

INFRAROTSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ORGANISCHER GESTEINSEXTRAKTE

Von

K. ERŐSS-KISS, Cs. SAJCÓ* und E. PUNGOR

Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie, Technische Universität
Budapest

Eingegangen am 5. April 1972

Die vorliegende Arbeit behandelt die Prüfung der Infrarotspektren, die wir aus den säulenchromatographisch getrennten organischen Extrakten von Erdöl- und Erdgas-Muttergesteinen gewannen. Die Arbeit ist ein Teil des Fragenkomplexes der Zusammenhänge zwischen den Erdöl- und Erdgasvorkommen und den geologischen Verhältnissen und soll zur Förderung der Prospektion natürlicher Brenn- und Rohstoffe beitragen.

Dieser Fragenkomplex hat eine mannigfaltige Literatur, die jedoch nur zum geringen Teil Untersuchungen über die Muttergesteine enthält.

Die Entwicklung der Trennmethode und der meßtechnischen Nachweisverfahren schuf die Voraussetzung, die organischen Verbindungen in den Gesteinen zu untersuchen und weitreichendere Informationen zu gewinnen, als durch die Elementaranalyse erhalten werden können. Es ergibt sich also die Möglichkeit, auf Grund der Menge und Qualität der organischen Stoffe, für ein gegebenes Gebiet die während der geologischen Perioden entstandenen Kohlenwasserstoffmengen abzuschätzen, wodurch die Prospektion nicht mehr allein dem Zufall überlassen wird.

Als Muttergesteine werden Gesteine bezeichnet, die sich gleichzeitig mit den organischen Stoffen, aus denen sich Erdöl und Erdgas bildeten, ablagerten. Sie bestehen hauptsächlich aus Pelit (Ton, Mergel und seltener Kalkstein). Das Muttergestein ist manchmal einige hundert Kilometer vom Lagerstein entfernt, weshalb seine Prüfung auch vernachlässigt wurde. Aus dem Muttergestein läßt sich das Öl nur bergmännisch gewinnen.

Das Muttergestein enthält im Durchschnitt 0,5 bis 2,7% organische Stoffe, die sich nach vielen Gesichtspunkten unterteilen lassen. Bei unserer Arbeit wurden vier Haupttypen unterschieden, innerhalb derer noch beträchtliche Abweichungen möglich sind.

1. Paraffinkohlenwasserstofftyp. (Abweichungen sind hinsichtlich des Verzweigungsgrades und des zyklischen Anteils vorhanden.)
2. Terpenoid-Typ. (Unterschiede können hier im Grad und Ort der Un-

* Geochemisches Forschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften

gesättigkeit, in der Höhe des zyklischen Anteils sowie in der Qualität und Quantität der Substituenten bestehen.)

3. Aromatischer Typ, mit einem oder mehreren Ringen (hier sind Unterschiede in der Quantität und Qualität der Substituenten festzustellen).

4. Asphaltener Typ, worunter die kondensierten, aromatischen Systeme zu verstehen sind. (Abweichungen ergeben sich hier im Kondensationsgrad und in Qualität und Menge der Substituenten.)

Der Gehalt an organischen Stoffen im Muttergestein ist das Ergebnis einer langen Umwandlung (im Laufe von Jahrmillionen) der im Muttergestein eingeschlossenen organischen Ablagerungen. Die Umwandlung erfolgte über Zersetzungs- und Kondensationsabschnitte, die sich ablösten und je nach Gesteinsart und Lagerstätte mit verschiedener Geschwindigkeit und in verschiedenem Verhältnis vor sich gingen. Daher sind die organischen Stoffe verschiedener Muttergesteine sehr verschieden. Zuzufolge der größeren Poren des Lagergesteins wandert das Öl aus dem Muttergestein in das Lagergestein (Migration). Die Entfernung zwischen Bildungsstelle und Lager kann sehr verschieden sein. Während der Wanderung entfernt sich zuerst das Paraffin, ihm folgen die terpenoiden Typen und zuletzt die Aromaten und kondensierten Aromaten. Somit kann das Verhältnis dieser vier Typen zueinander, wie z. B. Paraffin zu Terpen, Aufschluß über die Zeitpunkte und die Reihenfolge der Bildung der Lagerstätten geben.

Aus der ausgedehnten Literatur wurden die unten angegebenen Quellen benutzt [1—10].

Experimenteller Teil

Es wurden 13 Proben untersucht. 10 Tiefbohrproben stammten aus den Muttergesteinen der 1965 im Raume Algyó entdeckten Erdöl- und Erdgasfelder und eine aus dem Lagergestein. Eine Probe war ein kohlenhaltiger Schiefermergel (Kantavár, Mecsek), eine andere ein Tonschiefer (Ablakoskő-völgy, Bükk). Die letzten drei Proben dienten als Vergleichsgrundlage.

Die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine wurde mit Röntgenstrahlbeugung bestimmt.

Die organischen Extrakte der Gesteine wurden in Fraktionen getrennt und die einzelnen Komponenten nach technischen Analysenmethoden, wie Derivatographie, Gaschromatographie, Ultraviolettspetrophotometrie und Infrarotspektroskopie untersucht. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Untersuchung zusammengefaßt.

Es wurden folgende Arbeitsgänge unternommen: die Proben wurden in einer Kugelmühle zerkleinert, danach mit einem Sieb mit 0,06 mm Maschenweite gesiebt. Anschließend wurde 40 Stunden lang in einem Soxhletapparat

mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Benzol und Äthanol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde auf einem Wasserbad verdampft und der zurückgebliebene Extrakt abgewogen. Die chromatographische Trennung der Extrakte erfolgte bei einem Überdruck von 0,3 atü, auf einer Adsorptionssäule mit der Elutionsmethode. Die Glassäule war 1020 mm hoch und hatte einen Durchmesser von 4 mm. Als Adsorbent wurde engporiges Silikagel (\varnothing 10–25 Å) der Firma Merck verwendet. Das Verhältnis der aufgetragenen Extraktmenge zum Gewicht der Füllung (7 g) betrug ungefähr 1:70. Der Extrakt wurde auf einmal auf die Säule aufgebracht und mit der folgenden Reihe eluiert:

20 ml Petroläther (30–50° Fraktion, benzolfrei), 5 ml Zyklohexan, 5 ml Tetrachlorkohlenstoff, 5 ml Xylol, 5 ml Toluol, 5 ml Benzol, 5 ml Chloroform, 5 ml Äther, 5 ml Tetrahydrofuran, 5 ml Äthylazetat, 5 ml Anilin, 5 ml n-Amylalkohol, 5 ml Azeton, 5 ml Methyl-Äthyl-Keton, 5 ml Äthanol, 5 ml Methanol, 5 ml Wasser, 5 ml Eisessig und 10 ml Pyridin.

Am Säulenende wurden die als Ringe gut unterscheidbaren Fraktionen, im allgemeinen je 5 ml abgenommen, oft wurden sie jedoch auch in 0,5 ml-Fraktionen unterteilt. Dadurch ergeben sich für die verschiedenen Proben unterschiedliche Fraktionszahlen.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Fraktionen wurden folgendermaßen durchgeführt:

Die einzelnen Fraktionen wurden auf je 1g IR-reines Kaliumbromid aufgebracht. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vibrator homogenisiert und das erhaltene Pulver bei 250 atü zu Pastillen gepreßt. Von diesen wurden im Spektralgebiet von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ mit dem IR-Spektrophotometer UR 10 von Zeiss Spektren aufgenommen. Die Spektren der Fraktionsreihe je eines Gesteinstyps wurden eines unter dem anderen dargestellt, so daß sich die Qualitätsänderung der Komponenten mit der Änderung der Fraktionszahl gut verfolgen läßt.

Aus den IR-Spektren wurden die in den einzelnen Fraktionen vorkommenden funktionellen Gruppen und ihr Verhältnis zueinander bestimmt. Das angewandte Verfahren soll an einem der zehn Muttergesteine ausführlich beschrieben werden. Danach werden in einer tabellarischen Zusammenstellung die Zusammenhänge aller Proben, die in ähnlicher Weise analysiert wurden, gezeigt.

Als Beispiel führen wir die Probe »Algyő 55« an. Diese wurde aus einer Tiefe von 2343 m entnommen und besteht aus einem Gemisch von Glimmer, Dolomit und Kalk in einem aleuritischen Sandstein. Die IR-Spektren der Fraktionsreihe des organischen Extraktes zeigt Abb. 1, es wurden 26 Fraktionen isoliert, deren Zusammensetzung sich in folgender Weise ändert:

In den Fraktionen 1 und 2 treten nur die Spektralbanden von normalen Kohlenwasserstoffen auf. Die Banden liegen zwischen $3000 - 2800$ und $1480 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei 720 cm^{-1} . In den Fraktionen 3 bis 5 ist in geringem Maße

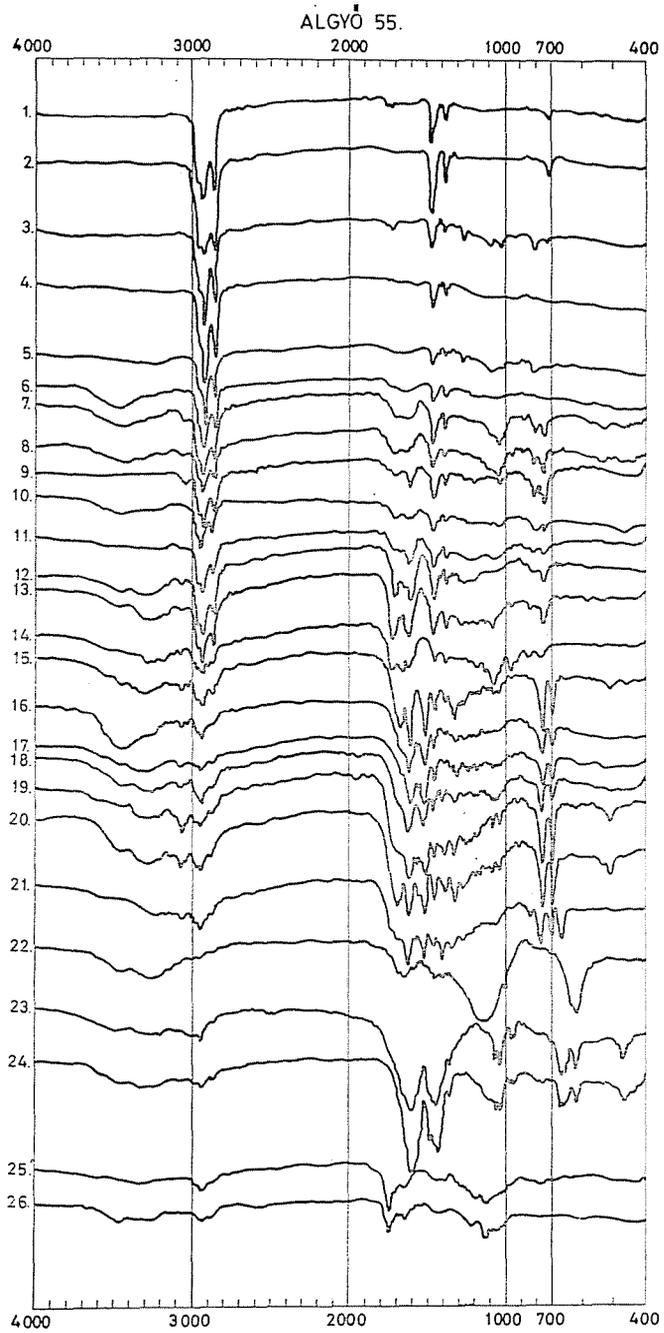


Abb. 1. Die IR-Spektren der Fraktionsreihe des organischen Extraktes der Probe »Algyö 55«

Zusammenfassung der IR spektroskopischen Untersuchung der Fraktionen der Gesteinsextrakte

Zeichen der Probe	Algyó ^o 285, 2/6	Algyó ^o 55, 1/6	Algyó ^o -52, 3/3	Algyó ^o -53, 1/6	Algyó ^o 53, 1/6	Algyó ^o 53, 1/6	Algyó ^o 79, 2/1	Algyó ^o 107, 1/2	Deszk- 1/A -5/1	Algyó ^o 58, 2/8	Algyó ^o 30, 3/2	Kanta- vár	Abiakoskó völgy
Tiefe des Vorkommens [m]	1953	2343	2369	2368	2369	2371	2393	2406	2414	2416	2708		
Mineralogische Kennzeichnung	Aleuriti- scher Sandstein Oberpanno- nischer Speicher	Kalkiger, glimmeriger dolomitischer aleuritischer Sandstein	Kalkiger, dolomiti- scher Aleurit	Dolomiti- scher kalkiger, aleuriti- scher Sandstein	Kalkiger, dolomiti- scher, aleuritischer Sandstein	Dolomiti- scher, kalkiger Sandstein	Glimmeriger, dolomiti- scher Lehmergel	Glimmeriger, kalkiger, dolomiti- scher Sandstein	Dolomiti- scher Lehmergel	Sandiger Lehmergel	Kalkiger Ton	Schwarzer Schiefer- letten Kalk- stein mit Kohle- gehalt	Violettgrauer Schiefer mit dispersem Gehalt an organischen Stoffen
	in unterpannonische Muttergestein												
Zahl der Fraktionen	29	26	31	34	32	28	20	28	32	29	31	29	23
Prozentuale Verteilung der Fraktionstypen	20,66	23,0	19,4	14,6	6,25	14,3	26,3	17,9	18,7	13,8	16,1	17,3	26,1
			25,8	53,0	65,75	39,3	31,6	32,1	28,1	38,0	32,0	20,5	56,5
Zeichenerklärung			22,6	11,8	9,3	25,0	26,3	25,0	31,3	20,6	22,6	34,5	
Paraffintyp.		20,66											
Terpenoidtyp													
Aromatischer typ.													
Asphaltthener typ.	20,66	19,0	32,2	20,6	18,7	21,4	15,8	25,0	21,9	27,6	29,0	27,6	8,7
													8,7

Abb. 2. Die Abweichungen in der Fraktionszahl und in der prozentualen Verteilung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe der einzelnen Fraktionstypen

auch das Vorkommen anderer Gruppen zu beobachten, u. zw. zyklische Verbindungen ($1100-900\text{ cm}^{-1}$), wenige Doppelbindungen (bei 1600 cm^{-1}) und wenige Verzweigungen (zwischen $1380-1360\text{ cm}^{-1}$). Von der sechsten bis zur vierzehnten Fraktion herrscht der terpenoide Charakter vor, für den neben den Paraffinkomponenten die Hydroxylgruppen ($3600-3300\text{ cm}^{-1}$), zahlreiche Doppelbindungen (1600 und $900-800\text{ cm}^{-1}$) sowie die Anwesenheit von Carbonylgruppen ($1700-1600\text{ cm}^{-1}$) kennzeichnend sind. Die fünfzehnte Fraktion ist die erste Aromatenfraktion, wo als Substituenten Hydroxylgruppen ($3600-3330\text{ cm}^{-1}$), Carbonylgruppen ($1700-1600\text{ cm}^{-1}$) sowie Paraffinkohlenwasserstoffe ($3000-2800$ sowie $1500-1350\text{ cm}^{-1}$) in Metasubstitution (750 und 700 cm^{-1}) vorkommen. Bis zur Fraktion 22 sind sie einander sehr ähnlich. Von dort beginnt die Kondensation der aromatischen Ringe, die durch eine verminderte Intensität der CH-Valenz- und Deformationsbanden (über 3000 und zwischen 800 und 700 cm^{-1}) angezeigt wird, während in den Bereichen $1600-1400$ und unter 700 cm^{-1} der Gerüstschwingungen eine starke Intensitätszunahme zu beobachten ist. Die größten Abweichungen der Fraktionen voneinander sind beim kondensierten, sog. Asphaltentyp zu verzeichnen.

In den Spektren der Fraktionen 23 und 24 sind die intensivsten Gerüstschwingungen im Bereich $1600-1400\text{ cm}^{-1}$ wahrzunehmen. In den Fraktionen 25 und 26 werden die Spektralbanden mit zunehmendem Kondensationsgrade verschwommen, außerdem treten in starkem Maße Carbonylgruppen als Substituenten auf ($1800-1700\text{ cm}^{-1}$).

Werden die weiteren Gesteinsproben nach ähnlichen Methoden untersucht und die einzelnen Fraktionen ihrer organischen Extrakte verglichen, erhält man mit Hilfe der zusammenfassenden, schematischen Zeichnung in Abb. 2 ein Bild über unsere Untersuchungsergebnisse, das zeigt, daß in Abhängigkeit vom Gesteinstyp bedeutende Abweichungen in der Fraktionszahl und in der prozentualen Verteilung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe der einzelnen Fraktionstypen erscheinen.

Der Paraffintyp zeigt in seinem Anteil die geringsten Schwankungen, die des aromatischen Typs sind größer, werden aber vom terpenoiden und Asphaltentyp noch übertroffen. Die Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und mineralischem Charakter sowie die nach anderen technischen Analysemethoden gewonnenen Informationen und Zusammenhänge sollen in einer späteren Arbeit veröffentlicht werden.

Zusammenfassung

Es wird versucht, die Zusammenhänge zwischen geologischen Verhältnissen und Erdgas- bzw. Erdöllagerstätten mit IR-spektroskopischen Prüfungen der Muttergesteine zu untersuchen. In der Arbeit werden Angaben über die IR-Spektren der organischen Extrakte des Mutter- und des Lagergesteins der Algyőer Lagerstätte gemacht. Mit einem Gemisch von

Benzol und Äthanol (1 : 1) wurden Extrakte gewonnen. Die Extrakte wurden nach der Elutionsmethode säulenchromatographisch getrennt. Als Adsorbent wurde Silikagel benutzt. Die Eluate wurden abgedampft und mit der KBr-Pastillentechnik der IR-Untersuchung unterzogen. Bei der Auswertung der Spektren konnte festgestellt werden, daß in den einzelnen Extrakten das Verhältnis von Paraffin-, Terpenoiden-, aromatischen und Asphaltenfraktionen unterschiedlich ist.

Literatur

1. BEITCHMAN, B. D.: J. Res. Natl. Bur. Std. A., **63**, (2), 189 (1959).
2. CHELTON, H. M., TRAXLER, R. N.: World Petrol. Conf., Proc. 5th. N. Y. **5** (19), 247 (1959)
3. FERGUSON, W. S.: Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., **46** (9), 1613 (1962)
4. FRIEDEL, R. A., QUEISER, J. A.: Anal. Chem., **28**, 22 (1956)
5. GREENFELD, S. H., WRIGHT, J. R.: Mater. Res. Std., **2**, 738 (1962)
6. RÓZSAVÖLGYI, J., SAJGÓ, Cs.: Földtani Közlöny, **101**, 13 (1971)
7. SCHWEIER, H. E.: Anal. Chem., **30** (2), 205 (1958)
8. STEWART, H. E.: J. Res. Natl. Bur. Std., **58**, 265 (1957).
9. VÁMOS, E.: Kromatográfia, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1959.
10. YEN, T. F., ERDMAN, J. G.: Am. Chem. Soc. Div. Petrol Chem. Prep., **7** (1), 5 (1962)

Dr. Klára ERŐSS-KISS }
Csanád SAJGÓ } H-1502 Budapest, Postfach 91, Ungarn
Prof. Dr. Ernő PUNGOR }