Ba-3464 | 0,51 | 1,20 | 0,66 | 0,46 |
| Ba-3465 | 0,46 | 0,21 | 0,66 | 0,42 |
| Me-3508 | 0,62 | 1,08 | 0,66 | 0,46 |
| Me-3509 | 0,34 | 0,58 | 0,8 | 0,51 |
| Me-3510 | 0,55 | 3,58 | 0,67 | 0,48 |
| Me-3511 | 0,56 | 0,53 | 0,7 | 0,53 |
| No-3547 | 0,57 | 0,04 | 0,71 | 0,44 |
| No-3548 | 0,59 | 0,05 | 0,66 | 0,43 |
| No-3549 | 0,56 | 0,03 | 0,66 | 0,42 |
| No-3550 | 0,58 | 0,04 | 0,66 | 0,44 |
| No-3551 | 0,46 | 0,06 | 0,62 | 0,42 |
| No-3552 | 0,59 | 0,04 | 0,66 | 0,43 |
| No-4747 | 0,54 | 0,14 | 0,64 | 0,39 |
| No-4748 | 0,56 | 0,24 | 0,63 | 0,41 |
| No-4749 | 0,6 | 0,27 | 0,65 | 0,44 |
| No-4750 | 0,5 | 1,22 | 0,67 | 0,49 |
| No-4751 | 0,45 | 1,01 | 0,69 | 0,46 |
| No-4752 | 0,49 | 0,99 | 0,66 | 0,48 |
| No-4753 | 0,5 | 0,84 | 0,7 | 0,49 |
| No-4754 | 0,5 | 0,74 | 0,7 | 0,48 |
| No-4756 | 0,77 | 0,69 | 0,63 | 0,45 |
| No-4757 | 0,8 | 2,02 | 0,69 | 0,49 |
| No-4758 | 0,33 | 1,08 | 0,59 | 0,39 |
| No-4759 | 0,45 | 0,23 | 0,63 | 0,41 |
| No-4760 | 0,46 | 0,26 | 0,64 | 0,4 |
| No-4761 | 0,65 | 0,53 | 0,65 | 0,5 |
| No-4762 | 0,64 | 0,31 | 0,66 | 0,49 |
| No-4763 | 0,47 | 0,26 | 0,62 | 0,43 |
| Am-4776 | 0,66 | 1,57 | 0,68 | 0,46 |
| Am-4777 | 0,73 | 1,8 | 0,67 | 0,51 |
| Am-4778 | 0,76 | 1,84 | 0,67 | 0,52 |
| Am-4779 | 0,64 | 1,68 | 0,65 | 0,49 |
| Am-4781 | 0,63 | 2,11 | 0,66 | 0,45 |
| Am-4791 | 0,63 | 1,61 | 0,68 | 0,54 |
| Am-4801 | 0,48 | 0,81 | 0,67 | 0,45 |
| Wa-4848 | 0,46 | 0,86 | 0,63 | 0,47 |
| Wa-4849 | 0,48 | 0,9 | 0,69 | 0,46 |

| Bezeichnung | <u>αβ</u> αβ+βα-Hop. | 22S/22S+22R αβ- <i>homo</i> -Hop. | <u>Ts</u> Ts+Tm | <u>nor-Hop</u> Нор | <i>homo-</i> HopanIndex |
|-------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|
| Ba-3461 | 0,89 | 0,61 | 0,26 | 0,76 | 0,072 |
| Ba-3462 | 0,89 | 0,58 | 0,24 | 0,88 | 0,069 |
| Ba-3463 | 0,89 | 0,6 | 0,22 | 0,92 | 0,063 |
| Ba-3464 | 0,9 | 0,6 | 0,22 | 0,92 | 0,061 |
| Ba-3465 | 0,9 | 0,6 | 0,35 | 0,83 | 0,076 |
| Me-3508 | 0,9 | 0,6 | 0,37 | 0,78 | 0,068 |
| Me-3509 | 0,88 | 0,59 | 0,37 | 0,67 | 0,01 |
| Me-3510 | 0,9 | 0,6 | 0,49 | 0,7 | 0,05 |
| Me-3511 | 0,88 | 0,59 | 0,37 | 0,7 | 0,034 |
| No-3547 | 0,89 | 0,61 | 0,29 | 0,76 | 0,071 |
| No-3548 | 0,89 | 0,6 | 0,26 | 0,75 | 0,059 |
| No-3549 | 0,89 | 0,6 | 0,26 | 0,77 | 0,064 |
| No-3550 | 0,89 | 0,6 | 0,27 | 0,79 | 0,058 |
| No-3551 | 0,9 | 0,6 | 0,29 | 0,7 | 0,045 |
| No-3552 | 0,89 | 0,6 | 0,26 | 0,76 | 0,06 |
| No-4747 | 0,85 | 0,58 | 0,12 | 0,6 | 0,132 |
| No-4748 | 0,86 | 0,59 | 0,11 | 0,6 | 0,133 |
| No-4749 | 0,37 | 0,58 | 0,54 | 0,6 | 0,142 |
| No-4750 | 0,94 | 0,58 | 0,42 | 1,31 | 0,248 |
| No-4751 | 0,92 | 0,6 | 0,4 | 1,02 | 0,062 |
| No-4752 | 0,95 | 0,58 | 0,42 | 1,19 | 0,032 |
| No-4753 | 0,91 | 0,59 | 0,42 | 1,04 | 0,071 |
| No-4754 | 0,92 | 0,59 | 0,41 | 1 | 0,059 |
| No-4756 | 0,89 | 0,61 | 0,36 | 0,75 | 0,05 |
| No-4757 | 0,91 | 0,61 | 0,3 | 0,72 | 0,05 |
| No-4758 | 0,89 | 0,6 | 0,3 | 0,95 | 0,055 |
| No-4759 | 0,91 | 0,6 | 0,28 | 0,54 | 0,055 |
| No-4760 | 0,92 | 0,59 | 0,24 | 0,94 | 0,092 |
| No-4761 | 0,91 | 0,59 | 0,3 | 0,86 | 0,013 |
| No-4762 | 0,92 | 0,59 | 0,27 | 0,85 | 0,04 |
| No-4763 | 0,95 | 0,59 | 0,25 | 0,99 | 0,04 |
| Am-4776 | 0,91 | 0,6 | 0,28 | 0,76 | 0,069 |
| Am-4777 | 0,92 | 0,59 | 0,29 | 1,23 | 0,043 |
| Am-4778 | 0,92 | 0,59 | 0,3 | 0,92 | 0,029 |
| Am-4779 | 0,92 | 0,53 | 0,31 | 0,85 | 0,026 |
| Am-4781 | 0,9 | 0,6 | 0,34 | 0,64 | 0,095 |
| Am-4791 | 0,91 | 0,6 | 0,41 | 0,86 | 0,063 |
| Am-4801 | 0,94 | 0,59 | 0,31 | 1,27 | 0,022 |
| Wa-4848 | 0,93 | 0,59 | 0,36 | 1,13 | 0,032 |
| Wa-4849 | 0,92 | 0,61 | 0,36 | 0,98 | 0,055 |

| Bezeichnung | Triplet | <u>C₂₄tetra</u> Hop. | <u>ΣC₁₉-C₂₉tri</u> 17α,21β- Hopan | GI | ΟΙ | Verteilung MA- Steroide C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | C ₂₈ /(C ₂₈ +C ₂₉) -MA- Steroide |
|-------------|---------|------------------------------------|---|--------|-------|---|--|
| Ba-3461 | 1,7 | 0,046 | 0,79 | 0,16 | 0,067 | 30,6:43,0:26,4 | 0,91 |
| Ba-3462 | 0,68 | 0,153 | 1,17 | 0,081 | 0,053 | 30,7:40,1:29,2 | 1,01 |
| Ba-3463 | 0,68 | 0,140 | 1,15 | 0,077 | 0,057 | 31,3:39,7:29,0 | 1,02 |
| Ba-3464 | 0,67 | 0,136 | 1,14 | 0,072 | 0,051 | 30,3:39,2:30,5 | 0,97 |
| Ba-3465 | 0,48 | 0,024 | 0,1 | 0,1 | 0,077 | 19,6:46,5:33,9 | 0,92 |
| Me-3508 | 0,7 | 0,129 | 2,16 | 0,113 | 0,021 | 27,2:46,6:26,3 | 1,00 |
| Me-3509 | 0,76 | 0,101 | 1,3 | 0,073 | 0,152 | 6,1:48,0:45,9 | n.b. |
| Me-3510 | 0,77 | 0,132 | 1,18 | 0,089 | 0,037 | 27,3:40,1:32,6 | 1,04 |
| Me-3511 | 1,72 | 0,119 | 2,27 | 0,09 | 0,127 | 15,1:47,4:37,5 | n.b. |
| No-3547 | 1,81 | 0,042 | 0,74 | 0,0181 | 0,081 | 24,7:42,7:32,6 | 1,03 |
| No-3548 | 1,78 | 0,044 | 0,75 | 0,182 | 0,075 | 26,0:43,5:30,5 | 0,96 |
| No-3549 | 1,73 | 0,043 | 0,74 | 0,179 | 0,073 | 25,1:43,3:31,6 | 0,93 |
| No-3550 | 1,76 | 0,042 | 0,73 | 0,185 | 0,072 | 23,3:43,2:33,5 | 1,00 |
| No-3551 | 1,79 | 0,045 | 0,79 | 0,179 | 0,075 | 25,7:42,5:31,8 | 1,09 |
| No-3552 | 1,72 | 0,046 | 0,79 | 0,176 | 0,071 | 25,0:43,0:32,0 | 1,00 |
| No-4747 | 2,29 | 0,016 | 0,59 | 0,203 | 0,077 | 29,2:41,7:29,1 | 1,02 |
| No-4748 | 2,5 | 0,024 | 1,1 | 0,169 | 0,072 | 32,8:39,5:27,7 | 0,98 |
| No-4749 | 2,25 | 0,023 | 0,89 | 0,019 | 0,068 | 32,8:40,3:26,9 | 1 |
| No-4750 | 0,35 | 0,21 | 1,17 | 0,07 | n.b. | 30,0:41,0:29,0 | 1,14 |
| No-4751 | 0,32 | 0,112 | 0,43 | 0,107 | 0,027 | 28,6:40,2:31,2 | 0,97 |
| No-4752 | 0,38 | 0,159 | 0,79 | 0,078 | 0,022 | 31,4:40,9:27,7 | 0,97 |
| No-4753 | 0,33 | 0,13 | 0,45 | 0,115 | 0,032 | 26,2:41,8:32,0 | 1,24 |
| No-4754 | 0,36 | 0,118 | 0,47 | 0,119 | 0,034 | 24,6:42,7:32,7 | 1,25 |
| No-4756 | 2,33 | 0,1 | 2,22 | 0,158 | 0,111 | 17,7:64,3:18,0 | 1,1 |
| No-4757 | 3,21 | 0,093 | 2,53 | 0,131 | 0,028 | 33,8:41,2:25,1 | 1,04 |
| No-4758 | 0,69 | 0,158 | 1,08 | 0,071 | 0,22 | 34,3:34,3:31,4 | 1,12 |
| No-4759 | 1,86 | 0,016 | 0,29 | 0,138 | 0,037 | 39,3:31,9:28,8 | 0,99 |
| No-4760 | 0,27 | 0,055 | 0,16 | 0,156 | 0,042 | 26,5:41,9:31,6 | 1,01 |
| No-4761 | 1,86 | 0,081 | 1,39 | 0,113 | 0,067 | 24,5:43,3:32,2 | n.b. |
| No-4762 | 1,56 | 0,039 | 0,63 | 0,082 | 0,062 | 28,7:41,9:29,4 | 1,02 |
| No-4763 | 0,22 | 0,062 | 0,16 | 0,08 | 0,036 | 27,2:42,9:29,9 | 1 |
| Am-4776 | 0,74 | 0,103 | 0,77 | 0,079 | 0,045 | 33,9:40,1:26,0 | 0,97 |
| Am-4777 | 0,66 | 0,131 | 0,93 | 0,055 | 0,044 | 34,5:40,3:25,2 | 0,97 |
| Am-4778 | 0,71 | 0,138 | 1,02 | 0,06 | 0,051 | 34,8:40,4:24,8 | 0,97 |
| Am-4779 | 0,64 | 0,121 | 0,81 | 0,049 | 0,033 | 33,1:41,0:25,9 | 0,93 |
| Am-4781 | 0,9 | 0,09 | 1,09 | 0,097 | 0,013 | 38,3:37,4:24,2 | 0,95 |
| Am-4791 | 1,18 | 0,162 | 1,94 | 0,106 | 0,081 | 30,8:36,8:32,3 | 1 |
| Am-4801 | 0,39 | 0,168 | 0,79 | 0,052 | 0,134 | 32,0:40,4:27,6 | 1,1 |
| Wa-4848 | 0,42 | 0,119 | 0,5 | 0,085 | n.b. | 31,3:36,2:32,5 | 0,96 |
| Wa-4849 | 0,46 | 0,111 | 0,46 | 0,106 | n.b. | 30,9:36,1:33,0 | 0,96 |

| Bezeichnung | <u>TA</u> TA+MA | Verteilung M-DBT 4:2/3:1[%] | MPI-1 | MPI-2 | <u>4-M-DBT</u> 1-M-DBT | <u>1-M-DBT</u> DBT |
|-------------|--------------------|--------------------------------|-------|-------|---------------------------|-----------------------|
| Ba-3461 | 0,27 | 43,1:34,6:22,3 | 2,21 | 2,59 | 1,93 | 3,26 |
| Ba-3462 | 0,35 | 41,8:46,6:11,6 | 3,15 | 3,81 | 2,89 | 2,15 |
| Ba-3463 | 0,33 | 42,1:46,1:11,2 | 3,07 | 3,72 | 3,78 | 2,52 |
| Ba-3464 | 0,31 | 43,4:46,1:10,5 | 2,96 | 3,62 | 3,82 | 2,34 |
| Ba-3465 | 0,63 | 46,8:38,1:15,1 | 2,9 | 2,94 | 3,11 | 0,72 |
| Me-3508 | 0,05 | 41,6:42,9:15,5 | 2,94 | 3,6 | 2,7 | 66,8 |
| Me-3509 | 0,26 | 46,9:41,5:11,6 | 2,88 | 3,12 | 4,04 | 0,55 |
| Me-3510 | 0,37 | 38,0:30,3:31,7 | 0,87 | 0,97 | 1,20 | 22,8 |
| Me-3511 | 0,36 | 45,8:41,6:12,6 | 3,11 | 3,11 | 3,63 | 0,36 |
| No-3547 | 0,78 | 48,6:28,1:23,3 | 1,51 | 1,73 | 2,09 | 1,90 |
| No-3548 | 0,77 | 46,4:34,2:19,4 | 2,3 | 2,56 | 2,39 | 1,03 |
| No-3549 | 0,69 | 46,1:35,6:18,2 | 2,31 | 2,57 | 2,53 | 1,13 |
| No-3550 | 0,70 | 45,1:32,8:22,1 | 1,99 | 2,23 | 2,05 | 9,0 |
| No-3551 | 0,67 | 39,3:33,4:27,3 | 1,34 | 1,40 | 1,44 | 6,0 |
| No-3552 | 0,68 | 45,2:34,4:20,4 | 2,39 | 2,73 | 2,22 | 2,27 |
| No-4747 | 0,46 | 44,2:26,4:29,4 | 1,96 | 2,24 | 1,50 | 3,17 |
| No-4748 | 0,39 | 45,3:25,9:28,9 | 1,58 | 1,82 | 1,57 | 2,85 |
| No-4749 | 0,77 | 43,9:26,3:29,8 | 1,60 | 1,86 | 1,47 | 3,82 |
| No-4750 | 0,28 | 37,7:39,8:22,4 | 1,54 | 1,75 | 1,68 | 14,6 |
| No-4751 | 0,22 | 39,8:43,2:17,0 | 2,16 | 2,51 | 2,34 | 4,82 |
| No-4752 | 0,20 | 38,5:44,3:17,2 | 2,14 | 2,49 | 2,24 | 7,26 |
| No-4753 | 0,19 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| No-4754 | 0,31 | 39,2:32,5:28,3 | 1,08 | 1,26 | 1,38 | 55,6 |
| No-4756 | 0,27 | 28,8:14,2:57,0 | 0,72 | 0,70 | 0,51 | 28,5 |
| No-4757 | 0,29 | 36,2:17,9:45,9 | 0,36 | 0,38 | 0,79 | 5,27 |
| No-4758 | 0,09 | 43,6:31,9:24,5 | 1,23 | 1,32 | 1,78 | 5,59 |
| No-4759 | 0,35 | 42,2:29,9:28,0 | 1,22 | 1,41 | 1,51 | 0,03 |
| No-4760 | 0,33 | 45,0:34,7:20,4 | 1,34 | 1,66 | 2,21 | 3,90 |
| No-4761 | 0,40 | 5,8:34,4:59,8 | 0,41 | 0,35 | 0,10 | 21,7 |
| No-4762 | 0,44 | 43,1:24,1:32,8 | 1,21 | 1,31 | 1,31 | 5,30 |
| No-4763 | 0,18 | 41,1:36,8:22,0 | 1,37 | 1,70 | 1,87 | 4,54 |
| Am-4776 | 0,26 | 46,1:35,2:18,7 | 2,30 | 2,65 | 2,46 | 1,96 |
| Am-4777 | 0,09 | 47,1:36,2:16,6 | 2,28 | 2,74 | 2,83 | 1,00 |
| Am-4778 | 0,27 | 47,9:35,7:16,4 | 2,26 | 2,67 | 2,92 | 0,90 |
| Am-4779 | 0,07 | 53,0:8,9:38,1 | 0,51 | 0,52 | 1,39 | 11,0 |
| Am-4781 | 0,19 | 45,5:31,9:22,7 | 1,45 | 1,62 | 2,01 | 1,39 |
| Am-4791 | 0,17 | 43,7:43,9:12,3 | 2,59 | 3,03 | 3,54 | 1,01 |
| Am-4801 | 0,10 | 43,2:22,1:34,7 | 0,58 | 0,55 | 1,24 | 31,6 |
| Wa-4848 | 0,08 | 39,6:43,9:16,5 | 2,35 | 2,75 | 2,40 | 10,78 |
| Wa-4849 | 0,13 | 40,1:44,4:15,5 | 1,99 | 2,31 | 2,59 | 10,22 |

| <u>C₂₇</u> ΣC ₂₇ -C ₂₉ | 0,4 | 0,33 | 0,35 | 0,3 | 0,35 | 0,31 | 0,36 | 0,39 | 0,31 | 0,34 | 0,35 | 0,32 | 0,34 | 0,34 | 0,26 | 0,36 | 0,39 | 0,34 | 0,3 | 0,35 |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Verteilung reg. Sterane | 39,6:27,5:32,9 | 32,7:34,8:32,5 | 34,5:32,4:33,1 | 29,7:37,8:32,5 | 34,9:33,6:31,5 | 30,6:30,5:38,9 | 35,9:21,8:42,3 | 38,6:37,7:23,8 | 31,1:36,3:32,6 | 33,8:34,6:31,6 | 34,9:31,6:33,6 | 32,2:33,2:34,6 | 34,1:21,1:44,8 | 34,0:21,5:44,5 | 26,4:31,3:42,3 | 35,7:37,9:26,4 | 39,0:30,6:30,5 | 34,0:33,5:32,5 | 29,8:27,0:43,2 | 35,3:33,3:31,3 |
| CPI ₁₉₋₂₅ | 1,03 | 1 | 96'0 | 86'0 | 1 | 66'0 | 1,01 | 1,02 | 26,0 | 0,92 | 86'0 | 26,0 | 0,97 | 1,01 | 1,01 | 0,98 | 0,99 | 0,97 | 1,02 | 0,98 |
| Phy n-C ₁₈ | 0.3 | 0,72 | 0,66 | 0,51 | 0,44 | 0,42 | 0,29 | 0,98 | 0,57 | 0,6 | 0,71 | 0,5 | 0,3 | 0,31 | 0,63 | 0,49 | 0,51 | 0,53 | 0,57 | 0,77 |
| Pri n-C ₁₇ | 0,42 | 0,76 | 0,59 | 0,67 | 0,49 | 0,46 | 0,34 | 0,79 | 0,71 | 0,68 | 0,73 | 0,59 | 0,16 | 0,16 | 1,79 | 0,6 | 0,55 | 0,47 | 0,54 | 0,6 |
| Pri Phy | 1,28 | 1,01 | 0,77 | 1,17 | 1,16 | 1,26 | 1,28 | 0,7 | 1,14 | 1,04 | 1,2 | 1,3 | 0,63 | 0,57 | 3,02 | 1,09 | 1,16 | 0,81 | 0,89 | 0,51 |
| δ ³⁴ S _{ges} [‰] | -0,1 | 4,2 | -0,8 | 3,6 | 0'0 | -4,8 | 7,4 | n.d. | 2,5 | 4,3 | 2,9 | 3 | -7,3 | -8 | 5,9 | 0,5 | 1,8 | 5,2 | -1,9 | 2,1 |
| δ ¹³ C _{ges} [%] | -25,8 | -28,8 | -28,4 | -28,6 | -28,1 | -29,9 | -29,1 | -23,2 | -29,3 | -28,8 | -28,5 | -29,2 | -26,5 | -27 | -26,6 | -27,7 | -28 | -27,4 | -26,7 | -30,5 |
| S-Gehalt [%] | <0,1 | 0,44 | 1,75 | 0,31 | 0,27 | 0,14 | 0,15 | 4,7 | 0,37 | 0,4 | 0,47 | 0,48 | 2,77 | 3,12 | 0,2 | 0,41 | 0,3 | 2,5 | 1,9 | 2,4 |
| Ali:Aro:NSO [%] | 43,4:6,6:50,0 | 43,6:24,2:32,0 | 27,6:23,0:49,4 | 30,1:15,5:54,4 | 33,3:15,7:51,0 | 52,7:14,9:32,4 | 33,3:15,7:51,0 | 28,2:21,5:50,3 | 57,1:26,8:16,1 | 57,4:25,9:16,7 | 52,3:29,8:17,9 | 55,4:27,7:16,9 | 50,0:34,7:15,3 | 36,9:34,4:28,7 | 57,6:26,3:16,1 | 52,4:23,0:24,6 | 36,3:24,2:39,5 | 31,7:26,3:42,0 | 33,5:31,3:35,2 | 25,6:34,2:40,2 |
| Proben-nahmeort | N'Kossa | Brent Ervde | Flotta | Oseberg | Ekofisk | Witch Farm | Saharan | Monterey | Stadfjord | Forties | Ninian | Beryl | Arabian light | Arabian medium | Nigeria-light | Essider | Bilgenöl, Maschinenraum | Bunker C | Sludge | Bunker C |
| Bezeichnung | Re-3571 | Re-3572 | Re-3573 | Re-3574 | Re-3575 | Re-3576 | Re-3577 | Re-5063 | Re-5065 | Re-5066 | Re-5067 | Re-5068 | Re-5070 | Re-5071 | Re-5075 | Re-5076 | Re-5116 | Re-5120 | Re-5123 | Re-5064 |

. .

- 1

- ----

-

Tabelle A4: Tabellarische Übersicht über die für die untersuchten Rohöle bestimmten Parameter.

-

| Bezeichnung | <u>C₂₈ C₂₉</u> reg. Sterane | <u>Diasterane</u> Sterane | αββ+ααα | 20S 20S+20R | αβ+βα | <u>22S</u> 22S+22R αβ- <i>hom</i> o-Hop. | Ts Ts+Tm | <u>nor-Hop</u> Hop | <i>homo-</i> Hopan- Index |
|-------------|--|------------------------------|---------|----------------|-------|--|-------------|-----------------------|---------------------------------|
| Re-3571 | 0,5 | 2,76 | 0,71 | 0,54 | 0,88 | 0,62 | 0,59 | 0,16 | 0,03 |
| Re-3572 | 0,55 | 2,33 | 0,69 | 0,48 | 0,92 | 0,6 | 0,53 | 0,4 | 0,064 |
| Re-3573 | 0,6 | 1,45 | 0,68 | 0,45 | 0,93 | 0,59 | 0,38 | 0,83 | 0,068 |
| Re-3574 | 0,46 | 3,36 | 0,67 | 0,49 | 0,9 | 0,59 | 0,52 | 0,4 | 0,067 |
| Re-3575 | 0,64 | 1,64 | 0,55 | 0,38 | 0,89 | 0,56 | 0,58 | 0,47 | 0,042 |
| Re-3576 | 3,8 | 5,38 | 0,73 | 0,5 | 0,85 | 0,61 | 0,19 | 0,37 | 0,044 |
| Re-3577 | 0,41 | 4,39 | 0,75 | 0,48 | 0,84 | 0,61 | 0,61 | 0,3 | 0,054 |
| Re-5063 | 1,45 | 0,47 | 0,67 | 0,5 | 0,92 | 0,6 | 0,2 | 0,67 | 0,093 |
| Re-5065 | 0,6 | 2,07 | 0,66 | 0,47 | 0,91 | 0,59 | 0,58 | 0,43 | 0,032 |
| Re-5066 | 0,59 | 4,55 | 0,71 | 0,48 | 0,9 | 0,59 | 0,54 | 0,42 | 0,076 |
| Re-5067 | 0,85 | 4,07 | 0,74 | 0,57 | 0,94 | 0,6 | 0,59 | 0,52 | 0,002 |
| Re-5068 | 0,81 | 2,62 | 0,68 | 0,55 | 0,94 | 0,61 | 0,56 | 0,52 | 0,006 |
| Re-5070 | 0,39 | 0,78 | 0,65 | 0,46 | 0,95 | 0,6 | 0,69 | 1,65 | 0,057 |
| Re-5071 | 0,1 | 0,35 | 0,64 | 0,44 | 0,95 | 0,57 | 0,39 | 1,52 | 0,024 |
| Re-5075 | 0,1 | 0,35 | 0,79 | 0,57 | 0,87 | 0,6 | 0,42 | 0,56 | 0,017 |
| Re-5076 | 0,85 | 2,69 | 0,68 | 0,5 | 0,91 | 0,61 | 0,63 | 0,5 | 0,022 |
| Re-5116 | 0,67 | 4,18 | 0,65 | 0,52 | 0,93 | 0,58 | 0,52 | 0,82 | 0,045 |
| Re-5120 | 0,72 | 0,82 | 0,67 | 0,54 | 0,9 | 0,59 | 0,34 | 0,93 | 0,085 |
| Re-5123 | 0,53 | 0,77 | 0,65 | 0,49 | 0,94 | 0,57 | 0,46 | 1,28 | 0,055 |
| Re-5064 | 0,66 | 0,32 | 0,7 | 0,48 | 0,91 | 0,61 | 0,3 | 0,71 | 0,058 |

| Bezeich- nung | Triplet | <u>C₂₄tetra</u> 17αHop | <u>C₁₉-C₂₉tri</u> 17α-Hop | Ū | ō | Verteilung MA-Steroide | C ₂₈ /(C ₂₈ +C ₂₉) -MA- Steroide | TA+MA | Verteilung M-DBT 4:2/3:1 [%] | MPI-1 | MPI-2 | 4-M-DBT 1-M-DBT | <u>1-M-DBT</u> DBT |
|------------------|---------|--------------------------------------|--|-------|-------|---------------------------|--|-------|------------------------------------|-------|-------|--------------------|-----------------------|
| Re-3571 | 9,35 | 0,097 | 7,26 | n.b. | 0,14 | 38,8:34,6:26,5 | 0,57 | 0,42 | 48,1:30,7:21,2 | 0,89 | 0,95 | 2,27 | 0,9 |
| Re-3572 | 0,75 | 0,046 | 0,37 | n.b. | n.b. | 31,7:42,1:26,2 | 0,62 | 0,24 | 49,5:31,7:18,8 | 0,95 | 1,01 | 2,63 | 0,80 |
| Re-3573 | 0,73 | 0,096 | 0,72 | 0,077 | 0,046 | 31,7:43,5:24,8 | 0,64 | 0,35 | 44,6:34,2:21,2 | 1,03 | 1,13 | 2,11 | 1,18 |
| Re-3574 | 0,81 | 0,048 | 0,38 | 0,065 | n.b. | 33,8:38,1:28,1 | 0,58 | 0,32 | 52,5:28,9:18,6 | 1,04 | 1,11 | 2,82 | 1,06 |
| Re-3575 | 0,87 | 0,047 | 0,43 | 0,058 | n.b. | 36,2:39,1:24,7 | 0,61 | 0,21 | 58,3:24,8:16,9 | 1,06 | 1,15 | 3,45 | 0,82 |
| Re-3576 | 3,02 | 0,086 | 2,34 | 0,207 | n.b. | 32,0:31,8:36,2 | 0,47 | 0,72 | 66,1:20,1:13,8 | 0,90 | 0,94 | 4,78 | 0,95 |
| Re-3577 | 5,04 | 0,165 | 7,07 | n.b. | 0,163 | 34,6:26,4:39,0 | 0,40 | 0,38 | 51,2:32,7:16,1 | 0,71 | 0,83 | 3,18 | 0,65 |
| Re-5063 | 4,75 | 0,044 | 4,69 | 0,063 | 0,056 | 33,0:52,7:14,3 | 0,79 | 0,34 | 47,0:37,9:15,1 | 1,93 | 2,13 | 3,11 | 0,45 |
| Re-5065 | 0,92 | 0,057 | 0,53 | 0,075 | n.b. | 34,9:50,4:14,7 | 0,77 | 0,18 | 53,0:31,1:15,9 | 0,97 | 1,04 | 3,32 | 0,74 |
| Re-5066 | 0,97 | 0,057 | 0,6 | 0,079 | n.b. | 22,7:38,5:38,8 | 0,50 | 0,05 | 51,5:30,0:18,5 | 0,95 | 1,03 | 2,79 | 0,67 |
| Re-5067 | 0,73 | 0,089 | 0,81 | 0,04 | n.b. | 29,6:51,7:18,6 | 0,74 | 0,62 | 21,8:13,9:64,3 | 0,53 | 0,58 | 0,34 | 3,21 |
| Re-5068 | 0,82 | 0,077 | 0,76 | 0,491 | n.b. | 30,7:52,7:17,6 | 0,75 | 0,72 | 52,2:31,6:16,1 | 0,60 | 0,63 | 3,24 | 0,39 |
| Re-5070 | 0,18 | 0,412 | 1,23 | 0,073 | n.b. | 31,3:33,2:35,6 | 0,48 | 0,54 | 42,1:38,3:19,7 | 0,63 | 0,71 | 2,14 | 0,75 |
| Re-5071 | 0,13 | 0,232 | 0,52 | 0,089 | n.b. | 27,9:36,0:36,1 | 0,50 | 0,48 | 42,0:36,2:21,8 | 0,71 | 0,79 | 1,93 | 0,57 |
| Re-5075 | 0,66 | 0,04 | 0,037 | n.b. | 1,13 | 26,2:35,7:38 | 0,49 | 0,42 | 43,1:34,1:22,8 | 0,65 | 0,71 | 1,89 | 0,71 |
| Re-5076 | 3,77 | 0,052 | 1,68 | 0,11 | 0,028 | 36,0:50,6:13,4 | 0,79 | 0,31 | 48,6:28,1:23,3 | 1,06 | 1,15 | 2,09 | 0,95 |
| Re-5116 | 0,99 | 0,414 | 6,17 | 0,072 | 0,103 | 40,3:36,9:22,8 | 0,62 | 0,22 | 54,1:32,7:13,2 | 1,51 | 1,73 | 4,09 | 0,56 |
| Re-5120 | 2,61 | 0,299 | 7,04 | 0,119 | 0,101 | 32,1:37,8:30,1 | 0,56 | 0,37 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |
| Re-5123 | 0,28 | 0,142 | 0,39 | 0,092 | 0,027 | 28,3:37,1:34,6 | 0,52 | 0,48 | 49,3:34,8:15,9 | 1,77 | 2,01 | 3,11 | 0,83 |
| Re-5064 | 1,21 | 0,07 | 0,74 | n.b. | n.b. | 31,8:38,6:29,5 | 0,57 | 0,46 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. |

<u>A-16</u>

| Parameter | Definition |
|---|--|
| <u>Diasterane</u> * Sterane | Verhältnis von 13β , 17α ,20S-Diacholestan+ 13β , 17α ,20R Diacholestan zu 24-Ethyl 5α , 14α , 17α ,20R- Cholestan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramme <i>m</i> / <i>z</i> 217,19 + 218,20) |
| <u>C₂₈</u> * C ₂₉ | Verhältnis von 24-Methyl- 5α , 14α , 17α , $20R$ -Cholestan zu 24- Ethyl- 5α , 14α , 17α , $20R$ -Cholestan; (Datengrundlage: Massen- fragmentogramme <i>m</i> /z 217,19 + 218,20) |
| Reguläre Sterane C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | Verteilung der regulären Sterane basierend auf den relativen Anteilen der 5α , 14β , 17β , $20S+R$ -Cholestane; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 218, 20) |
| $\frac{C_{27}}{(C_{27}-C_{29})}^{*}$ | Relative Anteil der C ₂₇ -Sterane an der Verteilung der regulären Sterane (C ₂₇ -C ₂₉); (Datengrundlage: Massenfragmentogramm m/z 218,20) |
| Diasterane C_{27} : C_{28} : C_{29} | Verteilung der Diasterane basierend auf den relativen Anteilen 13β , 17α 20S+R-Diacholestane; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m/z</i> 259,24) |
| <u>αββ</u> (αββ+ααα) | Verhältnis von 5α , 14β , 17β zu 5α , 14β , 17β + 5α , 14α , 17α -24- Ethly-20R-Cholestan; (Datengrundlage: Massenfragmento- gramme <i>m</i> / <i>z</i> 217, 19 + 218, 20) |
| <u>20S</u> (20S+20R) | Verhältnis von 20S zu 20S+R-24-Ethyl-5α,14α,17α-Cholestan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramme <i>m</i> /z 217,19 + 218,20) |
| <u> </u> | Verhältnis von 18α -22,29,30- <i>trinorneo</i> -Hopan zur Summe aus 18α -22,29,30- <i>trinorneo</i> -Hopan und 17α -22,29,30- <i>trinor</i> -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| <u>nor-Hop.</u> * Hop | Verhältnis von 30- <i>nor</i> -17 α ,21 β -Hopan zu 17 α ,21 β Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191 18) |
| dinor-Hop. Hop. | Verhältnis von 28,30- <i>dinor</i> -17 α ,21 β -Hopan zu 17 α ,21 β -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| Triplet * | Verhältnis der C ₂₆ -tricyclischen Terpane (R+S) zu C ₂₄ - tetraycylischem Terpan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| <u>ΣC₁₉-C₂₉tri_</u> * Hop | Verhältnis der Summe der tricyclischen Terpane (C _{19⁻29}) zu 17 α ,21 β -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| <u>C₂₄tetra</u> Hop | Verhältnis des C ₂₄ -tetracyclischen Terpan zu 17 α -Hopan; (Da- tengrundlage: Massenfragmentogramm m/z 191.18) |
| homo-Hopan- Index | Verhältnis des 17α , 21β - <i>pentakishomo</i> -Hopan (22S+R) zur Summe der 17α , 21β - <i>homo</i> -Hopane; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m/z</i> 191,18) |
| GI | Verhältnis von Gammaceran zu 17 α -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm m/z 191,18) |
| OI | Verhältnis von 18 α -Oleanan zu 17 α ,21 β -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| BNH TNH | Verhältnis von 17α -28,30- <i>dinor</i> -Hopan zu 17α -25,28,30- <i>trinor</i> -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191,18) |
| $\frac{\alpha\beta}{\alpha\beta+\beta\alpha}$ | Verhältnis von 17α , 21β -Hopan zur Summe aus 17α , $\overline{21\beta}$ -Hopan und 17β , 21α -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m/z</i> 191,18) |

Tabelle A5: Definitionen der Parameter. *: Die gekennzeichneten Parameter wurden für die Korrelationsanalyse verwendet.

| Parameter | Definition |
|---|--|
| <u>22S</u> 22S+22R | Verhältnis von 17α ,21 β -22S-homo-Hopan zur Summe aus 17α ,21 β -22S- <i>homo</i> -Hopan und 17α ,21 β -22R- <i>homo</i> -Hopan; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 191 18) |
| Verteilung MA- Steroide C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ | Verteilung der relativen Anteile der MA-Steroide mit 27, 28 und 29 Kohlenstoffatomen; für jede Kohlenstoffzahl wurden folgen- de Konfigurationen berücksichtigt: 5β ,10 β (CH ₃)-20S, 5β (CH ₃),10 β -20S, 5β ,10 β (CH ₃)-20R, 5β (CH ₃),10 β -20R, 5α ,10 β (CH ₃)-20S; 5α ,10 β (CH ₃)-20R; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m/z</i> 253,20) |
| C ₂₈ /(C ₂₈ +C ₂₉)- MA-Steroide * | Verhältnis von C ₂₈ -MA-Steroide zur Summe aus C ₂₈ und C ₂₉ - MA-Steroide; berücksichtigte Isomere: siehe "Verteilung MA- Steroide"; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm m/z 253,20) |
| TA/TA+MA * | Verhältnis von C ₂₈ -TA-Steroid (20S+R) zur Summe aus C ₂₈ - TA-Steroid (20S+R) und C ₂₉ -MA-Steroide (berücksichtigte Konfigurationen: 5 β ,10 β (CH ₃)-20S, 5 β (CH ₃),10 β -20S, 5 β ,10 β (CH ₃)-20R, 5 β (CH ₃),10 β -20R, 5 α ,10 β (CH ₃)-20S; 5 α ,10 β (CH ₃)-20R); (Datengrundlage: Massenfragmentogram- me <i>m</i> / <i>z</i> 231,12 + 253,20) |
| Ni/(Ni+VO) | Verhältnis der Ni- zu VO-Porphyrine als Summenparameter basierend auf UV-Absorbtion |
| Verteilung DPEP C ₃₀ :C ₃₁ :C ₃₂ | Verteilung der relativen Anteile der dominierenden DPEP- Porphyrine basierend auf der Verteilung der quasi- Molekülionen |
| PMP | Verhältnis des C ₂₈ -Etio-Porphyrins zu C ₃₂ -DPEP-Porphyrin |
| Pri/Phy | Verhältnis von Pristan zu Phytan; (Datengrundlage: GC-FID) |
| Pri/ <i>n</i> -C ₁₇ | Verhältnis von Pristan zu <i>n</i> -Heptadekan; (Datengrundlage: GC-FID) |
| Phy/ <i>n</i> -C ₁₈ | Verhältnis von Phytan zu <i>n</i> -Oktadekan; (Datengrundlage: GC-FID) |
| Verteilung M-DBT 4:2/3:1 [%] | Verteilung der methylsubstituierten Dibenzothiophene basie- rend auf den relativen Anteilen 4-Methyl-, Summe aus 2- und 3-Methyl- und 1-Methyl-Dibenzothiophen; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m/z</i> 198,05) |
| <u>4-M-DBT</u> 1-M-DBT | Verhältnis von 4-Methyl- zu 1-Methyl-Dibenzothiophen; (Datengrundlage: Massenfragmentogramm <i>m</i> /z 198,05) |
| <u>1-M-DBT</u> DBT | Verhältnis von 1-Methyl-Dibenzothiophen zu Dibenzothiophen; (Datengrundlage: Massenfragmentogramme <i>m</i> /z 184,03 + 198,05) |
| MPI-1 | 1,5 * (2-Methyl- + 3-Methylphenanthren)/(Phenantren + 9- Methyl- + 1-Methylphenantren); (Datengrundlage: Massen- fragmentogramme <i>m</i> / <i>z</i> 178,08 + 192,09) |
| MPI-2 | 3 * (2-Methylphenantren)/(Phenantren + 9-Methyl- + 1-Methyl- phenantren); (Datengrundlage: Massenfragmentogramme <i>m</i> /z 178,08 + 192,09) |

Fortsetzung Tabelle 5



Abb. A5: Ausgewählte Strukturen einiger Kohlenwasserstoff-Biomarker.





Abb. A6: Massenspektrum von β -Carotan. *m*/z 207 und 281: Säulenbluten.



Abb. A7: Massenspektrum von Pristan.



Abb. A8: Massenspektrum von Phytan.



Abb. A9: Massenspektrum von 2-Methyl-Pentacosan.



Abb. A10: Massenspektrum von 3-Methyl-Pentacosan.



Abb. A11: Massenspektrum von Nonadecyl-Cylohexan.

Persönliche Daten:

| Name: | Thomas Möhring | |
|-------------------------|--|--|
| Geburtsdatum: | 11.04.1971 | |
| Geburtsort: | 49401 Damme | |
| Familienstand: | Verheiratet, 1 Kind | |
| | | |
| Schulausbildung: | | |
| August 1977 – Juni 1981 | Grundschule Damme | |
| August 1981 – Juni 1983 | 3 Orientierungsstufe Damme | |
| August 1983 – Juni 1990 |) Gymnasium Damme Erwerb der allgemeinen Hochschulreife | |
| Wehrersatzdienst: | | |

| Juni 1990 – September 1991 | Zivildienst als Rettungssanitäter |
|----------------------------|-----------------------------------|
| | Malteser Hilfsdienst e.V. |

Rettungswache Damme

Hochschulstudium :

| Oktober 1991 | Beginn des Studiums Diplom-Chemie an der Carl von |
|--------------|--|
| | Ossietzky Universität Oldenburg |
| Oktober 1001 | Dependentudium Diplometudionaënae Chemie und Merin |

- Oktober 1994 Doppelstudium Diplomstudiengänge Chemie und Marine Umweltwissenschaften
- Juni 1997 Abschluss des Studiums als Diplom-Umweltwissenschaftler

Titel der Diplomarbeit: Optimierung einer hochleistungsflüssigkeitschromatographischen Methode zur Trennung von Pigmenten und die Anwendung auf Torfproben

Tätigkeiten:

| 01. August 1997 – 31. Januar 2001 | Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) |
|-----------------------------------|---|
| Seit August 2001 | Wissenschaftlicher Angestellter bei der BioVisioN AG, Hannover |

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Thomas Möhring Hamburg, den 22. August 2003