

Untersuchungen über Spurenelemente in Gasen aus deutschen Erdgas- und Erdöl-Feldern

Dr. Walter Tunn

Gewerkschaften Brigitta und Elwerath Betriebsführungsgesellschaft mbH
Hannover, Hindenburgstraße 28

Die Matrix der Trägergesteine von Erdöl- und Erdgaslagerstätten enthält neben den Hauptbestandteilen (wie SiO_2 ; CaCO_3 etc.) auch Spuren verschiedener Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen.

Von ihnen diffundiert im Laufe der Zeit innerhalb der Lagerstätte eine gewisse Menge in die Erdgase und Erdölgase hinein, und ein Teil davon wird bei der Förderung der Gase mit an die Erdoberfläche getragen.

Die Konzentration dieser Spurenelemente im Gas in der Lagerstätte hängt u.a. von dem Dampfdruck der Substanzen ab und damit außer von ihren stoffspezifischen Eigenschaften von den in der Lagerstätte vorgegebenen Drücken und Temperaturen. Bei der Förderung der Gase – und der damit verbundenen Absenkung von Druck und Temperatur – wird sich die Konzentration der Spurenelemente in schwer überschaubarer Weise ändern. Um also diese Konzentrationen, die für die Beurteilung der Wirksamkeit der Stoffe auf die Umwelt von Bedeutung sind, kennen zu lernen, müssen sie bei den geförderten Gasen bzw. den zu den Verbrauchern gelieferten Gasen unmittelbar gemessen werden.

Aus diesem Grunde werden seit längerer Zeit z.B. in den USA, in Holland und in England entsprechende Untersuchungen vorgenommen. Ähnliche Untersuchungen sind aber auch in der Bundesrepublik angelaufen. So wurde z.B. bereits der Gehalt an Quecksilber und Radon-222 – einem gasförmigen Zerfallsprodukt der Uranreihe – bei der überwiegenden Anzahl der vorkommenden Erdölgas- und Erdgasvorkommen gemessen. Darüberhinaus sind einige Voruntersuchungen über das Vorkommen weiterer Elemente in den Gasen – wie z.B. Blei, Cadmium, Wismut, Thallium – vorgenommen worden. Die Ergebnisse aller dieser Untersuchungen werden diskutiert.

In addition to its main constituents (as SiO_2 ; CaCO_3 ; etc.), the matrix of reservoir rocks in oil and gas deposits contains also traces of various heavy metals or heavy metal compounds. In the course of time, part of them diffuses into the associated and non-associated gases contained in the reservoir, with which they are then carried to the surface during production. The concentration of trace elements in the reservoir gases depends, inter alia, on the vapour pressure of the substances concerned and therefore, beside their inherent properties, on pressures and temperatures prevailing in the reservoir. During production of the gases – with the resulting decrease of pressure and temperature – the concentration of trace elements will change in a hardly predictable manner. In order to get to know these concentrations, which is necessary to assess the effects of the substances concerned on the environment, they must be measured directly in the gases produced or supplied to the consumers.

For this reason, since quite some time ago appropriate investigations are carried out e.g. in the U.S.A., the Netherlands and England. Similar investigations have also been started in the Federal Republic of Germany. So the content of mercury and radon-222 – a gaseous disintegration product of the uranium series – is being measured in the majority of oil and gas occurrences presently known. In addition, some preliminary investigations have been made on the presence of further elements in the gases concerned – e.g. lead, cadmium, bismuth, thallium. The results of all these investigations are discussed.

1. Einleitung

Schon vor einigen Jahren ist bei der Förderung der Erdgase aus niederländischen Erdgasfeldern in übertägigen Flüssigkeitsabscheidern metallisches Quecksilber gefunden worden. Zunächst war man der Ansicht, das Hg sei durch irgendwelche defekten Meßinstrumente in die Abscheider eingeschleppt worden. Bei näheren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die geförderten Erdgase selbst einen gewissen, wenn auch geringen Anteil an Hg enthielten. Als diese Tatsache bekannt wurde, sind auch in der Bundesrepublik Deutschland entsprechende Untersuchungen an Erdgasen und Erdölgasen durchgeführt worden.

Die ersten Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bereits vor etwa zwei Jahren veröffentlicht [1]. Über die Ergebnisse weiterer Untersuchungen und die dabei auftretenden Fragen wird im Folgenden berichtet.

Als die Untersuchungen über Hg-Gehalte in Erdgasen vorlagen, wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht auch andere Elemente in Spuren in den Erdgasen vorkommen, und es wurde überlegt, welche Untersuchungen durchgeführt werden müßten, um diese offene Frage befriedigend beantworten zu können. Dabei erwies es sich als wünschenswert, die Gase zunächst einmal auf ihren Gehalt an Radon-222, einem weit verbreiteten strahlenden gasförmigen Zerfallsprodukt des Urans, zu untersuchen. Darüberhinaus wurden Versuche über das Vorkommen von Schwermetallen wie Blei, Thallium, Cadmium, Wismut begonnen.

Verfasser möchte der DGMK für die Unterstützung bei diesen Arbeiten danken. Darüberhinaus möchte er den Erdöl- bzw. Erdgas-Gesellschaften Brigitta und Elwerath, Deilmann, Deutsche Schachtbau, Mobil Oil, Preussag, Wintershall für die Genehmigung danken, die Ergebnisse dieser Untersuchungen an dieser Stelle veröffentlichen zu dürfen.

2. Theoretische Grundlagen

In den Sedimentgesteinen – vor allem in Tonen – ist außer den Hauptbestandteilen – die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Gesteinstypen ist aus der Tab. I zu ersehen [2] – in Spuren auch eine Vielzahl von Schwermetallen enthalten. Der durchschnittliche Gehalt an verschiedenen Elementen in der gesamten Erdkruste ist in Tab. II angegeben [2].

In den Gesteinen der Erdoberfläche, insbesondere in den Tonen, die mit 80% den wesentlichen Bestandteil der Sedimente ausmachen [3], kommen in Spuren also praktisch fast alle Elemente vor. Wenn diese Elemente bzw. deren Verbindungen mit einer Gasphase – z.B. mit den Erdgasen unserer Erdgaslagerstätten – in Kontakt treten, diffundieren gewisse Anteile von ihnen in die Gasphase hinein. Dieser Vorgang verläuft bei ausreichendem Nachschub so lange, bis die jeweilige Sättigungskonzentration im Gas erreicht ist. Diese Sättigungskonzentrationen, die durch die jeweiligen Dampfdrücke bestimmt werden, sind aber – je nach der Art der Elemente und je nach der Art, in der sie chemisch gebunden im Gestein vorliegen – recht verschieden. Um ein Beispiel über die Verschiedenheit der möglichen Konzentrationen zu geben, sind im Bild 1 Dampfdruckkurven einer Anzahl von Elementen angegeben [4]. In diesen Abbildungen wurde als Ordinate – wie es üblich ist – der Logarithmus des Dampfdruckes gewählt, und als Abszisse der reziproke Wert der absoluten Temperatur. Bei einer solchen Darstellung erscheinen die Dampfdruckkurven in den uns interessierenden Temperaturbereichen praktisch als gerade Linien. Diese Dampfdruckkurven können in Konzentrationskurven umgerechnet werden bzw. es sind solche Kurven experimentell zu bestimmen.

Bei den bei uns vorkommenden Lagerstättentemperaturen ist nach den gezeigten Kurven also in den Erdgasen auch ein gewisser Anteil an Spurenelementen bzw. deren Verbindungen zu erwarten. Damit würde sich auch auf diesem Gebiet ein außerordentlich umfangreiches Untersuchungsprogramm eröffnen. Berücksichtigt man andererseits, daß nur eine gewisse Anzahl an Elementen bzw. deren Verbindungen toxische Eigenschaften besitzen, so scheint sich die Anzahl der zu untersuchenden Elemente zwar auf ein erträgliches Maß zu reduzieren; zu bedenken ist allerdings, daß bei den oben gezeigten Dampfdruckkurven nur anorganische und auch nur einige Verbindungen angegeben worden sind. Wenn darüberhinaus auch noch organische Verbindungen mit in Betracht gezogen werden müßten, vergrößert sich der Kreis der zu untersuchenden Substanzen wieder wesentlich.

Um erst einmal einen Anfang zu machen, haben wir – wie oben bereits gesagt wurde – in recht umfangreichen Untersuchungsreihen den Gehalt der Erdgase und Erdölgase an Hg und an Rn-222 untersucht. Diese beiden Elemente wurden selektiert, weil sich ergeben hat, daß durch sie in anderen Ländern bereits Störungen aufgetreten sind.

Über ihre Verteilung in unseren Erdgasen, über die jetzt ein ausreichendes Bild vorliegt, soll zunächst gesprochen werden.

3. Quecksilber in Erdgasen

Über die Anwesenheit von Hg in Erdgasen ist in letzter Zeit mehrfach berichtet worden.

RONTELTAP [5] gibt hinsichtlich der Quecksilbergehalte in „Erdgase in Holland“ folgende Daten an:

Quecksilber im Gas	180 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Gas nach Tieftemperaturabscheider	40 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Gas nach Filter	12 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Gas bei Abnehmer	1-4 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Produktwasser	20-30 $\mu\text{g Hg/m}^3 \text{ l}$

Aus diesen Daten geht u.a. hervor, daß dem Gas beim Durchgang durch den Tieftemperaturabscheider und Filter Hg entzogen wird. Bei dieser Prozedur geht der Gehalt von 180 $\mu\text{g/m}^3$ (V_N) auf 40 $\mu\text{g/m}^3$ (V_N) zurück, und nach dem Durchlaufen des Filters sind noch 12 $\mu\text{g/m}^3$ (V_N) vorhanden. Diese Konzentration entspricht etwa dem Gehalt an Hg, wie er bei den herrschenden Temperaturen und Drücken auch vorhanden sein sollte. Dieses Verhalten ist normal. Es werden also die sich zu kompakten Hg-Gebilden koagulierenden Schwebstoffe oder Nebel abgeschieden oder abfiltriert. Das molekular-disperse Hg bleibt dagegen als Gasphase in dem Erdgas. Da Druck und Temperatur im weiteren Verlauf des Transportes zum Abnehmer in den Pipelines nicht wesentlich geändert werden, müßte der Hg-Gehalt von nun an konstant bleiben. Es zeigt sich aber, daß die Hg-Konzentrationen bis zum Abnehmer hin noch weiter absinken und also Werte erreichen, die unter den zu erwartenden Sättigungskonzentrationen liegen. Dem Gas wird also während des Strömens durch die Pipeline Hg entzogen.

TUNN [1] berichtet über die Hg-Gehalte in Erdgasen aus Deutschland. Danach sind in den Erdgasen in den verschiedenen Formationen enthalten:

Gase aus dem Karbon	300 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Gase aus dem Buntsandstein	15-200 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)
Gase aus dem Jura	15-100 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_N)

Die höchsten Hg-Gehalte sind also bei Gasen aus dem Karbon gemessen worden, etwas geringere bei Gasen aus dem Buntsandstein, und die geringsten bei Gasen aus dem Jura.

Seit der Berichtszeit vor zwei Jahren ist eine Reihe zusätzlicher Untersuchungen durchgeführt worden, die die Ergebnisse der ersten Untersuchungsreihe im wesentlichen bestätigt haben. Die erhaltenen Werte sind in den Bildern 2 und 3 für die Erdgase und Erdölgase aus norddeutschen und süddeutschen Feldern eingetragen worden.

Die Untersuchungen an Pipeline-Gasen zeigten auch hier wieder die schon in Holland beobachtete relativ rasche Abnahme des Hg-Gehaltes in den Pipelines. Der Wert sinkt von den an den Sonden gemessenen Mengen recht schnell auf Konzentrationen zwischen 0,1 und 3 $\mu\text{g Hg/m}^3$ (V_n) ab, also wieder auf Konzentrationen, die nach den Dampfdruckkurven unterhalb der Sättigungskonzentration liegen, und zwar sind die Hg-Konzentrationen beim Abnehmer etwa so hoch wie bei den holländischen Gasen. Damit ist aber eine Schädigung der Umwelt beim Verbrennen des Gases nicht zu befürchten. Einzelheiten über die Mengen, die in die Luft hineingelangen, sind in der Publikation von TUNN [1] nachzulesen.

Es erhebt sich aber die Frage, wo das verloren gegangene Hg geblieben ist. Als ein gewisser Beitrag zur Klärung dieser Frage wurden am Anfang und am Ende von zwei parallel zueinander verlaufenden Pipelines, bei denen die eine innen z.T. mit Kunststoff ausgekleidet war, während die Oberfläche der anderen weitgehend unbehandelt blieb, Hg-Gehalte im Gas gemessen. Die Ergebnisse sind zwar nicht voll befriedigend – während der Untersuchung mußte aus technischen Gründen Gas aus anderen Erdgasfeldern zugespeist werden – es deutet sich aber an, daß das Gas beim Durchströmen der mit Kunststoff ausgekleideten Pipeline gegenüber dem Gas aus der unbehandelten Pipeline eine geringere Hg-Reduktion aufweist. Wenn sich diese Ergebnisse in weiteren Untersuchungen bestätigen sollten, ist damit wohl der Hinweis gegeben, daß mindestens ein Teil des Hg an der Oberfläche der Stahlrohre chemisch gebunden wird. Es bleibt daher künftig zu untersuchen, ob und ggf. mit welcher Geschwindigkeit sich eine solche Amalgamierungsfront in den Rohren fortbewegt. Zusätzlich zu einer Bindung an den Rohren, dürfte ein Teil des Hg aber auch durch Flüssigkeiten, die aus dem Gas ausfallen, herausgelöst werden. Zur Klärung dieser Frage sind auch in den nächsten Jahren weitere Untersuchungen erforderlich.

Ein neuer interessanter Aspekt eröffnet sich durch folgende Fragestellung: Das in Norddeutschland geförderte Erdgas stammt – nach der jetzt wohl allgemein gültigen Annahme der Fachleute – im wesentlichen aus dem Karbon. Und da der Hg-Gehalt in den Kohlen relativ hoch liegt (50-400 $\mu\text{g Hg/kg Kohle}$ [5]), dürfte das im Erdgas vorhandene Hg bei der Migration der Gase in die jetzigen Trägergesteine ebenfalls aus dem Karbon mitgeschleppt worden sein. Nun ist der Hg-Gehalt in Erdgasfeldern nördlich des Bodensees – wie vorhin schon gezeigt wurde – sehr gering. Diese Tatsache hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das hier geförderte Gas nicht aus Kohle gebildet sein kann, da in tieferen anstehenden Horizonten gar keine Kohle vorkommt. Anders liegen die Verhältnisse bei der Molasse östlich von München. Hier fällt im Chatt und Aquitan Kohle in geringen Mengen an (Lit.). Deshalb wurde seinerzeit der Verdacht ausgesprochen (TUNN [6]), daß in den Gasen der Ostmolasse Hg vorhanden sein könnte, vorausgesetzt, daß die geförderten Gase wirklich mit den Kohlen an der Basis des Tertiär zusammenhängen. Wir haben daraufhin einige dieser Gase auf Hg untersucht. Die ersten Ergebnisse zeigen aber auch hier wieder sehr geringe Hg-Gehalte, so daß kein relevanter Zusammenhang mit der Kohle zu erkennen ist.

Eine dritte Untersuchungsreihe wurde im Rheintalgraben vorgenommen. Auch diese Gase wurden also auf Hg-Gehalte untersucht.

Hier könnte wegen der geringen geothermischen Tiefenstufe (m/Zunahme der Erdwärme um 1°C) bzw. dem schnelleren Anstieg der Temperatur mit der Teufe,

aus den aufgeheizten tieferen Horizonten Hg ausdestilliert und in Erdgasen der jüngeren Formationen angereichert worden sein. Die Hg-Gehalte sind nach unseren Untersuchungen in diesen Gasen mit $1 \mu\text{g Hg/m}^3 (V_N)$ jedoch ebenfalls sehr gering. Der Verdacht einer Destillation aus tieferen Horizonten hat sich also nicht bestätigt.

In allerletzter Zeit wurden Erdgase aus dem osthannoverschen Raum – z.B. aus dem Erdgasfeld Wustrow – untersucht. Die Hg-Gehalte liegen hier mit 1200 und $2000 \mu\text{g/m}^3 (V_N)$ höher als in den übrigen Feldern Norddeutschlands. Es werden also bei diesen Gasen besondere technische Maßnahmen erforderlich, um das Hg aus dem Erdgas abzuscheiden.

4. Radon-222

Eine zweite größere Untersuchungsreihe wurde über die Gehalte der Erdgase an Rn-222 durchgeführt.

Vor einiger Zeit erreichten uns nämlich Nachrichten aus den USA, nach denen dort an einigen Übertage-Installationen eine radioaktive Strahlung beobachtet worden war. Dabei wurde erwähnt, daß diese Radioaktivität durch feste Zerfallsprodukte des gasförmigen Elementes Rn-222, das mit dem Erdgas an die Oberfläche gefördert wird, entstanden ist.

Um dieses Verhalten zu verstehen, ist es wohl nötig, auf einige Daten über dieses Element hinzuweisen.

Rn-222 ist ein strahlendes gasförmiges Zerfallsprodukt des Urans. Es ist also überall dort zu erwarten, wo auch Uran bzw. seine Zerfallsprodukte in den Gesteinen vorkommen.

Nun wird der durchschnittliche Gehalt an Uran in der Erdkruste mit 4 ppm angegeben. Das ist natürlich nur ein recht überschlägiger Durchschnittswert, von dem in den einzelnen Gesteinstypen starke Abweichungen möglich sind. So sind z.B. nach dem „Handbook of Geochemistry“ [7] bei verschiedenen Gesteinen die folgenden durchschnittlichen Konzentrationen zu erwarten:

Orthoquarzite	0,5 - 3 ppm
Grauwacken	0,5 - 2 ppm
Tone (grau)	3 - 4 ppm
Tone (schwarz)	8 - 20 ppm.

Nach den Halbwertszeiten der Elemente der Uranreihe und ihrer Konzentration im Gestein, muß sich der Rn-222-Gehalt auf eine bestimmte Konzentration einstellen. Da nun die Elemente der Uranreihe – wie oben bereits gesagt worden ist – eigentlich in allen Gesteinen vorkommen, muß auch überall Rn-222 in Konzentrationen vorhanden sein, die von dem jeweiligen Gehalt der Ausgangssubstanzen der Uranreihe abhängen, also auch in unseren Erdgasen.

Nun ist über die Vorkommen von Rn-222 in Erdgasen in der wissenschaftlichen Literatur schon sehr früh berichtet worden, und zwar schon Anfang dieses Jahrhunderts. Eine recht umfangreiche Zusammenfassung der damaligen Kenntnisse mit Angaben zahlreicher Meßergebnisse ist in einer Veröffentlichung von SATTERLY et al., [8] schon 1918 erschienen. Hier werden folgende Werte angegeben:

Atmosphärische Luft	0,04 - 0,4 pCi/l
Antonio-Gasfelder	10 - 350 pCi/l
Alberta-Gasfelder	30 - 200 pCi/l

(1 Curie (Ci) ist definiert als diejenige Menge eines radioaktiven Isotopen, aus der $3,7 \cdot 10^{10}$ radioaktive Zerfälle/sec auftreten. 1 Pico-Curie (pCi) ist gleich 10^{-12} Curie. Dieser Wert entspricht 2,22 radioaktiven Zerfällen/min).

Mitte der fünfziger Jahre ist von PIERCE et. al., [9] erneut über die Situation der radioaktiven Elemente und ihrer Tochterprodukte in den Öl- und Gasfeldern der USA berichtet worden. Danach lag der durchschnittliche radioaktive Gehalt in Erdgasen (Messungen aus 66 Erdgasfeldern) bei 460 pCi/l, also einem Wert, der den Meßergebnissen aus dem Anfang des Jahrhunderts durchaus ähnlich ist. Die Messungen im einzelnen ergaben für 42 Erdgasfelder 200 bis 400 pCi/l (STP); in 11 Erdgasfeldern lagen die Werte aber über 10 000 pCi/l (STP).

Als diese Meßdaten bei uns bekannt wurden, haben auch wir die bei uns geförderten bzw. verkauften Erdgase und Erdölgase auf ihren Gehalt an Rn-222 untersucht. Die Messungen wurden anfänglich von Mitarbeitern des Shell-Laboratoriums in Amsterdam durchgeführt, die entsprechende Untersuchungen bereits an holländischen Gasen vorgenommen hatten. Eine zweite Meßserie wurde auf Anregung der PTB in Braunschweig von Mitarbeitern des Instituts für Biophysik der Justus-Liebig-Universität in Gießen erstellt. (Meßart: Die Untersuchungen wurden in 2 l-Ionisationskammern mit Meßverstärker – Frieseke und Höpfner, FH 56 – vorgenommen. Der Nulleffekt und die Nachweisbarkeitsgrenze liegen bei etwa 1 pCi. Die Erdgase wurden unmittelbar nach der Probenahme in die Ionisationskammern überführt. Danach wurde 3 Stunden bis zur Messung gewartet. Nach dieser Zeit stand Rn-222 nahezu im Gleichgewicht (98%) mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten RaA, RaB, RaC, RaC'.)

Die Untersuchungen an holländischen Erdgasen hatten bereits einen wesentlich geringeren Rn-222-Gehalt ergeben, als er von den Erdgasfeldern in den USA berichtet wurde. Die gemessenen Werte lagen im Regelfall unter 10 pCi/l. Ganz ähnliche Ergebnisse sind bei weiteren Untersuchungen auch bei den Messungen in der Bundesrepublik erhalten worden. Die Ergebnisse der ersten Meßreihe sind in den Bildern 4 u. 5 die der zweiten Meßreihe in der Tab. III zusammengestellt. Auch hier liegen die Aktivitäten gegenüber den Werten in den USA niedrig (bei 3 pCi/l). Die Rn-222-Gehalte sind also in allen Erdgasen recht gering.

Um die Bedeutung dieser Werte hinsichtlich der Einwirkung auf die Umwelt besser beurteilen zu können, sei auf einige zusätzliche Fakten hingewiesen. Da Uranium in geringen Konzentrationen praktisch in allen Sedimentgesteinen vorhanden ist, muß Rn-222 auch in allen oberflächlichen Gesteinen auftreten und damit im Regelfall aus allen Böden in die Atmosphäre hineingelangen. Messungen haben dann auch ergeben, daß die mittlere Rn-222-Konzentration in der niederen Atmosphäre einer Aktivität von 0,15 pCi/l entspricht. Dieser Wert ist aber stark von den jeweiligen Witterungsverhältnissen und der Art des Bodengesteins – in geschlossenen Räumen auch von der Art der benutzten Baumaterialien – abhängig. Die Menge an Rn-222, die aus natürlichen Quellen laufend in der Bundesrepublik Deutschland in die Atmosphäre gelangt, ist wesentlich größer als die Menge, die aus den geförderten Erdgasen zusätzlich in die Luft hineingelangt.

Von dieser Seite her droht keine Gefahr für die Umwelt.

Es ist aber noch ein anderer Aspekt zu berücksichtigen, und das sind die aus Rn-222 entstehenden weiteren Zerfallsprodukte.

Die Halbwertszeit von Rn-222, d.h. die Zeit, in der die Hälfte des aktiven Rn-222 zerfällt, beträgt 3,8 Tage. Dabei entstehen nun wieder feste Zerfallsprodukte, die sich im Laufe der Förderung an den von dem Gas durchströmten Rohrwandungen ablagern können. Und da eines dieser Zerfallsprodukte (Po 210) im Unterschied zu den übrigen Gammastrahlen aussendet, besteht die Möglichkeit, daß innerhalb der obertägigen Anlagen eine gewisse Radioaktivität entsteht.

Nun war bei den geringen Konzentrationen an Rn-222, wie sie in unseren Erdgasen vorliegen, bei uns kaum mit solchen Vorkommnissen zu rechnen. Trotzdem haben wir, soweit es möglich war, untersucht, ob sich im Inneren der Rohre unserer Erd-

gasfelder bereits strahlende Substanz abgesetzt hat, bzw. haben wir gemessen, ob sich solche Strahlungen sogar außerhalb der Anlagen anzeigen. Es wurde aber in keinem Falle irgendeine Strahlung festgestellt.

Wir sind damit zu denselben Ergebnissen gekommen wie andere Länder Westeuropas bei Untersuchungen an Erdgasfeldern.

Trotz dieser Ergebnisse bauen wir z.Zt. eine eigene Meßapparatur, mit der dann laufend entsprechende Untersuchungen an den Übertage-Anlagen durchgeführt werden können.

5. Untersuchungen über weitere Spurenelemente

Erste Untersuchungen über weitere Spurenelemente sind in der Zwischenzeit angelaufen. Es liegen aber noch nicht genügend und nicht so sichere Ergebnisse vor, daß auch nur ein annähernd ausreichend klarer Überblick über die Gesamtsituation gegeben werden kann. Die bei den Untersuchungen aufgetretenen Schwierigkeiten liegen dabei nicht so sehr auf analytischem Sektor – mit der Methode der Atomabsorptionsspektroskopie lassen sich Spuren von Elementen quantitativ gut erfassen – sondern vielmehr darin, daß noch kein vollwertiges Adsorptionsmittel gefunden werden konnte, mit dem sich die in Spuren im Erdgas vorhandenen Schwermetalle quantitativ aus den Gasen herausziehen lassen.

Trotzdem soll schon in diesem Stadium auf einige Untersuchungen bzw. deren Ergebnisse hingewiesen werden, da sich aus ihnen doch gewisse Schlüsse ziehen lassen, bzw. da sich aus ihnen die Richtung andeutet, in der wohl weitergearbeitet werden müßte.

Wie schon oben gesagt wurde, könnten nach dem spurenhafte Vorkommen von Metallen in den Gesteinen und ihren Dampfdrücken theoretisch gesehen eigentlich auch alle entsprechenden Schwermetalle in den Erdgasen auftreten. Von ihnen interessieren uns aber nur diejenigen, die a) in ausreichender Konzentration in den Erdgasen vorkommen könnten und b) die nach Förderung mit den Verbrennungsprodukten in die Atmosphäre eindringen und dabei umweltungünstig wirken würden.

Wir haben nun erst einmal versucht, eine Art von Vorselektion vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden aus der „Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe“ (Anhang 1 und 2 Anlagenband zum Bundesgesetzblatt Teil I Nr. 100 v. 28.9.1971) diejenigen Elemente bzw. Verbindungen herausgesucht, durch die ernsthafte Vergiftungsgefahren entstehen könnten und die nach ihren Dampfdrücken entsprechend hohe Konzentrationen in den Erdgasen zulassen.

Dieser an sich recht klare Untersuchungsgang führte aber doch nicht zu dem gewünschten Ziel. Der Grund für diese Schwierigkeiten liegt darin, daß wir bisher nicht wissen, in welcher Weise die Elemente im Erdgas chemisch gebunden vorliegen. Als Beispiel für die Komplexität der Frage seien von dem Element Thallium, das in entsprechenden Konzentrationen hoch toxisch ist, die Dampfdrücke einiger Verbindungen und die sich aus ihnen ergebenden möglichen Thallium-Konzentrationen angegeben (Tab. IV).

Die ersten vier Thallium-Verbindungen – also die anorganischen Verbindungen – sind für unsere Betrachtungsweise uninteressant. Durch sie kann es im Gas selbst bei 440°K noch nicht einmal zu einem Thallium-Gehalt kommen, der die zulässige Arbeitsplatzkonzentration erreicht (dieser MAK-Wert liegt bei $100 \text{ Gamma/m}^3 (V_N)$). Anders ist die Situation dagegen bei der aufgeführten organischen Thallium-Verbindung. Hier wären Konzentrationen möglich, die weit über den erlaubten Grenzen liegen. Da wir nun aber nicht wissen, ob sich solche organischen Verbindungen bilden könnten, waren erhöhte Konzentrationen von vornherein nicht auszuschließen.

Weil die theoretischen Voruntersuchungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen führten, haben wir erst einmal untersucht, ob toxisch wirksame Spurenelemente – wie z.B. Thallium – überhaupt in den Trägergesteinen vorkommen und es wurden solche Gesteine aus Dogger, Zechstein, Rotliegendem und Oberkarbon-Formationen auf ihren Gehalt an Blei, Thallium und Wismut analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit dem Geochemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt wurden, sind in Tab. V zusammen mit den bereits o.a. Durchschnittswerten dieser Elemente in der Erdkruste aufgeführt.

Die Abweichungen der Durchschnittswerte gegenüber den Werten in den einzelnen Gesteinen sind ganz erheblich. Im Staßfurt-Karbonat von Dötlingen Z 5 wurden die höchsten Blei- und Cadmium-Werte gefunden; dagegen waren Thallium und Wismut in relativ geringen Werten vorhanden. Höhere Thallium-Gehalte werden dagegen im Solling-Sandstein des Mittleren Buntsandsteins von Dötlingen T 1 gefunden. Und da gerade dieses Element wegen seiner toxischen Eigenschaften für uns von gewissem Interesse ist, wurden zunächst einmal die Erdgase aus dieser Sonde auf Thallium usw. untersucht. Zur Anreicherung der Feststoffe wurde eine bestimmte Gasmenge über Silica-Gel geleitet. (Nach unseren Voruntersuchungen im Labor adsorbiert Silica-Cel die Schwermetalle aus den Erdgasen zwar nicht quantitativ, aber doch so weitgehend, daß mindestens der größere Anteil an der inneren Oberfläche des Gels gebunden sein dürfte.)

Die Untersuchungen des Silica-Gels ergaben nach Umrechnung auf die Menge des durchströmenden Erdgases die folgenden Konzentrationen im Gas:

Blei	1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Thallium	0,004	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Cadmium	0,1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Wismut	0,03	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)

Danach ist Thallium und Wismut in so geringen Konzentrationen vorhanden, daß diese Elemente bei diesem Gas nicht zu irgendwelchen Komplikationen führen können. Und da dieses untersuchte Gas aus einer Erdgaslagerstätte mit relativ hohen Thallium- und Wismut-Gehalten im Gestein stammt, mag in erster Annäherung wohl der Schluß zulässig sein, daß in den übrigen Lagerstätten mit noch geringeren Thallium- und Wismut-Gehalten im Gestein auch geringere Werte im Gas vorkommen werden.

Die Konzentrationen von Blei und Cadmium im Erdgas sind dagegen relativ hoch. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als der Bleigehalt in den Gesteinen nach den oben gezeigten Analysen ja relativ klein war. Ob Blei hier in den Erdgasen vielleicht organisch gebunden vorliegt, läßt sich noch nicht sagen; dazu sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Höhe der angegebenen Werte sollte übrigens nicht überbewertet werden. Es hatte sich nämlich während der Anreicherung des Gases in dem als Adsorbens verwendeten Silica-Gel Flüssigkeit angesammelt. Deshalb könnten diese Elemente aus dem Gas oder aus einer der Lagerstättenflüssigkeiten oder aus beiden stammen. Es lohnt sich aber noch nicht, auf diesem Gebiet sofort weitere umfangreiche und kostspielige Untersuchungen durchzuführen. Zunächst müssen im Labor Adsorbentien gefunden werden, mit denen sich die Schwermetalle quantitativ aus dem Erdgas selektieren lassen.

6. Schlußbetrachtung

Wir haben diese Untersuchungsreihen seinerzeit eingeleitet, als aus dem Ausland Hinweise über gewisse Schwierigkeiten mit Schwermetallen in Erdgasen bekannt

Weil die theoretischen Voruntersuchungen nicht zu eindeutigen Ergebnissen führten, haben wir erst einmal untersucht, ob toxisch wirksame Spurenelemente – wie z.B. Thallium – überhaupt in den Trägergesteinen vorkommen und es wurden solche Gesteine aus Dogger, Zechstein, Rotliegendem und Oberkarbon-Formationen auf ihren Gehalt an Blei, Thallium und Wismut analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die in Zusammenarbeit mit dem Geochemischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt wurden, sind in Tab. V zusammen mit den bereits o.a. Durchschnittswerten dieser Elemente in der Erdkruste aufgeführt.

Die Abweichungen der Durchschnittswerte gegenüber den Werten in den einzelnen Gesteinen sind ganz erheblich. Im Staßfurt-Karbonat von Dötlingen Z 5 wurden die höchsten Blei- und Cadmium-Werte gefunden; dagegen waren Thallium und Wismut in relativ geringen Werten vorhanden. Höhere Thallium-Gehalte werden dagegen im Solling-Sandstein des Mittleren Buntsandsteins von Dötlingen T 1 gefunden. Und da gerade dieses Element wegen seiner toxischen Eigenschaften für uns von gewissem Interesse ist, wurden zunächst einmal die Erdgase aus dieser Sonde auf Thallium usw. untersucht. Zur Anreicherung der Feststoffe wurde eine bestimmte Gasmenge über Silica-Gel geleitet. (Nach unseren Voruntersuchungen im Labor adsorbiert Silica-Cel die Schwermetalle aus den Erdgasen zwar nicht quantitativ, aber doch so weitgehend, daß mindestens der größere Anteil an der inneren Oberfläche des Gels gebunden sein dürfte.)

Die Untersuchungen des Silica-Gels ergaben nach Umrechnung auf die Menge des durchströmenden Erdgases die folgenden Konzentrationen im Gas:

Blei	1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Thallium	0,004	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Cadmium	0,1	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)
Wismut	0,03	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (V_n)

Danach ist Thallium und Wismut in so geringen Konzentrationen vorhanden, daß diese Elemente bei diesem Gas nicht zu irgendwelchen Komplikationen führen können. Und da dieses untersuchte Gas aus einer Erdgaslagerstätte mit relativ hohen Thallium- und Wismut-Gehalten im Gestein stammt, mag in erster Annäherung wohl der Schluß zulässig sein, daß in den übrigen Lagerstätten mit noch geringeren Thallium- und Wismut-Gehalten im Gestein auch geringere Werte im Gas vorkommen werden.

Die Konzentrationen von Blei und Cadmium im Erdgas sind dagegen relativ hoch. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als der Bleigehalt in den Gesteinen nach den oben gezeigten Analysen ja relativ klein war. Ob Blei hier in den Erdgasen vielleicht organisch gebunden vorliegt, läßt sich noch nicht sagen; dazu sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die Höhe der angegebenen Werte sollte übrigens nicht überbewertet werden. Es hatte sich nämlich während der Anreicherung des Gases in dem als Adsorbens verwendeten Silica-Gel Flüssigkeit angesammelt. Deshalb könnten diese Elemente aus dem Gas oder aus einer der Lagerstättenflüssigkeiten oder aus beiden stammen. Es lohnt sich aber noch nicht, auf diesem Gebiet sofort weitere umfangreiche und kostspielige Untersuchungen durchzuführen. Zunächst müssen im Labor Adsorbentien gefunden werden, mit denen sich die Schwermetalle quantitativ aus dem Erdgas selektieren lassen.

6. Schlußbetrachtung

Wir haben diese Untersuchungsreihen seinerzeit eingeleitet, als aus dem Ausland Hinweise über gewisse Schwierigkeiten mit Schwermetallen in Erdgasen bekannt

geworden sind. Nach unseren Untersuchungen an deutschen Erdgasen und Erdölgasen hat sich aber herausgestellt

- a) daß Hg im Regelfall in geringen Konzentrationen vorkommt;
- b) daß Rn-222-Konzentrationen vernachlässigbar klein sind;
- c) daß bei den übrigen Spurenelementen zwar noch weitere Untersuchungen wünschenswert sind, daß sich nach den bisher vorliegenden Ergebnissen aber keine wesentlichen Schwierigkeiten andeuten.

Literatur

- 1 W. Tunn „Quecksilberspuren in Erdgasen aus deutschen Erdgasfeldern und ihr Einfluss auf die Luft“ Erdöl und Kohle, 26, Heft 9, 498-500 (1973)
- 2 Handbook of Chemistry and Physics, 40. Bd. 58/59
- 3 W. v. Engelhardt „Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen“, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart (1973)
- 4 R. Hörbe, O. Knacke „Zusammenstellung von Dampfdruckkurven und Erläuterung einiger Anwendungen“, Zeitschr. f. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, Bd. VIII, Heft 12, 556-561 (1955)
- 5 B.D. Ronteltap „Betriebliche Erfahrungen mit großen Clusters im Erdgasfeld Groningen“ Erdöl und Kohle, 26, Heft 10, 551-557 (1973)
- 6 W. Tunn „Quecksilber in Erdgasen“, Deutsche Geologische Gesellschaft, 7, 139-140 (1973)
- 7 K.H. Wedepohl „Handbook of Geochemistry“ Springer-Verlag, Vol. I, 260-261 (1969)
- 8 J. Satterly, J.C. McLennan „The Radioactivity of the Natural Gases of Canada“ Trans. R.S.C. Sec. III, 153-160 (1918)
- 9 A.P. Pierce, J.W. Mytton, G.B. Gott „Radioactive Elements and their Daughter Products in the Texas Panhandle and Other Oil and Gas Fields in the United States“, Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energie Geneva 1955, Vol. 6 „Geology of Uranium and Thorium“, United Nations, New York (1956)

Tabelle I: Chemische Zusammensetzung verschiedener Gesteinstypen

	Eruptiv- Gestein	Sedimentgesteine			Kalk- stein
		Gesamt	Ton	Sand- stein	
SiO ₂	59.14	57.95	58.10	78.33	5.19
TiO ₂	1.05	0.57	0.65	0.25	0.06
Al ₂ O ₃	15.34	13.39	15.40	4.77	0.81
Fe ₂ O ₃	3.08	3.47	4.02	1.07	0.54
FeO	3.80	2.08	2.45	0.30	
MgO	3.49	2.65	2.44	1.16	7.89
CaO	5.08	5.89	3.11	5.50	42.57
Na ₂ O	3.84	1.13	1.30	0.45	0.05
K ₂ O	3.13	2.86	3.24	1.31	0.33
H ₂ O	1.15	3.23	5.00	1.63	0.77
P ₂ O ₅	0.30	0.13	0.17	0.08	0.04
CO ₂	0.10	5.38	2.63	5.03	41.54
SO ₃		0.54	0.64	0.07	0.05
BaO	0.06		0.05	0.05	
C		0.66	0.80		

Tabelle II: Durchschnittlicher Anteil der Elemente an der Erdkruste
(g/t bzw. ppm)

O	466000	N	46	Br	1,6
Si	277200	Ce	46	Ho	1,2
Al	81300	Sn	40	Eu	1,1
Fe	50000	Y	28	Sb	1?
Ca	36300	Nd	24	Tb	0,9
Na	28300	Nb	24	Lu	0,8
K	25900	Co	23	<u>Tl</u>	0,6
Mg	20900	La	18	<u>Hg</u>	0,5
Ti	4400	Pb	16	<u>I</u>	0,3
H	1400	<u>Ga</u>	15	<u>Bi</u>	0,2
P	1180	Mo	15	Tm	0,2
Mn	1000	Th	12	<u>Cd</u>	0,15
S	520	Cs	7	Ag	0,1
C	320	Ge	7	In	0,1
Cl	314	Sm	6,5	Se	0,09
Rb	310	Gd	6,4	A	0,04
F	300	Be	6	Pd	0,01
Sr	300	Pr	5,5	Pt	0,005
Ba	250	Sc	5	Au	0,005
Zr	220	As	5	He	0,003
Cr	200	Hf	4,5	Te	0,002?
V	150	Dy	4,5	Rh	0,001
Zn	132	<u>U</u>	4	Re	0,001
Ni	80	<u>B</u>	3	Ir	0,001
Cu	70	Yb	2,7	Os	0,001?
W	69	Er	2,5	Ru	0,001?
Li	65	Ta	2,1		

Tabelle III: Aktivitäten von Gasen aus norddeutschen Erdöl- und Erdgasfeldern

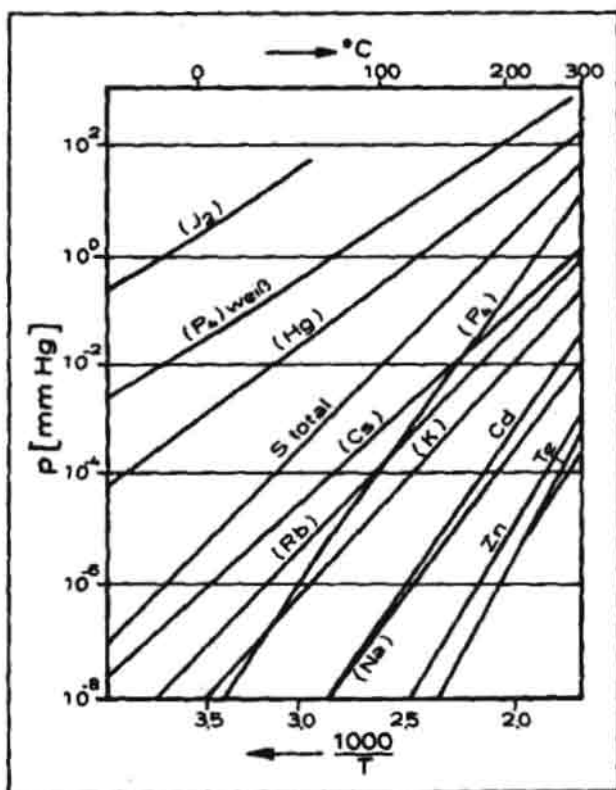
Geol. Formation	Erdöl-Erdgas-Feld	Aktivität pCi/l	
A) Erdölgase Valendis	Bramberge	1,1	
	Georgsdorf	1,1	
	Hebelermeer	1,3	
	Meppen-Schwefingen	1,4	
	Rühlermoor	1,3	
	Barenburg	1,6	
	Bockstedt	1,8	
	Groß Lessen	1,0	
	Wietingsmoor	1,6	
	Wealden	Dalum	1,3
	Malm	Rühlermoor	2,3
	Dogger	Hankensbüttel	2,6
		Meckelfeld-Süd	2,3
		Meerdorf	1,0
		Rühme	1,3
		Eldingen	4,0
	B) Erdgase	Jura	Thönse
Buntsandstein		Barrien	1,0
		Fehndorf	1,4
		Rehden	9,0
Zechstein		Emlichheim	2,5
		Rehden	1,2
Karbon		Itterbeck-Halle	1,5
		Kalle	1,7
		Rehden	1,0

Tabelle IV: Dampfdruck von Thalliumverbindungen und Gehalt an Thallium auf Grund von Dampfdruckwerten

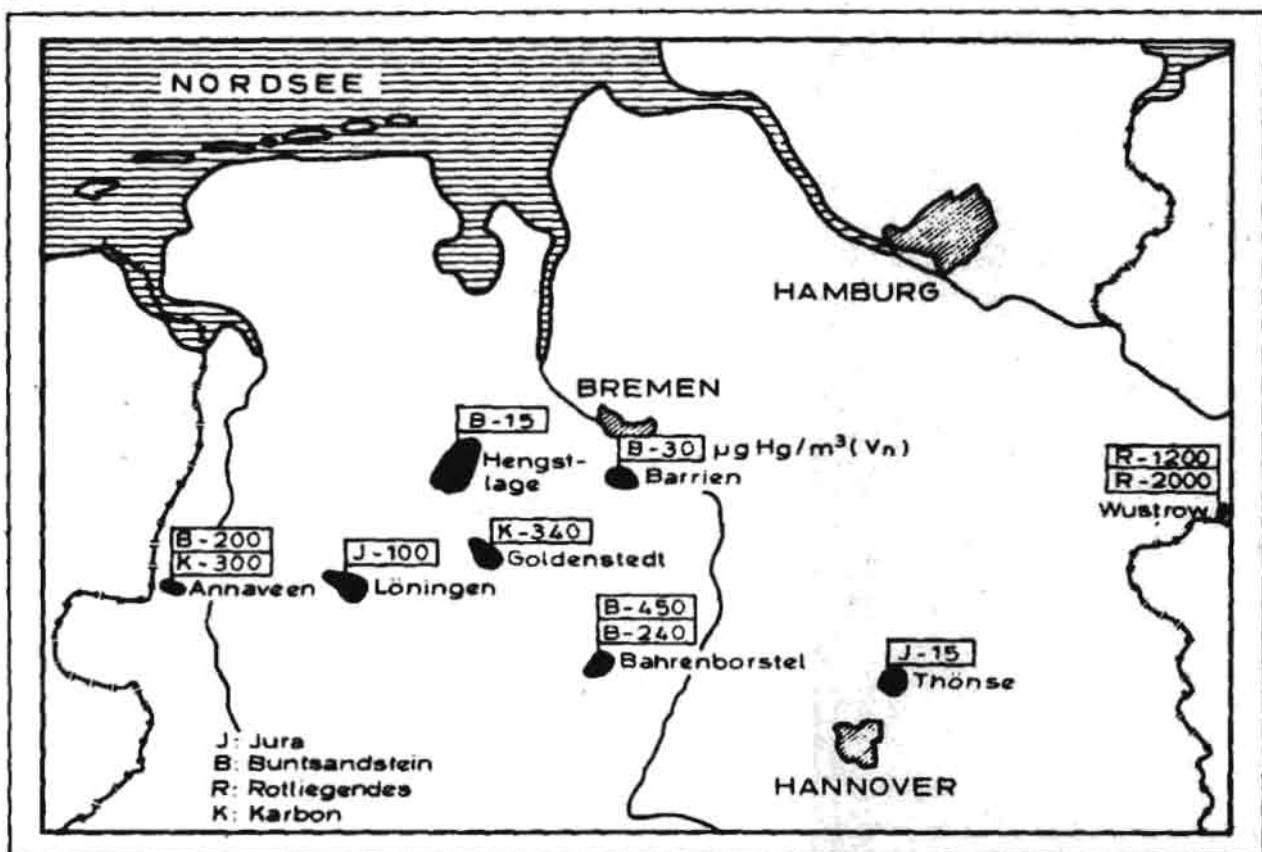
Verbindung	Dampfdruck bei Temperatur		Gehalt an Tl $\gamma/m^3 (V_n)$
	Torr	$^{\circ}K$	
TlF	10^{-6}	433	ca. 7,6
TlCl	10^{-6}	432	ca. 7,6
TlBr	10^{-6}	444	ca. 7,5
TlJ	10^{-6}	439	ca. 7,5
$C_6H_{15}Tl$	1	282,5	ca. 11600

Tabelle V: Spurenelemente in Erdgasträgergesteinen

Bohrung	Formation	Teufe (m)	Gehalt an Spurenelementen (ppm)			
			Pb	Tl	Cd	Bi
Großburg- wedel 4	Dogger (Sdst.)	1744	1,6	0,01	0,14	0,09
Dötlingen T 1	Bunt- (Sdst.) sandst.	2671	0,9	0,25	0,07	0,08
Dötlingen Z 5	Zechst. (Karb.)	3802	54,0	0,01	0,56	0,01
Wustrow Z 3	Rotlgd. (Sdst.)	3466	0,8	0,23	0,06	0,01
Oythe 22 Erdkruste	Karbon (Sdst.)	3986	0,2 16	0,11 0,6	0,11 0,15	0,22 0,2



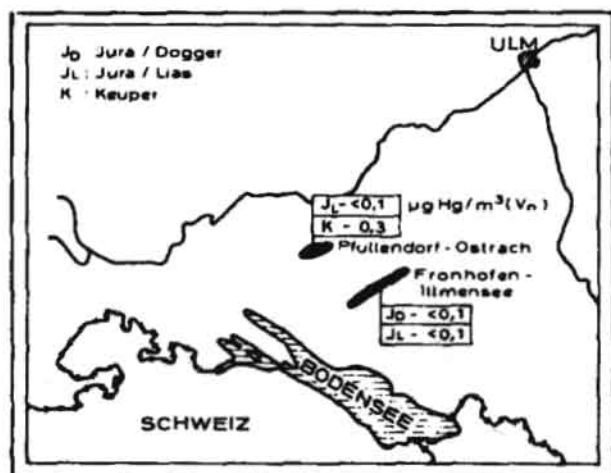
1



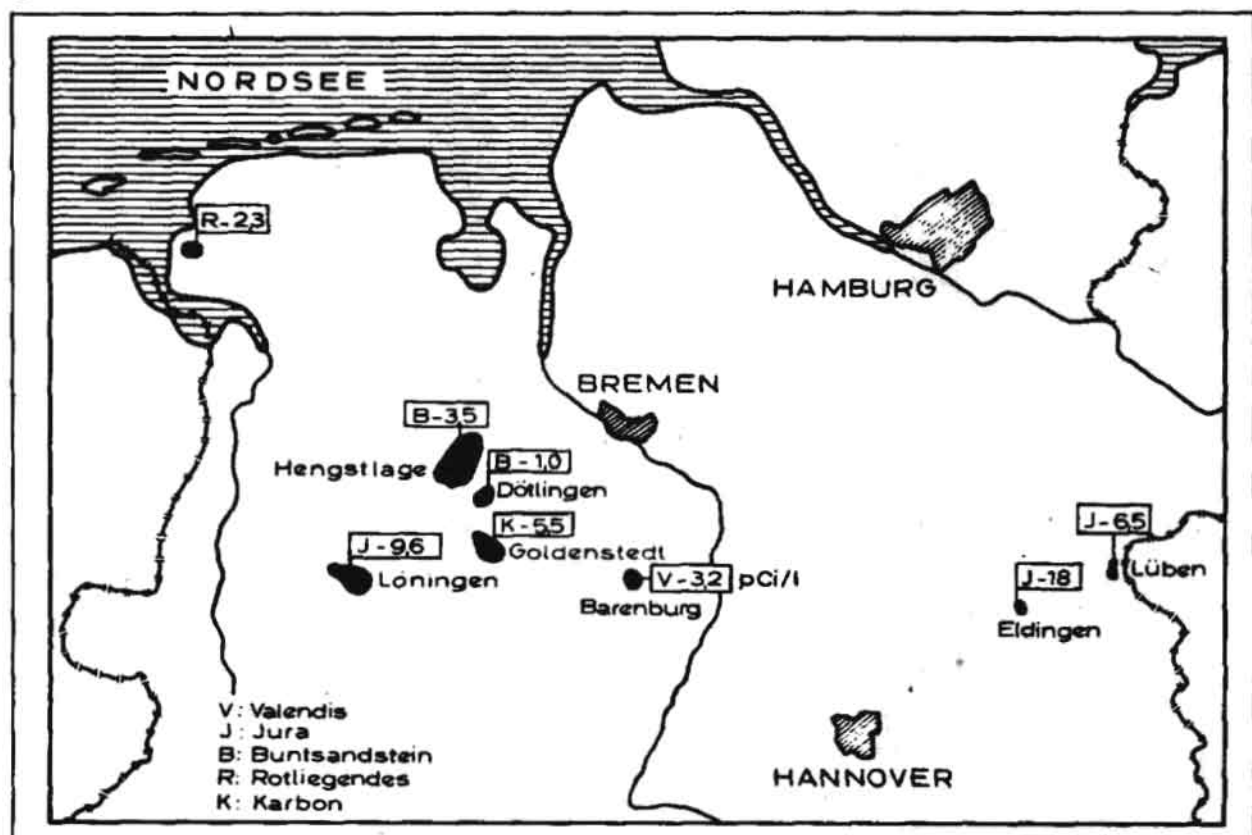
2

Bild 1: Dampfdruckkurven von Elementen

Bild 2: Hg-Gehalte in Erdgasen aus Norddeutschland



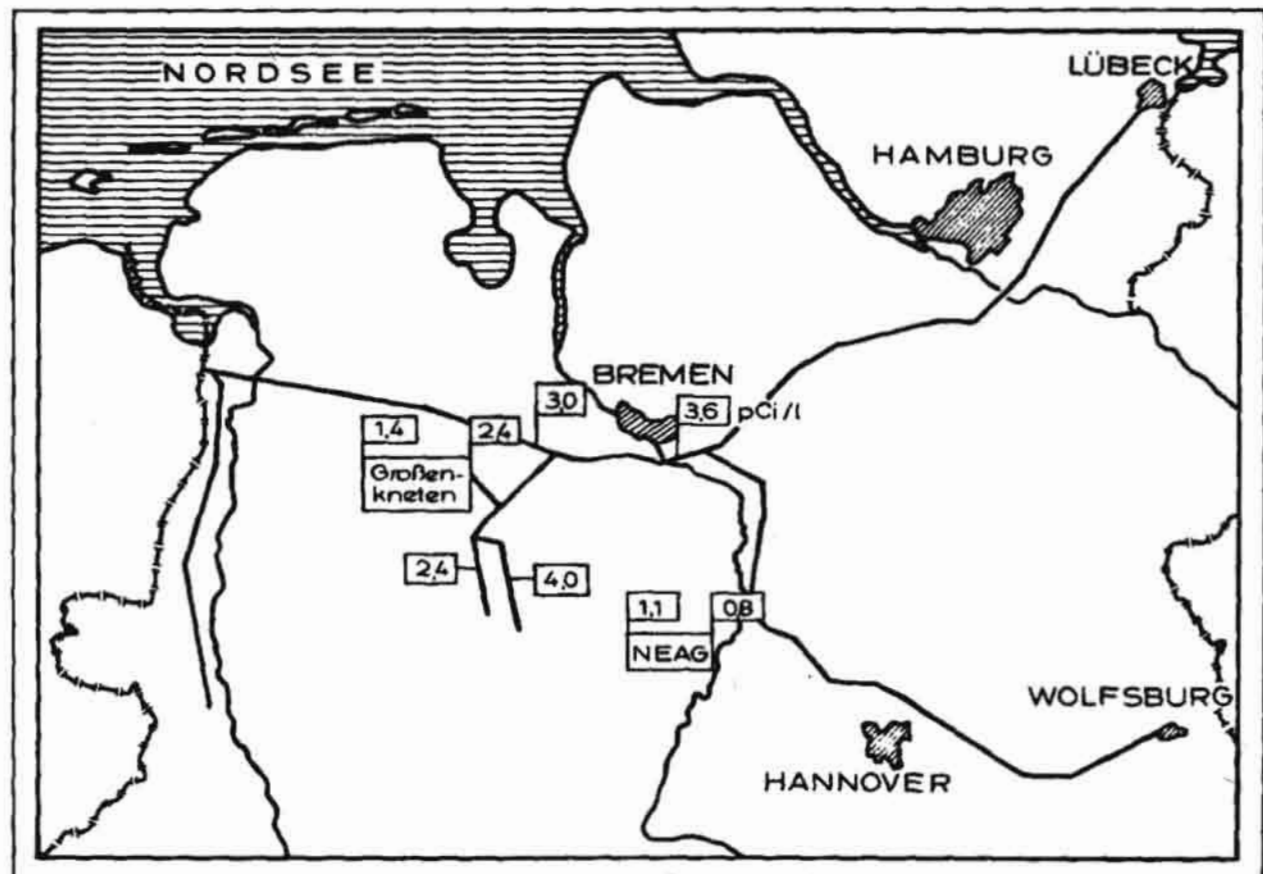
3



4

Bild 3: Hg-Gehalte in Erdgasen aus Süddeutschland

Bild 4: Aktivitäten von Erdgasen aus Norddeutschland



5

Bild 5: Aktivitäten von Pipelinegasen Norddeutschlands

COMPENDIUM

75/76

**Vorträge
der 3. DGMK-
Fachgruppentagung
in Gemeinschaft
mit dem Verein
für Tiefbohrtechnik
(VTT) Hannover
6. bis 8. Oktober 1975**

Wissenschaftliche Herausgeber:

Prof. Dr. techn. Dieter Klamann

Prof. Dr. habil. Friedrich Asinger

Prof. Dr. rer. nat. Heinz Boigk

Prof. Dr. rer. nat. Hans-Henning Oelert

Prof. Dr. rer. nat. Werner Peters

© 1975 Industrieverlag von Hernhausen KG

7022 Leinfelden-Echterdingen 1

Alle Rechte, insbesondere auch das der fotomechanischen Wiedergabe, sind vorbehalten.

Geowissenschaften

K. Hinz, J. Weber	Zum geologischen Aufbau des Norwegischen Kontinentalrandes und der Barents-See nach reflexionseismischen Messungen	3
H. Dürschner	Die geophysikalische Erforschung des Präechsteins in Nordwestdeutschland	30
H.-J. Kelch	Die Bohrung Velpke-Asse Devon I im Rahmen des Tiefenaufschlusses Norddeutschland	43
H.-U. Hark	Bericht über die weltweite Erdöl- und Erdgas-Exploration nach den Vorträgen des 9. Welt-Erdöl-Kongresses	62
M. Müller	Bohrung Miesbach 1: Ergebnisse der ersten im Rahmen des Erdgastiefenaufschlußprogramms der Bundesregierung mit öffentlichen Mitteln geförderten Erdgastiefbohrung	63
Th. L. Moorkens	Palökologische Bedeutung einiger Vergesellschaftungen von sandschaligen Foraminiferen aus dem NW europäischen Alttertiär und ihre Beziehung zu Muttergesteinen	77
W. Tunn	Untersuchungen über Spurenelemente in Gasen aus deutschen Erdgas- und Erdöl-Feldern	96
H. Boigk, H.-W. Hagemann, W. Stahl, G. Wollanke	Zur Herkunft und Migration des Stickstoffs nordwestdeutscher Erdgase aus Oberkarbon und Rotliegend	112
J. Lund	Palynostratigraphie des Oberen Keuper und Unteren Lias von NW-Deutschland und seinen Nachbargebieten	140

Lagerstättentechnik

M. L. Slusser, M. Rieckmann	Fracturing Low Permeable Gas Reservoirs	149
E. Bradel	Erfahrungen und Ergebnisse mit TDT- bzw. NLL-Messungen	165
J. Hentschel, W. Kleinitz	Aufbau der Salzgesteine des Salzstockes Etzel abgeleitet aus Kernuntersuchungen und Loginterpretation	185

Gasspeicher

G.-J. Gralla, H. Lübben	Kriterien und Möglichkeiten für die Speicherung von Gas in deutschen Erdöl- und Erdgaslagerstätten	207
H. Kuschnierz, J. Vicanek, S. Meister	Speicherung von Erdgas in der Kreidelagerstätte Reitbrook	221

H. G. Haddenhorst, H. Lorenzen, W. Kleinitz	Der Einfluß von Sumpfabdeckungsschichten auf den Wassertaupunkt bei Gasspeicherung in Salzkavernen	244
--	--	-----

Fördertechnik

S. Lechler, H. Ockelmann, F. E. Blount	Neuere Überlegungen zur Lösung von Korro- sionsproblemen in Sauer gasbohrungen	245
D. Huth	Einsatz von Gaslift-Equipment in Süd- Oldenburg und Optimierung der Fahrweise mittels Computer-Programm	260
W. Michaeli, W.-H. Stein, H. Unland	Das Selexol-Verfahren – ein Beitrag zur selektiven Aufbereitung von saurem Erdgas	277

Petrochemie

U. Hasserodt	Volkswirtschaftliche Aspekte der Petrochemie	292
H. Waldmann	Peroxide – wichtige Zwischenstufen bei petrochemischen Verfahren	306
H.-J. Schmidt, G. Rascher	Herstellung von Allylacetat und Folgeprodukten	318
U. Dettmeier	Auswirkungen des Rohstoffangebotes auf Ent- wicklungsrichtungen der industriellen organi- schen Chemie	327
W. Ripperger	Herstellung aromatenfreier Weißöle durch katalytische Hydrierung	338
A. Durocher, W. Keim, P. Voncken	Telomerisation von Olefinen in Zwei-Phasen- Systemen	347

Schmierstoff- und Schmierstoffanwendung

U. Schödel	Eine Mehrbereichsölrezeptur für Benzin- und Diesel-Motoren?	355
K. D. Aengeneyndt	Erfahrungen mit Mehrbereich-Motorenölen in Diesel- und Ottomotoren bei verlängerten Ölwechselfristen	372
V. Rüdinger, H. Schwanneke	Die motorische Prüfung des Verschleißschutzes von Schmierölen mit Hilfe von Radionukliden	385
P. Geymayer	Polyalkylenglykole, Synthetische Schmier- mittel mit vielseitigen Möglichkeiten	407
W. J. Bartz, W. Wiemann	Untersuchungen zum Fließverhalten poly- merhaltiger Schmieröle besonders bei tiefen Temperaturen	418
N. Heckötter, W. J. Bartz	Beurteilung des Detergent-Dispersant- Verhaltens von HD-Motorenölen mit Hilfe von Laboratoriumsmethoden	419
V. Rüdinger, L. Döllinger	Zur Bestimmung des Luftabscheidevermögens von Schmierölen	432

G. R. Dobson	Interconversion of grease flowcurves between rheometers	458
G. H. Göttner	Die Viskositätsklassen für Schmieröle nach ISO-Standard 3448 und Entwurf DIN 51 519 und ihre Einführung in die Praxis	474
H. Jünemann	Genormte mechanische Prüfverfahren für Schmierstoffe und ihre Aussagekraft in der Praxis	484
S. H. Kägler	Schmierstoffprüfung mittels Atomabsorptionsspektroskopie und ihre Verankerung in den DIN	503

Analytik

W. E. Haines	Extension of the U. S. Bureau of Mines-API scheme for the characterization of heavy oils	521
E. Fehr	Analytik von schweren Erdölfraktionen	534
P. Vercier, S. Cahuzac	Analyzing heavy ends of petroleum The views of the french petroleum refiners	547
D. Severin	Molekülionenmassenspektrometrie zur Analyse hoch- und nicht siedender Kohlenwasserstoffgemische	561
H. Knof, R. Large, G. Albers	Quantitative Bestimmung von Mercaptanen in Kohlenwasserstoffen mit Elektronenanlagerungsmassenspektrometrie	574
G. Hintze	Dünnschichtchromatographie von Schieferölprodukten	586
K.-F. Gärtner, H. Siegert, P. Treiber, J. Zajontz, H.-H. Oelert	Gasförmige Kohlenwasserstoffe aus Verbrennungen	594
D. T. Kaschani	Qualitative und quantitative spektralphotometrische Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Mineralölprodukten	606
O. Janssen	Erfahrungen mit Ringversuchen zur Analytik polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH)	624