

Katagenese

Im Rahmen der Katagenese wird in einem Muttergestein aus dem Kerogen Öl gebildet. Das erfolgt bei Temperaturen ab ca. 70°C, wobei eine genaue Temperaturgrenze nicht angegeben werden kann. Je nach Kerogentyp bzw. auch je nach der Verweildauer eines Sediments in einem bestimmten Temperaturregime setzt die Ölgenese im Sediment etwas früher oder später ein. Überschreitet die Ölbildung mengenmäßig einen Schwellenwert, so kann das neugebildete Öl aus dem Muttergestein ausgestoßen werden, es erfolgt primäre Migration (siehe II.1.3.).

Metagenese

Mit fortschreitender Ölgenese wird das übrigbleibende Kerogen immer relativ C-reicher und die gebildeten Kohlenwasserstoffe werden immer leichter und C-ärmer (das Verhältnis H/C wird immer größer; Abb. 4) bis letztendlich im Stadium der Metagenese (ab ca. 200° C) nur mehr Methan (CH₄) gebildet wird. Das noch im Muttergestein vorhandene Öl wird durch Cracken in immer leichtere Kohlenwasserstoffe und dann in Methan umgewandelt. Das restliche Kerogen bleibt schließlich als nicht mehr reaktives „totes“ Kerogen („dead carbon“) übrig. Der geforderte Temperaturbereich kann auch durch gebirgsbildende (tektonische) und/oder vulkanisch-magmatische Vorgänge bedingt sein.

Bei weiterem Temperaturanstieg tritt die Phase der Anchimetamorphose als Vor- bzw. Übergangsstufe zur Metamorphose (Gesteinsumwandlung) ein. In dieser Phase beginnt sich das verbleibende Kerogen in Graphit umzuwandeln, Kohlenwas-

serstoffe werden daher nicht mehr gebildet.

Literaturauswahl für das Hauptkapitel II.1.1.:

BROOKS, J. et al. 1987; CORNELIUS, C.-D. 1978; CZURDA, K. 1972; DOW, W. G. 1978; GOLD, Th. & SOTER, St. 1980 und 1982; GRUNAU, H. R. 1983; HEDBERG, H. D. 1982; HEEK, K. H. van, JÜNTGEN, H., LUFT, K.-F. & TEICHMÜLLER, M. 1971; HORSFIELD, B., DISKO, U. & LEISTNER, F. 1989; HUC, A. Y. 1990; JÜNTGEN, H. & KLEIN, J. 1975; KÖSTER, J., KULKE, H. & LADWEIN, H. W. 1992; KRATOCHVIL, H. & LADWEIN, H. W. 1984a; KUCKELKORN, K., HILTMANN, W. & SCHWERD, K. 1990; KUCKELKORN, K. & HILTMANN, W. 1990; LADWEIN, H. W. 1983a; LADWEIN, H. W., SEIFERT, P. & SCHMIDT, F. 1989; LARTER, St. 1989; LEYTHAEUSER, D. & LADWEIN, H. W. 1992; MELTON, C. E. & GIARDINI, A. A. 1984; MEINHOLD, R. 1983; OURISSON, G., ALBRECHT, P. & ROHMER, M. 1984; PETERS, K. E., ISHIWATARI, R. & KAPLAN, I. R. 1977; POWELL, T. G. & SNOWDON, L. R. 1983; PRICE, L. C. 1983; RITTER, U. 1984; ROBERT, P. 1988; ROSELT, G. 1980; ROYDEN, L., SCLATER, J. G. & VON HERZEN, R. P. 1980; SAXBY, J. D. 1982; SCHMOKER, J. W. 1984; SIEVER, R. 1983; SNOWDON, L. R. & POWELL, T. G. 1982; STONE, I. J. & COOK, A. C. 1979; TEICHMÜLLER, M. 1971; TEICHMÜLLER, M. & TEICHMÜLLER, R. 1975; TISSOT, B., DURAND, B., ESPITALIE, J. & COMBAZ, A. 1974; TISSOT, B., BARD, J. F. & ESPITALIE, J. 1980; TISSOT, B. & PELET, R. 1981; TISSOT, B. & WELTE, D. 1984; TREIBS, A. & HIRNER, A. 1982; UNGERER, P. 1989; VASSOEVIC, N. V. & SOKOLOV, V. A. 1980; WASSOJEWITSCH, N. B., KORTSCHAGINA, J. I., LOPATIN, N. W., TSCHERNYSCHEW, W. W. & TSCHERNIKOW, K. A. 1969; WELTE, D. H. 1966 und 1977; WELTE, D. H. & YÜKLER, M. A. 1981; WRIGHT, N. J. R. 1980; YALCIN, M. N. & WELTE, D. H. 1988; ZIEGENHARDT, W. 1975; ZIMMERLE, W. 1985.

II.1.2. Geochemie der Kohlenwasserstoffe

von Werner LADWEIN und Franz SCHMIDT

II.1.2.1. Definitionen

Kohlenwasserstoffe sind Verbindungen, welche nur die Atome Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Diese Verbindun-

gen zusammen mit verschiedenen „Nicht-Kohlenwasserstoffen“ bauen Öl und Gas auf. Erdöl und Erdgas als Kombination von Kohlenwasserstoffen und Nichtkohlenwasserstoffen werden in der engli-

schen Sprache unter dem Begriff „petroleum“ zusammengefaßt, welcher in seiner Bedeutung nichts mit dem deutschen Wort Petroleum (als Erdölprodukt) zu tun hat. Öl und Gas, die Rohstoffe, nach welchen die Erdölindustrie sucht, beinhalten somit Kohlenwasserstoffe und Verbindungen, welche andere Elemente als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Dies sind die sogenannten NSO-Verbindungen. NSO steht für die Elemente Stickstoff (N), Schwefel (S) und Sauerstoff (O), weil diese Elemente die meisten Nichtkohlenwasserstoffverbindungen in Öl und Gas aufbauen.

Zumindest innerhalb dieses Kapitels wird der Begriff Kohlenwasserstoffe nur im chemischen Sinn, wie oben angeführt, verwendet. Anderswo ist die Verwendung meist im Sinne von „petroleum“ zu verstehen.

Erdöl, Erdgas und auch NSO-Verbindungen gehen z. T. aus Bitumen hervor.

Bitumen ist die in einem Gestein vorhandene organische Substanz, welche in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Im Gegensatz zu Bitumen steht Kerogen, aus welchem das Bitumen gebildet wird und welches den unlöslichen Anteil des organischen Materials ausmacht. Ein erheblicher Teil der Kohlenwasserstoffe entsteht direkt aus dem Kerogen.

II.1.2.2. Erdöl

Erdöl kann nach verschiedenen Methoden beschrieben und klassifiziert werden. Eine Möglichkeit ist mit der Dichte bzw. dem dazu umgekehrt proportionalen Begriff der „API-gravity“ gegeben:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5/\text{Dichte bei } 60^{\circ}\text{F}) - 131,5$$

Normale Öle haben etwa 25° bis 45° API; schwere Öle (mit hoher Dichte) haben Werte kleiner als 20° API. Die Abkürzung API bedeutet „American Petroleum Institute“.

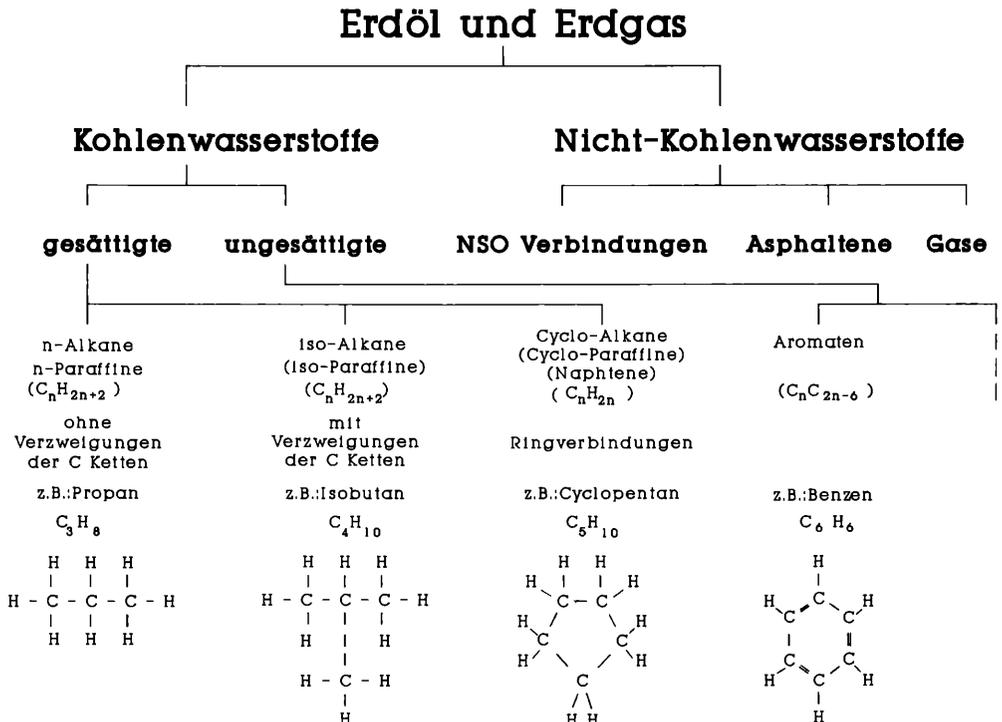


Abb. 6. Einteilung von Erdöl und Erdgas nach chemischen Kriterien

Chemische Hauptgruppen

Die exakte Einteilung von Kohlenwasserstoffen erfolgt nach chemischen Kriterien (Abb. 6). Die chemischen Hauptgruppen, in welche Öle durch Chromatographie aufgetrennt werden können, sind:

- gesättigte Kohlenwasserstoffe
- ungesättigte Kohlenwasserstoffe und NSO-Verbindungen plus Asphaltene.

Die chromatographische Auftrennung der Öle in ihre Hauptbestandteile bildet auch die Basis für die Nomenklatur der Öle (aromatisch, paraffinisch, naphthenisch, . . . ; Abb. 7).

Die Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe wird auch als Paraffine oder Alkane bezeichnet. Die Untergruppen sind

- n-Alkane (oder n- bzw. Normal-Paraffine)
- iso-Alkane (oder iso-Paraffine)
- cyclo-Alkane (oder cyclo-Paraffine bzw. auch Naphthene).

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe werden hauptsächlich durch die Gruppe aromatischer Verbindungen vertreten, daher spricht man bei diesen Kohlenwasser-

stoffen im Rahmen der Exploration praktisch nur von der Gruppe der Aromaten.

NSO-Verbindungen oder heterozyklische Kohlenwasserstoffe sind genauso wie die Asphaltene Nicht-Kohlenwasserstoffe. Die Asphaltene bestehen aus sehr großen Molekülen, welche im Gegensatz zu den heterozyklischen Verbindungen nicht mehr mit n-Pentan extrahierbar sind.

Spezielle Verbindungen

Neben der Unterteilung nach chemischen Hauptgruppen werden in der organischen Geochemie spezifische Verbindungen nach funktionalen Kriterien zusammengefasst.

Hier sind die sogenannten „Biomarker“ („BIOlogical MARKER“) anzuführen. Biomarker sind Verbindungen, welche, wie ihr Name bereits andeutet, Informationen über das Ausgangsmaterial enthalten, aus welchem sie gebildet wurden. Durchwegs wird das biologische Ausgangsmaterial, aus welchem über vielfältige Umbildungsprozesse Erdöl und Erdgas gebildet wird, chemisch und strukturell vollkom-

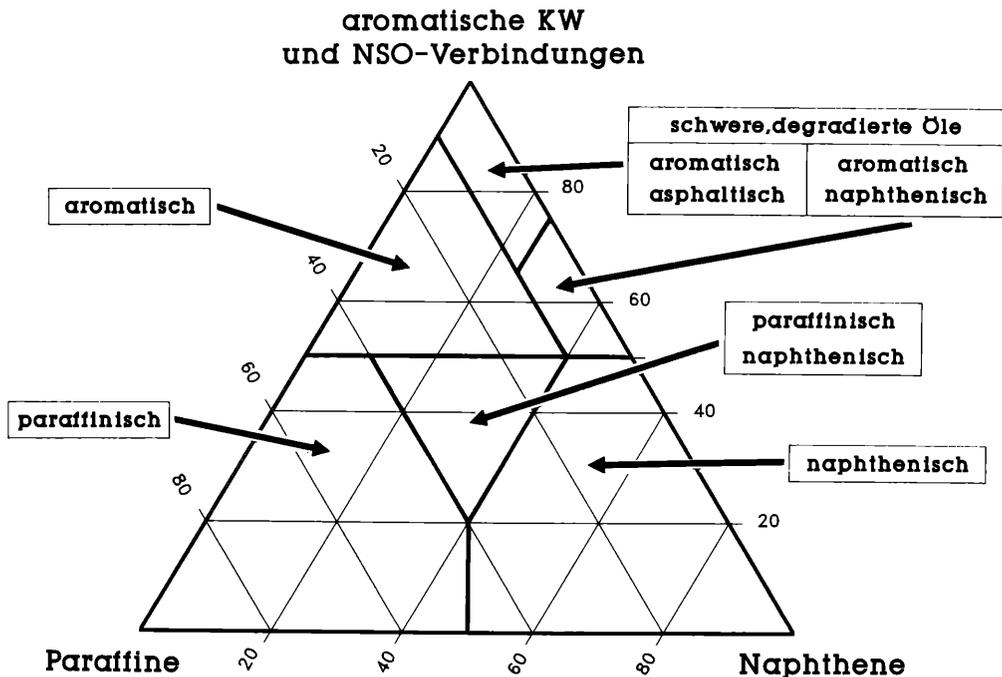


Abb. 7. Bezeichnung von Ölen auf Grund chromatographischer Auftrennungen

men verändert. Es kann dann keine Aussage mehr getroffen werden, aus welchem tierischen oder pflanzlichen Ausgangsmaterial ein Kohlenwasserstoffmolekül hervorgegangen ist. Bei einigen wenigen Verbindungen allerdings kennt man den biologischen Vorgänger („precursor“), bzw. die Familie oder das Environment, wo das Molekül gebildet wurde. Das sind die sogenannten Biomarker oder „chemischen Fossilien“ oder „fingerprint molecules“. Als Beispiele können n-Alkane, Isoprenoide, Porphyrine und Sterane angeführt werden.

Die n-Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe; Hauptbestandteile von durchschnittlichen Erdölen) zeigen mit ihren Verteilungsmustern im Gaschromatogramm das Ausgangsmaterial für diese Kohlenwasserstoffe an. Liegt eine relative Mehrheit von Verbindungen von $C_{>22}$ in den n-Alkanen vor, so handelt es sich hauptsächlich um terrestrisches Ausgangsmaterial (Landpflanzen) für die Kohlenwasserstoffgenese (Abb. 8). Sind die n-Alkane

um C_{17} oder C_{22} die dominanten Verbindungen (Abb. 9), so wurde das untersuchte Öl aus marinem Ausgangsmaterial (Phyto- und Zooplankton) gebildet.

Zwei sehr häufige Isoprenoide sind Pristan und Phytan. Diese werden aus Chlorophyll A gebildet. Durch den Zerfall von Chlorophyll A kommt es zur Bildung von Porphyrin und den beiden erwähnten Isoprenoiden.

Sterane werden aus Steroiden von Organismen gebildet. Die wichtigsten sind die Sterole mit 27, 28 und 29 Kohlenstoffatomen. Diese sind in verschiedenen Verhältnissen in verschiedenen Arten von Pflanzen und Lebewesen enthalten. Während der Diagenese werden diese Sterole zu den entsprechenden Steranen umgebildet. Die Verhältnisse der $C_{27}/C_{28}/C_{29}$ -Sterole bleiben in den Steranen gleich. Mittels GC/MS (Erklärung siehe II.2.6.) kann diese Verteilung ermittelt werden. Dadurch kann mit Ölproben auf das Ausgangsmaterial der Erdölbildung geschlossen werden.

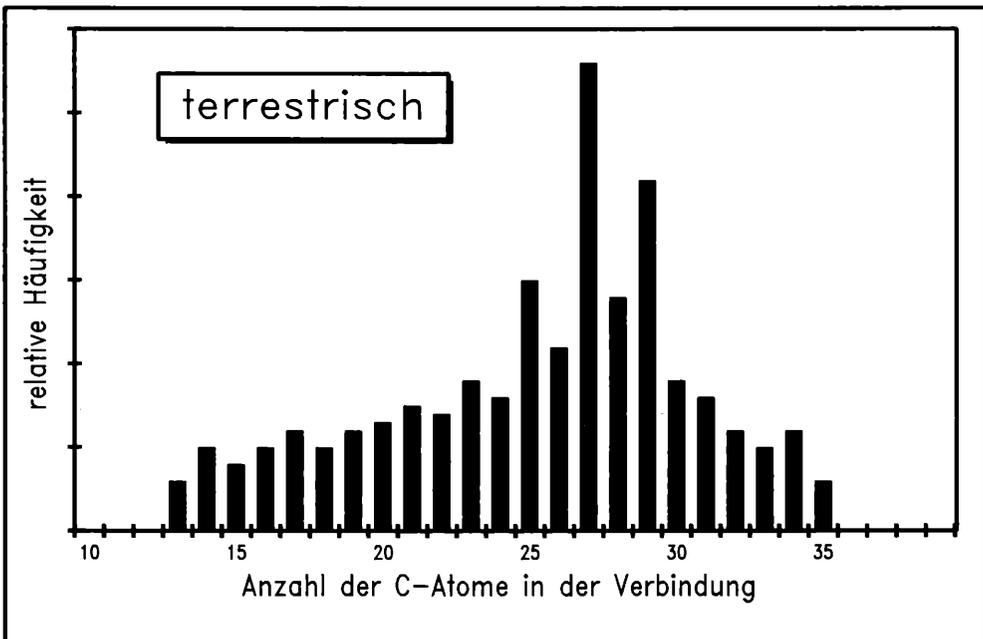


Abb. 8. n-Alkan-Verteilung eines Öles als Hinweis auf die terrestrische Herkunft des organischen Ausgangsmaterials

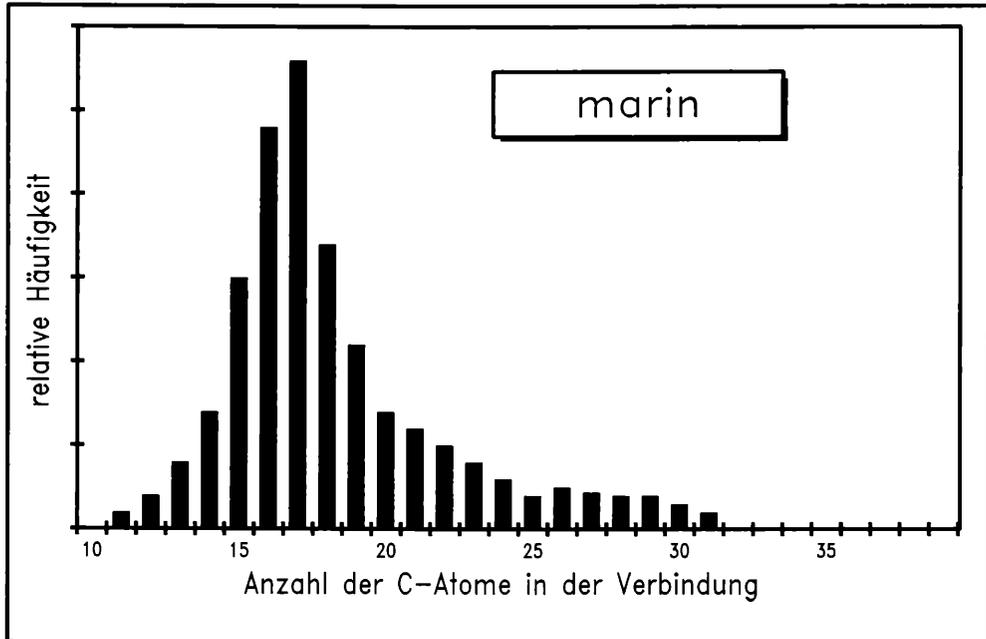


Abb. 9. n-Alkan-Verteilung eines Öles als Hinweis auf die marine Herkunft des organischen Ausgangsmaterials

II.1.2.3. Erdgas

Chemische Zusammensetzung

Natürlich vorkommendes Gas besteht meist aus mehreren Komponenten. Die meisten davon kommen allerdings nur in Spuren vor. Die Hauptbestandteile von Erdgas sind leichte Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Propan, Butan), CO_2 , H_2S und N_2 . „Sauergase“ sind Erdgase mit erhöhtem Gehalt an schwefelhaltigen Komponenten wie z. B. H_2S , aber auch an Kohlendioxid (CO_2).

Genauso wie Erdöle nach verschiedenen chemischen Kriterien unterteilt werden, geschieht dies auch mit Gasen. Jedoch ist die Anzahl der Komponenten bei weitem nicht mit der Vielfalt jener im Erdöl vergleichbar.

Unterscheidungen erfolgen mittels „wetness ratio“, womit der relative Gehalt von Methan im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen ermittelt wird [$\text{C}_1/\text{Summe C}_{>1}$]. Die Begriffe „Naßgas“ und „Trockengas“ beziehen sich auch auf den Methangehalt. Trockengas besteht fast aus-

schließlich aus Methan. Naßgas hat weniger als 95% Methan in seiner chemischen Zusammensetzung.

Isotopenchemie

Eine weitere wichtige Untersuchungsmethode zur Unterscheidung und Einteilung von Gasen erfolgt durch die Isotopenchemie, welche auch bei den Erdölen Anwendung findet. Die Isotopen eines Elements gleichen sich in der Zahl der Protonen und Elektronen, unterscheiden sich aber in der Anzahl der Neutronen im Kern des Atoms und haben somit auch verschiedene Massenzahlen. In der Geochemie der Erdöl- und Erdgasexploration sind in erster Linie die Isotopen von Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff von großer Bedeutung. Bei Gasen, welche fast durchwegs aus C- und H-Atomen zusammengesetzt sind, bieten sich somit die Isotopen dieser beiden Elemente zur Verwendung an.

Eine wichtige Unterscheidung ist jene, ob es sich bei Gasen um solche biogener

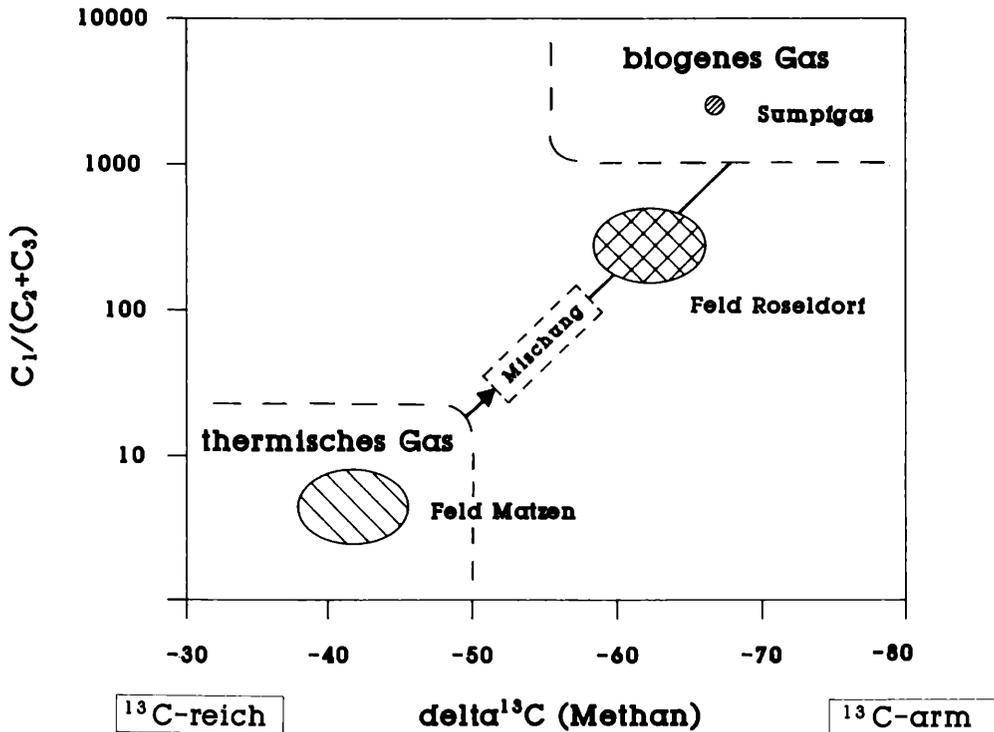


Abb. 10. Unterscheidung von Gasen biogener Herkunft und Gasen im Zusammenhang mit der Erdölbildung durch Isotopengeochemie von Kohlenstoff und „wetness ratio“

Herkunft handelt (im Bereich der Diagenese durch Bakterien gebildet) oder um Gase, welche bei der Erdölbildung entstehen (aus einem entsprechenden Muttergestein bei erhöhter Temperatur in größerer Tiefe gebildet; Abb. 10). Es werden die Mengenverhältnisse der ^{12}C -/ ^{13}C -Isotopen im Gas ermittelt. Die leichten Isotopen reagieren in chemischen Reaktionen schneller als die schweren Isotopen eines Elements. Daher wird bei biogenem Gas (welches sehr zeitig im Zuge der Versenkung von Sedimenten gebildet wird) relativ mehr ^{12}C des vorhandenen organischen Kohlenstoffs im Gas eingebaut als später in größerer Tiefe beim thermisch gebildeten Gas. Dort steht ja dann relativ weniger ^{12}C für weitere Reaktionen zur Verfügung. Biogenes Gas ist außerdem auch sehr

„trocken“ (methanreich). Mit den Kriterien Trockenheit und C-Isotopen kann somit eine sehr gute Unterscheidung von Gas-typen erfolgen, bzw. deren Mischung erkannt werden.

Literaturauswahl für das Hauptkapitel II.1.2.:

BROOKS, J. et al. 1987; BUCHTA, H., LEUTNER, R. & WIESENER, H. 1963; CONNAN, J. & CASSOV, A. M. 1980; FABER, E. 1987; HOLLERBACH, A. 1980; ISAKSEN, G. H. 1991; KRATOCHVIL, H. & LADWEIN, H. W. 1984b; KREJCI-GRAF, K., APPELT, W. & KREHER, A. 1966; KREJCI-GRAF, K. 1969; LADWEIN, H. W. 1988; MACKENZIE, A. S. 1984; SCHOELL, M. 1981 und 1983; TISSOT, B. 1984; WELTE, D. H. 1964 und 1967; WELTE, D. H., KRATOCHVIL, H., LADWEIN, H. W., RULLKÖTTER, J. & SCHÄFER, R. G. 1980 und 1982.