

INFORMÁCIE

Výskum organickej hmoty v horninách na príklade vzoriek bridlíc z kryštalinika Malých Karpát

VIERA KLEINERTOVÁ

Organická hmota v sedimentoch už dlhší čas vyvoláva veľký záujem. Študuje sa jej kvalitatívne a kvantitatívne zloženie a procesy premeny organickej zložky rozptýlenej v hornine. Podľa D. Vitorovica (1971) stojí uhlík svojím klarkom $2,3 \cdot 10^{-3}$ v poradí na 20.—25. mieste medzi prvkami litosféry. Jeho podiel na hmote hornín sedimentárneho typu (ily a bridlice) sa zvyšuje asi 500-krát a klarkom 1,0 sa radí na 8. miesto. Podľa stanovenia priemerného obsahu organickej hmoty sedimentov zistili L. G. Weeks, P. D. Trask, J. M. Hunt (in V. Šimánek 1972) celkové množstvo organickej substancie v sedimentárnych horninách asi $3,8 \cdot 10^{15}$ ton, z čoho 1/500 predstavujú ložiská uhlia a 1/16 000 ložiská ropy. Pri výskume sedimentovanej organickej hmoty sa sledujú krajné členy genetických radov premeny, t. j. obsah jej humínových látok a bitúmenov a ich C_{hum} a C_{bit} a produktov ich metamorfózy Czvyškový. Analytické dáta treba študovať vo vzájomnej závislosti a v súvislostiach s geologickými faktormi: vekom usadenín, hĺbkou uloženia, mineralogickým zložením, metamorfnými procesmi atď.

Organická hmota, ktorá sa usadzuje s minerálnymi časticami sedimentov, podlieha už v priebehu sedimentácie a počas diagenézy rozkladným procesom. Vnikajú rozličné plynne, kvapalné a pevné produkty, ktoré z chemického hľadiska možno rozdeliť na zlúčeniny, ktoré v porovnaní s východiskovou látkou majú zvýšený podiel C a O, a zlúčeniny so zvýšeným podielom C a H (sapropely) (E. T. Degens 1967).

Zvýšený podiel C a O majú látky humínovej povahy a sú to produkty tzv. karbonizačného procesu.

Látky, ktoré majú zvýšený podiel C a H, sú výsledkom bitúmenizačného procesu. Bitumény predstavujú zmes parafinických heterocyklických a aromatických uhľovodíkov. Na karbonizačný a bitumenizačný proces vplyvávajú metamorfné činitele, ako je chemická štruktúra východiskového materiálu, fyzikálno-chemické a biochemické faktory premeny. Obidva procesy sa v prírode navzájom prelínajú a pôsobia v nerovnako intenzívnej miere. Môžu prebiehať súčasne vedľa seba, takže ich produkty sú v sedimentoch prítomné v rozlične variabilných pomeroch. Karbonizačné a bitumenizačné produkty predstavujú „medziprodukt“ v cykle metamorfózy organickej hmoty, ktorý v príslušnej fáze premeny identifikujeme. Kvantitatívne zastúpenie niektorých zložiek ďalej podmieňuje ich pohyblivosť. Nepohyblivú, na hornine zakotvenú fázu, tvoria produkty pokročilého preuhoňenia — v organických rozpúšťadlách a alkalických lúhoch nerozpustná organická hmota. Pohyblivé zložky sú bitumény a sčasti humíny. Číže kvantitatívne skupinové zloženie nájdenej organickej substancie v sedimente (hornine) je primárne podmienené metamorfnými procesmi, ktorým bola vystavená organická hmota, sekundárne ho ovplyvňuje premiestňovanie komponentov

* RNDr. Viera Kleinertová, Katedra geochémie PF UK, 800 00 Bratislava, P. Tótha 1.

za rozličných podmienok. Kvantitatívne skupinové zloženie organickej hmoty v sedimente môže ukázať, či ide o horninu staršiu alebo mladšiu, či sa v blízkosti nenachádza nafta (v prípade obohatenia naftovými bitúmenmi) ap.

Pri premene organickej substancie na uhľovodíky hrá dôležitú úlohu chemická štruktúra východiskového materiálu a fyzikálno-chemické a biochemické podmienky prostredia. Zložky organickej hmoty sú nerovnako náchylné na rozklad a poskytujú premenou rozličné produkty. Každý metamorfný faktor aktívne pôsobí na východiskovú organickú substanciu, pričom vzniká produkt menšieho energetického obsahu, ako bola východisková látka. Premena organickej hmoty prebieha v zmysle zníženia zásoby voľnej energie, t. j. straty heterogénnych prvkov N, O, S, H, čo je v podstate obohacovanie uhlíkom. Jednotlivé komponenty organickej substancie sú navzájom geneticky späté. Metamorfóza organickej hmoty prebieha v smere východisková organická hmota → látky rozpustné v organických rozpúšťadlách a alkalických hydroxidoch, t. j. bitumény a humíny → rozličné preuhoľnená substancie (Czvyškový) → grafit (V. Šimánek — J. Šmeral 1960; E. T. Degens 1967).

Termínom bitúmen označujeme prakticky skoro všetok organický materiál v horninách, ktorý tvoria kvapalné alebo pevné uhľovodíky ťažko rozpustné v sírouhlíku (CS_2). Petrolej je kvapalný bitumén, asfalt viskóznym bituménom s bodom varu okolo 65–98 °C. K pevným bituménom sa priradzuje gilsonit a kerogén. Sapropel je látka čiernej farby. Sapropelová vrstva oleja, z ktorej možno oddestilovať veľa petrolejových uhľovodíkov, sa volá kerogén (K. B. Krauskop 1967).

Prehľad metód, ktorými sa určujú jednotlivé skupiny organických zlúčenín v sedimentoch

1. Organické geochemické metódy podľa F. M. Swaina (1970). Určuje sa nimi úplná organická hmota, organický uhlík, dusík, proteíny, aminokyseliny, amíny, cukry, organické kyseliny, pigmenty, heterocykly a iné uhľikaté cyklické zlúčeniny.

a) Organická hmota sa určuje metódami, ako je strata spálením, miešanie s 30 % -ným peroxidom vodíka, miešanie s kyselinou chrómovou alebo inými silnými oxidovadlami.

b) Organický dusík sa určuje Kjeldahlovou metódou alebo spaľovaním.

c) Lipidy zahŕňujú oleje, tuky a vosky živých organizmov, tvoria 99 % zlúčenín. P. V. Smith (1954) in F. M. Swain (1970) použil takúto metodiku pri štúdiu lipidov:

A. extrakcia 2–5 g vlhkej vzorky so zmesou 80 % benzénu a 20 % metylalkoholu v Soxhletovom extraktore počas 8 hod.;

B. Oddelenie vody od extraktu v deliacom lieviku;

C. sušenie extraktu do konštantnej váhy vo vákuu v prúde N_2 ;

D. váženie a zaznamenanie farby, štruktúry, fluorescencie a vône extraktu;

E. meranie infračerveného absorpčného spektra extraktu a interpretácia organických skupín;

F. separácia extraktu na stĺpci 1×10 cm aktivovanom Al_2O_3 (Alcoa A — 20).

Na tomto stĺpci sa eluovali frakcie nasýtených uhľovodíkov, arómátov, asfalténov. Na stĺpci sa zachytí frakcia, ktorá môže obsahovať živice, cukry, niektoré pigmenty a iné substancie s vyššou molekulovou váhou.

Nasýtené uhľovodíky sa analyzovali plynovou chromatografiou a hmotovou spektrometriou. Aromáty identifikovali v UV-spektre. Pigmenty možno určiť vo viditeľnom absorpčnom spektre.

2. G. Eglinton (1966) in F. M. Swain (1970) použil stĺpcovú a plynovú chromatografiu a potom hmotovú spektrometriu na určenie uhľovodíkov z geologického materiálu. Použil tento postup. Čistil a rozomlel vzorku na prášok a extrahoval ju istý čas v Soxhletovom extraktore alebo pomocou ultrazvuku. Ako rozpúšťadlo použil benzén a metanol. Separáciu nasýtených uhľovodíkov robil na stĺpci aktivo-

vaného kysličníka hlinitého (Al_2O_3), pričom použil n-heptán ako elučné činidlo. Eluáty sušil a potom rozpúšťal v suchom benzéne a refluxoval na 5 Å molekulovom site granulovanej formy 1–3 dni. Molekulové sito 5 Å, ktoré obsahovalo normálne alkány, rozpustil v 24 % -nej kyseline fluorovodíkovej a benzéne. Benzenový roztok s normálnymi alkánmi filtroval cez uhličitan sodný a odstránil rozpúšťadlo. Extrakt separoval plynovou chromatografiou a analyzoval ultrafialovou, infračervenou a hmotovou spektrometriou.

3. P. H. Abelson (1964) sa zaoberal separáciou nasýtených mastných kyselín z geologického materiálu. Organické kyseliny sa po extrakcii ďalej prevádzajú na metylestery a oddeľujú sa plynovou chromatografiou. V skúmaných vzorkách bolo asi 0,1 % mastných kyselín na množstvo surového extraktu a zistili sa iba nasýtené mastné kyseliny.

4. J. G. Palacas (1959), J. G. Palacas et al. (1960), F. M. Swain 1961b, 1963a, 1966b), J. R. Vallentyne (1963) in F. M. Swain (1970) uverejnili práce o výskume cukrov. Úplný obsah sacharidov sa stanovuje fenol-sírovou metódou. Vzorka sa rozmieša s koncentrovanou kyselinou sírovou, pridá sa fenol a pri max. 490 nanometroch sa porovnáva so štandardným roztokom glukózy. Voľné cukry sa extrahujú etanolom a separujú papierovou chromatografiou.

Cukry sa dajú stanoviť aj plynovou chromatografiou, pred ktorou sa prevedú na silylétery. Takto sa dá určiť 10^{-7} – 10^{-9} g cukru na vzorky.

5. Aminokyseliny – proteíny podľa P. H. Abelsona (1963) v sedimentoch sú rozkladné produkty peptidov, ktoré sa nachádzajú v humuse v množstve 8–10 %. Obsah aminokyselín sa určuje hydrolýzou so 6N-HCl a ďalšou izoláciou s etanolom. Aminokyseliny sa potom oddeľia od uhlíhydrátov na iontomeničovej kolóne použitím DOWEX 50–X8 H-forma 100–200 mesh. Analýza fenolických látok, ktoré sú rozkladnými produktami lignínu, sa robí plynovou chromatografiou. Fenoly sa prevedú na silylétery pomocou hexametyldisilazánu a trimetylchlorosilánu v prostredí bezvodého pyridínu.

6. Organicko-geochemické výskumy uhlíkovodíkov v bitúmenoch juhoslovanských bahien robili D. Vitorovic a M. Šabon (1971). Skúmali organické zlúčeniny z ložísk miocénného veku. Postupovali takto: Bitúmeny získali extrakciou práškovej vzorky počas 100 hodín v Soxhletovom extraktore. Ako rozpúšťadlo použili benzén alebo zmes metanolu a benzénu. Získané bitumény analyzovali infračervenou spektroskopiou a plynovou chromatografiou. Frakciu bituménov rozdelili na molekulových sitách 5 Å aktivovaných pri 350 °C a tlaku 1 mm Hg. Zistili kompletnú zmes cyklických uhlíkovodíkov a presne identifikovali prístán a pytán. Zistili aj sterány, a to C_{28} – C_{29} , a cyklické di-, tri- a tetraterpány, ako je napr. cholestán a coprostan. Prevládanie n-alkánov, ako aj prístánu a pytánu indikujú obsah zvyškov rastlinného pôvodu v organickej hmote týchto sedimentov.

Organická hmota z hornín sa u nás spracúvala metodikou, ktorú vypracovali v ÚGI v Brne (Šimánek).

Postup: Rozomletá a preosiata hornina ($d = 0,2$ mm) bola zbavená uhličitanov povarením s 10 % -nou kyselinou chlorovodíkovou a podrobila sa chloroformnej extrakcii v Soxhletovej aparatúre počas 48–50 hod. Z extraktu organických látok (bitumény) sa urobila elementárna analýza, pričom bolo určené % C, S a H. Na stĺpci kysličníka hlinitého sa extrakt chromatograficky rozdelil na 3 frakcie: 1. oleje (parafíny, olefiny), 2. smoly (aromáty), 3. asfaltény (heterocykly).

Každá frakcia sa podrobila elementárnej analýze, pri ktorej sa určilo % C, S a H. Extrakty sa ďalej skúmali plynovou chromatografiou a infračervenou spektroskopiou. Extrakciou s roztokom hydroxidu sodného sa získali humínové látky a určilo sa ich kvantitatívne množstvo. Týmto spôsobom sa zatiaľ spracovalo 29 vzoriek z oblasti Malých Karpát. Boli to väčšinou bridlice veku kambrium – silúr, devón, karbón, perm a druhohorné liasové bridlice. Grafitické bridlice, uzlíkaté bridlice a biotitický fylit boli veku kambrium – silúr a bitúmenové vápence z triasu.

Analyzovalo sa priemerne 400–500 g horniny. Základným výskumom sa zistilo, že

priemerný obsah organického uhlíka (určilo sa $\% C_{org}$ v hornine) sa pohybuje od 0,027—0,8 %, čo zodpovedá 0,032—0,96 % celkovej organickej hmoty. Vyskytli sa aj prípady, v ktorých C_{org} vysoko prekročilo priemer, a to v troch prípadoch bolo okolo 4,9 % C_{org} , čo zodpovedá 5,88 % celkovej organickej hmoty, a v jednom prípade až 8,28 % C_{org} , čo zodpovedá 9,936 % celkovej organickej hmoty. V poslednom prípade obsahovala vzorka aj množstvo síry, ktorá sa vylučovala ako žltá zrazenina z chloroformného extraktu.

Bitumény sa zisťovali aj hodnotili ako bituménový uhlík, t. j. C_{bit} , a jeho množstvo kolíše v rozmedzí 0,003—0,023 % C_{bit} . Tu už nevidieť také rozdiely ako v prípade celkovej organickej hmoty. Humínové látky sa v niekoľkých vzorkách vôbec nezistili (ich množstvo bolo asi pod hranicu citlivosti metódy). V ostatných prípadoch boli množstvá C_{hum} do 0,01 %.

Z množstva zisteného $\% C_{org}$, $\% C_{bit}$ a $\% C_{hum}$ sa určilo $\% C_{zvyškové}$.

$\% C_{zvyškové} = \% C_{org} - (\% C_{hum} \% C_{bit})$.

$C_{zvyškové}$ označuje nerozpustný organický zvyšok, ktorý sa neextrahuje ani organickými rozpúšťadlami ani alkalickými lúhmi. Tvoria podstatnú časť organickej hmoty v sedimente. Geneticky sa viaže na humínové látky, prípadne bitumény, a predstavuje produkt ich ďalšej metamorfózy. Základná súčasť nerozpustného zvyšku je uhoľná substancía blízka antracitu (grafit). Obsah nerozpustného zvyšku závisí od litologického faktora, t. j. od druhu sedimentu, a pohybuje sa v medziach 50 až 95 % celkovej organickej hmoty. Závisí aj od absolútneho obsahu celkovej organickej hmoty. Analýzami a výpočtom ($\% C_{org} = 100 \%$ a z toho sa určili percentá zložiek C_{bit} , C_{hum} a $C_{zvyškové}$) sa zistilo, že hodnoty $\% C_{bit}$ sa pohybujú v malokarpatských horninách od 0,005—29 %, priemerne však okolo 1 %. Hodnoty $\% C_{hum}$ boli od 0—1 %. Percento $C_{zvyškové}$ bolo najčastejšie okolo 95 % v jednom prípade iba 27 %.

Z chromatografického delenia bitúmenov na stĺpci Al_2O_3 (kyslíčnika hlinitého) sa získali tri frakcie — oleje, smoly a asfalty. Ich množstvá sú vyjadrené v percentnom zastúpení týchto frakcií tak, že súčet $\% olejov + \% smol + \% asfalténov = 100 \%$. Zo získaných výsledkov vyplýva, že najväčší podiel tvoria asfaltény, menší oleje a najmenší smoly.

Podiel asfalténov bol od 40—70 %, najčastejšie sa pohyboval v hodnotách okolo 50—55 %, podiel olejov bol od 15—40 %, pričom priemerne bol v rozmedzí 20—30 %, a podiel smol bol od 10—19 %, najčastejšie okolo 12 %. Tieto výsledky potvrdzujú údaje, ktoré sa uvádzajú o výskume bitúmenov zo sedimentačných hornín v iných oblastiach.

Chloroformové extrakty horninových vzoriek sa analyzovali ďalej infračervenou spektroskopiou a plynovou chromatografiou. Infračervené spektrá sa merali v roztoku tetrachlórmetánu (CCl_4) v kvapalinovej kyvete ($d = 0,1$ mm) v oblasti od 700—3800 cm^{-1} . V meraných vzorkách sa zistili tieto funkčné skupiny: CH_2 , CH^3 , $C=O$, $C-O-C$ a aromáty.

Zatiaľ boli zmerané spektrá iba niekoľkých vzoriek a tie sú veľmi podobné. Z toho možno usudzovať, že kvalitatívne zloženie skúmaných vzoriek sa veľmi neodlišuje.

Plynová chromatografia sa urobila na prvej frakcii bitúmenov, t. j. na olejoch. Táto frakcia sa získala chromatografickým oddelením na stĺpci ($0,5 \times 10$ cm) Al_2O_3 — kyslíčnika hlinitého (podľa Brockmana). Eluovalo sa s 10 ml n-hexánu.

Vzorka sa zahusťovala chromatografovala za podmienok:

110—300 $^{\circ}C/3^{\circ}/min$. 300° inj.

2 $\%_{ov-17}$ kolóna 1 = 1,3 m, $d = 2$ mm, inj. = 2 μl

V analyzovaných vzorkách sa zistili uhľovodíky od $n-C_{14}$ — $n-C_{29}$, v dvoch prípadoch aj $n-C_{30}$ a v jednom aj $n-C_{31}$ a $n-C_{32}$.

Z meraní a výsledkov vidieť, ako detailne možno analyzovať organickú hmotu a že tzv. grafické bridlice nie sú vždy grafické, ako sa to pri terénnych prácach často tvrdí. Ide tu o relatívne zachovanú organickú hmotu, čo potvrdzujú aj analýzy, podľa ktorých sa v oblasti Malých Karpát určilo mnoho mikrofytoorganických, morfológicky relatívne dobre zachovaných organizmov.